



Rudy Massami Sakamoto Kawabata

Crescimento de pontos quânticos por Stranski-Krastanov e por crescimento seletivo em nanofios visando aplicação em dispositivos optoeletrônicos

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Departamento de Engenharia Elétrica da PUC-Rio como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica.

Orientadora: Profa. Patricia Lustoza de Souza
Co-orientador: Prof. Mauricio Pamplona Pires

Rio de Janeiro

Setembro de 2015



Rudy Massami Sakamoto Kawabata

**Crescimento de pontos quânticos por Stranski-Krastanov e
por crescimento seletivo em nanofios visando aplicação em
dispositivos optoeletrônicos**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Departamento de Engenharia Elétrica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Patricia Lustoza de Souza
Orientadora

Centro de Estudos em Telecomunicações – PUC-Rio

Prof. Mauricio Pamplona Pires
Co-orientador
UFRJ

Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo
Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. José Alexandre Diniz
UNICAMP

Prof. Gilberto Medeiros Ribeiro
UFMG

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 24 de Setembro de 2015

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e da orientadora.

Rudy Massami Sakamoto Kawabata

Graduação em Bacharelado em Física pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) em 2007. Ocupou a função de técnico especialista para o Laboratório de Semicondutores na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) de Março de 2010 a Julho de 2011. Obteve o título de mestre em Engenharia Elétrica com ênfase em Nanotecnologia pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Trabalhou por um ano (2014) no instituto Forschungszentrum Jülich na cidade de Jülich, Alemanha, financiado pelo programa Ciência Sem Fronteiras.

Ficha Catalográfica

Kawabata, Rudy Massami Sakamoto

Crescimento de pontos quânticos por Stranski-Krastanov e por crescimento seletivo em nanofios aplicação em dispositivos optoeletrônicos / Rudy Massami Sakamoto Kawabata; orientadora: Patricia Lustoza de Souza, co-orientador: Mauricio Pamplona Pires. – 2015.

220 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica, 2015.

Inclui bibliografia

1. Engenharia elétrica – Teses. 2. Fios quânticos. 3. Pontos quânticos. 4. MOVPE. 5. Semicondutores III-V. I. Souza, Patricia Lustoza de. II. Pires, Mauricio Pamplona. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Elétrica. IV. Título.

CDD: 621.3

*You'll see it's all a show
Keep 'em laughing as you go
Just remember that the last laugh is
on you
And always look on the bright side of
life
Always look on the right side of life*
(Life of Brian, 1979.
Eric Idle)

-
いやねえ、世の中って
-
そう。嫌なことばかり
(Toukyou Monogatari, 1953.
Yasujiro Ozu)

Agradecimentos

Primeiramente à minha família pelo suporte em todos os sentidos. São o meu porto seguro sempre. Meus pais Lucas Ikumi Kawabata e Neide Miyako Sakamoto Kawabata, e avô Yutaka Sakamoto.

À orientadora Patricia Lustoza de Souza pelo acolhimento como orientando por 7 anos, pelos conhecimentos transmitidos e o tratamento sempre gentil e resoluto não só comigo, mas com todos.

Ao co-orientador Mauricio Pamplona Pires pela indicação ao laboratório, aos ensinamentos laboratoriais sobre MOVPE e o senso de humor sempre ativo para alegrar o ambiente.

Aos meus orientadores no exterior durante a estadia no instituto Forschungszentrum Jülich por me terem aberto as portas para um novo mundo e cultura de trabalho: Beata Kardynal, Hilde Hardtdegen e Detlev Grützmacher. Também aos técnicos responsáveis pelos laboratórios: Konrad ‘Konny’ Wirtz (MOVPE), Jürgen Mörs (sala limpa) e Stephan Trellenkamp (litografia e-beam).

Aos empregados fixos do LabSem, Elaine, Iracildo, Marcelo e dona Paulina, pela manutenção cuidadosa da parte administrativa e funcional do laboratório para que todos os pós-graduandos tenham a tranquilidade necessária para desenvolverem seus projetos. Também pelo carinho e cuidado com que tratam e atendem todos que os procuram.

Aos colegas de pós que ajudaram diretamente no desenvolvimento do meu projeto de tese através de discussões, descontrações e de seus resultados prévios: Daniel Micha, Renato Mourão, Guilherme Torelly, Jiehong Jin, Thorsten Wierzkowski e Vadim Migunov.

Aos demais colegas LabSemzísticos por terem mantido durante esses anos um ambiente de trabalho agradável, susceptíveis às minhas piadas infames, no qual não há cansaço em participar todos os dias: Germano, Teo, Bárbara, Roberto, Lök, Luciana, Álvaro, Janeth, Lesslie, Daniela, Eric, Eleonora, Jose e Amanda.

Aos demais colegas do FZJ que também mantiveram um ambiente agradável, me inserindo nesta nova cultura de vida, mostrando que alemães também sorriem, e por não me excluïrem das conversas apesar da barreira linguística: Martin, Andreas, Thereza, Marcel, Sally, Torsten, Matthias e Sven.

À PUC-Rio por ter me proporcionado realizar o mestrado e doutorado com bolsa de isenção.

Ao CNPq e ao INCT Disse por terem fornecido as bolsas de estudo do doutorado e do Ciência Sem Fronteiras.

E a todos que se julguem ter ajudado de alguma forma e que no momento me escapa à memória. Não fiquem tristes.

Resumo

Kawabata, Rudy Massami Sakamoto; Souza, Patricia Lustoza de (Orientadora); Pires, Mauricio Pamplona (Co-orientador). **Crescimento de pontos quânticos por Stranski-Krastanov e por crescimento seletivo em nanofios visando aplicação em dispositivos optoeletrônicos**. Rio de Janeiro, 2015. 220p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As premências da sociedade contemporânea têm dependido gradativamente mais do uso de dispositivos optoeletrônicos como solução para o aperfeiçoamento de inúmeras aplicações diárias. Notadamente na última década, áreas como a de geração de energia elétrica com células solares inorgânicas ou a de computação com o advento de computadores quânticos baseados em fótons únicos têm acumulado muitos investimentos em pesquisa. Este trabalho visa estudar e definir os parâmetros necessários para a produção de pontos quânticos (QD, do inglês *Quantum Dot*) de semicondutores III-V com o objetivo de aplicá-los como material ativo para células solares de banda intermediária (IBSC, do inglês *Intermediate Band Solar Cell*) e para emissores de fótons únicos quando inseridos em nanofios (QD-in-NW, do inglês *QD in Nanowire*). Para a aplicação em IBSC, os pontos quânticos são produzidos auto organizadamente pelo modo Stranski-Krastanow. A estrutura de banda do IBSC requer um poço de potencial fundo o suficiente para gerar 3 absorções em paralelo de fótons com energias distintas (um proveniente da energia de *gap* do material da barreira, um da absorção banda-banda do poço de potencial e o terceiro da absorção intra-banda do poço na banda de condução). Os materiais escolhidos foram barreiras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e poço de InAs crescidos sobre um substrato de GaAs(100). Os resultados do crescimento dessa estrutura foram analisados por microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e fotoluminescência (PL, do inglês *photoluminescence*). Para a aplicação em emissores de fótons únicos, os QDs (de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) são crescidos axialmente sobre nanofios de GaAs em substrato de GaAs(111)B. A técnica de crescimento escolhida neste caso foi o crescimento seletivo (SAG, do inglês *selective area growth*) que traz muitas vantagens com relação à qualidade cristalina e futuras litografias para fabricação do dispositivo. Tal técnica consiste na aplicação de uma máscara sobre o substrato com buracos nanométricos dentro dos quais a epitaxia ocorre exclusivamente. Os resultados de crescimento da estrutura foram analisados por MEV, MET, PL e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX, do inglês *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*). Em ambos os casos, o crescimento das estruturas finais foi otimizado. Foi possível obter correlações da influência de cada parâmetro de crescimento na morfologia, cristalinidade e composição das estruturas. No caso dos QDs para IBSC, o método usado de recobrimento por *In-flush* foi determinante para a melhoria da qualidade cristalina das camadas e da homogeneização da altura dos QDs. No caso da estrutura de QD-in-NW, primeiro precisou-se encontrar os parâmetros de crescimento dos nanofios para atingir uma razão de aspecto alta, e só posteriormente estudou-se as condições para que o InAs crescesse axialmente sobre o nanofio. As caracterizações, principalmente a ótica, de ambos os trabalhos indicam que as estruturas propostas foram produzidas.

Palavras-chave

Pontos quânticos; fios quânticos; MOVPE, semicondutores III-V.

Abstract

Kawabata, Rudy Massami Sakamoto; Souza, Patricia Lustoza de (Advisor); Pires, Mauricio Pamplona (Co-advisor). **Growth of quantum dots by Stranski-Krastanov mode and by selective area growth in nanowire for optoelectronic devices.** Rio de Janeiro, 2015. 220p. DSc. Thesis – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In contemporary society the dependence on optoelectronic devices for countless daily applications has increased gradually. Particularly in the last decade fields such as energy generation through inorganic solar cells or quantum computation based in exchange of single photons has been heavily funded for their development. The aim of this thesis is defining the production parameters needed to fabricate quantum dots (QD) based on III-V semiconductors with planar geometry for intermediate band solar cell (IBSC) and with nanowire geometry (quantum dot in nanowire, QD-in-NW) for single photon emitter applications. For IBSC, the QDs are generated via self-assembly by Stranski-Krastanow mode. The IBSC's band structure requires a potential well deep enough to have 3 parallel photon absorption in different energy ranges (one is the barrier's energy gap, another is from the valence band to the intermediate band and the third one is from the intermediate band to the top of the barrier). The selected materials were $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ as barriers, InAs as well, all grown on GaAs(100) substrate. The growth results were analysed by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and photoluminescence (PL). For the single photon emitters, the QDs ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) are grown axially over GaAs nanowires on a GaAs(111)B substrate. The chosen growth technique was the selective area growth (SAG) that brings many advantages in crystal quality and device lithography. This technique consists of applying a mask over the substrate with nanometric holes inside which the epitaxy occurs. The results were analysed by SEM, TEM, PL and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). In both cases, the growth of the structures were optimized for better quality. The growth parameters could be correlated with the structure's morphology, cristallinity and composition. For the IBSC, a capping method named *In-flush* was used to increase the crystal quality from the layers and the homogeneity from the QD's heights. For the QD-in-NW, firstly the nanowire's growth was optimized for higher aspect ratio and only then the growth of the InAs QD was optimized for axial growth over the nanowire. In both cases the optical measurements show that the proposed structures were grown successfully.

Keywords

Quantum dots; quantum wire; MOVPE; III-V semicondutores.

Sumário

1 Introdução	27
1.1. Motivação	27
1.2 Histórico	31
1.3 Objetivo	36
1.4 Organograma da tese	37
2 Conceitos Teóricos	39
2.1. Ponto quântico	39
2.2. Epitaxia	43
2.2.1. MOVPE	47
2.2.2. Modo de crescimento Stranski-Krastanow	58
2.2.3. Crescimento seletivo	64
2.2.4. Nanofio por SAG	70
2.2.5. Ponto quântico em nanofio	72
3 Produção e calibração	76
3.1. Pontos quânticos por Stranski-Krastanow	76
3.1.1. Equipamento de MOVPE	77
3.1.2. Parâmetros de crescimento	81
3.1.3. QDs por S-K em MOVPE	87
3.2. Ponto quântico em nanofio	93
3.2.1. Simulação	94
3.2.2. Processamento da máscara para SAG	98
3.2.3. QD-in-NW em MOVPE	121
4 Técnicas de caracterização	126
4.1. Caracterização da morfologia	126
4.2. Caracterização da composição	131
4.3. Caracterização da estrutura cristalina	133
4.4. Caracterização ótica	137
5 Resultados das caracterizações e suas análises	142
5.1. Pontos quânticos por Stranski-Krastanow	142
5.1.1. Morfologia dos QDs por S-K superficiais	142
5.1.2. Estrutura dos QDs por S-K enterrados	155
5.1.3. Fotoluminescência dos QDs por S-K	161
5.2. Ponto quântico em nanofio	165
5.2.1. Processamento da máscara para SAG	165
5.2.2. Morfologia dos QDs-in-NW	172
5.2.3. Estrutura cristalina dos QDs-in-NW	190
5.2.4. Morfologia dos QDs-in-NW	196
5.2.5. Fotoluminescência dos QDs-in-NW	200
6 Conclusões	207
6.1. QDs por S-K	207
6.2. QD-in-NW	209

7 Referências bibliográficas	212
8 Anexo	219

Lista de figuras

Figura 1.1: Curva de eficiência em função dos anos. Em roxo a curva de evolução da eficiência de células solares baseadas em multijunção e em azul as baseadas em silício. 28

Figura 1.2: O gráfico indica a chamada lei de Rose que trata de um análogo à notória lei de Moore que previa o crescimento no número de transistores por ano. A lei de Rose também mantém um crescimento exponencial de qbits com o tempo, contudo a diferença para a computação tradicional é que o poder computacional também aumenta exponencialmente com o aumento de qbits. Ao lado direito uma empresa de computação quântica apresetando em 2015 um processador além da barreira dos 1000 qbits (baseados na tecnologia de junção Josephson) [8]. 30

Figura 1.3: Exemplos de parcelas do espectro solar aproveitadas em células solares baseadas em N-junções: à esquerda para uma junção simples de silício e à direita para uma junção tripla de semicondutores III-V em substrato de Ge. É possível ver que, no caso de múltiplas junções, o espectro solar (em cinza) é mais eficientemente coberto pelo espectro de absorção da célula (área colorida). 32

Figura 1.4: Esquema com a teoria de funcionamento da célula IBSC onde em apenas uma junção (à esquerda) temos três absorções possíveis em regiões distintas do espectro. À direita apresenta-se o espectro solar e as posições das três absorções ideais para cobrir mais eficientemente este espectro [11]. 33

Figura 1.5: (a) À esquerda, imagem de MEV de um sistema QD-in-NW feito com um método *top-down*. À direita, imagem de AFM dos QDs antes de serem cobertos e antes da corrosão do pilar [15]. (b) Imagem de STEM de múltiplos QDs em um nanofio feito com método *bottom-up* no modo VLS (nanopartícula de ouro visível na ponta esquerda do nanofio). As curvas indicam a concentração de fósforo (verde) e arsênio (azul) de cada trecho da heteroestrutura de InAs/InP [16]. 34

Figura 1.6: Imagens de MEV em três ângulos de nanofios crescidos ordenadamente por crescimento seletivo. A ordenação e a estrutura facetada surgem naturalmente com um pré-processamento do substrato e o crescimento em condições corretas, distintas às condições do modo VLS. 35

Figura 1.7: Esquema, fora de escala, do crescimento auto-organizado no modo Stranski-Krastanow de pontos quânticos de InAs sobre uma base de AlGaAs e recobertos por (Al)GaAs. A presença da *wetting layer* é característica deste modo de crescimento. 37

- Figura 1.8: Esquema, fora de escala, de QD-in-NW (GaAs/InGaAs/GaAs) por crescimento seletivo com as características desejadas de cada trecho expostas em termos de dimensão, composição e cristalinidade. 37
- Figura 2.1: Gráfico padrão de energia de *gap* do semiconductor em função do seu parâmetro de rede. Usando os materiais binários InAs e GaAs, é possível fazer um poço de potencial como desenhado à direita (temperatura ambiente). 40
- Figura 2.2: Esquema com o resumo das propriedades de semicondutores com confinamento em nenhuma, uma, duas e três dimensões. A segunda linha contém a densidade de estados disponíveis para elétrons na banda de condução. A terceira linha contém as bandas eletrônicas com seus respectivos níveis confinados ou bandas, e a quantidade de elétrons em cada nível. A última linha apresenta graficamente o número de elétrons na banda de condução e a influência da temperatura nesse número [23]. 41
- Figura 2.3: Exemplos de produção industrial de monocristais de arseneto de gálio e de silício em formato de lingueta por processo de cristalização usando uma semente e mergulhando em solução de GaAs ou Si líquido. Este processo é o mais comumente usado hoje em dia para a produção dos substratos usados em epitaxia. Fonte: DFNano® NanoMaterials. 43
- Figura 2.4: Um exemplo da precisa manipulação por STM de moléculas de monóxido de carbono (pontos brilhantes e escuros nas imagens). No primeiro quadro apresenta-se uma demonstração aumentada do funcionamento do STM mostrando a interação da ponta com um átomo. 44
- Figura 2.5: Esquema de funcionamento do MBE com substrato em ultra alto vácuo (UHV), aquecido e rotacionando para melhor homogeneização do crescimento. As fontes fornecem diretamente feixes dos átomos formadores do semiconductor (Si, Ga, Al, In, dentre outros). 46
- Figura 2.6: Esquema com alguns dos fenômenos possíveis para adátomos na superfície do substrato durante a epitaxia. A adsorção, fixação, desorção, nucleação de ilhas, difusão pela superfície, todos dependem das condições de crescimento como temperatura, pressão, quantidade de átomos, taxa de crescimento. [24] 46
- Figura 2.7: Gráfico de taxa de crescimento de GaAs em função do inverso da temperatura. Neste gráfico fica claramente exposto os regimes de crescimento limitados ora pela cinética das reações, ora pelo transporte de massa dos precursores e ora pela desorção e reações parasíticas. As setas estão apontadas na direção em que a temperatura aumenta [24]. 48
- Figura 2.8: Gráfico da decomposição de precursores de arsênio em função da temperatura do substrato. Nota-se como quão mais complexo for o radical orgânico, menor a temperatura necessária para a pirólise total do precursor [24]. 50

Figura 2.9: À esquerda, exemplos de metalorgânicos para zinco (Dimetil-Zinco, DMZn), para gálio (Trimetil-Gálio, TMGa), fósforo (Terciário-Butil-Fósforo, TBP) e arsênio (Tris-Dimetilamino arsênio, TDMAAs). Na tabela à direita apresentam-se alguns dos valores empíricos de energia de ligação de precursores convencionais usando três modelos [26]. 50

Figura 2.10: Tabela com propriedades físicas de alguns precursores metalorgânicos (em realce os precursores mais comuns para In, Ga e Al). Destaca-se a propriedade de pressão de vapor usada para cálculo da pressão parcial dos precursores. As demais características são importantes para definir as condições de armazenamento das fontes (pressão e temperatura de armazenamento) [26]. 51

Figura 2.11: Tabela com exemplos de reações homogêneas unimoleculares e suas respectivas energias de ativação. Destaque para o exemplo da quebra de TMGa e TMIIn [26]. 52

Figura 2.12: Exemplo empírico da influência do ambiente na decomposição dos precursores. Com a introdução de arsina no ambiente, o TMGa claramente tem a sua curva de decomposição modificada [24]. 53

Figura 2.13: Possíveis sítios de fixação do adátomo na superfície durante uma epitaxia. A quantidade de ligações livres é proporcional à probabilidade do adátomo se fixar na posição. Esta situação é válida se a ligação entre o adátomo e a superfície não é muito distinta da ligação entre adátomos. 56

Figura 2.14: Os três principais modos de crescimentos. *Frank-van der Merwe* é o modo de crescimento bidimensional, *Volmer-Weber* é o modo de crescimento em ilhas e *Stranski-Krastanow* é o modo de crescimento intermediário. [24] 57

Figura 2.15: À esquerda, estrutura *zinc-blende* de um semiconductor do tipo III-V (eg, GaAs, InP). À direita, visualização dos planos cristalinos (111) e (110) desta estrutura [32]. 58

Figura 2.16: À esquerda, gráfico representando diversos semicondutores (III-V, II-VI, nitretos) em função da sua energia de *gap* e seu parâmetro de rede. Também estão representadas as ligas possíveis entre esses semicondutores (linhas interligando os pontos), assim como a informação se o *gap* do material é direto (pontos pretos e linhas cheias) ou indireto (pontos brancos e linhas tracejadas). À direita, uma tabela com alguns exemplos de sistemas usados para crescimento de QDs auto-organizados e seus respectivos descasamentos (f) entre os parâmetros de rede da camada crescida (a_{cam}) e do substrato (a_{sub}). [26] 59

Figura 2.17: Representação gráfica da relação de tensão entre duas camadas de volumes equivalentes. O semiconductor de parâmetro de rede maior tende a ser comprimido na direção paralela ao plano de crescimento (\parallel) enquanto que o semiconductor de parâmetro menor tende a ser esticado nesta direção. Estas modificações na direção paralela causam modificações inversas na direção perpendicular (\perp) ao plano de crescimento. [24] 60

Figura 2.18: Representação gráfica da epitaxia tensionada sobre um substrato nas duas situações possíveis: parâmetro de rede da camada epitaxial maior (à esquerda) e menor (à direita) do que o do substrato. O substrato não sofre influência da tensão e esta se concentra inteiramente na camada depositada. [24] 60

Figura 2.19: Representação gráfica da formação do ponto quântico com camada de molhamento sobre o substrato. Nota-se o aumento de superfície exposta que contribui para o relaxamento elástico do sistema. [24] 62

Figura 2.20: À esquerda, modelo do comportamento da espessura crítica em função da tensão (ou descasamento) [26]. Sobre a curva estão posicionados alguns exemplos experimentais de pontos quânticos. À direita no primeiro gráfico, está uma representação da redução da energia elástica na região onde o ponto quântico se forma, dado pelo relaxamento elástico local da estrutura. No segundo gráfico está a evolução temporal da energia do sistema desde a situação estável e metaestável 2D até o ponto em que há o relaxamento e a modificação da morfologia [26]. 63

Figura 2.21: Exemplos de pontos quânticos crescidos por Stranski-Krastanow que apresentam morfologia e densidade superficial distintas, entre outras características [24]. 63

Figura 2.22: À esquerda, exemplo gráfico de um defeito linear introduzido na rede cristalina da camada crescida devido a um relaxamento plástico da estrutura. À direita, a consequência eletrônica desses defeitos: a inserção de níveis eletrônicos de defeito dentro do *gap* do semiconductor. [24] 64

Figura 2.23: Exemplo de crescimento seletivo de GaAs em substrato GaAs com máscara de SiO₂. É possível verificar que o crescimento se concentra basicamente sobre as trilhas nas quais o substrato estava exposto enquanto que no restante do substrato o crescimento parasítico é desprezível. 67

Figura 2.24: Coeficiente de adesão em função da temperatura para crescimento de GaAs sobre SiO₂ e GaAs, feitos em MBE. A queda do coeficiente é muito mais abrupta na deposição sobre o óxido (570 C) do que sobre o semiconductor (660 C) [16]. 66

- Figura 2.25: Representação gráfica com um resumo dos processos ocorridos durante um crescimento seletivo. 68
- Figura 2.26: Crescimento de GaAs sobre substrato de GaAs com orientações (111)B (a), (001) (b), e (311)B (c). Ao centro estão mostradas as estruturas cristalinas que são geradas para cada substrato. À direita há uma representação gráfica dessas estruturas cristalinas em relação à rede cristalina de GaAs [39]. 69
- Figura 2.27: Etapas de crescimento de um nanofio hexagonal por crescimento seletivo de acordo com o modelo de Fukui *et al.* A explicação detalhada de cada etapa se encontra no corpo do texto. As maclas se formam durante as etapas f) e i). [41] 71
- Figura 2.28: À esquerda, a diferença da estrutura de bandas entre GaAs *zinc-blende* (ZB) e *wurtzite* (WZ). À direita, cálculo dos níveis eletrônicos de poços quânticos em função da espessura do trecho de ZB (poço para elétrons) e WZ (poço para buracos), e as transições óticas possíveis neste sistema [41]. 72
- Figura 2.29: Exemplos de modificações morfológicas de nanofios heteroestruturados. À esquerda, a formação de *kinks* devido ao crescimento de InAs sobre GaAs tanto para o método Vapor-Liquid-Solid [42] quanto SAG. À direita, a variação na espessura do nanofio quando há a mudança de GaAs para InAs [43]. 73
- Figura 2.30: Três exemplos de crescimento de QD-in-NW. (a) QDs de InAs em GaAs na junção de uma ramificação [44]. (b) QDs de GaAs nas laterais de um nanofio de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [45]. (c) QDs de $\text{Al}_{0.1}\text{GaAs}$ em nanofio de GaAs com uma casca de $\text{Al}_{0.3}\text{GaAs}$ e $\text{Al}_{0.6}\text{GaAs}$ [46]. 74
- Figura 2.31: Esquematização da estrutura com um nanofio fino de GaAs (poucas dezenas de nanômetros), um QD de InAs axialmente crescido sobre o nanofio e um recobrimento de GaAs sobre toda a estrutura para confinar o QD nas três dimensões. 75
- Figura 3.1: Equipamentos de MOCVD usados nesta tese localizados no LabSem (PUC-Rio, Brasil) e no instituto FZJ (Jülich, Alemanha). Os três equipamentos são AIX-200 da Aixtron SE. 77
- Figura 3.2: Esquema de funcionamento do carregamento dos precursores até o reator. Os hidretos são cilindros pressurizados protegidos em um armário com exaustão. Os metalorgânicos são fontes chamadas de *bubblers* que necessitam da inserção do gás de carregamento para liberá-los. Os *bubblers* precisam ter pressão e temperatura controladas durante o crescimento. 78
- Figura 3.3: Esquema e foto da região interna do reator de crescimento MOVPE horizontal. Reator e câmara são feitos de quartzo e o suporte do substrato de grafite. 79

