

## 6 Conclusões

Nesta tese de doutorado foi apresentado um estudo sistemático da criação de defeitos estruturais em substratos de InP, através de um processo de litografia usando um microscópio de força atômica. Este estava equipado com pontas de silício e de diamante que foram usadas em dois modos de operação para litografar a superfície: *tapping* e contato, respectivamente. Este processo de litografia serviu como a base para a produção de nanoestruturas de InAs nucleadas em substratos de InP. Esse estudo incluiu desde a deposição de uma camada InP sobre os substratos, a indentação dos substratos com a ponta de diamante, até o crescimento das nanoestruturas sobre as superfícies litografadas usando a técnica de MOVPE.

O microscópio de força atômica foi utilizado para criar os padrões de forma controlada na superfície (100) do InP, causando a deformação plástica do cristal. As amostras passavam então por um processo de limpeza que usava, além de um plasma de oxigênio para eliminar resíduos orgânicos, um banho em uma solução de ácido sulfúrico para a retirada de óxidos existentes na superfície. Uma última etapa no reator de MOVPE promovia o crescimento das nanoestruturas de InAs sobre o InP.

O estudo da produção de padrões na superfície (100) do InP através da indentação com o AFM mostrou que buracos com diferentes profundidades e diâmetros podem ser produzidos variando o modo de operação e a ponta utilizada. Quando em modo *tapping*, usando a ponta de silício, as profundidades variaram na faixa de 0,9 a 3,1 nm enquanto os diâmetros variaram de 40 a 63 nm. Nesta faixa de profundidades, apenas a camada de óxido que esta na superfície da amostra era indentada. Foi verificado que as pontas de silício, neste processo de litografia, conseguiam produzir cerca de 3000 buracos através das indentações. Depois deste número de indentações, seu raio de curvatura teve um aumento médio de 600% fazendo com que os buracos criados se tornassem mais alargados e rasos, limitando então a utilização deste modo de operação do AFM para litografia.

Ao se trocar o modo de operação do AFM de *tapping* para contato, a ponta de diamante era utilizada, fazendo com que os padrões de criados pela

indentação possuíssem diâmetros e profundidades maiores que as obtidas no modo de *tapping*. Os resultados obtidos mostraram que um aumento na força normal aplicada pela ponta na superfície leva a um aumento tanto na profundidade quanto no diâmetro dos buracos. No entanto, depois de um determinado valor de força, o diâmetro passa a diminuir e a profundidade passa a ficar constante. Este efeito é provocado por uma quantidade maior de defeitos que é gerada ao redor e abaixo da indentação quando a força é demasiada grande. Os planos de escorregamento {111} que foram ativados na indentação anterior começam a travar o escorregamento dos planos {111} da nova indentação que esta sendo feita, causando um efeito conhecido como endurecimento do material.

Verificou-se também a influência da distância entre as indentações na produção dos buracos. Matrizes de pontos com distâncias variáveis foram produzidas onde se observou que o diâmetro dos buracos aumentou com o aumento da distância enquanto a profundidade permanece constante. Um aumento adicional na distância não apresentou mudanças na profundidade. Com um profundidade de aproximadamente 11 nm, a região correspondente as faces triangulares da ponta começam a penetrar no InP, causando um alargamento do buraco. Quando as indentações são realizadas muito próximas umas das outras, elas empurram lateralmente parte do InP indentado para dentro do buraco produzido pela indentação anterior. Neste caso observa-se a diminuição do diâmetro dos buracos enquanto as profundidades permanecem inalteradas.

Com isto pode-se concluir que quando em modo *tapping* de operação, a ponta de silício só indenta a camada de óxido que recobre o substrato de InP. Quando em modo contato, a ponta de diamante consegue causar deformações plásticas ativando os planos de escorregamento do cristal, introduzindo discordâncias no InP acima de um certo valor de força normal.