Figura 3.4: Acima, a tela do *software* de controle de um MOCVD. Abaixo, um exemplo de do início de uma receita de crescimento onde se define os valores dos fluxos (em destaque para AsH₃, TMGa e TMIIn. 80

Figura 3.5: Comportamento linear da taxa de crescimento de Al_{0.3}GaAs/GaAs medida experimentalmente (difração de raio-X) em função do fluxo molar total de grupo III (Al e Ga) para três temperaturas diferentes. 83

Figura 3.6: À esquerda, medida de espessura de InP crescido em função da posição no substrato. Há uma inomogeneidade de 4% entre o centro e 5 mm da borda do substrato. À direita, uma tabela mostrando como a inomogeneidade do crescimento pode ser influenciada pelo fluxo total de gás de carreamento. 84

Figura 3.7: Tabela com os parâmetros de algumas das amostras crescidas. Nas colunas de índice amarelo estão os fluxos (volumétrico e molar) dos precursores. Em preto estão os fluxos volumétricos do gás carreador. Em verde estão os cálculos de fluxo molar total de grupo III ou V, da razão V/III e da pressão parcial. Em rosa está o tempo de crescimento. Em vermelho está a temperatura. E em cinza está a pressão de crescimento. 86

Figura 3.8: Acima está um gráfico com o cálculo de energia das três transições esperadas em um sistema de IBSC (E_G , E_M , E_L no esquema de estrutura de bandas ao lado) em função da altura dos pontos quânticos e para um sistema em que a barreira é GaAs (azul) ou Al_{0.3}GaAs (vermelho). Em pontilhado estão os valores ideais. Abaixo está uma tabela com as três energias de transição para QDs de 5 nm sobre GaAs e AlGaAs. Na tabela também se encontram os valores ideais [2]. 88

Figura 3.9: Acima, duas receitas de crescimento de InAs sobre AlGaAs onde o único parâmetro que foi modificado foi a temperatura de crescimento (em destaque com as setas). Abaixo, uma planilha mostrando a série de amostras crescidas para calibrar a temperatura. 89

Figura 3.10: Etapas de recobrimento dos QDs por *In-flush*: (a) os QDs de InAs são crescidos a baixa temperatura; (b) os QDs são recobertos por GaAs ainda a baixa temperatura; (c) o crescimento é interrompido e a temperatura é elevada, o que provoca o *In-flush*; (d) o crescimento prossegue com GaAs a alta temperatura; (e) AlGaAs, que é a base dos QDs seguintes é crescido; (f) crescimento de uma nova camada de QDs. 90

Figura 3.11: Acima, um exemplo de receita com QDs de InAs sobre AlGaAs recobertos por GaAs (a receita à direita é a continuação da à esquerda). Abaixo, uma planilha com parâmetros de algumas amostras de calibração do recobrimento. 91

Figura 3.12: Reprodução dos fenômenos de interdifusão dos átomos dos QDs e da camada de recobrimento durante o período em que o reator está a altas temperaturas após o *In-flush* e como isto pode criar uma região difusa em composição. 92

Figura 3.13: (a) Representação gráfica das etapas do crescimento epitaxial convencional (adsorção, fixação e formação da camada). (b) Representação gráfica do crescimento seletivo de nanofios verticais (adsorção, fixação apenas nos buracos e formação dos nanofios). 93

Figura 3.14: Representação gráfica da estrutura simulada com o QD com simetria cilíndrica (raio e altura). À direita está um pedaço do algoritmo da simulação com os parâmetros de entrada (raio, altura e VDOT que é a altura da barreira). 95

Figura 3.15: Estrutura de bandas do QD-in-NW (energia em função da altura do QD). (a) Estão sistemas de InAs/GaAs não tensionado com 5 nm de altura e diâmetros variáveis (na ordem: 5, 30 e 100 nm). (b) Estão sistemas com 30 nm de diâmetro, 1 nm de altura e alturas de barreira variáveis (na ordem: InAs não tensionado, tensionado e $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$). (c) Está uma comparação entre $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ com 30 nm de diâmetro e 8 nm de altura, e $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ com 30 nm de diâmetro e 5 nm de altura. 96

Figura 3.16: Gráficos de energia de transição do estado fundamental em função da altura do QD. (a) InAs/GaAs tensionado para alguns diâmetros distintos (20, 30, 50 e 100 nm). (b) QD com 30 nm de diâmetro para diferentes alturas de barreira (InAs sem tensão, com tensão, $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ e $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$). (c) QD com 50 nm de diâmetro para diferentes alturas de barreira. (d) QD com 100 nm de diâmetro para diferentes alturas de barreira. 97

Figura 3.17: Etapas para o processamento da máscara de crescimento seletivo de QD-in-NW de In(Ga)As/GaAs em substrato GaAs(111)B [40]. 98

Figura 3.18: À esquerda, a estrutura do HSQ redistribuída após o cozimento. À direita, as etapas de decomposição do HSQ até a formação do composto similar a óxido de silício [59]. 99

Figura 3.19: Gráfico de espessura de HSQ por diluição de HSQ em MIBK para um determinado lote de HSQ usado neste trabalho. 100

Figura 3.20: Medida da espessura por elipsometria do HSQ em diversas posições do substrato marcado pela numeração para dois substratos feitos nas mesmas condições. 101

Figura 3.21: Gráfico de espessura da(s) camada(s) de PMMA em função da velocidade de rotação do *spinner* para litografia por *e-beam*. Amostras teste feitas em silício e uma amostra final feita em GaAs. 103

Figura 3.22: Medida da espessura por elipsometria do PMMA em diversas posições do substrato marcado pela numeração para dois substratos feitos nas mesmas condições. Nas colunas à direita estão agrupadas as medidas em função da distância ao centro. Este agrupamento explicita o espessamento da camada próximo da borda. 104

Figura 3.23: Medida da espessura por elipsometria da camada mais fina de PMMA, após a otimização da corrosão, em diversas posições do substrato marcado pela numeração para dois substratos feitos nas mesmas condições. Nas colunas à direita estão agrupadas as medidas em função da distância ao centro. 104

Figura 3.24: Esquema e foto da clivagem do substrato com PMMA em 4 pedaços e posteriormente em 8 para litografia e crescimento. 105

Figura 3.25: Etapas de litografia por e-beam da camada de PMMA. À esquerda está uma representação do arquivo virtual da máscara com a matriz hexagonal com pontos desenhados de 5 nm. Ao centro e à direita, uma representação gráfica da litografia baseada nesta máscara. 105

Figura 3.26: Interface do programa de litografia por *e-beam*. Na tabela em primeiro plano estão postas as doses que serão utilizadas (em unidade de $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). No programa em segundo plano é visível a corrente utilizada para esta exposição no lado esquerdo da tela, 5 nA. 107

Figura 3.27: Exemplos de matrizes alternativas de pontos para crescimento dos nanofios. (a) Padrão hexagonal convencional de pontos; (b) Padrão hexagonal com dois pontos juntos para alcançar aberturas elípticas; (c) Padrão hexagonal com três pontos juntos com objetivo de alcançar aberturas triangulares; (d) Padrão bi-hexagonal de pontos com objetivo de aumentar a taxa de crescimento e melhorar a razão de aspecto. 107

Figura 3.28: Máscara em arquivo virtual com as matrizes para crescimento de nanofios em um substrato inteiro. Um quarto de substrato contém 9 x 5 matrizes com características diferentes. 108

Figura 3.29: Microscopia ótica de uma amostra litografada. As duas imagens à esquerda mostram uma matriz de 970 nm e 446 nm de *pitch*, respectivamente. À direita, imagens magnificadas para mostrar as identificações e os *markers*. Estão dispostos também alguns valores gerais como a distância entre matrizes e o tamanho de um padrão. 109

Figura 3.30: Esquema de irradiação de PMMA por e-beam com representação da difração ocorrida no resiste e a reflexão ocorrida pelo substrato. À direita apresenta-se um diagrama da quebra das moléculas do polímero em cadeias menores. [60] 110

Figura 3.31: Máscaras com padrões de linhas com espessuras distintas (0,5, 2 e 10 μm) usadas para calibrar a dose da exposição do *e-beam* e o tempo de revelação. Primeira linha é a amostra antes da revelação, a segunda é de um teste onde o resiste não saiu por completo (revelação insuficiente), a terceira linha é de uma amostra com revelação adequada, e a quarta linha é de uma amostra onde as linhas coalesceram ou ficaram com bordas arredondadas (revelação excessiva). 111

Figura 3.32: Amostra antes e depois da revelação. Nota-se que as linhas que formam os *markers* e as identificações estão adequadamente reveladas, e também é possível notar a região onde a matriz de pontos foi exposta ao *e-beam* e revelada (quadrado claro). Como as dimensões envolvidas são nanométricas, não é possível ver os detalhes da matriz com microscopia ótica. 112

Figura 3.33: À esquerda, amostra pré *lift-off* com informações do processo de revelação do PMMA (AR600 e IPA) e das camadas de metais depositadas (Ti e Au). À direita, amostra pós *lift-off*. Notavelmente percebe-se a fixação de metal nos *markers* e também na região onde a matriz de pontos se localiza. 113

Figura 3.34: Micrografias de MEV de uma matriz de pontos após a metalização. As dimensões apresentadas por cada aglomerado de Ti/Au devem corresponder ao tamanho do buraco feito no PMMA após as etapas de litografia e revelação. As quatro imagens acima são de um padrão com *pitch* de 446 nm enquanto que as duas inferiores são para *pitch*s de 2000 e 4000 nm. 114

Figura 3.35: Esquematisação gráfica do processo de corrosão seca por íons reativos usando CHF_3 . À direita, as reações químicas que ocorrem durante o processo [61]. 115

Figura 3.36: A tabela ao centro mostra uma medida de espessura de PMMA para diversas posições no substrato (numerados) após uma corrosão com 300 W de potência. A tabela à direita mostra a comparação de corrosão de PMMA entre 300 W e 100 W de potência da corrosão. 116

Figura 3.37: Gráficos da calibração da taxa de corrosão para HSQ (acima) e PMMA (abaixo). A calibração de HSQ foi em amostras sem máscara de PMMA por cima e a calibração do PMMA foi feita com amostras sem a litografia. 117

Figura 3.38: Gráfico de corrosão de PMMA para todas as amostras trabalhadas no projeto. Nota-se que a reprodutibilidade é boa e a introdução da litografia pouco mudou a taxa de corrosão (de 0,160 para 0,178 nm/s, variação dentro da incerteza experimental). 118

Figura 3.39: Sub-etapas de limpeza do PMMA. (a) Amolecimento (*softening*) do PMMA exposto a CHF_3 por plasma de O_2 ; (b) Desoxidação do óxido gerado pelo plasma de O_2 ; (c) Retirada do PMMA (*resist strip*) com acetona e depois IPA; (d) Limpeza fina de resíduos de PMMA com plasma de O_2 . 119

Figura 3.40: Receitas para crescimento de nanofios com mudança apenas na razão V/III. Abaixo, as respectivas imagens por MEV. Estes nanofios estão separados por um *pitch* de 970 nm e foram medidos a um ângulo de 40 graus. 122

Figura 3.41: Receitas para crescimento de nanofios de GaAs com InAs em sequência variando apenas a razão V/III. Abaixo, as respectivas imagens por MEV. Estas estruturas estão separadas por um *pitch* de 970 nm e foram medidas a um ângulo de 40 graus. Note como o InAs se fixa em regiões distintas dependendo da razão V/III. 123

Figura 3.42: Receitas com diferentes formas de manter as condições dentro do reator nos intervalos entre os crescimentos. Na primeira amostra mantém-se a arsina em alto fluxo em todos os intervalos sem crescimento (setas para cima). Na segunda amostra mantém-se a arsina baixa (seta para baixo) antes do crescimento e na interface GaAs/InAs, mas alta na interface InAs/GaAs. Na terceira mantém-se o tempo todo com arsina em baixo fluxo. 124

Figura 3.43: Medidas de fotoluminescência de amostras de GaAs (à esquerda) e AlGaAs (à direita) crescidos com ambiente de N_2 e H_2 à temperatura de crescimento de 650°C . Alguns dos picos identificados são relacionados a defeitos ou impurezas no material (DA_c , CA_c), enquanto que o BE está relacionado ao éxciton ligado [63]. 125

Figura 4.1: Equipamento de AFM e um exemplo de imagem obtida por ele de uma amostra com QDs por S-K. 127

Figura 4.2: À esquerda estão um grupo de imagens de AFM de quatro amostras de QDs com seus respectivos parâmetros de crescimento. À direita estão exemplos de análise da distribuição de alturas de duas das amostras à esquerda apresentando homogeneidade e densidade distintas. 127

Figura 4.3: À esquerda o equipamento usado para imagens de QDs por S-K. Ao centro, um exemplo de imagem de MEV de QDs por S-K. À direita dois histogramas: acima está a distribuição da área da base dos QDs e abaixo está a distribuição do maior eixo do QD. 128

Figura 4.4: (a) Uma foto do MEV-FEG usado para a análise dos QD-in-NW. (b) Uma micrografia mostrando os buracos feitos no HSQ dentro das quais serão crescidos os nanofios. (c) (d) As duas imagens mostram nanofios de GaAs crescidos verticalmente em uma visão superior para explicitar as facetas hexagonais e o padrão também hexagonal. (e) Uma imagem à 30 graus de inclinação de um nanofio de GaAs recoberto por InAs espalhado pelo topo e por algumas facetas laterais. 129

Figura 4.5: Análise da morfologia dos nanofios por MEV. Na primeira linha estão uma imagem dos nanofios e uma representação gráfica da correção do comprimento do nanofio pelo ângulo de visualização. Na segunda linha estão histogramas da distribuição dos comprimentos (à esquerda) e dos diâmetros (à direita) dos nanofios. Na terceira linha está a distribuição da razão de aspecto dos nanofios. 130

Figura 4.6: Foto do equipamento usado de MEV com EDX. Tabela periódica com os elementos In, Ga e As destacados listando suas respectivas energias esperadas no espectro da medida de EDX. 132

Figura 4.7: Etapas de processamento da lamela de nanofios(a) para MET, desde a deposição de platina ou carbono (b, c), passando pela corrosão e afinamento (d, e, f, g) e os nanofios expostos (h, i, j). Detalhes de cada etapa estão no corpo do texto. 135

Figura 4.8: Representação da rede de GaAs quando vista por [110]. Em *a*) não há maclas enquanto que em *b*) há a formação de uma indicada pela seta. À direita uma imagem de MET em que uma sequência de maclas é mostrada ao longo de um nanofio de GaAs [64]. 136

Figura 4.9: À esquerda o equipamento MET usado no trabalho QD-in-NW. À direita uma imagem em baixa magnificação da lamela com os nanofios vistos com o MET. 137

Figura 4.10: Acima, esquema da montagem ótica para PL. Abaixo, uma foto do sistema montado no LabSem. A amostra pode ser medida à temperatura ambiente ou resfriada até 16 K no criostato. Nesta montagem, usualmente a amostra se mantém fixa na mesma posição e o ajuste de foco é feito através da manipulação das lentes e espelhos. 139

Figura 4.11: Modificação na PL do LabSem para introduzir uma lente objetiva (x63) com distância focal bem perto da amostra para melhor focar o laser e melhor coletar o sinal de PL da amostra. 139

Figura 4.12: Acima está um esquema do experimento de micro-PL à temperatura ambiente. Ao centro temos uma foto do experimento localizado no FZJ. Abaixo está uma imagem (à esquerda) e um esquema (à direita) do experimento à baixa temperatura com auxílio de um criostato de He líquido (4 K). Neste experimento a montagem ótica se mantém fixa e o foco é feito movendo-se a amostra através de um micro-posicionador piezoelétrico. 141

Figura 5.1: À esquerda, imagem de AFM de InAs sobre $\text{Al}_{0,3}\text{GaAs}$. Ao centro, um perfil linear de pontos quânticos mostrando a existência de um grupo de QDs com alturas entre 40 e 50 nm, e outro entre 15 e 20 nm. À direita, a confirmação estatística da existência destas duas famílias de pontos e as condições de crescimento destes QDs. 143

Figura 5.2: À esquerda, comportamento da densidade superficial dos QDs em função da temperatura de crescimento. À direita, comportamento da altura (h_1 e h_2) dos QDs em função da temperatura de crescimento. A nomenclatura NR00XX são as identificações das amostras. 144

Figura 5.3: Gráfico do total de precursor decomposto em função da temperatura de crescimento. À direita, estimativa da porcentagem da arsina decomposta nas temperaturas de crescimento testadas e a razão V/III recalculadas com estas porcentagens (valor nominal era 13,1 para todas as amostras). 145

Figura 5.4: Gráfico da espessura equivalente de InAs em função da temperatura. 147

Figura 5.5: Comportamento da homogeneidade em função da temperatura de crescimento. 147

Figura 5.6: Gráficos da densidade, alturas (h_1 e h_2) e homogeneidade (Δh) dos QDs de InAs/AlGaAs em função do fluxo de TMIn para uma gama de quantidades de material depositado dado em monocamadas (ML) depositadas. *Bubbler* de TMIn mantido sob 17°C e 400 mbar. Há uma amostra de InAs/GaAs para efeitos de comparação. 148

Figura 5.7: Imagem de AFM de QDs com $\Delta h=0.5$ e uma medida de altura ao longo da linha verde mostrando que $h_2=2h_1$. 150

Figura 5.8: Gráfico da quantidade relativa de QDs baixos (α) em função do fluxo de TMIn. 150

Figura 5.9: Homogeneidade em função da quantidade de InAs depositado (em monocamadas atômicas, ML). 151

Figura 5.10: Densidade e altura dos QDs em função do tempo de crescimento para parâmetros fixos de temperatura, pressão, fluxos de arsina e TMIn. 152

Figura 5.11: (a) Amostra de QDs não otimizada. Acima, imagem de MEV dos QDs. Ao centro, gráfico de circularidade por solidez (*solidity*) da imagem de MEV. Abaixo, a mesma imagem de MEV mas com alguns QDs destacados. (b) Amostra de QDs otimizada seguindo a mesma sequência de (a). 153

Figura 5.12: (a) Amostra de QDs não otimizada. (b) Amostra de QDs otimizada. Na imagem estão representados apenas os contornos de cada QD com seu(s) respectivo(s) centro(s) de nucleação. 155

Figura 5.13: Gráficos de densidade e altura dos QDs superficiais em função da quantidade de camadas enterradas de QDs. 156

Figura 5.14: Histograma da contagem de QDs em função das alturas. À esquerda, uma camada de InAs/AlGaAs exposta. Ao centro, 4 camadas enterradas e 1 exposta de InAs/AlGaAs com *cap* de GaAs pelo método *In-flush*. À direita, 4 camadas enterradas e 1 exposta de InAs/AlGaAs com *cap* de GaAs pelo método de recobrimento total. 157

Figura 5.15: Imagens de MET através de $\langle 110 \rangle$ de QDs pequenos (diâmetro de 15 nm e altura de 6 nm) acima, e de QDs grandes (diâmetro de 30 nm e altura de 9 nm) abaixo. Anexado às imagens há um tratamento digital usando um filtro Fourier a fim de encontrar as discordâncias. 158

Figura 5.16: Imagens de MET da amostra de InAs/AlGaAs com recobrimento total de GaAs (20 nm) à 490 °C. Dentro dos quadros vermelhos estão destacados os QDs com as respectivas discordâncias originadas neles e propagadas às camadas subsequentes. 159

Figura 5.17: Imagens de MET da amostra de InAs/AlGaAs com recobrimento com *In-flush* com 5 nm de GaAs à 490 °C e 90 nm à 630 °C. Não há propagação de discordâncias visíveis nestas imagens. 160

Figura 5.18: PL para amostra com recobrimento *In-flush* (acima) e recobrimento total (abaixo). 162

Figura 5.19: Buracos no HSQ após processamento. (a) Processamento bem executado com buracos homogêneos, sem resíduos de PMMA, com HSQ em boa qualidade e com superfície pouco rugosa; (b) Processamento com problema de remanescência de PMMA endurecido pelo CHF₃ [38]; (c) Processamento com problema de deterioramento da camada de HSQ. 166

Figura 5.20: Exemplos de medição individual dos diâmetros dos buracos para *pitch* de 2 e 4 µm, respectivamente. Abaixo, uma planilha para organizar as análises estatísticas das medições de diâmetro em função do *pitch* e da dose de *e-beam*. 167

Figura 5.21: Imagem de MEV de buracos e o resultado do processamento digital. Abaixo as estatísticas do tamanho do menor e maior eixo dos buracos e da sua circularidade. 168

Figura 5.22: Comportamento do diâmetro dos buracos na máscara de HSQ em função da dose usada na litografia por *e-beam* para *pitchs* de 446, 970, 2000 e 4000 nm. Por extrapolação, o menor diâmetro alcançável seria 50 nm. 169

Figura 5.23: Imagens de MEV e respectivos histogramas do diâmetro dos buracos mostrando o histórico de minimização e homogeneização destes diâmetros. Acima, uma distribuição larga (FWHM de 60 nm) e com diâmetro mais provável grande (99 nm), e abaixo uma distribuição mais fina (FWHM de 26 nm) e com diâmetro mais provável pequeno (55 nm). 169

Figura 5.24: Imagens de MEV de buracos otimizados para *pitchs* de 250, 500, 2000 e 4000 nm. 170

Figura 5.25: Imagens de MEV de amostras com buracos de diâmetros menores de 30 nm, mas inhomogêneas. 171

Figura 5.26: Imagens de MEV de padrões alternativos. Em (a) e (b) estão as tentativas de buracos elípticos e triangulares, respectivamente. Em (c) e (d) estão as tentativas de padrão bi-hexagonal. E em (e) e (f) estão magnificações das imagens imediatamente acima para mostrar detalhes da coalescência das células hexagonais menores. 172

Figura 5.27: À esquerda, análise estatística dos diâmetros dos buracos. À direita, análise estatística dos diâmetros dos nanofios crescidos. Imagens de MEV em visão superior, não sendo possível observar o comprimento dos nanofios. 173

Figura 5.28: Imagens de MEV de nanofios não otimizados e representação gráfica destes nanofios crescidos com diâmetro inicialmente igual ao diâmetro do buraco, mas que posteriormente aumenta quando não mais é limitado pelas paredes do buraco. 174

Figura 5.29: (a) Imagens de STEM do perfil dos nanofios com diâmetro igual ao diâmetro dos seus respectivos buracos no HSQ. (b) Imagens de MEV comparando nanofios com razão de aspecto baixa (à esquerda) e alta (à direita) promovida pelas diferentes condições de crescimento descritas acima de cada imagem. 175

Figura 5.30: À esquerda, comprimento dos nanofios em função de $[(P^2 - w^2)/w^2]$ para diversos *pitchs* (105 a 970 nm). À direita, o fator de coleta no HSQ (c_l) em função do *pitch*. Condições de crescimento mantidas em: $V/III = 17$; P^P TMGa = 0,254 Pa; temperatura = 750 °C; pressão = 20 mbar; tempo = 1 minuto. 177

Figura 5.31: Gráfico do comprimento em função do diâmetro do nanofio para *pitchs* de 105 a 4000 nm. Acima, imagens ilustrativas de MEV de nanofios para *pitchs* de 223, 450 e 970 nm. 178

Figura 5.32: Espessura equivalente em função do comprimento do nanofio para uma gama de *pitchs*. Para *pitchs* menores há um aumento desta espessura em comparação aos *pitchs* maiores. 179

Figura 5.33: Histogramas da razão de aspecto de nanofios crescidos com razão V/III de 17,1 até 9. Os crescimentos foram feitos à temperatura de 750°C, pressão de 20 mbar e pressão parcial de TMGa de 0,253 Pa. 180

- Figura 5.34: Razão de aspecto em função da razão V/III. O inset mostra com mais detalhe a região de razão V/III de 0 a 30. As barras de incertezas experimentais são menores que o tamanho do ponto. 181
- Figura 5.35: Imagens de MEV para comparar a homogeneidade dos nanofios com razão de aspecto menor (à esquerda) e maior (à direita). 182
- Figura 5.36: Comprimento do nanofio em função do seu diâmetro. Em vermelho (círculos) estão os resultados dos nanofios com baixa razão de aspecto, em verde (triângulos) os nanofios com alta razão de aspecto e em preto (quadrados) os resultados de literatura [17]. 183
- Figura 5.37: Taxa de crescimento volumétrica do nanofio em função do tempo de crescimento. 184
- Figura 5.38: Imagens de MEV da estrutura InAs/GaAs com temperatura fixa em 750 °C variando a razão V/III. 185
- Figura 5.39: Imagens de MEV da estrutura InAs/GaAs com razão V/III fixa em 85,6 variando a temperatura de crescimento. 187
- Figura 5.40: Imagem de MEV de nanopilares de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ crescidos por SAG e o histograma da taxa de crescimento axial deles. O valor de taxa mais provável é 0,73 nm/s. 187
- Figura 5.41: Receitas de três amostras variando a atmosfera de arsina nos intervalos sem crescimento. As flechas para cima indicam fluxos de 50 sccm e as flechas para baixo indicam fluxos de 2 ou 3,5 sccm. 189
- Figura 5.42: Imagens de MEV de uma estrutura QD-in-NW crescida em ambiente rico em arsina entre os crescimentos. Ao lado uma figura com uma possível explicação dessa diferença de tonalidade. 189
- Figura 5.43: Imagens de MEV das amostras QD-in-NW com suas respectivas razões de aspecto (RA) e quantidade de QDs empilhados indicados. Os números se referem às dimensões dos nanofios. 190
- Figura 5.44: (a) Medida espectral pontual de EDX sobre o QDs de InAs e o nanofio de GaAs. (b) Mapeamento 2D dos elementos arsênio (As), gálio (Ga) e índio (In), imagens com tratamento digital de cada medida, e uma imagem com sobreposição da micrografia de MEV com o mapeamento. Branco significa presença do elemento e preto ausência. 192
- Figura 5.45: Espectro de EDX em um MEV sobre a estrutura QD-in-NW e sobre o substrato. O *inset* mostrado é o respectivo espectro em escala logarítmica. 193

Figura 5.46: (a) Imagem de STEM da estrutura QD-in-NW. (b) Espectros de EDX desde a base (0 nm) até o topo (490 nm) da amostra para todas as energias relevantes com a identificação dos elementos. (c) Espectro de EDX para as posições na estrutura (à 140 e 440 nm da base) onde há a presença do pico de In em 3,3 KeV. 194

Figura 5.47: (a) e (b) Imagens de MET em magnificação baixa da estrutura QD-in-NW. (c) Imagem de MET em alta resolução de um trecho da estrutura com maclas. (d) Transformada de Fourier da imagem (c). (e) Imagens de MET de um trecho da estrutura sem a presença de maclas. 198

Figura 5.48: (a) Imagem de MEV de um substrato de GaAs(111)B processado com os buracos aparentes no HSQ. (b) (c) (d) (e) (f) Imagens de MEV dos buracos presentes no substrato após corrosão do HSQ por HF *buffer* (1%). Algumas das imagens em alta magnificação para evidenciar o caráter facetado do buraco no substrato. 199

Figura 5.49: (a) PL da amostra de QD-in-NW com QD de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ à temperatura de 4 K com um laser em 532 nm. (b) Imagem da câmera de CCD da matriz de QD-in-NW em comparação com o tamanho do *spot* do laser. (c) Imagem de MEV ilustrativa da matriz para mostrar como foi feita a medida apresentada em (a). 201

Figura 5.50: (a) PL à 15 K da estrutura QD-in-NW com QD de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. Picos identificados em 1,5; 1,36 e 1,2 eV. (b) PLs de nanofios (em preto) e do QD-in-NW à temperatura ambiente para comparar os picos de emissão de ambos. 202

Figura 5.51: PL da estrutura InGaAs/GaAs à temperatura de 15 K em função da potência do laser incidente. No *inset* o gráfico está representado em escala logarítmica. 203

Figura 5.52: Intensidade da PL em função da potência incidente do laser para os três picos observados no espectro da amostra de QD-in-NW. 204

Figura 5.53: PL da estrutura de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ em função da temperatura de medição. O *inset* reproduz o mesmo gráfico em escala logarítmica. 204

Figura 5.54: Gráfico de altura do QD em função da porcentagem de gálio do QD, assumindo diâmetro do QD igual a 50 nm, para uma emissão em 1200 meV. 206

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Tempo de vida dos elétrons em um nível excitado dentro do poço de potencial para detectores de infravermelho com geometria maciça, 2D e 3D [25].

42

Introdução

1.1

Motivação

Nos dias atuais é quase impossível imaginar o mundo sem equipamentos como computadores pessoais, telefones celulares, ou tecnologias como internet, GPS, entre outras. Tais equipamentos e dispositivos desenvolvidos ao longo do século passado só puderam atingir seu máximo potencial ou sequer existir pela revolução causada pela modelagem e fabricação de dispositivos feitos com base em materiais semicondutores. Estes dispositivos semicondutores têm sido desde então a tecnologia-base da nossa vida cotidiana.

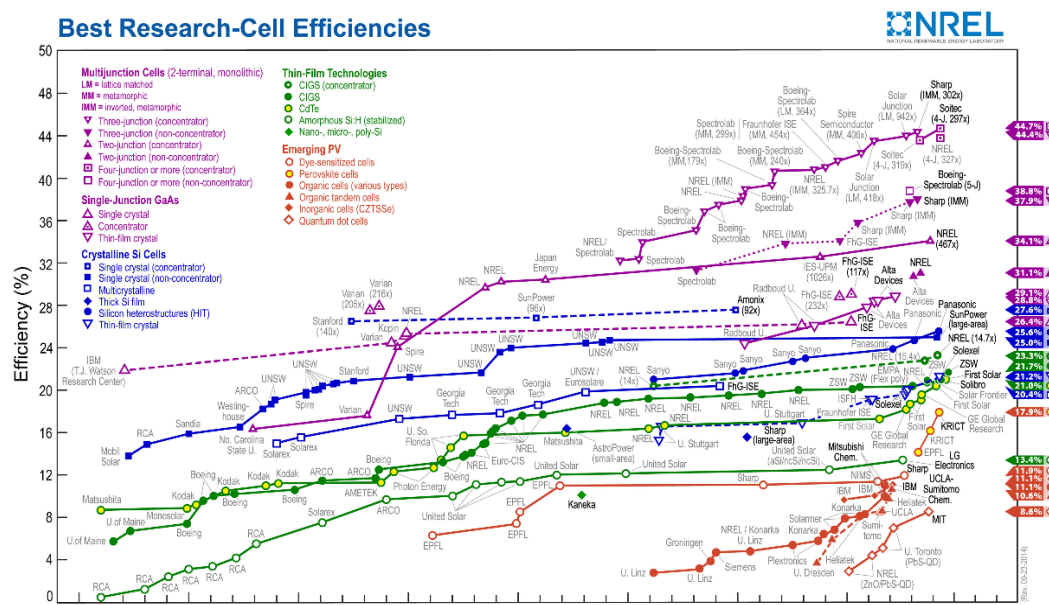
Uma característica particular de materiais semicondutores é a possibilidade de produzir dispositivos optoeletrônicos, ie, capazes de gerar, detectar ou controlar energia luminosa. Esta área de dispositivos semicondutores optoeletrônicos é de tamanha importância para a sociedade contemporânea que uma boa parte de seus pioneiros foram laureados com prêmios como Nobel em física, para nomear alguns [1]: 1964 (Charles H. Townes, Nicolay G. Basov, Aleksandr M. Prokhorov) pela fabricação do primeiro laser de estado sólido; 1973 (Leo Esaki, Ivar Giaever, Brian D. Josephson) pelo estudo experimental do fenômeno de tunelamento em materiais semicondutores; 2000 (Zhores I. Alferov, Herbert Kroemer) pelo desenvolvimento de heteroestruturas semicondutoras para optoeletrônica; 2009 (Willard S. Boyle, George E. Smith) pela criação do sensor CCD de silício; 2014 (Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, Shuji Nakamura) pela invenção do LED (*light-emitting diode*) azul de alta eficiência usando semicondutores nitretos.

Como é possível enxergar pela evolução cronológica dos prêmios Nobel agraciados, a busca por dispositivos miniaturizados em escalas nanométricas, como as CCDs, e que tenham alta eficiência, como os LEDs de nitretos, são dois dos principais alvos almejados por pesquisadores e pelo mercado atual. Um ramo ainda não premiado, mas de grande importância na sociedade atual, é a de gera

Figura 1.1: Curva de eficiência em função dos anos. Em roxo a curva de evolução da eficiência de células solares baseadas em multijunção e em azul as baseadas em silício.

Fonte: NREL, EUA.

As células solares de alta eficiência ($> 40\%$) produzidas na atualidade se baseiam no uso de heteroestruturas semicondutoras como forma de engenhar as bandas para que o dispositivo possa absorver um amplo espectro de fótons em comprimentos de onda que cobrem o máximo do espectro de emissão do sol. A abordagem mais bem-sucedida são as células denominadas multijunção, ou Tandem, que utilizam semicondutores maciços (*bulk*) em série com cada semicondutor absorvendo uma parcela do espectro solar. Tais células possuem custo de produção muito superior às células comerciais baseadas em silício, materiais orgânicos ou amorfos, pois são baseadas em semicondutores III-V cujos insumos para produção são caros e a infraestrutura necessária é mais complexa. As aplicações presentes para este tipo de célula se restringem àquelas em que a



eficiência é prioritária sobre o custo, *e.g.*, aplicações espaciais como alimentação de satélites.

Há uma outra abordagem que em teoria é capaz de atingir eficiências maiores que as células Tandem denominada de célula solar de banda intermediária (IBSC, do inglês *intermediate band solar cell*). O desafio tecnológico trazido pela abordagem das células solares IBSC está na inserção de pontos quânticos na camada ativa da célula solar, não existentes nas células Tandem. Uma grande vantagem, contudo, está em sua estrutura de contatos elétricos ser similar a da célula Tandem, o que indica que a sua integração aos circuitos de leitura existentes não demandará esforços excessivos.

Em outra vertente das premências da sociedade contemporânea, com a crescente necessidade de meios de transmissão de informação mais rápidos e seguros para interconectar um mundo cada vez mais populoso e vigiado, apenas o aprimoramento dos dispositivos existentes pode não ser suficiente. A criptografia quântica e a computação quântica são duas das tecnologias propostas nos últimos 50 anos que visam tratar dessas necessidades e que por isso têm atraído muito investimento em pesquisa experimental para colocá-las em prática.

A criptografia quântica foi idealizada nos anos 70 por Stephen Wiesner e aprimorada nos anos 80 por Charles H. Bennet e Gilles Brassard. Nos anos 90, Artur Ekert projetou um sistema que utilizaria o emaranhamento quântico de fótons únicos como base de funcionamento deste sistema. Esta tecnologia seria, então, capaz de encriptar dados de forma mais complexa para ser decifrada, assim como de forma mais segura pois o emaranhamento possibilita a identificação de interceptações na distribuição das chaves. Recentemente, em janeiro de 2014 foi revelado em um dos documentos expostos pelo ex-contratado da agência de segurança nacional americana (NSA), Edward Snowden, que um projeto de 80 milhões de dólares estava em andamento para o desenvolvimento de um computador quântico capaz de quebrar quase todas as formas de encriptação hodiernas [3]. Neste mesmo período, anunciou-se que o governo chinês também estava investindo consistentemente nesta área, financiando quase 100 projetos pelo país [4]. Estes fatos evidenciam a importância que atingir um nível tecnológico capaz de lidar com optoeletrônica de fótons únicos tem para as futuras relações internacionais.

A computação quântica é um sistema que se utiliza de fenômenos conhecidos da mecânica quântica para expandir as capacidades de processamento de um computador (Figura 1.2). A principal razão dessa expansão se dá pela fabricação dos chamados qbits que, ao contrário dos bits usuais, podem estar em dois estados concomitantemente. Há vários modelos para se utilizar os processos quânticos de superposição de estados e de emaranhamento para se produzir os qbits, e um deles envolve a utilização de fótons únicos para transferir informação. Recentemente, em 2013, o Google anunciou o lançamento do *Quantum Artificial Intelligence Lab* em conjunto com a NASA com foco em estudos de computação quântica para uso em aprendizagem automática de inteligências artificiais [5]. Ademais, o mercado de computadores de alto desempenho baseado em computação quântica deve atingir um valor de mercado na ordem de 30 bilhões de dólares até 2020 a uma taxa composta de crescimento anual de 6 a 10% segundo algumas consultorias de mercado [6] [7]. Este cenário atrai mais investimentos de empresas como Microsoft, IBM, entre outras gigantes, além de governos, e indica que os próximos anos poderão ser a era de ouro para esta tecnologia.

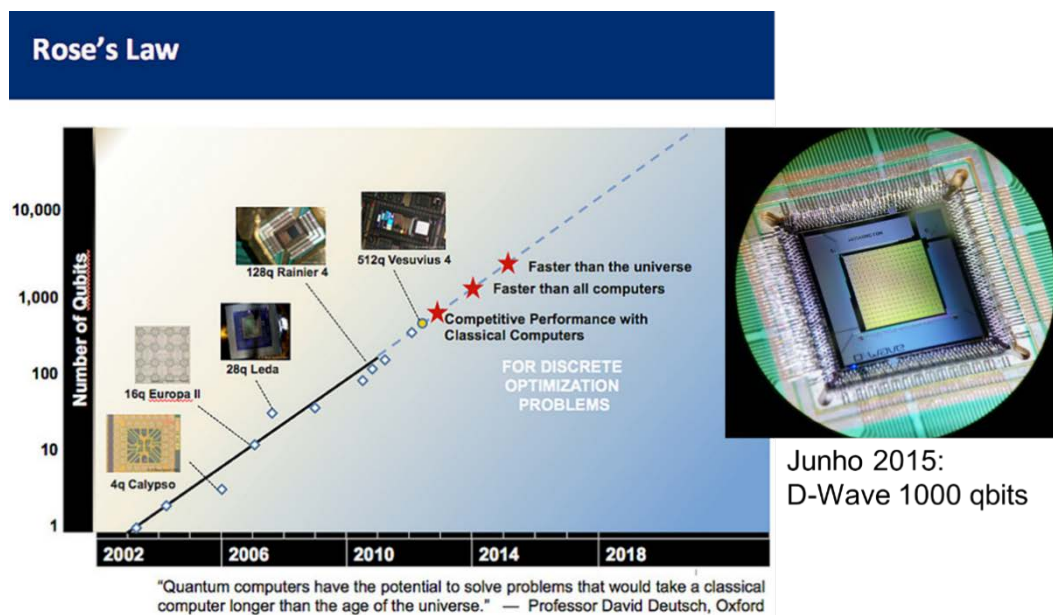


Figura 1.2: O gráfico indica a chamada lei de Rose que trata de um análogo à notória lei de Moore que previa o crescimento no número de transistores por ano. A lei de Rose também mantém um crescimento exponencial de qbits com o tempo, contudo a diferença para a computação tradicional é que o poder computacional também aumenta exponencialmente com o aumento de qbits. Ao lado direito uma empresa de computação quântica apresetando em 2015 um processador além da barreira dos 1000 qbits (baseados na tecnologia de junção Josephson) [8].

Nos dois casos supracitados um dispositivo novo precisa ser desenvolvido, o emissor de fótons únicos. Este dispositivo deve ser capaz de gerar fótons únicos, sob demanda, coerentes (preferencialmente no comprimento de onda utilizado em telecomunicações), direcional, de forma robusta e eficiente. Até o momento tais dispositivos têm sido estudados utilizando-se moléculas ou pontos quânticos coloidais como fontes de emissão. No entanto, pontos quânticos semicondutores possuem uma vantagem clara quanto a utilização de materiais e procedimentos conhecidos e amadurecidos há décadas na indústria que facilitariam a sua integração com as demais tecnologias vigentes.

1.2

Histórico

O crescimento de semicondutores do tipo III-V para aplicações em optoeletrônica possui robusta maturidade e já é amplamente usado na fabricação de dispositivos incorporados em inúmeros equipamentos dos dias atuais como laser pointers, leitores de mídias óticas (CD, DVD, bluray), LEDs, células solares de alta eficiência, etc. A maior parte destes produtos são fabricados por crescimento epitaxial (ou epitaxia) que é um processo capaz de produzir heteroestruturas com precisão dimensional da ordem de monocamadas atômicas (poucos ångströms), com boa qualidade cristalina e com baixa contaminação.

Com o estabelecimento destes semicondutores como matéria prima para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos, um método de fabricação utilizando fontes metal-orgânicas se sobressaiu e se mostrou como o mais propício para produção em larga escala. Tal método é denominado MOVPE (do inglês, *Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*) ou MOCVD (do inglês, *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) e despontou nos anos 1970 e 1980 na preferência da indústria e se mantém até os dias de hoje.

Um dos desafios traçados e almejados nas últimas duas décadas pela comunidade de crescedores é a de produção dos chamados pontos quânticos (QD, do inglês *Quantum Dot*) por MOVPE. Ao aumentar-se o grau de confinamento dos portadores de carga é possível aperfeiçoar os dispositivos existentes e até fabricar dispositivos com novas propriedades. Dois exemplos são as já referidas

IBSC e os emissores de fótons únicos que se baseiam no confinamento dos portadores de carga para ampliar a absorção da célula ou para garantir a emissão de um único fóton com propriedades definidas.

Como dito anteriormente, as células solares de alta eficiência dos dias de hoje são baseadas em multijunções, ou seja, diodos empilhados em série onde cada diodo absorve uma faixa do espectro de emissão solar (Figura 1.3). Em 1979, Bedair *et al.* definiram as bases para as células multijunção ao produzirem uma dupla junção AlGaAs-GaAs interconectadas por uma junção túnel. Menos de duas décadas depois, células de dupla junção InGaP-GaAs foram usadas em missões espaciais, evoluindo posteriormente para células de tripla junção (InGaP-InGaAs-Ge) no início do século XXI [9]. Atualmente o recorde de eficiência repousa em 46% com células de quatro junções pelo instituto Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE [10].

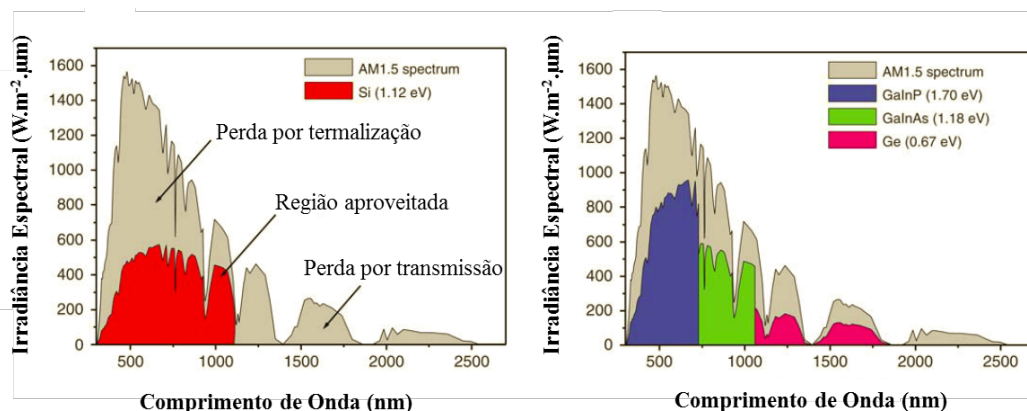


Figura 1.3: Exemplos de parcelas do espectro solar aproveitadas em células solares baseadas em N-junções: à esquerda para uma junção simples de silício e à direita para uma junção tripla de semicondutores III-V em substrato de Ge. É possível ver que, no caso de múltiplas junções, o espectro solar (em cinza) é mais eficientemente coberto pelo espectro de absorção da célula (área colorida).

Esta estrutura, no entanto, possui algumas desvantagens provenientes do fato de haver a necessidade de empilhar os diodos em série e consequentemente precisar balancear a corrente que será sempre limitada pelo diodo menos efetivo. Também é essencial a exploração da tecnologia de fabricação de junções túnel para que toda a energia gerada pela célula não seja perdida enquanto é transportada pela região ativa até os contatos elétricos. Por fim, apesar da possibilidade da adição infinita de mais junções para recobrir mais fielmente o

espectro de emissão solar, os custos também aumentam na mesma escala uma vez que os diodos necessários se tornam cada vez mais complexos.

A fim de contornar este problema das células Tandem, em 1997 foi proposta uma estrutura chamada IBSC pelos pesquisadores Luque e Martí [11]. Basicamente esta estrutura propicia a absorção de três faixas de comprimentos de onda, similar a uma célula de tripla junção (Figura 1.4). A diferença é que estas absorções ocorrem todas na mesma junção gerando três correntes em paralelo de portadores de carga, ou seja, não há a necessidade de casar impedâncias e não há limitação pela menor corrente. Estas estruturas requerem um estudo de crescimento de pontos quânticos capaz de levar ao controle sobre as dimensões do ponto quântico e sobre sua homogeneidade. Até o momento, a complexidade da produção dos pontos quânticos em modo auto-organizado tem sido o maior empecilho para que as células solares IBSC ainda não tenham alcançado valores de eficiência próximos ao teórico [12] [13] [14].

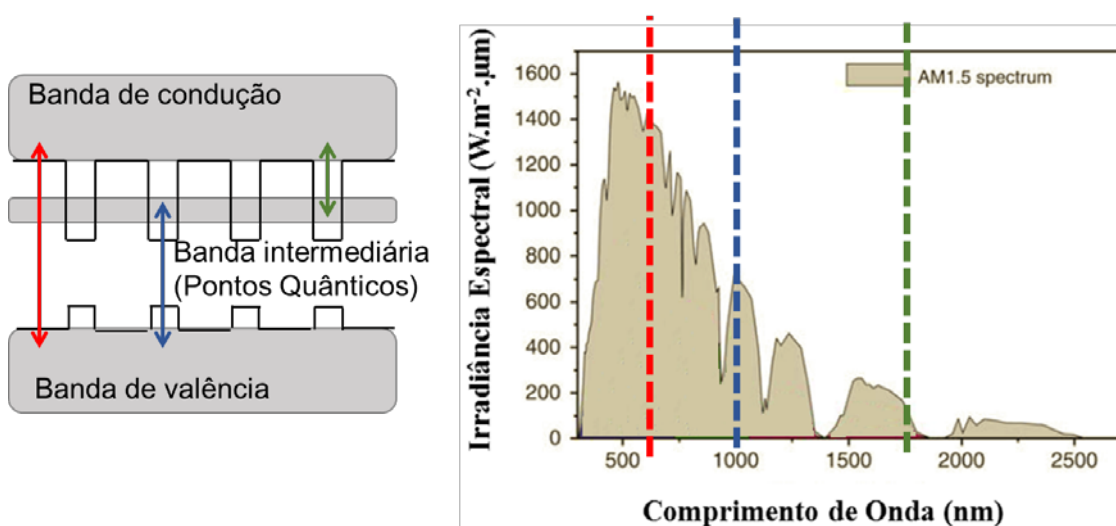


Figura 1.4: Esquema com a teoria de funcionamento da célula IBSC onde em apenas uma junção (à esquerda) temos três absorções possíveis em regiões distintas do espectro. À direita apresenta-se o espectro solar e as posições das três absorções ideais para cobrir mais eficientemente este espectro [11].