A limpeza com ácido sulfúrico utilizada para uma deposição comum de pontos quânticos teve que ser revista. Neste caso, o tempo em que a amostra é mergulhada no ácido é de 30 segundos e se mostrou eficiente para nuclear QDs. Porém, para o caso das nanoestruturas esse tempo é demasiado grande. Com o tempo usado para a deposição comum, verificou-se que as indentações sumiam ou eram bastante alteradas. Após alguns testes que consistiam em analisar a amostra com o AFM para verificar se as indentações haviam sido muito alteradas em diâmetro e profundidade, concluiu-se que 6 segundos eram suficientes para garantir a integridade das indentações.

Com o processo de litografia pronto, InAs foi depositado sobre as amostras no reator de MOVPE para que as nanoestruturas nucleassem nas indentações. No caso dos buracos gerados no modo *tapping* que resistiram ao processo de limpeza, são oriundos da erosão local do InP pelo ataque do ácido sulfúrico. Como não existem deformações plásticas, esta corrosão não era capaz de gerar discordâncias como as induzidas pela ponta de diamante quando esta indenta a superfície. Dessa forma, nenhum ponto ativo de nucleação foi criado e conseqüentemente não foram geradas as nanoestruturas.

O modo contato, com forças normais menores que 51  $\mu\text{N}$  geravam buracos apenas na camada de óxido que dando um resultado semelhante ao encontrado com indentações realizadas no modo *tapping*. Com forças iguais ou maiores que 51  $\mu\text{N}$ , os defeitos introduzidos no InP funcionaram como locais preferenciais de crescimento de nanoestruturas. As nanoestruturas que crescem têm uma forma octaédrica com pequenas facetas {111} e largas facetas {110}, o que é típico de uma estrutura *zincblend*. Quase todas as nanoestruturas que foram observadas dão evidências de uma saliência propagando do seu centro, o que é típico de crescimento induzido por uma discordância parafuso, demonstrando que a nucleação começa em um defeito estrutural provocado pela indentação. O controle do número de nanoestruturas pode ser feito através da força de indentação, já que o número de defeitos criados em um buraco é dependente da pressão aplicada pela ponta. Variando a distância entre os buracos, foi possível também controlar o tamanho das nanoestruturas que neles nuclearam.

Um importantíssimo efeito que acontece em sistemas como o estudado nesta tese, também foi analisado em detalhes. A reação de troca entre átomos do grupo V, que sempre está presente em um processo de deposição de InAs sobre InP, também contribuiu para a criação das nanoestruturas deste trabalho. Três amostras preparadas com diferentes tempos de deposição foram utilizadas para esta etapa.

Como as nanoestruturas nuclearam seguindo os defeitos gerados pela indentação, que provoca o escorregamento de planos (111) ricos em índio ou fósforo, o buraco criado era uma potencial fonte para nuclear. Isto foi comprovado quando os resultados obtidos com uma deposição sem a presença de índio na atmosfera do reator mostram a presença das mesmas. O processo é altamente seletivo já que fora da região litografada, não havia vestígios de outras nanoestruturas nucleadas. Conforme a quantidade de índio proveniente da fonte de *TMIIn* era aumentada a reação de troca continuava, porém as nanoestruturas perdiam seu formato facetado.

Como os pontos de nucleação são as discordâncias geradas pelas indentações, para aumentar ao máximo a densidade de nanoestruturas, linhas foram litografadas na superfície do InP através do processo de indentações e o posterior arraste da ponta de diamante sob força constante.

O estudo mostrou que em função dos parâmetros de controle do microscópio e das direções cristalográficas do substrato, os riscos produzidos possuíam defeitos estruturais diferentes. Estes resultados foram obtidos pela análise de imagens de AFM e MET.

Riscos realizados ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  usando as faces afiada e plana da ponta de diamante e com uma força normal de  $77 \mu\text{N}$ , parte do InP removido ficava depositado na extremidade final do risco e com a outra face, algum material removido pela ponta ficava depositado nas bordas da linha. A análise em função da força normal mostrou que tanto a profundidade quanto a largura dos riscos aumentou com o aumento da força normal independente da face da ponta e os riscos feitos com a face afiada são mais profundos que aqueles feitos com a face plana.