Para a fabricação de emissores de fótons únicos, a utilização de um ponto quântico inserido em um nanofio (*quantum dot in nanowire*, QD-in-NW) tem sido o principal candidato estudado por pesquisadores da área. Diversas abordagens foram propostas para obter-se esta estrutura tanto em processos *top-down* como em processos *bottom-up*. No primeiro caso, realiza-se o crescimento de pontos

quânticos auto-organizados enterrados, de forma similar à IBSC mas em baixa densidade superficial, e posteriormente corrói-se pilares finos com 1 ou 2 μm de diâmetro de modo a cada pilar abrigar em média um ponto quântico em seu interior [15]. Este método possui a grande desvantagem de introduzir uma etapa de corrosão do material semiconductor, o que fatalmente insere defeitos cristalinos no sistema e compromete o seu funcionamento. No caso do *bottom-up*, há a utilização de um método para manipular a locomoção dos adátomos durante o crescimento de forma a favorecer o crescimento de nanoestruturas 1D (nanofios) em vez de camadas bidimensionais [16]. Uma vez crescido o nanofio, o ponto quântico pode ser crescido axialmente e posteriormente recoberto. Na Figura 1.5 estão expostos dois exemplos retirados da literatura para ilustrar cada um dos métodos mencionados neste parágrafo.

O exemplo da Figura 1.5b mostra um método de crescimento de nanofios utilizando-se uma nanopartícula metálica que funciona como catalisadora dos adátomos. Com este método, denominado VLS (*Vapor-Liquid-Solid*), muitos trabalhos bem-sucedidos de crescimento de QD-in-NWs foram feitos neste século [17] [18]. Contudo ele possui algumas fraquezas com relação à contaminação do nanofio pela própria partícula catalisadora assim como restrições em relação à temperatura de crescimento que dificultam a produção de materiais de alta pureza que podem prejudicar o funcionamento final do dispositivo [19].

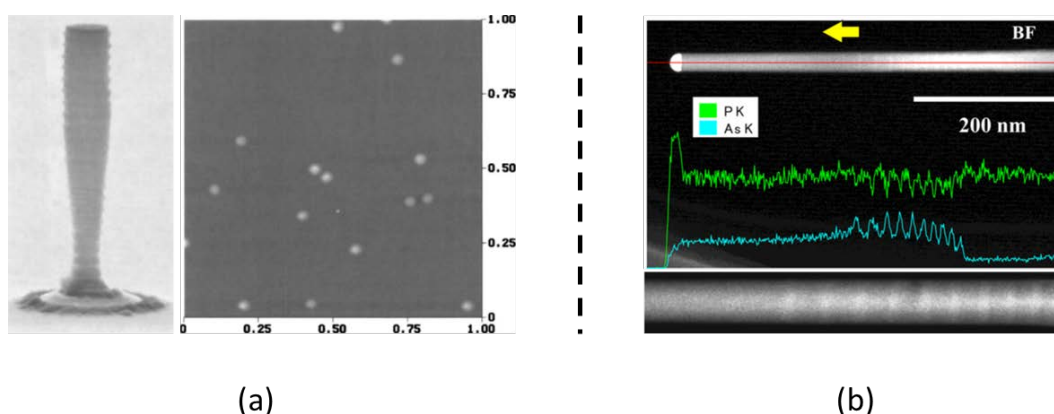


Figura 1.5: (a) À esquerda, imagem de MEV de um sistema QD-in-NW feito com um método *top-down*. À direita, imagem de AFM dos QDs antes de serem cobertos e antes da corrosão do pilar [15]. (b) Imagem de STEM de múltiplos QDs em um nanofio feito com método *bottom-up* no modo VLS (nanopartícula de ouro visível na ponta esquerda do nanofio). As curvas indicam a concentração de fósforo (verde) e arsênio (azul) de cada trecho da heteroestrutura de InAs/InP [16].

Há um outro método mais recente que consiste na utilização de uma máscara litografada que permeia a superfície do substrato e que só admite a fixação dos adátomos em algumas regiões pré-determinadas. Este método, denominado crescimento seletivo (*selective area growth*, SAG), ver Figura 1.6, não possui as restrições do método VLS com relação às condições do reator e inclusive já foi usado para o crescimento bem-sucedido de nanofios heteroestruturados axialmente [20]. Esta menor restrição com relação à temperatura de crescimento torna este método capaz de gerar estruturas com alta pureza e cristalinidade. Além disso, por ser um método litográfico também é possível controlar com precisão a organização das estruturas na superfície do substrato. Visando projetar um dispositivo final, essas características dão perspectivas muito favoráveis em comparação aos demais métodos de produção de QD-in-NW. A dificuldade deste método se encontra na obtenção de nanofios finos o suficiente para que o QD axial tenha realmente dimensões de poucos nanômetros. Também é um desafio inferir as condições de crescimentos ideais para impedir a geração e propagação de defeitos cristalinos provenientes, por exemplo, da interface com o substrato. A produção de heteroestruturas como é o caso da inserção de um QD sobre o nanofio também traz desafios com relação às condições de crescimento específicas para cada trecho do nanofio.

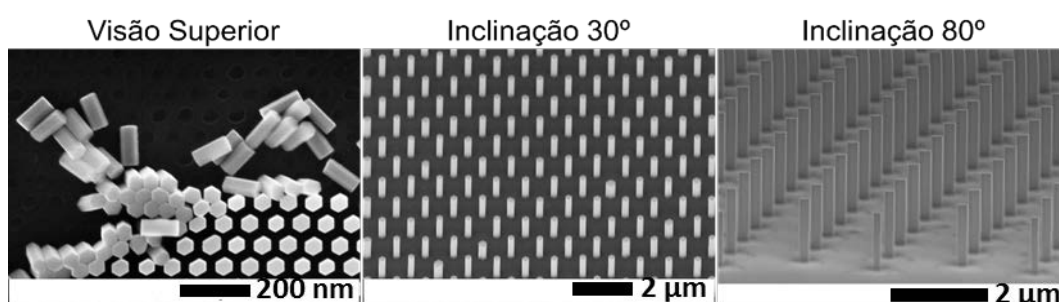


Figura 1.6: Imagens de MEV em três ângulos de nanofios crescidos ordenadamente por crescimento seletivo. A ordenação e a estrutura facetada surgem naturalmente com um pré-processamento do substrato e o crescimento em condições corretas, distintas às condições do modo VLS.

1.3

Objetivo

Esta tese tem como objetivo desenvolver e aprofundar o método de produção de pontos quânticos por MOVPE de semicondutores III-V por duas abordagens distintas para aplicação futura em dispositivos optoeletrônicos.

A primeira abordagem consiste na produção dos pontos quânticos através do modo auto-organizado denominado Stranski-Krastanow (Figura 1.7). Este método tem sido estudado intensamente desde a década de 90 [21] e ainda hoje é o mais utilizado na fabricação destas estruturas. O objetivo da tese é avançar os estudos feitos em crescimento de QDs de InAs sobre camadas de AlGaAs em substrato GaAs. Além do material da base sobre o qual os pontos quânticos são crescidos, outro foco do trabalho é o estudo do recobrimento destes QDs com GaAs. Este segundo ponto do trabalho ainda não possui solução bem estabelecida na literatura devido à complexidade imposta pelas condições de crescimento por MOVPE de pontos quânticos auto-organizados. Também serão propostos métodos de verificação das propriedades dos QDs usando sistemas de QDs em substrato de InP como exemplos.

A segunda abordagem consiste na produção dos QDs-in-NW pelo método de crescimento seletivo para futura aplicação em emissores de fótons únicos (Figura 1.8). Este método de crescimento tem sido estudado desde o início deste século [22] para diversas outras aplicações como LEDs e células solares. O objetivo da tese é crescer nanofios inicialmente de GaAs sobre um substrato de GaAs(111)B por crescimento seletivo e otimizar a razão de aspecto dos nanofios em comparação ao que se obtém na literatura. Em seguida, o objetivo passa a ser crescer um QD de In(Ga)As axialmente sobre o nanofio para depois recobri-lo novamente com GaAs, formando assim um nanofio com um QD enterrado em seu interior. A abordagem de crescimento seletivo necessita de um pré-processamento do substrato antes do crescimento, e este passo também foi otimizado para garantir que os nanofios tivessem raios menores possíveis.

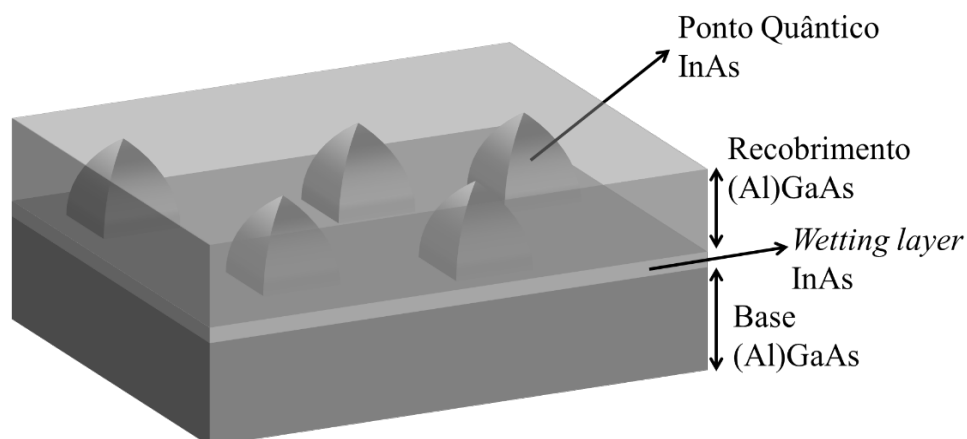


Figura 1.7: Esquema, fora de escala, do crescimento auto-organizado no modo Stranski-Krastanow de pontos quânticos de InAs sobre uma base de AlGaAs e recobertos por (Al)GaAs. A presença da *wetting layer* é característica deste modo de crescimento.

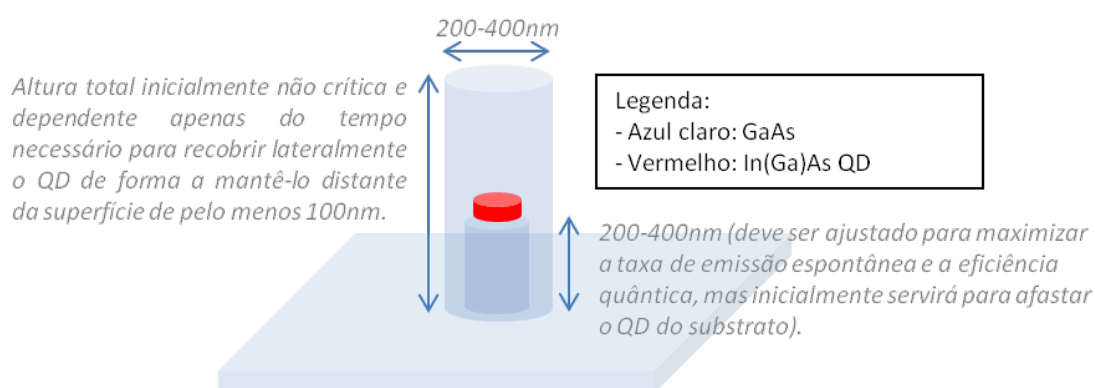


Figura 1.8: Esquema, fora de escala, de QD-in-NW (GaAs/InGaAs/GaAs) por crescimento seletivo com as características desejadas de cada trecho expostas em termos de dimensão, composição e cristalinidade.

1.4

Organograma da tese

O trabalho será disposto em capítulos para a melhor compreensão dos passos realizados desde a concepção dos objetivos até a obtenção dos resultados. Não necessariamente a ordem da montagem deste documento reflete a ordem cronológica dos acontecimentos, mas sim a ordem de mais fácil assimilação pelos leitores.

O próximo capítulo é o de “Conceitos teóricos”. Neste capítulo serão introduzidos alguns conceitos básicos necessários para o melhor entendimento das sessões seguintes. O objetivo deste capítulo não é a da discussão aprofundada dos conceitos, que podem ser encontradas em livros textos ou artigos referenciados, mas sim oferecer informação suficiente para o prosseguimento da leitura dos demais capítulos.

O capítulo seguinte é o de “Produção e calibração”. Neste capítulo serão introduzidos, agora mais aprofundadamente, os métodos usados na produção das estruturas estudadas nesta tese. Também já serão expostos alguns resultados de calibração dos procedimentos que não envolvem diretamente o crescimento.

Antes da apresentação dos resultados, o capítulo 4 introduz as “Técnicas de caracterização” de forma sucinta. Neste capítulo o objetivo é apenas explicar como as técnicas foram usadas para retirar as informações desejadas da amostra.

Em seguida apresenta-se o capítulo de “Resultados das caracterizações e suas análises”. Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na produção dos nanofios, dos pontos quânticos em ambos métodos, e suas respectivas análises estatísticas e de comparação com resultados encontrados em literatura.

Fechando o corpo principal da tese está o capítulo de “Conclusões” que consistirá de um confronto entre dos objetivos propostos inicialmente com os resultados obtidos e análises executadas. Serão discutidos quais passos obtiveram sucesso, quais podem ser aprimorados e quais devem ser revistos.

Há uma pequena sessão de “Anexo” no qual serão apresentadas as produções científicas realizadas durante o doutorado originados da tese: artigos e participações em conferências.

Por fim, a sessão de “Referências bibliográficas” consiste no simples apanhado de todos os textos (livros, artigos científicos e jornalísticos, *reviews*, sites oficiais) usados como base para este projeto.

2

Conceitos teóricos

Este capítulo focará nos conceitos teóricos básicos para compreensão primeiramente sobre pontos quânticos de forma geral e posteriormente sobre conceitos de epitaxia, MOVPE, fios quânticos, crescimento em modo Stranski-Krastanow e crescimento seletivo que serão úteis nos capítulos seguintes.

2.1

Ponto Quântico

Como expressado no capítulo anterior, a evolução dos dispositivos optoeletrônicos depende do amadurecimento da tecnologia de pontos quânticos semicondutores devido às propriedades que emergem em comparação a estruturas de maior dimensionalidade como poços e fios quânticos. De forma genérica, os pontos quânticos semicondutores são estruturas baseadas em materiais semicondutores (*e.g.*, III-V, II-VI, Si, Ge) com dimensões na ordem de nanômetros.

As dimensões nanométricas dos QDs na prática indicam uma condição na qual os portadores de corrente do material semiconductor estão confinados nas três dimensões. Há inúmeros exemplos de pontos quânticos sendo estudados baseados em semicondutores de todos os tipos. No que se refere a esta tese, interessam apenas os exemplos de semicondutores III-V convencionais de InAs sobre bases de (Al)GaAs, (Ga)InAs, InP, etc, em produção epitaxial.

A configuração eletrônica de QDs do tipo III-V epitaxialmente produzidos resultam comumente no surgimento, na banda eletrônica, de um poço de potencial com barreira finita para os elétrons definido pela diferença da energia de *gap* dos semicondutores envolvidos. A formação do poço de potencial somado às dimensões nanométricas provocam a substituição da natureza contínua dos níveis de energias acessíveis aos portadores de corrente para darem origem a níveis discretos de energia dentro do poço (Figura 2.1).

Ao processo de escolha dos semicondutores, espessuras, composição das ligas, cálculo dos níveis eletrônicos e dimensionalidade dá-se o nome de engenharia de bandas. Alguns fatores importantes precisam ser levados em consideração nessa engenharia como o chamado *bandoffset* (quanto da diferença das energias de *gap* está na banda de condução, BC, e quanto na banda de valência, BV) e dependência da energia de *gap* com a temperatura.

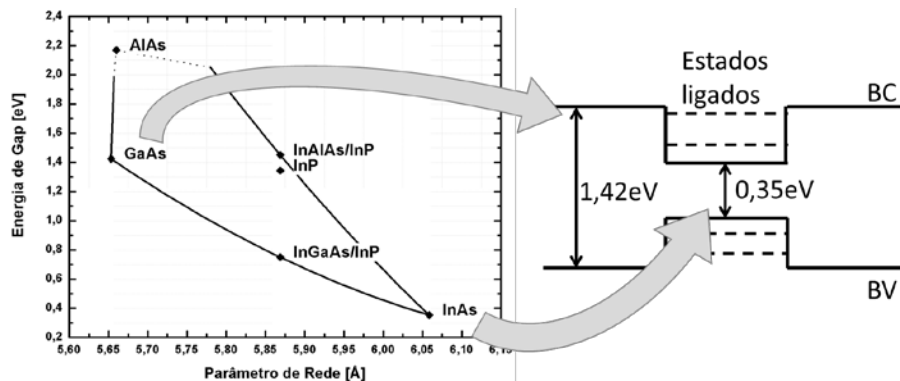


Figura 2.1: Gráfico padrão de energia de *gap* do semiconductor em função do seu parâmetro de rede. Usando os materiais binários InAs e GaAs, é possível fazer um poço de potencial como desenhado à direita (temperatura ambiente).

A busca pelo uso de pontos quânticos no lugar de poços quânticos, apesar da maior dificuldade tecnológica na sua produção, se dá pela previsão de alguns benefícios para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

Na Figura 2.2 estão apresentadas as propriedades eletrônicas de sistemas com as 4 dimensionalidades possíveis (maciço, 2D, 1D, e 3D). Boa parte das vantagens teóricas no uso de QDs provém da sua natureza de confinamento total dos portadores em contrapartida às demais estruturas. Uma das consequências do confinamento nas três dimensões é que a densidade de estados disponíveis aos portadores de carga adota um comportamento do tipo delta de Dirac [23].

Como é possível ainda observar na Figura 2.2, o ponto quântico possui um número muito mais reduzido de portadores de corrente por estado do que as demais estruturas. Esta característica confere um caráter mais seletivo em termos de energia de transição. Esta característica pode ser benéfica para dispositivos que necessitem de absorção ou emissão de comprimentos de onda específicos. Por este motivo o ponto quântico também é apelidado de átomo artificial. Pode-se inclusive estimar o limite mínimo de diâmetro (a) para que um ponto quântico

esférico confine ao menos um estado ligado, como está escrito na equação abaixo (Eq. 2.1) [24]. Por exemplo, uma estrutura de InAs(QD)/GaAs possui uma altura de barreira na banda de condução (W) de aproximadamente 0.9 eV (QD sem tensão) e uma massa efetiva para o elétron (m^*) de $0.03 m_0$, e isto leva a um diâmetro mínimo de 6 Å ou 0,6 nm (aproximadamente duas monocamadas de InAs).

$$a = \frac{\pi \hbar}{\sqrt{2m^*W}} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

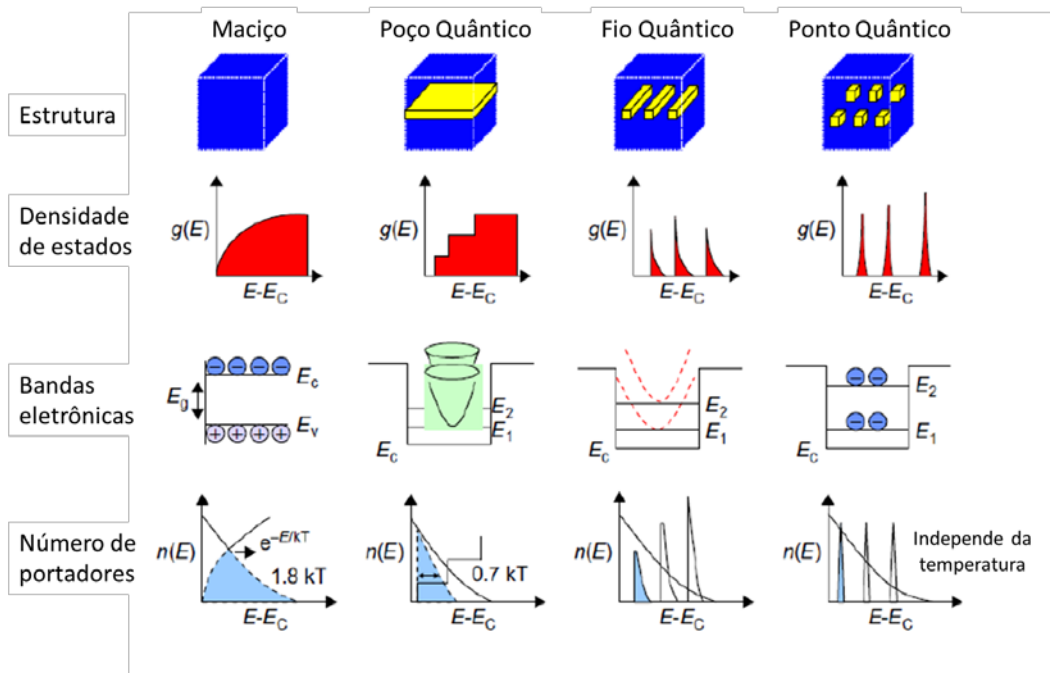


Figura 2.2: Esquema com o resumo das propriedades de semicondutores com confinamento em nenhuma, uma, duas e três dimensões. A segunda linha contém a densidade de estados disponíveis para elétrons na banda de condução. A terceira linha contém as bandas eletrônicas com seus respectivos níveis confinados ou bandas, e a quantidade de elétrons em cada nível. A última linha apresenta graficamente o número de elétrons na banda de condução e a influência da temperatura nesse número [23].

A partir da equação (Eq. 2.2), deriva-se que se a densidade de estados (D) se comportar como um delta de Dirac, o número de portadores (n) por estado basicamente independe da temperatura (T) em que a estrutura se encontra como mostrado na Figura 2.2. Na equação abaixo (Eq. 2.2), $f(E)$ é a distribuição de Fermi-Dirac, E_f é a energia de Fermi do sistema, E_c é a energia do extremo mínimo da banda de condução e k_B é a constante de Boltzmann:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D(E)f(E)dE ; f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{(E - E_f)}{k_B T}\right)} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

A independência com a temperatura da estrutura implica em independência com a temperatura do dispositivo fabricado com base nela, o que é uma característica de grande valia em um campo em que os dispositivos normalmente precisam ser resfriados a temperaturas como a do nitrogênio líquido (77K). Dispositivos funcionais à temperatura ambiente são fundamentais para a produção em massa visando o mercado consumidor geral, principalmente se o objetivo for seu uso para células solares ou emissores de fótons únicos incorporados em computadores quânticos pessoais.

Outra consequência da redução da geração térmica de portadores de corrente em QDs é o aumento do tempo de relaxação, ou tempo de vida, do elétron promovido a níveis excitados dentro do poço de potencial. Este fenômeno ocorre dado que relaxação de pares elétron-buraco por fônons LO (*longitudinal optical*) em QDs é proibida com exceção de transições em que a diferença de energia do nível fundamental e de um nível excitado possuir energia exata ao de um fônon da rede. No caso do poço quântico, essa geração é mais flexível, pois há um contínuo de energias disponíveis para o elétron em duas das três dimensões [25]. Experimentalmente esta diferença já foi observada para detectores de infravermelho denominados QWIPs (*quantum well infrared photodetector*) e QDIPs (*quantum dot infrared photodetector*), e a diferença entre eles pode atingir até duas ordens de grandeza como mostra a tabela abaixo (Tabela 2.1).

Tabela 2.1: Tempo de vida dos elétrons em um nível excitado dentro do poço de potencial para detectores de infravermelho com geometria maciça, 2D e 3D [25].

Tipo	Tempo de vida (ps)
Maciço	~ 5
QWIP	~ 5
QDIP	~ 100

2.2

Epitaxia

Cristais são estruturas sólidas conhecidas desde o século XVIII por mineralogistas e hoje sabemos que consistem em estruturas sólidas cujos arranjos de átomos são ordenados. No passado os mineralogistas descobriam essas estruturas produzidas espontaneamente pela natureza, mas hoje, após duzentos anos de evolução tecnológica, a fabricação artificial de materiais cristalinos se desenvolveu a ponto de formar a base de muitas vertentes da ciência experimental como, por exemplo, a tecnologia de semicondutores.

Os primeiros estudos sobre crescimento de cristais derivavam todos de um mesmo processo baseado na nucleação em solução liquefeita do semicondutor em torno de uma pequena semente sólida cristalina. Ainda hoje este processo é usado na fabricação de semicondutores maciços como os substratos de silício e arseneto de gálio (GaAs) mostrados na Figura 2.3.



Figura 2.3: Exemplos de produção industrial de monocristais de arseneto de gálio e de silício em formato de lingueta por processo de cristalização usando uma semente e mergulhando em solução de GaAs ou Si líquido. Este processo é o mais comumente usado hoje em dia para a produção dos substratos usados em epitaxia. Fonte: DFNano® NanoMaterials.

A epitaxia consiste, por sua vez, no crescimento de uma camada cristalina, através do arranjo regular de átomos, sobre um substrato (semente) cristalino. A diferença para a produção dos semicondutores maciços é a flexibilidade fornecida por este processo no qual a camada cristalina não necessariamente possui mesma composição ou nem sequer mesma natureza cristalina (parâmetro de rede ou estrutura cristalina) do substrato. Inclusive esta técnica torna possível a heteroepitaxia, ie, o empilhamento de camadas monoatômicas cristalinas com composições distintas entre si.

Para exemplificar, um método passível de produzir este arranjo regular de átomos é através de um microscópio de corrente de tunelamento (STM, do inglês *scanning tunneling microscope*) como mostrado na Figura 2.4 abaixo. Contudo é óbvio notar que este processo é inviável para produção de camadas que envolvam uma quantidade de átomos da ordem de ou mesmo frações de 6×10^{23} (presentes em 1 mol de material).



Figura 2.4: Um exemplo da precisa manipulação por STM de moléculas de monóxido de carbono (pontos brilhantes e escuros nas imagens). No primeiro quadro apresenta-se uma demonstração aumentada do funcionamento do STM mostrando a interação da ponta com um átomo. Fonte: IBM.

Para poder se posicionar entre os dois extremos de produção (maciço e átomo por átomo), uma abordagem análoga à cinética de gases usando comportamentos médios controláveis por grandezas macroscópicas pode ser útil. Fundada nesta ideia, boa parte dos métodos de epitaxia empregados atualmente compreendem estabelecer condições favoráveis para que átomos provenientes de uma determinada fonte encontrem sítios próprios para se fixarem na superfície do substrato. As grandezas macroscópicas monitoráveis são governadas por leis cinéticas e termodinâmicas.

As fontes nutridoras do crescimento normalmente estão em fase gasosa ou líquida, o que faz da epitaxia uma transição controlada do material de estado gasoso / líquido para estado sólido. Isto indica a presença de uma força motriz originada das condições de crescimento, ou seja, o processo ocorre em situação de desvio do equilíbrio termodinâmico. Na realidade, para atingir-se interfaces abruptas em uma heteroepitaxia (ie, minimizar interdifusões de átomos entre as camadas) as condições precisam estar significativamente distantes do equilíbrio termodinâmico. Logo, as teorias de crescimento para os métodos apresentados se caracterizam por modelagens complexas, muitas vezes resolvidas numericamente e/ou inteiramente empíricas.

O método menos complexo para compreensão de epitaxia é a chamada epitaxia por feixe molecular (MBE, do inglês *Molecular Beam Epitaxy*) mostrado na Figura 2.5. Nela as fontes nutridoras são feixes puros dos átomos formadores do semicondutor (eg, silício, gálio, índio, etc), e o substrato se encontra em um ambiente de ultra alto vácuo (pressão abaixo de 10^{-9} Torr) e alta temperatura. Em tal ambiente, os átomos da fonte que alcançam a superfície do substrato aquecido recebem energia cinética suficiente para encontrarem um sítio de mínima energia no qual se fixar. A esses átomos que se movem sobre o substrato dá-se o nome de adátomo (átomo adsorvido).

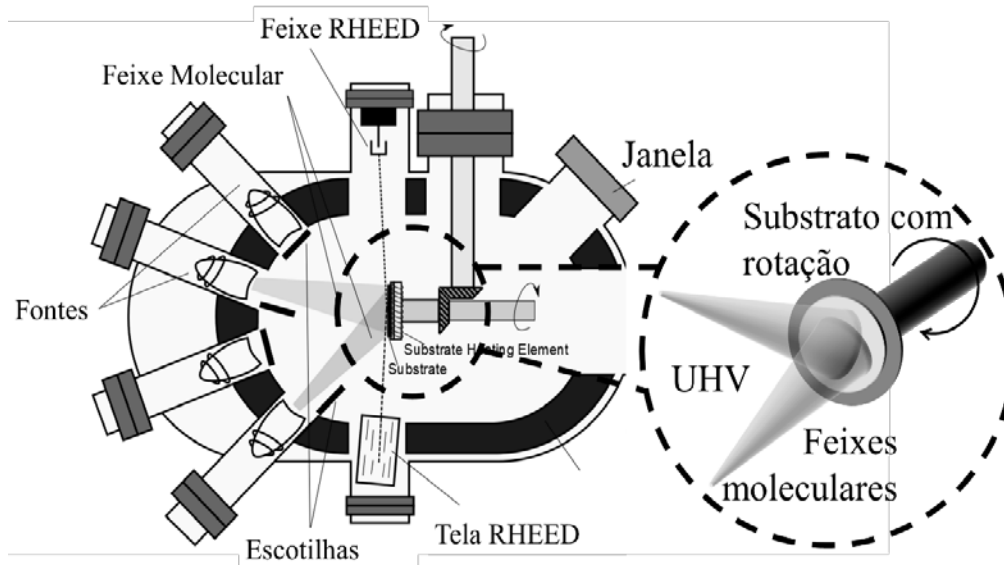


Figura 2.5: Esquema de funcionamento do MBE com substrato em ultra alto vácuo (UHV), aquecido e rotacionando para melhor homogeneização do crescimento. As fontes fornecem diretamente feixes dos átomos formadores do semiconductor (Si, Ga, Al, In, dentre outros).

Uma vez na superfície do substrato, o adátomo pode passar por inúmeros fenômenos como fixação em uma vacância, em um degrau monoatômico, em uma quina de uma camada monoatômica, ou desorção da superfície (ver Figura 2.6). A manipulação do meio em que este adátomo está inserido é o que vai determinar quais fenômenos serão predominantes sobre outros.

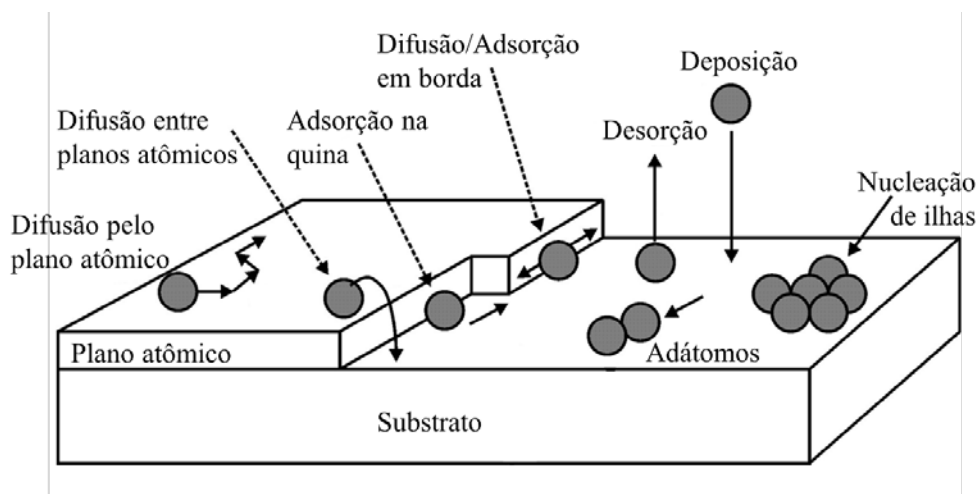


Figura 2.6: Esquema com alguns dos fenômenos possíveis para adátomos na superfície do substrato durante a epitaxia. A adsorção, fixação, desorção, nucleação de ilhas, difusão pela superfície, todos dependem das condições de crescimento como temperatura, pressão, quantidade de átomos, taxa de crescimento. [24]

Por razões técnicas da dificuldade em manter um equipamento em ultra alto vácuo, o método de epitaxia convencionalmente selecionado pela indústria para produção em larga escala é a chamada epitaxia de metalorgânicos na fase vapor (MOVPE, do inglês *MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy*). Também são desvantagens para o MBE a dificuldade para produzir ligas As/P ou trabalhar com nitretos [26], materiais que são fundamentais em alguns tipos de dispositivos. Como este trabalho usará o método de MOVPE, este será discutido detalhadamente na seção seguinte.

2.2.1

MOVPE

MOVPE ou MOCVD (*MetalOrganic Chemical Vapor Deposition*) é o nome que se dá ao método de epitaxia cujas fontes são moléculas metal-orgânicas e / ou hidretos na fase gasosa. Diferentemente do MBE, o ambiente em que o substrato se encontra não é alto vácuo, mas sim envolto por gases tanto carreadores quanto nutridores do crescimento. Para a indústria, este método pode ser facilmente escalonado para largas escalas com o crescimento simultâneo de até 50 substratos de 2 polegadas de diâmetro, por exemplo.

O fato das fontes nutridoras, também chamadas de precursores, dos adátomos serem moléculas, introduz um fator extra a ser explorado e atentado: a quebra dessas moléculas antes da fixação do adátomo na rede cristalina do substrato. A tal processo de quebra dá-se o nome de pirólise e depende de muitos fatores, dentre eles a temperatura do substrato. A necessidade da pirólise é uma característica tão importante e específica para MOVPE pois define um dos regimes principais de crescimento no qual o substrato recebe precursores muito acima da taxa de reação de pirólise e incorporação do adátomo. Neste regime a taxa de crescimento diz-se ser limitada pela cinética das reações e depende fortemente da temperatura, uma vez que a taxa das reações aumenta com o aumento da temperatura. Se a temperatura for elevada até um ponto em que a taxa das reações é mais rápida do que o transporte de massa dos precursores gasosos, então o limite para a taxa de crescimento passa a ser o transporte e não mais a cinética (chamado de regime limitado por transporte de massa). Por fim, se a

temperatura for elevada ainda mais, a taxa de crescimento volta a depender da temperatura. No entanto, neste caso, a redução da taxa se dá por motivos de desorção dos adátomos e de deposições parasíticas (ie, deposições nas paredes do reator antes de atingir o substrato). A Figura 2.7 apresenta dados experimentais do crescimento de GaAs que corroboram este modelo.

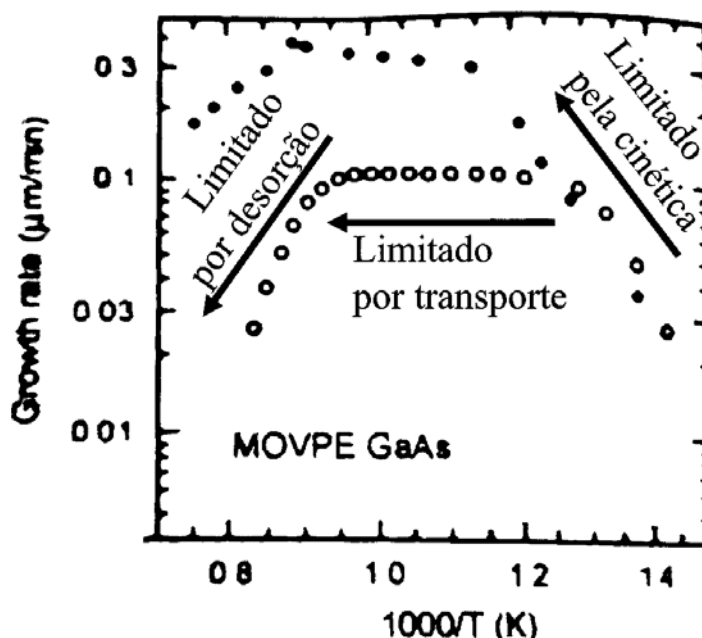


Figura 2.7: Gráfico de taxa de crescimento de GaAs em função do inverso da temperatura. Neste gráfico fica claramente exposto os regimes de crescimento limitados ora pela cinética das reações, ora pelo transporte de massa dos precursores e ora pela desorção e reações parasíticas. As setas estão apontadas na direção em que a temperatura aumenta [24].

Desta forma, a temperatura de pirólise é uma propriedade muito importante a se considerar na escolha do precursor. Inegavelmente há outras propriedades técnicas (estabilidade química do precursor, pressão de vapor, etc) que também devem ser levadas em consideração nessa escolha.

Os precursores comumente usados para MOVPE para crescimento de materiais como GaAs, InP e InGaAlAs, se baseiam em metalorgânicos para os componentes do grupo III (Ga, In, Al) e metalorgânicos ou hidretos para os do grupo V (As, P).

Os hidretos mais comuns para As e P são os que contém ligações de 3 hidrogênios: arsina (AsH_3) e fosfina (PH_3). O uso destes hidretos constitui uma das principais desvantagens deste método devido ao seu alto nível de toxicidade e

inflamabilidade. Por exemplo, a arsina é letal se o usuário for exposto a um ambiente com 500 ppm dela por apenas 1 ou 2 minutos (induz alto risco de morte se exposto de 6 a 15 ppm por 30 a 60 minutos, 50% de risco se exposto a 5 ppm por 50 minutos), enquanto que a fosfina é altamente pirofórica (ie, entra em combustão espontaneamente se exposto ao ar ambiente) além de também ser letal a 2000 ppm por 1 a 2 minutos (alto risco de vida se exposto de 400 a 600 ppm por 30 a 60 minutos) [27] [28] [29]. Um agravante é que ambos usualmente são guardados em cilindros de alta pressão, o que potencializa os riscos. Por causa da periculosidade, as fontes costumam ser mais caras em comparação a de outros métodos, além do custo da infraestrutura necessária para usá-las sem perigo ao usuário. Por essa razão há uma busca pela utilização de fontes de arsênio e fósforo em moléculas metalorgânicas. Além de fornecer menos perigo, radicais orgânicos usualmente possuem ligações mais facilmente rompíveis do que ligação com hidrogênio, e então a temperatura de pirólise costuma ser menor (Figura 2.8). Este fator pode ser de interesse em alguns casos específicos de crescimentos em baixas temperaturas ou na fabricação de ligas com As/P. No entanto, ainda assim, hoje os hidretos mantêm-se como os mais usados devido ao fato que os semicondutores produzidos com eles continuam apresentando melhor cristalinidade e menores níveis de contaminação.

Para o grupo III, a oferta de precursores orgânicos é imensa. Usualmente, em termos de temperatura de pirólise, segue-se a mesma regra apresentada na Figura 2.8 em que quão mais complexo for o radical orgânico, menor a energia necessária para quebrar a ligação com o metal. A Figura 2.9 apresenta uma tabela com valores da energia de ligação usando modelos empíricos distintos para alguns dos precursores típicos.

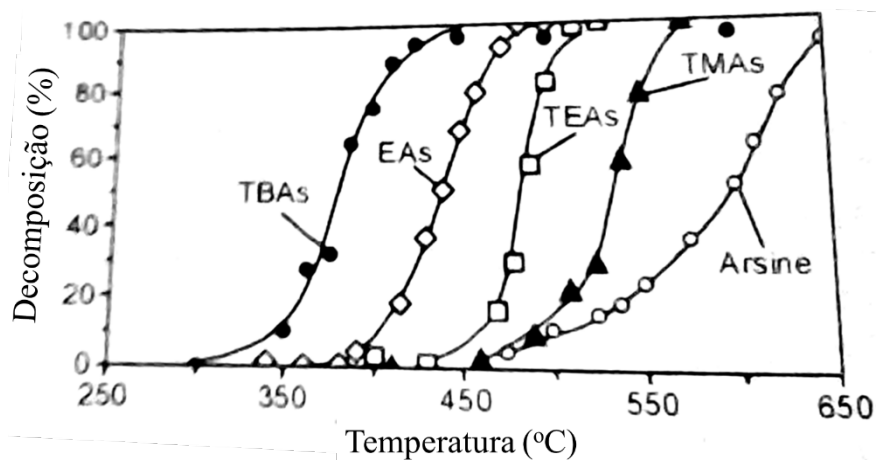


Figura 2.8: Gráfico da decomposição de precursores de arsênio em função da temperatura do substrato. Nota-se como quão mais complexo for o radical orgânico, menor a temperatura necessária para a pirólise total do precursor [24].

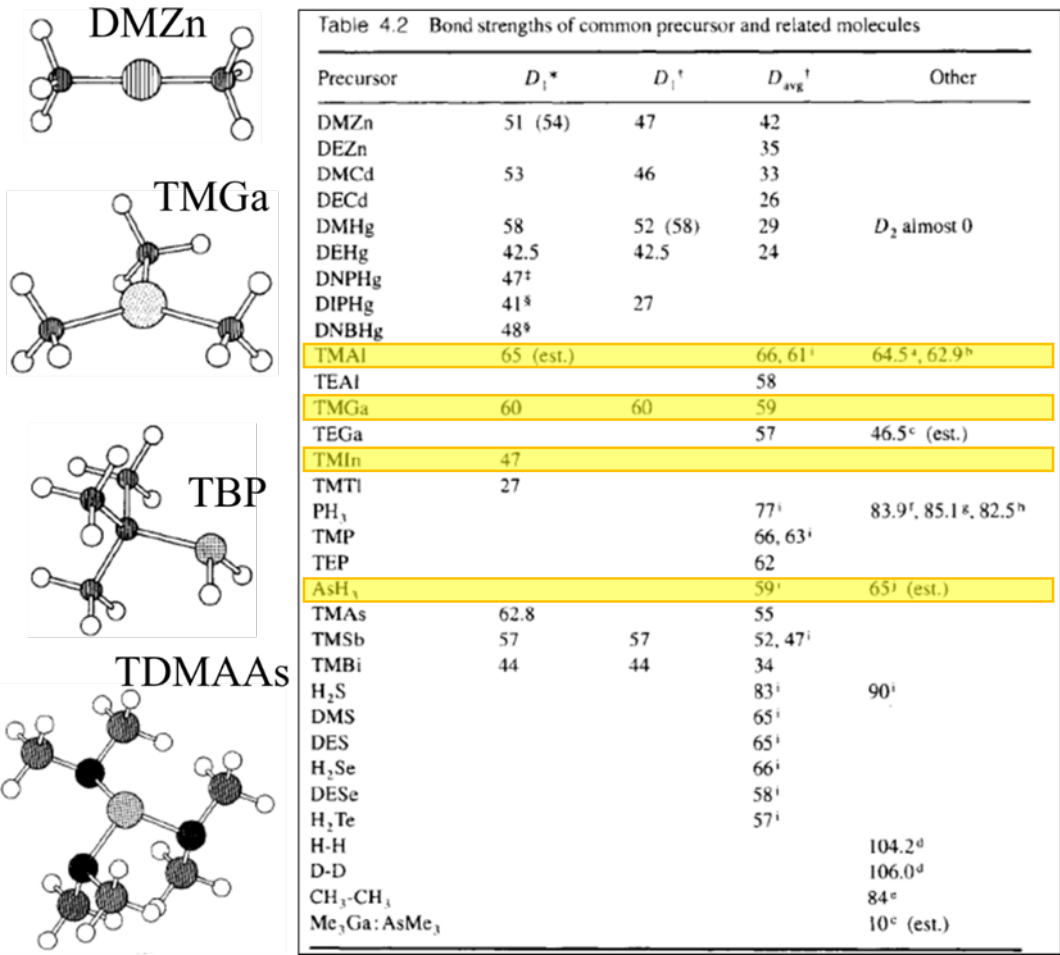


Figura 2.9: À esquerda, exemplos de metalorgânicos para zinco (Dimetil-Zinco, DMZn), para gálio (Trimetil-Gálio, TMGa), fósforo (Terciário-Butil-Fósforo, TBP) e arsênio (Tris-Dimetilamino arsênio, TDMAAs). Na tabela à direita apresentam-se alguns dos valores empíricos de energia de ligação de precursores convencionais usando três modelos [26].

Como mencionado, outras características também são importantes na escolha do precursor e estas estão apresentadas em uma tabela na Figura 2.10. O cálculo do fluxo de precursores depende fundamentalmente dessas propriedades como pressão de vapor. Além disso, é desejável que os precursores sejam estáveis em condições usuais de armazenamento.

Table 4.5 Properties of group III organometallic precursors

Precursor	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Vapor Pressure *		p (Torr)/ T (°C)
			a	b, K	
TMAI	15.4	127	8.224	2,134.83	2.2/0 8.7/20
TEAI	-52.5	186 (207)	10.784	3,625	0.02/20
DMAIH	17	154	8.92	2,575	2/25
TIBAI	4.3		8.07	1,703	0.1/20
TMGa	-15.8	55.8	8.07	1,703	52.4/0 (68.4/20) 182.3/20
TEGa	-82.3	143	8.083 (9.165)	2,162 (2,530)	5.1/20 (3.2/20) 11.7/40
TMIn (solution TMIn—same)	88.4	133.8	10.520	3,014	0.31/0 1.73/20
TEIn	-32	184	8.93	2,815	0.87/40
CpIn (C ₅ H ₅ In)			Sublimes at 50°C (0.01 Torr)		
EDMIn	5.5		14.447	4,210	0.4/10 0.7/18
TIPIIn			8.453	2,665.8	0.32/25 ^b
TMIn-TMN	94-96				0.003/0 0.03/20
TMIn-TMP	45		6.9534	1,573	15.7/0 38.7/20
TMIn-TEP	33-36				0.0004/0 0.003/20
TMIn-TMAs	28-29				0.27/0 1.2/20

Figura 2.10: Tabela com propriedades físicas de alguns precursores metalorgânicos (em realce os precursores mais comuns para In, Ga e Al). Destaca-se a propriedade de pressão de vapor usada para cálculo da pressão parcial dos precursores. As demais características são importantes para definir as condições de armazenamento das fontes (pressão e temperatura de armazenamento) [26].

As reações de pirólise dos adátomos podem ocorrer em diversas etapas. Além das reações que envolvem apenas uma molécula e a energia térmica fornecida pelo substrato, há também reações que envolvem mais de uma molécula através de trocas de radicais entre elas. Essas reações podem ser classificadas em

dois tipos: homogêneas, se ocorrem na fase gasosa, e heterogêneas, se ocorrem na superfície do substrato.

A reação homogênea unimolecular mais comum e simples é justamente a quebra de uma das ligações do metalorgânico denominada homólise. Esta reação na realidade ocorre mais fortemente para metalorgânicos do tipo $M(CH_3)_n$, ou seja, metalorgânico n-metil. Na Figura 2.11 estão expostas algumas homólises etapa por etapa de alguns precursores e moléculas orgânicas que se formam durante o crescimento juntamente com suas respectivas energias de ativação.