Linhas litografadas na direção  $\langle 100 \rangle$  com a borda afiada produziram resíduos do InP que foram removidos durante o processo de arraste sendo empurrados para as laterais do risco. O aumento da força normal na direção  $\langle 100 \rangle$  usando o mesmo procedimento para a direção  $\langle 110 \rangle$ , mostrou as mesmas tendências.

A mudança na distância entre cada linha litografada revelou que diferentes defeitos são criados na superfície ao redor das linhas em função da face da ponta e da direção do cristal. Trincas, bandas escorregadas e *debris* foram geradas, em função dos parâmetros anteriores. Imagens de seção transversal por MET das linhas litografadas revelaram que os defeitos introduzidos no interior do cristal de InP dependem fortemente da direção de riscagem.

A litografia feita em áreas quadradas mostrou que o padrão das linhas não é tão paralelo se imaginava. A análise das bordas e do centro do quadrado indicou que a ponta não riscava a superfície de forma paralela e que ao iniciar um ciclo de varredura a ponta não retorna pelo mesmo caminho traçado na ida, já que as linhas eram litografadas em forma de *zig-zag*. Assim a ponta ora riscava com a face afiada ora com a face plana.

A morfologia resultante da superfície dos quadrados realizados com o AFM ao longo das quatro direções  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$  no plano (100) do InP mostrou que quando as linhas do quadrado estavam alinhadas com as direções  $\langle 110 \rangle$  deslizamentos coerentes e poucas discordâncias eram observados, enquanto

riscos criados ao longo das direções  $\langle 100 \rangle$  envolviam profundas deformações plásticas e mesmo a presença de fraturas em escala nanométrica.

A influência no crescimento devido à variação nos distanciamentos entre as linhas riscadas em quadrados litografados com a mesma área e a mesma força aplicada, também foi objeto de estudo. As nanoestruturas cresceram ora coalescidas formando quase um traço contínuo, ora em formas mais arredondadas e menores em diâmetro quando o número de linhas do quadrado era de 128. No primeiro caso, elas nuclearam nas linhas menos profundas onde o número de defeitos produzidos é menor quantidade do que a linha construída ao lado que possui uma maior profundidade e conseqüentemente, mais pontos de nucleação de nanoestruturas. No outro caso, com tantos pontos para nuclear nanoestruturas um ponto preferencial de crescimento era neutralizado. Com 256 linhas litografadas o padrão de cada risco era similar, pois a ponta passava pela mesma linha duas vezes, formando nanoestruturas que estavam distribuídas aleatoriamente. Com 512 linhas uma quantidade menor de nanoestruturas grandes nucleou, porém nanoestruturas de com menores diâmetros apareceram.

Quando as nanoestruturas nuclearam nos quadrados litografados em diferentes orientações do substrato diferenças significativas foram observadas. As nanoestruturas nucleadas nas linhas ao longo da direção  $[011]$  não acompanham o padrão litografado e são distribuídas randomicamente na superfície. Na direção  $[0-11]$ , elas não estavam orientadas. Quando as linhas foram litografadas na direção cristalográfica  $[001]$  as nanoestruturas são alinhadas com a direção dos riscos e assim como no último caso, quando as nanoestruturas foram crescidas em linhas riscadas ao longo da direção  $[0-10]$ .

Um recrescimento sobre os quadrados litografados com as nanoestruturas nucleadas também foi feito. Neste caso, as nanoestruturas nuclearam em um número menor quando era comparado com a primeira camada. Elas cresceram seguindo o padrão da camada inferior e não devido a pontos de nucleação. E possuíam o mesmo formato facetado. Medidas de fotoluminescência foram feitas nestas amostras, mas não se detectou qualquer emissão de luz em na faixa até  $2,0 \mu\text{m}$ .

Como perspectivas, as nanoestruturas aqui obtidas podem ser alvo de estudo em medidas que determinem suas propriedades elétricas e ópticas. O processo aqui desenvolvido pode ser ainda utilizado em outros sistemas de materiais semicondutores para a obtenção de dispositivos opto-eletrônicos.