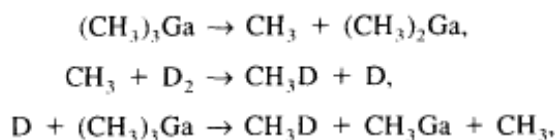
Reaction	$\log A (s^{-1})$	$E^* (kcal/mol)$
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$	17.45	91.7
$\Phi CH_2CH_3 \rightarrow \Phi CH_2 + CH_3$	14.6	70.1
$\Phi CH_2C_2H_5 \rightarrow \Phi \cdot CH_2 + C_2H_5$	14.9	68.6
$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_9 + H$	16.3	43.6
	14.60	43.09
$TMIn \rightarrow CH_3 + In(CH_3)_2$	15.7	47.2
	16.1	48.0
	17.9	54.0
$In(CH_3)_2 \rightarrow CH_3 + In(CH_3)$	(Rapid)	
$In(CH_3) \rightarrow CH_3 + In$	10.91	38.7
$TMGa \rightarrow CH_3 + Ga(CH_3)_2$	15.54	59.5
	17.6	64.5
$Ga(CH_3)_2 \rightarrow CH_3 + Ga(CH_3)$	7.94	35.41
$(CH_3)_3As \rightarrow CH_3 + As(CH_3)_2$	15.82	62.8
$(C_4H_9)PH_2 \rightarrow C_4H_9 + PH_2$	17.5	63.09
$(C_2H_5)_2Hg \rightarrow C_2H_5Hg + C_2H_5$	15.4	45.7
$Hg(CH_3)_2 \rightarrow CH_3Hg + CH_3$	15.7	57.7
$t-BuNO \rightarrow t-Bu + NO$	15.6	36.0
$Zn(CH_3)_2 \rightarrow ZnCH_3 + CH_3$	13.1	51.2
$Cd(CH_3)_2 \rightarrow CdCH_3 + CH_3$	14.6	52.6

Figura 2.11: Tabela com exemplos de reações homogêneas unimoleculares e suas respectivas energias de ativação. Destaque para o exemplo da quebra de TMGa e TMIn [26].

Para metalorgânicos com radicais mais complexos, outras reações podem ocorrer, nominalmente: eliminação β -hidrogênio, β -eliminação e eliminação β -proton [26]. Estas reações em vez de promover a quebra simples de uma ligação com um radical orgânico, agem no sentido de promover a troca deste radical por um outro (por exemplo, hidrogênio, outro radical orgânico ou metálico).

O ambiente também pode influir nas reações possíveis de ocorrer. Por exemplo, se o gás de carreamento for hidrogênio, a molécula H_2 pode contribuir

para a formação de uma molécula de metano (CH_4) enquanto que o outro íon H desta molécula pode reagir com uma molécula metalorgânica roubando um hidrogênio. No exemplo abaixo está representado um experimento em que este fenômeno foi observado usando um gás de carregamento de deutério (D_2) e posteriormente analisando os produtos com um espectrômetro de massa:



Se o produto de uma reação em cadeia como essa for um radical do tipo CH_2 , é sabido empiricamente que esta situação contribui para o aumento de incorporação de carbono no sólido [26].



Além do gás de carregamento, os próprios metalorgânicos e hidretos podem catalisar a pirólise uns dos outros como mostra o experimento da Figura 2.12.

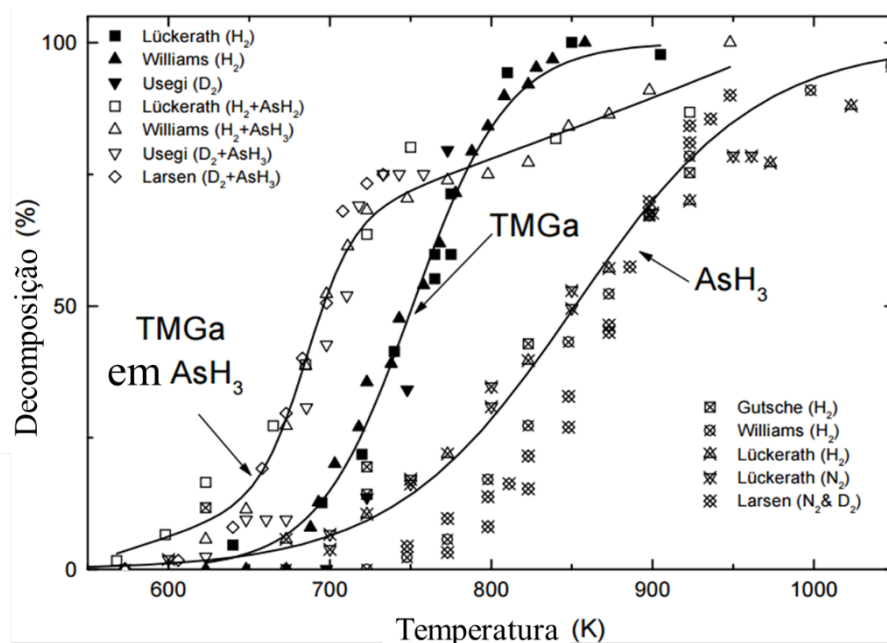


Figura 2.12: Exemplo empírico da influência do ambiente na decomposição dos precursores. Com a introdução de arsina no ambiente, o TMGa claramente tem a sua curva de decomposição modificada [24].

As reações heterogêneas são as mais dominantes em um processo de epitaxia (em MBE, por exemplo, é o único tipo de reação existente). De forma análoga à homogênea, também são reações que podem ocorrer com uma molécula

ou com mais moléculas ao mesmo tempo, e que podem ocorrer em uma ou várias etapas. A superfície do substrato atua normalmente enfraquecendo as ligações do metal com seus radicais, acelerando a taxa das reações.

Para analisar as reações heterogêneas, primeiramente deve-se analisar os fenômenos de adsorção e desorção dos adátomos na superfície do substrato. O átomo adsorvido (ou fisissorvido, interação por forças de *vand der Waals*) na superfície do substrato livre para se locomover pode em princípio ou desorver (evaporar, sair da superfície) ou se fixar (quimissorver) criando uma ligação química com um átomo do substrato ou com um outro adátomo. Para atingir boa qualidade cristalina, a situação ideal é o aumento da taxa de reações heterogêneas para eliminar os radicais orgânicos e o fornecimento de energia térmica ao adátomo suficiente para encontrar um sítio de mínima energia sem desorver da superfície.

Também é importante analisar a influência do espaço disponível para a difusão dos adátomos na superfície. Para uma alta difusão deve haver uma baixa cobertura da superfície do substrato pelos precursores que, segundo o modelo de Langmuir [26], está proporcionalmente ligada a uma baixa pressão parcial dos precursores.

A análise da difusão do adátomo na superfície é caracterizada por duas grandezas básicas: a distância média percorrida na superfície (comprimento de difusão superficial) e a velocidade de viagem até a desorção ou fixação. O comprimento de difusão depende basicamente do tempo médio até um evento que a impeça, nominalmente fixação, nucleação ou desorção. No caso, por exemplo, de um processo com alta taxa de crescimento, este tempo médio é limitado pelo livre percurso médio até a nucleação. Por outro lado um processo a alta temperatura em regime de limitação por desorção, o tempo médio depende do tempo de repouso do adátomo na superfície.

Baseado em um modelo probabilístico do deslocamento de um monômero (adátomo ou molécula mais complexa) na superfície do substrato pode-se obter uma relação de comprimento de difusão (λ) dado por [30] [31]:

$$\lambda = \sqrt{D\tau} = \sqrt{D_0 \cdot \tau \cdot \exp\left(-\frac{E_{dif}}{k_B T}\right)}; D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{dif}}{k_B T}\right)$$

$$\tau = \frac{N_A}{J}; \text{regime limitado por nucleação}$$

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_{des}}{k_B T}\right); \text{regime limitado por desorção}$$
(Eq. 2.3)

Na equação 2.1, D é o coeficiente de difusão dado pela relação exponencial com a energia térmica ($k_B T$) necessária para superar a energia de ativação de difusão (E_{dif}). O termo τ é o tempo de difusão mencionado anteriormente que está relacionado ou à nucleação ou à desorção. No caso de um regime limitado por nucleação (alta taxa de crescimento), este tempo pode ser expresso como inversamente proporcional à densidade de monômeros, escrito em função da quantidade de sítios superficiais (N_A) e do fluxo heterogêneo do precursor (J). No caso de um regime limitado por desorção, este tempo depende da relação entre a energia térmica ($k_B T$) e a energia de ativação para desorção (E_{des}).

Este modelo trabalha com a hipótese de que o monômero está livre na superfície do material ou de uma situação em que a força de ligação entre monômeros é desprezível frente à ligação do monômero com o substrato. Na situação em que a superfície do material possui estruturas mais complexas como aglomerados de átomos ou planos atômicos semi-formados, a probabilidade de fixação do monômero sofre algumas modificações. De fato, em uma situação real, a superfície está coberta de planos atômicos incompletos, degraus, cujas bordas são sítios mais favoráveis para a fixação do monômero simplesmente por haver maior número de ligações insatisfeitas (Figura 2.13). Baseado em resultados experimentais com crescimento sobre substratos de InP ou GaAs desviados da direção cristalina convencional (100), esta influência dos degraus foi confirmada com a observação de uma melhoria da eficiência do crescimento. Com o desvio da direção cristalina (100), há a exposição de terraços atômicos na superfície que funcionam como linhas de nucleação para os adátomos e forçam o crescimento a ser do tipo *step-growth*.

Além da relação da força de ligação adátomo-superfície e adátomo-adátomo, também é importante a relação entre o comprimento de difusão do adátomo e o caminho médio para alcançar um plano atômico incompleto. Se λ é maior do que o caminho médio até um degrau, este é o chamado modo de

crescimento *Frank van der Merwe* [24], que é o modo majoritariamente usado para crescimento planar de semicondutores III-V. Em 1949, Burton, Cabrera e Frank modelaram (teoria BCF) o número de monômeros que alcançam um terraço (α_{BCF}) em função da largura do terraço (L) e do comprimento de difusão (λ) como (Eq. 2.4):

$$\alpha_{BCF} = \frac{2\lambda}{L} \cdot \tanh\left(\frac{L}{2\lambda}\right)$$

(Eq. 2.4)

Colocando alguns valores, se o comprimento de difusão for igual à largura do terraço, essa relação indica que 92% dos adátomos alcançariam o terraço. Para $\lambda=L/2$ e para $\lambda=L/4$, 76% e 48% dos adátomos contribuiriam respectivamente. A definição de em qual ponto o modo de crescimento passa de planar a baseado na formação de ilhas isoladas não é bem definido. Consensualmente utiliza-se $\lambda=L/2$ como esse limite.

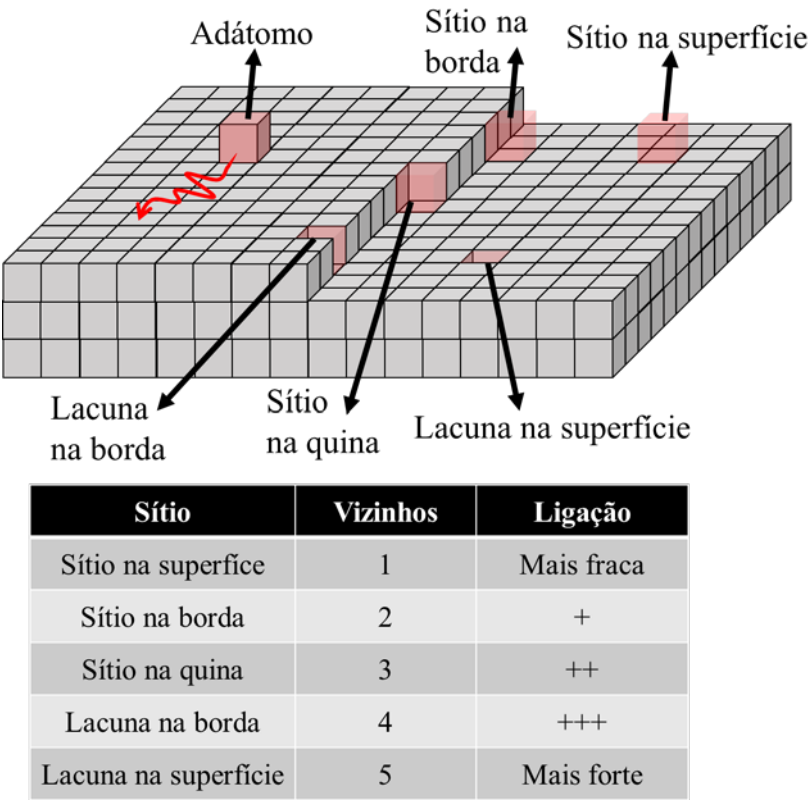


Figura 2.13: Possíveis sítios de fixação do adátomo na superfície durante uma epitaxia. A quantidade de ligações livres é proporcional à probabilidade do adátomo se fixar na posição. Esta situação é válida se a ligação entre o adátomo e a superfície não é muito distinta da ligação entre adátomos.

No caso em que a ligação entre monômeros é mais forte que a ligação com o plano atômico, a tendência é a de que a fixação ocorra através da formação de ilhas isoladas. Neste modo, chamado *Volmer-Weber*, ao invés de obter uma superfície “molhada” pelos adátomos com a formação de planos, obtém-se um crescimento instantaneamente tridimensional. No caso do crescimento ser longo o suficiente, estas ilhas podem vir a coalescer, contudo o crescimento não pode ser considerado planar por isto. Na Figura 2.14 abaixo apresentam-se os principais e tradicionais modos de crescimento conhecidos.

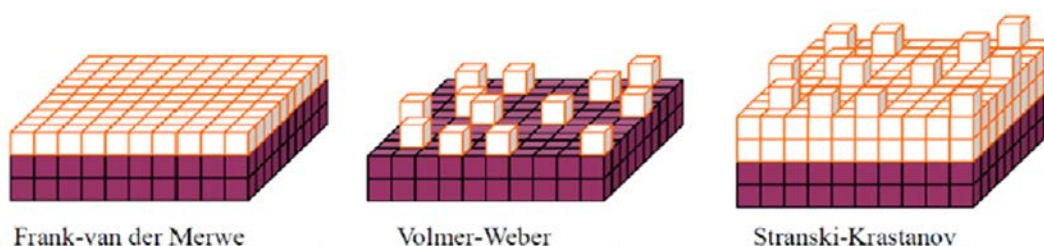


Figura 2.14: Os três principais modos de crescimentos. *Frank-van der Merwe* é o modo de crescimento bidimensional, *Volmer-Weber* é o modo de crescimento em ilhas e *Stranski-Krastanow* é o modo de crescimento intermediário. [24]

Como pode ser visto na Figura 2.14, há um meio termo entre os dois modos extremos de crescimento, *Frank-van der Merwe* e *Volmer-Weber*, chamado *Stranski-Krastanow*. Neste modo, o crescimento ocorre inicialmente bidimensionalmente como Frank-van der Merwe, mas após uma determinada espessura crítica passa a ser similar ao modo Volmer-Weber. A razão desta mudança de modos é explicada por fatores que ainda não foram postos nesta seção e que são de grande importância: a estrutura cristalina e os parâmetros de rede dos materiais envolvidos.

O modo de crescimento Stranski-Krastanow é o modo em que os pontos quânticos auto-organizados são usualmente crescidos e o modo em que as amostras serão produzidas nesta tese. Por esta razão convém uma conceitualização mais aprofundada.

2.2.2

Modo de crescimento Stranski-Krastanow

Enquanto que em uma homoepitaxia não há necessidade de se discutir as propriedades do material depositado e o material sobre o qual se está depositando, dado que possuem as mesmas, isto não é verdade em uma heteroepitaxia. Cada material pode possuir uma estrutura cristalina na qual se encontra em equilíbrio que não necessariamente casa uma com a outra.

Usualmente em crescimento de semicondutores III-V, as estruturas cristalinas dos materiais escolhidos tendem a ser as mesmas. Por exemplo, GaAs (arseneto de gálio) em formato maciço tende a se cristalinizar no chamado *zinc-blende* (sítios similares a estrutura do diamante, com duas FCCs intercaladas, com uma das redes formada por gálio e a outra por arsênio, ver Figura 2.15).

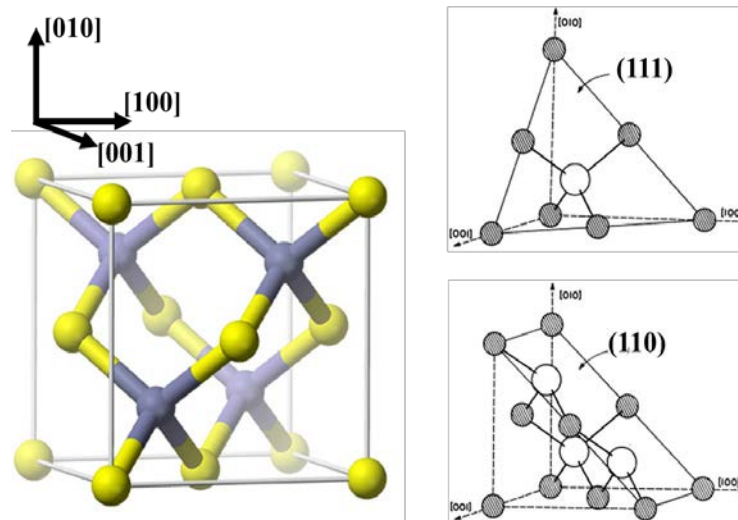


Figura 2.15: À esquerda, estrutura *zinc-blende* de um semiconductor do tipo III-V (eg, GaAs, InP). À direita, visualização dos planos cristalinos (111) e (110) desta estrutura [32].

Contudo, apesar de possuírem a mesma estrutura, tais materiais não necessariamente possuem o mesmo parâmetro de rede. Como mostrado na seção 2.1.1, os materiais comumente usados para pontos quânticos III-V abrangem uma extensa faixa de parâmetros de rede (Figura 2.16). Isto não é coincidência, pois na realidade para crescer em modo Stranski-Krastanow essa diferença tem que existir.

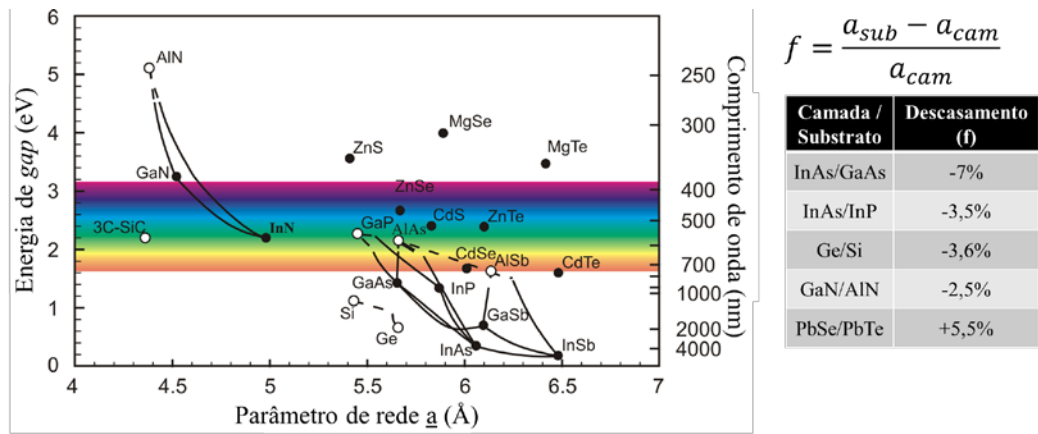


Figura 2.16: À esquerda, gráfico representando diversos semicondutores (III-V, II-VI, nitretos) em função da sua energia de *gap* e seu parâmetro de rede. Também estão representadas as ligas possíveis entre esses semicondutores (linhas interligando os pontos), assim como a informação se o *gap* do material é direto (pontos pretos e linhas cheias) ou indireto (pontos brancos e linhas tracejadas). À direita, uma tabela com alguns exemplos de sistemas usados para crescimento de QDs auto-organizados e seus respectivos descasamentos (*f*) entre os parâmetros de rede da camada crescida (*a_{cam}*) e do substrato (*a_{sub}*). [26]

Para o crescimento bidimensional explorado na seção anterior, o parâmetro de rede do semiconductor depositado precisa ser muito próximo do parâmetro do substrato. Nesta condição, o semiconductor depositado pode atingir grandes espessuras (ordem de centenas de nanômetros ou alguns micrômetros) de forma suave, sem o aparecimento de fenômenos como tensões ou defeitos cristalinos. No entanto, caso os parâmetros de rede sejam diferentes, uma tensão entre os dois materiais surgirá. Na Figura 2.16 está representado em uma tabela um conjunto de heteroestruturas de QDs por Stranski-Krastanow e os descasamentos entre seus materiais.

Como mencionado anteriormente, os adátomos tendem a se fixar nos sítios referentes à manutenção da estrutura cristalina, e consequentemente o parâmetro de rede, do substrato no modo Frank-van der Merwe. Se este parâmetro de rede do substrato não for o parâmetro de rede natural do material depositado, o semiconductor depositado estará constantemente forçando a estrutura para retornar ao seu próprio parâmetro (Figura 2.17).

A deformação apresentada na Figura 2.17 surge de uma tensão na estrutura. Como a diferença de parâmetro de rede não é muito grande em valores absolutos,

uma modelagem simples através de osciladores harmônicos pode ser feita [24]. No caso mais comum em que o substrato é muito mais volumoso do que o semiconductor crescido, essa tensão se concentra inteiramente sobre a camada epitaxial, como pode ser observado na Figura 2.18.

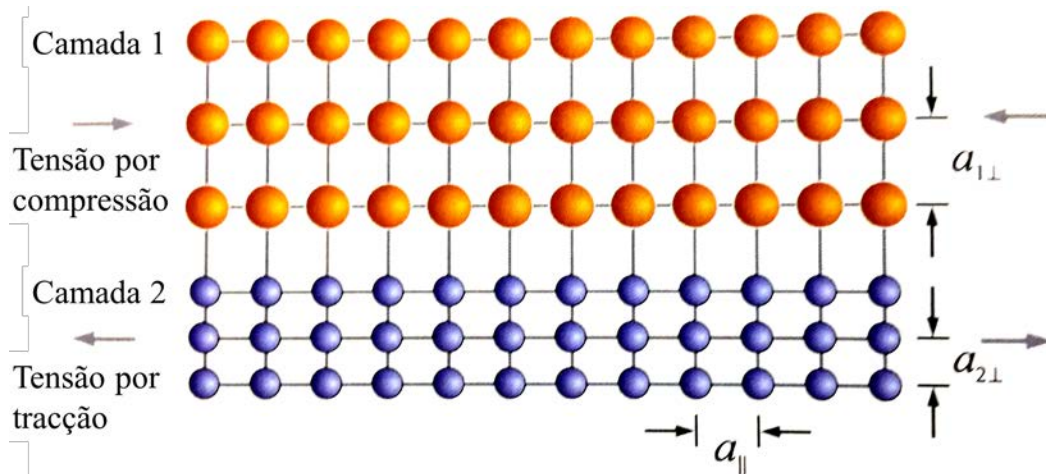


Figura 2.17: Representação gráfica da relação de tensão entre duas camadas de volumes equivalentes. O semiconductor de parâmetro de rede maior tende a ser comprimido na direção paralela ao plano de crescimento (\parallel) enquanto que o semiconductor de parâmetro menor tende a ser esticado nesta direção. Estas modificações na direção paralela causam modificações inversas na direção perpendicular (\perp) ao plano de crescimento. [24]

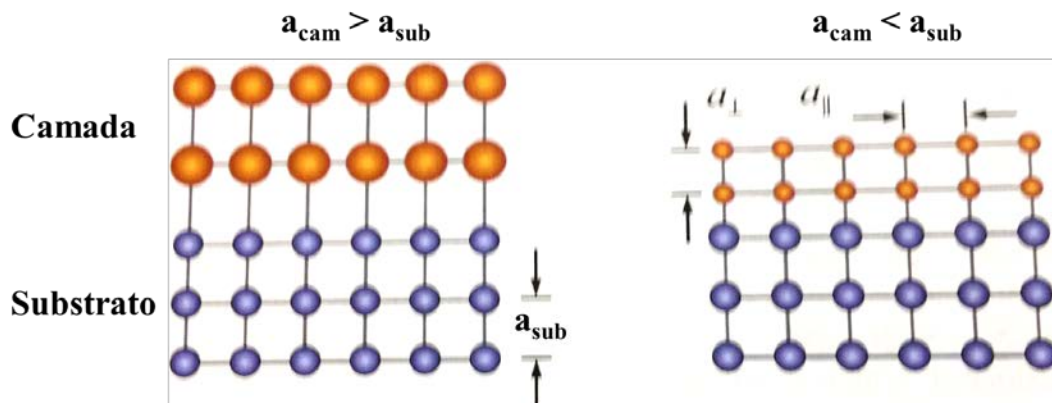


Figura 2.18: Representação gráfica da epitaxia tensionada sobre um substrato nas duas situações possíveis: parâmetro de rede da camada epitaxial maior (à esquerda) e menor (à direita) do que o do substrato. O substrato não sofre influência da tensão e esta se concentra inteiramente na camada depositada. [24]

Nesta modelagem de osciladores da deformação elástica, a tensão lateral ($\varepsilon_{||}$) pode ser escrita diretamente como o descasamento dos parâmetros de rede dos materiais envolvidos (substrato, a_{sub} , e camada, a_{cam}) [24]:

$$\varepsilon_{||} = f = (a_{sub} - a_{cam})/a_{cam} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Além disso, pode-se também derivar desse modelo a densidade volumétrica de energia elástica da tensão (E/V) para uma estrutura cúbica biaxialmente tensionada no plano de crescimento [24]:

$$E/V = E/(At_{cam}) = 2G\varepsilon_{||}^2 (1 + \nu)/(1 - \nu) \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Na Eq. 2.6, A é a área superficial da camada crescida, t_{cam} é a espessura da camada, G é o módulo de cisalhamento do material da camada, $\varepsilon_{||}$ é a tensão lateral e ν é o coeficiente de Poisson do material da camada. É possível verificar nessa relação que a energia (E) aumenta linearmente com a espessura da camada (t_{cam}) e quadraticamente com o descasamento ($\varepsilon_{||}^2$), enquanto que os demais termos são propriedades intrínsecas do material.

Sempre é bom lembrar que este modelo é adequado apenas na condição em que o sistema se tenciona elasticamente, ou seja, sem a formação de defeitos (relaxamento plástico) como discordâncias. Contudo, com o aumento do número de camadas depositadas, a energia elástica precisa em algum momento relaxar. Para certos sistemas, há a opção de um relaxamento elástico antes de ocorrer o relaxamento plástico. Esse relaxamento se dá através da transição do crescimento de bidimensional para tridimensional, ie, a formação de ilhas. Para os semicondutores III-V convencionais estas ilhas possuem as dimensões e propriedades que permitem serem consideradas pontos quânticos.

Na Figura 2.19 está representado um ponto quântico formado por tensão em que se pode observar como o aumento da área superficial causada pela formação do QD ajuda a relaxar a energia do sistema.

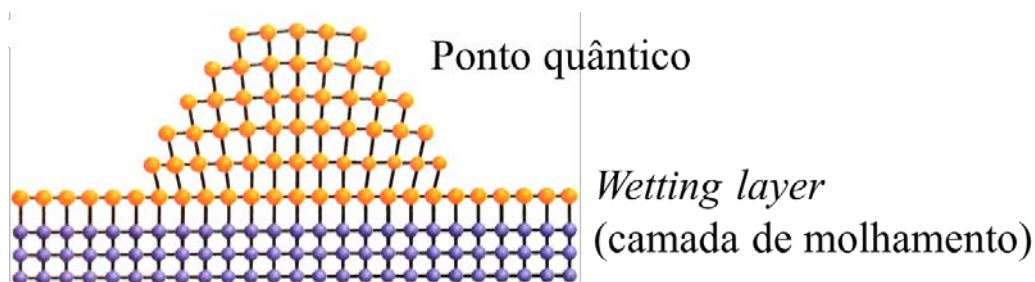


Figura 2.19: Representação gráfica da formação do ponto quântico com camada de molhamento sobre o substrato. Nota-se o aumento de superfície exposta que contribui para o relaxamento elástico do sistema. [24]

Da Eq. 2.6 e da Figura 2.19 é possível observar que há uma espessura crítica a partir do qual ocorre a transição de crescimento 2D para 3D. Esta espessura crítica define uma fina camada chamada de camada de molhamento (*wetting layer*) entre os QDs e o substrato. Cada dupla camada+substrato possui um descasamento e, conseqüentemente, possui uma espessura crítica específica. Na Figura 2.20 estão apresentados alguns exemplos de estruturas com suas respectivas espessuras críticas.

A posição exata na superfície na qual essa estrutura tridimensional surge depende de muitos parâmetros não controláveis pela epitaxia como por exemplo o local na superfície em que os adátomos chegam e a probabilidade da fixação dos adátomos. Por esta razão diz-se que os pontos quânticos são auto-organizados, ou organizados aleatoriamente na superfície. Os parâmetros de crescimento só são capazes de, dentro de determinados limites, definir a densidade superficial de pontos quânticos e suas dimensões. Esta aleatoriedade é o principal fator das complicações existentes neste método de produção, especificamente na reprodutibilidade do crescimento.

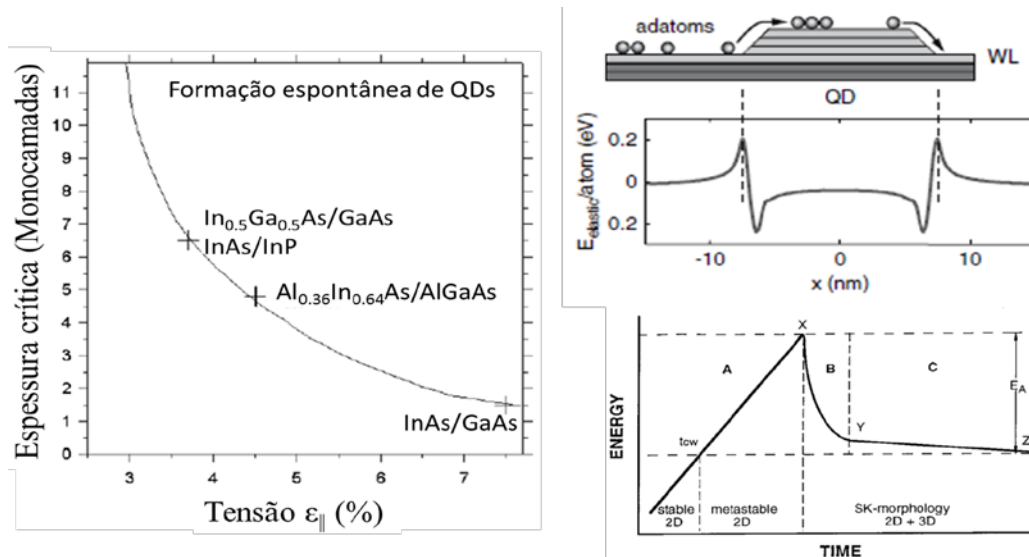


Figura 2.20: À esquerda, modelo do comportamento da espessura crítica em função da tensão (ou descasamento) [26]. Sobre a curva estão posicionados alguns exemplos experimentais de pontos quânticos. À direita no primeiro gráfico, está uma representação da redução da energia elástica na região onde o ponto quântico se forma, dado pelo relaxamento elástico local da estrutura. No segundo gráfico está a evolução temporal da energia do sistema desde a situação estável e metaestável 2D até o ponto em que há o relaxamento e a modificação da morfologia [26].

Na Figura 2.21 estão apresentadas imagens de microscopias de pontos quânticos de materiais diversos crescidos todos pelo modo Stranski-Krastanow.

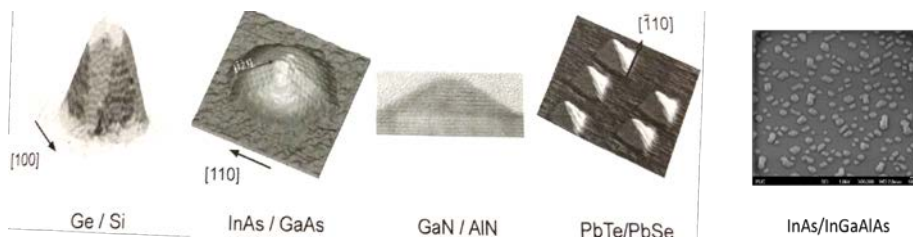


Figura 2.21: Exemplos de pontos quânticos crescidos por Stranski-Krastanow que apresentam morfologia e densidade superficial distintas, entre outras características [24].

Convém mencionar que apesar do relaxamento elástico reduzir a energia do sistema, caso haja uma contínua deposição de material, ainda há uma condição na qual a estrutura só conseguirá relaxar essa energia extra através da criação de defeitos (Figura 2.22). Por esta razão há um ajuste relativamente fino e pouco flexível com relação às condições para formação de QDs coerentes e com defeitos cristalinos.

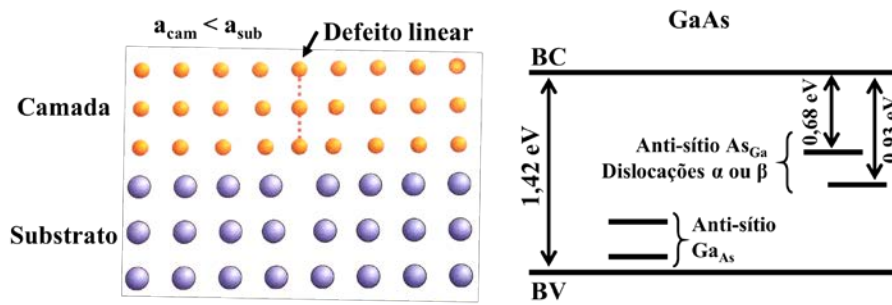


Figura 2.22: À esquerda, exemplo gráfico de um defeito linear introduzido na rede cristalina da camada crescida devido a um relaxamento plástico da estrutura. À direita, a consequência eletrônica desses defeitos: a inserção de níveis eletrônicos de defeito dentro do *gap* do semiconductor. [24]

O surgimento de defeitos cristalinos é especialmente prejudicial se o objetivo é a fabricação de dispositivos optoeletrônicos. A razão é a formação de níveis eletrônicos dentro do *gap* para cada defeito cristalino que interfere na dinâmica dos portadores (ver Figura 2.22). Esses níveis possibilitam que o elétron perca a energia absorvida de um fóton não-radiativamente ou simplesmente funcionam como armadilhas para os elétrons, ou seja, pares elétron-buraco gerados não contribuirão para a corrente da célula solar. Analogamente, para dispositivos emissores de radiação, os pares de carga não gerarão os fótons desejados. Uma última interferência relevante de defeitos nos resultados óticos são as transições que podem ocorrer usando estes níveis e que fornecem respostas em comprimentos de onda indesejáveis.

2.2.3

Crescimento seletivo

Nas seções prévias foram discutidas a epitaxia no caso do uso de um substrato plano, polido, com uma orientação cristalina exposta, próprio para crescimento bidimensional. Já no caso da modalidade de crescimento seletivo (SAG, do inglês *selective area growth*, ou SAE, do inglês *selective area epitaxy*) há uma modificação da superfície do substrato antes do crescimento. A ideia desta modalidade é manipular a região onde o crescimento vai ocorrer a fim de crescer estruturas tridimensionais ordenadas na superfície do substrato (Figura 2.23).

Especificamente para o propósito desta tese esta modalidade é importante pois é possível usá-la na produção de nanofios.

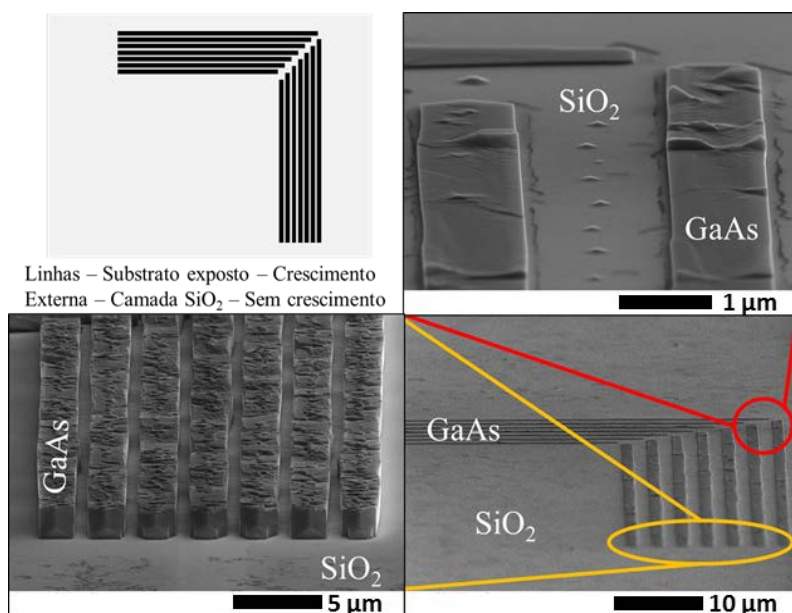


Figura 2.23: Exemplo de crescimento seletivo de GaAs em substrato GaAs com máscara de SiO₂. É possível verificar que o crescimento se concentra basicamente sobre as trilhas nas quais o substrato estava exposto enquanto que no restante do substrato o crescimento parasítico é desprezível.

A manipulação do crescimento se dá através da deposição de uma máscara na superfície do substrato sobre a qual não ocorre fixação dos precursores. Os mecanismos que impedem ou atrasam essa fixação variam de acordo com as condições de crescimento, os materiais envolvidos e o método de crescimento.

Um bom candidato para máscara é a deposição de um material dielétrico, como, por exemplo, um óxido. Sabe-se desde os primeiros trabalhos em epitaxia de semicondutores III-V que havia a necessidade de tratar o substrato antes de crescer. Este tratamento tinha como objetivo retirar um óxido nativo da superfície do substrato que prejudicava o crescimento. Hoje em dia as empresas fornecedoras de substratos oferecem a opção de substratos do tipo *epi-ready*, ie, substratos com uma camada fina de óxido intencionalmente depositada cujo único tratamento necessário para sua remoção é através de um aquecimento, já dentro do reator, a temperaturas elevadas.

As máscaras mais comumente utilizadas para crescimento seletivo em semicondutor III-V são tanto óxido de silício (SiO₂), como nitreto de silício

(Si_3N_4). Em ambos os casos, a fixação do adátomo na superfície da máscara é desprezível em comparação a na superfície do substrato. Na Figura 2.24 é mostrado um gráfico exemplificando a diferença do coeficiente de adesão tanto na superfície do substrato quanto na do óxido. A queda observada desse coeficiente para temperaturas mais altas está ligada, por exemplo, à maior desorção. Nota-se que esta queda é mais abrupta para o caso do óxido em comparação ao do semiconductor [16] e isto gera uma seletividade de adesão sobre o substrato em relação ao óxido.

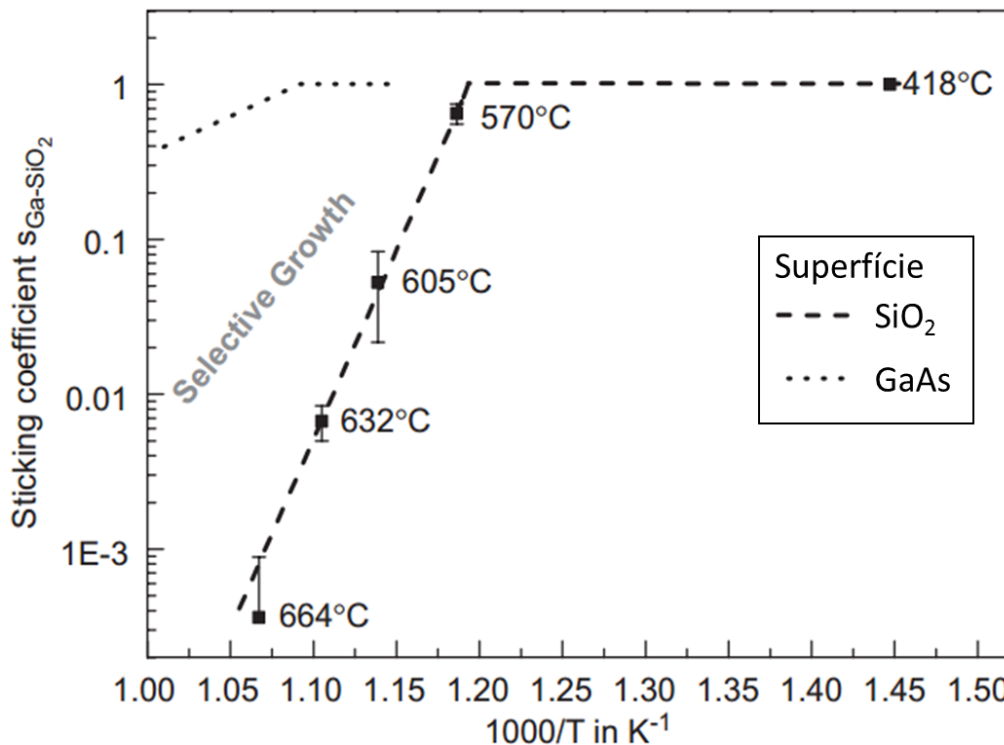


Figura 2.24: Coeficiente de adesão em função da temperatura para crescimento de GaAs sobre SiO_2 e GaAs, feitos em MBE. A queda do coeficiente é muito mais abrupta na deposição sobre o óxido (570 C) do que sobre o semiconductor (660 C) [16].

No caso de MOVPE, além da menor adesão no óxido, há um segundo fator que contribui para a seletividade no crescimento. Como mencionado anteriormente, as reações heterogêneas são dominantes no crescimento por MOVPE, e estas reações possuem uma dependência com as condições do substrato. Nas condições usuais de crescimento, a decomposição dos precursores também é preferencial no substrato em comparação ao óxido. Especificamente a decomposição dos precursores do grupo V é comprometida sobre a região com SiO_2 [33] [34].

Considerando que não há deposição sobre a máscara, convém redefinir a difusão efetiva dos adátomos levando-se em conta onde eles se localizam. Os adátomos sobre o óxido podem ser recolhidos pela região com substrato exposto e contribuir para o crescimento naquela região. No caso em que a região exposta é pequena (na ordem de nanômetros ou dezenas de nanômetros), este acréscimo é relevante uma vez que o comprimento de difusão dos adátomos costuma ser da ordem de centenas de nanômetros [35] (alguns micrômetros no caso de MBE). Já se a região exposta for da ordem de muitos micrômetros, normalmente obtém-se um aumento de espessura mais próximo da borda entre semiconductor e óxido [36].

Considerando o caso em que a área exposta possui dimensões nanométricas, a taxa de crescimento axial pode ser escrita como na Eq. 2.7 proporcional ao fluxo heterogêneo dos precursores na superfície do substrato (J) somado ao fluxo dos precursores sobre o óxido (J_o) mais o fluxo sobre as facetas laterais (J_f) que surgem quando a nanoestrutura aumenta de altura [37] [38].

$$G_{axial} = k \cdot (J + J_o + J_f) ; k = \text{const.} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

No caso específico de um padrão para crescimento de nanofios (Figura 2.25) em que a área exposta é um buraco de raio (r_{GaAs}) separados por uma distância (P), o acréscimo da taxa de crescimento dado pelos adátomos provenientes do óxido (Δ) pode ser escrito como na Eq. 2.8 [16]:

$$\Delta \approx \frac{1}{\pi(r_{GaAs})^2} \cdot \int_{r_{GaAs}}^{\frac{P}{2}} 2\pi r \cdot \exp\left(-\frac{r}{\lambda_o}\right) dr \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Nesta equação, λ_o é o comprimento de difusão do adátomo no óxido, e a fração de adátomos que alcançam o buraco à uma distância (r) foi escrita como $\exp(-r/\lambda_o)$.

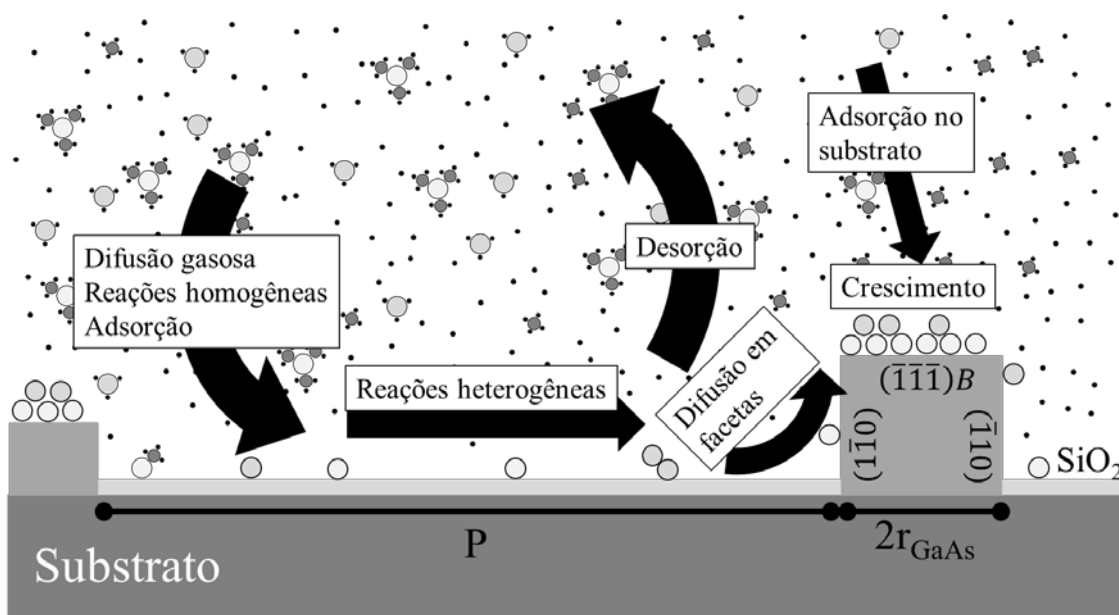


Figura 2.25: Representação gráfica com um resumo dos processos ocorridos durante um crescimento seletivo.

Na Figura 2.25 há uma esquematização dos fenômenos que ocorrem durante o crescimento seletivo: reações homogêneas e heterogêneas, difusão, desorção, adsorção e a fixação. Também na figura há dois outros fatores importantes em crescimento seletivo: a orientação cristalina do substrato e o padrão da máscara.

A direção cristalina do substrato pode interferir nas reações heterogêneas. Para uma configuração fixa de condições de crescimento (pressão, temperatura, fluxo), a taxa de crescimento pode ser, e usualmente é, diferente dependendo da orientação cristalina [39]. Por exemplo, para determinadas condições de crescimento, GaAs cresce mais rapidamente na direção $[111]B$ do que na $[111]A$ ou $\langle 110 \rangle$, enquanto que $\langle 001 \rangle$ não é influenciada por esses parâmetros. Nesta conjuntura, há o crescimento de um polígono facetado sobre o substrato exposto. O tipo de polígono dependerá, então, da orientação cristalina do substrato. Na Figura 2.26 apresentam-se três exemplos de crescimento seletivo de GaAs em substratos de GaAs com três orientações cristalinhas.

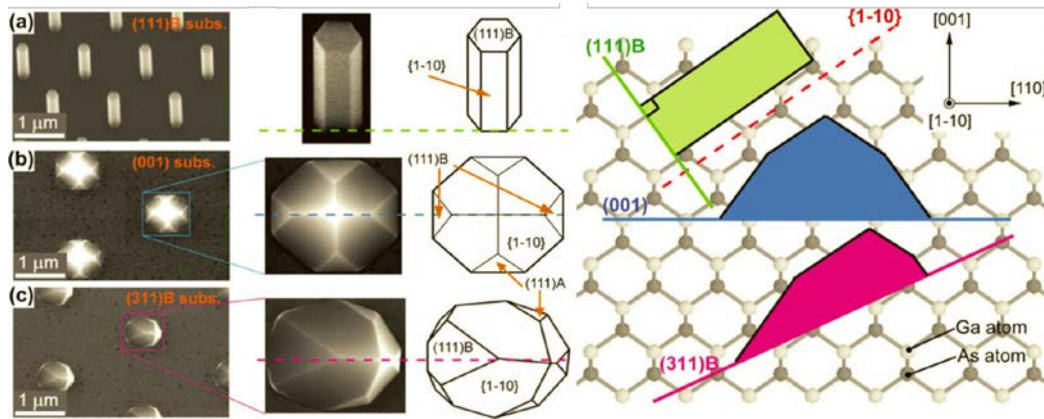


Figura 2.26: Crescimento de GaAs sobre substrato de GaAs com orientações (111)B (a), (001) (b), e (311)B (c). Ao centro estão mostradas as estruturas cristalinas que são geradas para cada substrato. À direita há uma representação gráfica dessas estruturas cristalinas em relação à rede cristalina de GaAs [39].

Note que, devido ao fato da família de planos $\{1-10\}$ ser perpendicular ao plano (111)B, se o crescimento for mais rápido em (111)B, o resultado é o crescimento de um polígono de topo hexagonal perfeitamente vertical a superfície. São sob estas condições que nanofios podem ser crescidos.

Com relação às influências do padrão da máscara sobre o crescimento, as principais são o tamanho da região exposta do substrato, a forma como estas regiões estão organizadas e o espaçamento entre essas regiões.

O tamanho da região exposta (buraco com raio r) vai influenciar diretamente na dimensão radial da estrutura crescida. Se o objetivo for produzir estruturas finas, obter uma máscara com buracos pequenos contribuirá para isto. Contudo, também é importante considerar que quanto menor a abertura, menor a área disponível para que as reações heterogêneas aconteçam e menor será a taxa de crescimento.

A organização dos buracos depende do que se pretende crescer. Para a fabricação de uma matriz de estruturas idênticas (homogêneas) cabe buscar um padrão em que essas estruturas possuam distâncias iguais, ie, o padrão seja isotrópico. Com este artifício, são anuladas influências de coletas desiguais de adátomos advindos do óxido em direções distintas. Um exemplo simples de padrão com estas características é um padrão hexagonal, ou seja, com cada estrutura posicionada nos vértices de uma rede hexagonal. Nesta organização, cada estrutura está separada dos seus primeiros vizinhos da mesma distância.

Enfim, o espaçamento entre as regiões indica o quanto de material adsorvido no óxido será aproveitado no crescimento. No caso de um padrão isotrópico como o hexagonal, este espaçamento é comumente chamado de *pitch*. Relembrando a Eq. 2.8 e a Figura 2.25, o *pitch* é a distância (d) em ambos os casos. Se o *pitch* for pequeno o suficiente para ser menor do que o comprimento de difusão do adátomo no óxido, a aproximação usada na Eq. 2.8 de que a contribuição para o crescimento vem de um raio de $d/2$ é razoável. Entretanto, se este *pitch* for maior do que o comprimento de difusão, esta aproximação não é mais correta e o limite superior da integral passa a ser o comprimento de difusão no óxido (λ_0). Nas condições de $pitch > \lambda_0$, pode-se dizer que as estruturas se comportam como se estivessem isoladas.

Há um outro fenômeno dependente do *pitch* chamado de “sombreamento” (*shadowing*) que surge quando as estruturas muito próximas alcançam alturas muito grandes, criando uma “floresta” densa. A adsorção dos precursores nessas condições começa a ocorrer diretamente nas facetas laterais em vez de atingir o substrato ou o óxido. Neste caso, há um acréscimo da taxa de crescimento axial pois há uma diminuição do percurso necessário para os adátomos atingirem o topo do nanofio [40].

2.2.4

Nanofio por SAG

Define-se então um nanofio de GaAs produzido por SAG como uma estrutura crescida sobre substrato GaAs (111)B nas condições em que a fixação na faceta (111)B predomina sobre as demais, gerando um objeto no qual o comprimento é maior que seu diâmetro.

Há um modelo proposto por Fukui *et al.* que descreve o crescimento dos nanofios em etapas [41] e que explica resultados em que o nanofio cresce com alta densidade de maclas. Na Figura 2.27 estão expostas estas etapas.

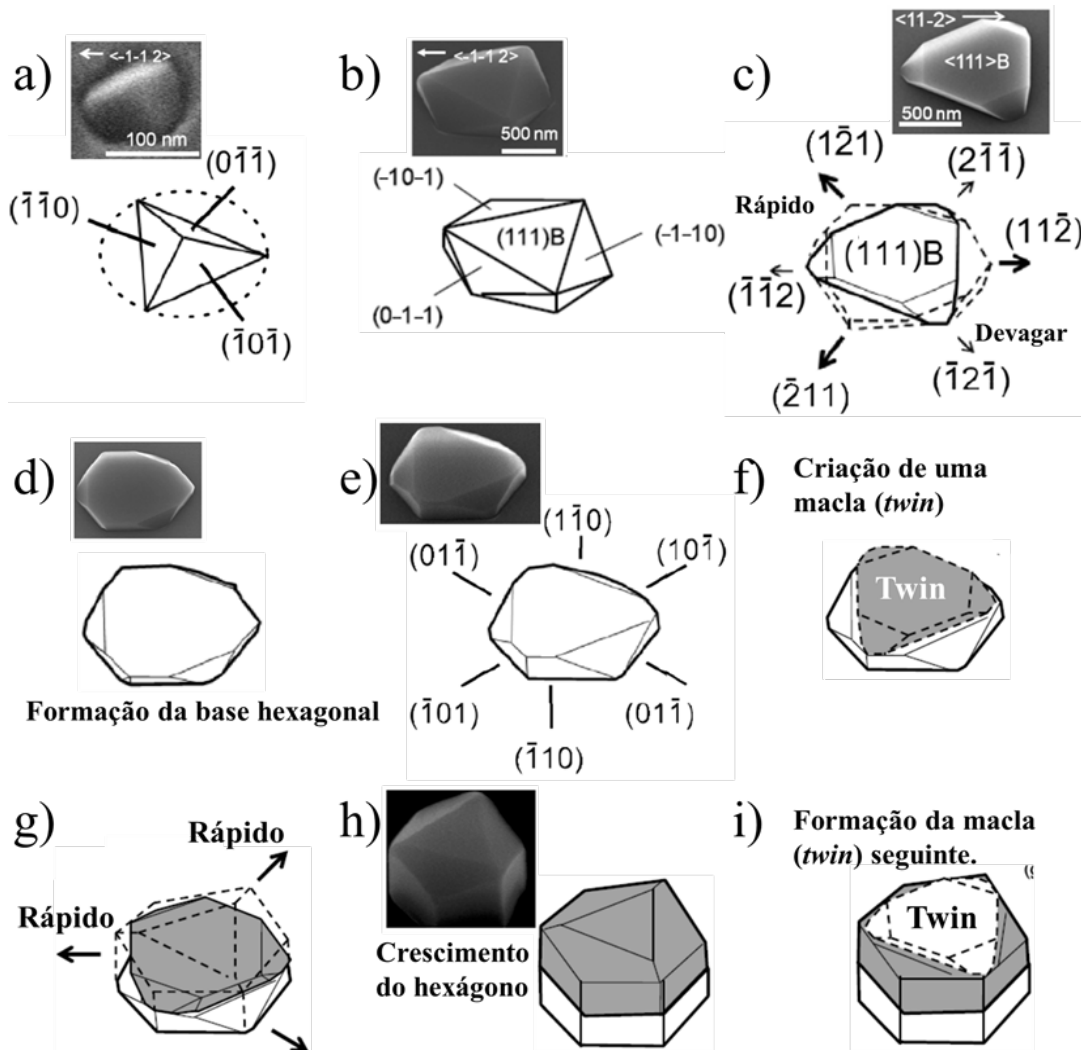


Figura 2.27: Etapas de crescimento de um nanofio hexagonal por crescimento seletivo de acordo com o modelo de Fukui *et al.* A explicação detalhada de cada etapa se encontra no corpo do texto. As maclas se formam durante as etapas f) e i). [41]

Neste modelo o crescimento se dá inicialmente com a formação de um tetraedro com os planos $\{-1-10\}$ expostos (Figura 2.28-a). Antes de atingir o formato hexagonal, a estrutura passa por um formato intermediário no qual os planos $\{-1-12\}$ possuem uma taxa de crescimento superior aos $\{11-2\}$ (Figura 2.28-b, c). Ao final desta etapa obtém-se uma base hexagonal com os planos $\{1-10\}$ aflorando (Figura 2.28-d, e). A continuação do crescimento a partir deste ponto se dá através da formação de uma macla (Figura 2.28-f) que por sua vez promove um rápido crescimento nas direções $\langle -1-12 \rangle$, $\langle -12-1 \rangle$ e $\langle 2-1-1 \rangle$ (Figura 2.28-g). Ao final desta etapa obtém-se um aumento da base hexagonal (Figura 2.28-h). A partir desta etapa o processo se repete através da formação de uma nova macla (Figura 2.28-h) e daí em diante. Ou seja, este modelo mostra que em

determinadas condições, os nanofios crescem através do empilhamento sucessivo de maclas.

Este modelo foi proposto originalmente pois os nanofios obtidos por SAG encontrados na literatura apresentam um alto número de maclas visíveis quando imageados por MET. Um desafio no momento neste campo de pesquisa é obter nanofios com a menor densidade possível dessas maclas.

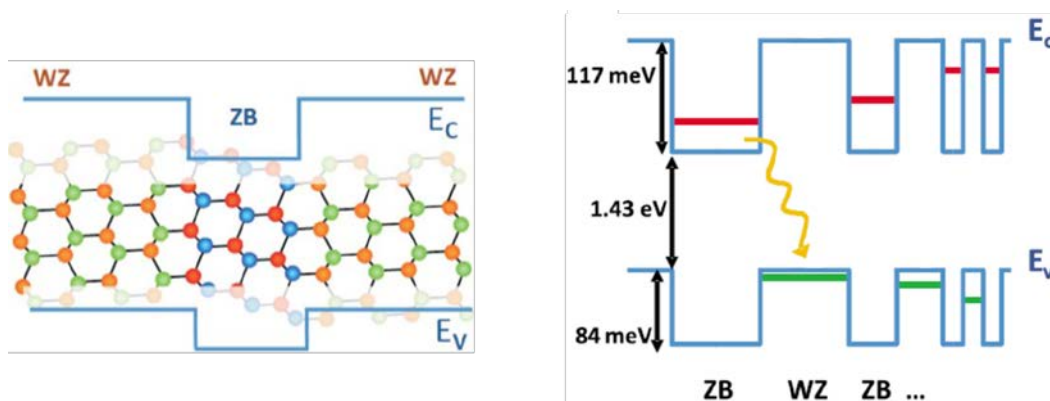


Figura 2.28: À esquerda, a diferença da estrutura de bandas entre GaAs *zinc-blende* (ZB) e *wurtzite* (WZ). À direita, cálculo dos níveis eletrônicos de poços quânticos em função da espessura do trecho de ZB (poço para elétrons) e WZ (poço para buracos), e as transições óticas possíveis neste sistema [41].

O modelo de Fukui *et al.* leva em consideração que o aparecimento das maclas são esperadas devido ao fato que, especificamente para arseneto de gálio, a estrutura *bulk* se cristaliza em *zinc-blende* (ZB), mas as estruturas de maior dimensionalidade (*e.g.*, nanofios) também se cristalizam em *wurtzite* (WZ). Inclusive há um campo de estudos que se aproveita desta característica do nanofio de GaAs para criar heteroestruturas sem precisar variar a composição [41]. Esta heteroestrutura existe pela diferença das bandas de energia para cada estrutura cristalina, sendo possível realizar uma engenharia de bandas ao trocar entre uma estrutura e outra (Figura 2.28).

2.2.5

Ponto quântico em nanofio (QD-in-NW)

Por fim, o chamado ponto quântico em nanofio corresponde à inserção de um poço de potencial com dimensões nanométricas nas três direções dentro do nanofio. O objetivo é conseguir sintonizar os níveis discretos dos QDs

aproveitando a maior flexibilidade que a estrutura de nanofio oferece em relação à estrutura planar com QDs auto-organizados.

Uma diferença em relação aos já estabelecidos QDs auto-organizados é que não há a formação de uma *wetting layer*. Isto se dá uma vez que o modo de crescimento não é Stranski-Krastanow, vinculado à necessidade de se atingir uma espessura crítica de transição entre 2D e 3D. Apesar da tensão ainda existir se os parâmetros de rede forem distintos, a natureza unidimensional do nanofio proporciona outras formas de relaxar a energia elasticamente em comparação ao caso de crescimento bidimensional. Uma forma de relaxar é através da formação de dobras ou nós (*kinks*) nos nanofios resultando em um fio torcido ou, em alguns casos, em um nanofio com ramificações (Figura 2.29) [42].

Além disso, também devido à natureza unidimensional do nanofio, a relação de área superficial por volume é obviamente maior do que no caso de camadas, e este fator também contribui para um maior relaxamento elástico da energia. Heteroestruturas que possuem uma diferença grande no parâmetro de rede, mas cujas condições de crescimento são tais que levam ao crescimento axial, resultam muitas vezes em fios em que a espessura varia de acordo com o material (Figura 2.29) [43].

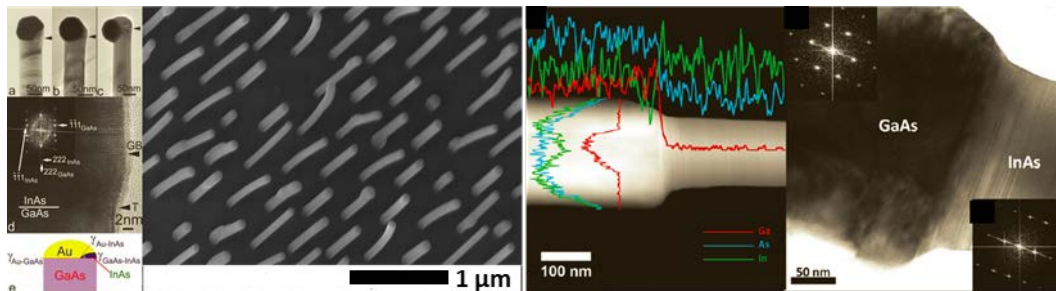


Figura 2.29: Exemplos de modificações morfológicas de nanofios heteroestruturados. À esquerda, a formação de *kinks* devido ao crescimento de InAs sobre GaAs tanto para o método Vapor-Liquid-Solid [42] quanto SAG. À direita, a variação na espessura do nanofio quando há a mudança de GaAs para InAs [43].

Na realidade, pode-se considerar um QD qualquer aglomerado de um semicondutor que seja coerente (sem defeitos) e nanométrico nas três dimensões localizado no interior do nanofio. Há inúmeros trabalhos nesta área com diversas abordagens distintas para formação do QD. A Figura 2.30 mostra alguns

exemplos: (a) QDs que surgem em quinas de ramificações [44], (b) QDs crescidos nas laterais do nanofio [45], (c) QDs criados a partir de crescimento radial [46]. Contudo, como mencionado nos objetivos desta tese, há uma outra técnica em que o QD é crescido axialmente sobre o nanofio e recoberto posteriormente (Figura 2.31).

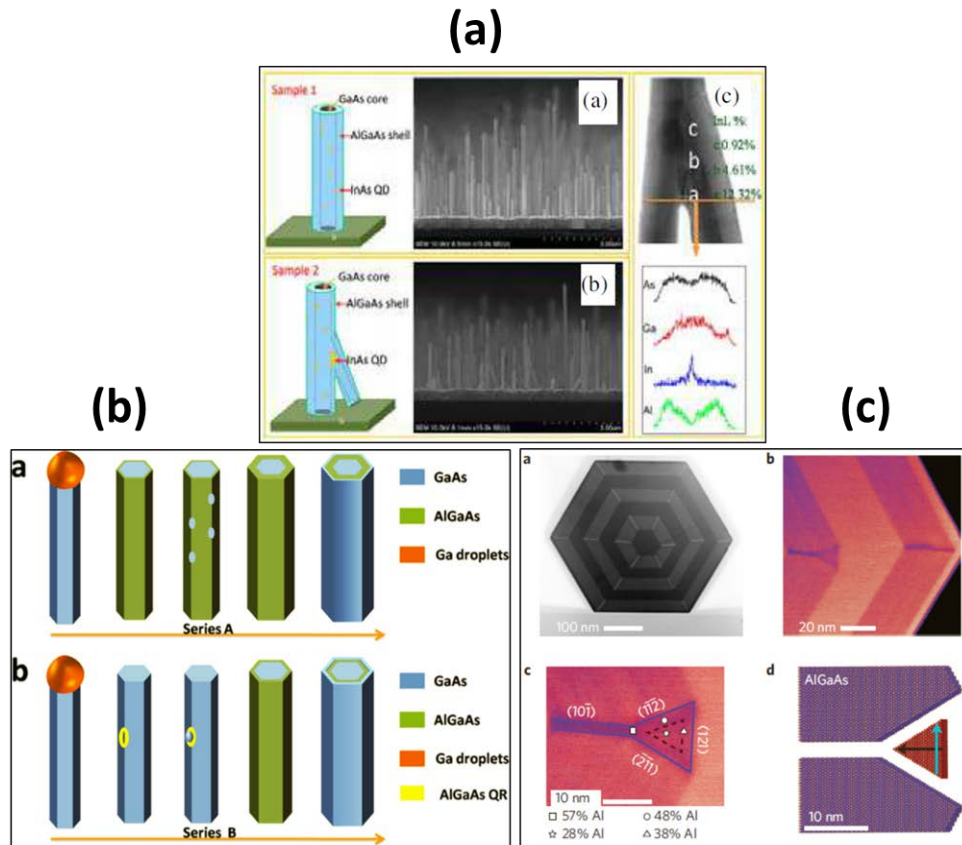


Figura 2.30: Três exemplos de crescimento de QD-in-NW. (a) QDs de InAs em GaAs na junção de uma ramificação [44]. (b) QDs de GaAs nas laterais de um nanofio de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [45]. (c) QDs de $\text{Al}_{0.1}\text{GaAs}$ em nanofio de GaAs com uma casca de $\text{Al}_{0.3}\text{GaAs}$ e $\text{Al}_{0.6}\text{GaAs}$ [46].

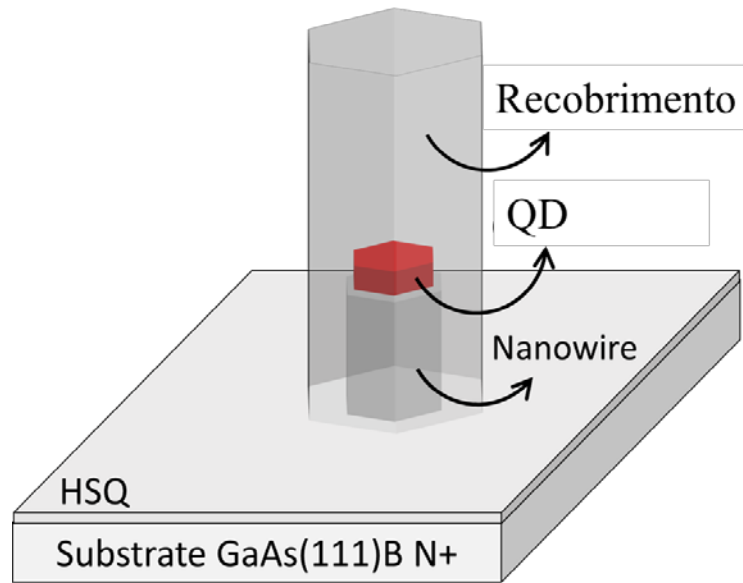


Figura 2.31: Esquematização da estrutura com um nanofio fino de GaAs (poucas dezenas de nanômetros), um QD de InAs axialmente crescido sobre o nanofio e um recobrimento de GaAs sobre toda a estrutura para confinar o QD nas três dimensões.

Um último, mas não menos importante, ponto a se atentar com relação ao crescimento de QD-in-NW é a difusão entre as camadas da heteroestrutura. Assim como no crescimento epitaxial convencional, a heteroestrutura no nanofio pode sofrer interdifusão e modificar a composição e a dimensão dos QDs. Deve-se encontrar as condições ideais para que essa interdifusão seja mínima para que essas modificações não retirem o caráter confinado do QD com poucos níveis eletrônicos em sua banda de condução.

Para a aplicação em geração de fótons únicos, as dimensões dos QDs devem ser tais que na verdade haja apenas uma transição ótica ativa possível. Para saber quais as dimensões para que essa condição seja atingida foram feitas algumas simulações que serão mostradas no capítulo seguinte.

3

Produção e calibração

Este capítulo será subdividido em: produção de QDs por Stranski-Krastanow (S-K), produção de QD-in-NW com a calibração do processamento da máscara e técnicas de caracterização.

A seção de QDs por S-K inclui uma explicação mais técnica sobre o equipamento de MOVPE e os parâmetros de crescimento estudados para a otimização do crescimento. Estas explicações são válidas também para o caso de QD-in-NW. A sub-seção 3.1.3 trata exclusivamente das questões relacionadas ao crescimento de QD por S-K e ao trabalho realizado.

A seção de QD-in-NW apresenta inicialmente simulações feitas para se determinar quais as composições e dimensões dos QDs necessárias para se obter poucos estados ligados. Em seguida apresenta-se o processo de deposição da máscara com a inclusão dos resultados de calibração para se obter buracos pequenos. Por fim, a terceira sub-seção trata das questões relacionadas ao crescimento do QD-in-NW e ao trabalho realizado.

3.1

Pontos quânticos por Stranski-Krastanow

A primeira seção trata dos equipamentos de MOVPE utilizados com detalhamentos práticos do processo, das fontes disponíveis, da receita de crescimento. Como mencionado, esta seção é válida também para o trabalho de QD-in-NW. Em seguida são discutidos os parâmetros práticos de crescimento, ou seja, como os conceitos introduzidos no capítulo 2 se traduzem em termos dos controles disponíveis no equipamento. Por fim, na última subseção estão expostos quais os materiais escolhidos para este trabalho e quais foram os procedimentos de calibração do crescimento.

3.1.1

Equipamento de MOVPE

O trabalho apresentado nesta tese foi feito utilizando três equipamentos de MOCVD (Figura 3.1), contendo todos do mesmo modelo AIX-200 da empresa Aixtron SE. Este modelo possui uma geometria do tipo horizontal para epitaxia em um substrato com duas polegadas de diâmetro ou pedaços menores. Os equipamentos localizados no LabSem foram usados para o estudo dos QDs por S-K enquanto que o localizado no FZJ para o estudo do QD-in-NW.

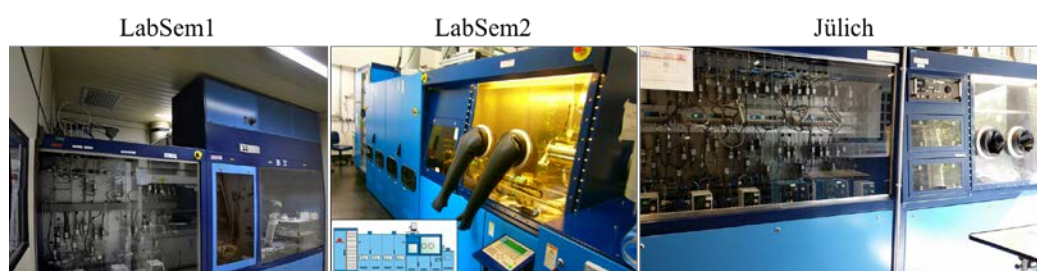


Figura 3.1: Equipamentos de MOCVD usados nesta tese localizados no LabSem (PUC-Rio, Brasil) e no instituto FZJ (Jülich, Alemanha). Os três equipamentos são AIX-200 da Aixtron SE.

O modelo de reator de crescimento horizontal, de uma maneira geral e simplificada, possui uma esquematização como a apresentada na Figura 3.2. Apesar do crescimento não ocorrer em ambiente de ultra-alto vácuo, o ambiente deve ser limpo de elementos que não foram intencionalmente inseridos. Especificamente apenas devem estar presentes no reator durante a epitaxia os precursores e o gás de carregamento. Os precursores usados para o crescimento foram os já bem estabelecidos e convencionais hidretos para o grupo V (arsina, AsH_3 , e fosfina, PH_3) e metalorgânicos metil para o grupo III (trimetil gálio, TMGa , trimetil índio, TMIIn , e trimetil alumínio, TMAI). O gás de carregamento para os QDs por S-K foi o também convencional hidrogênio (H_2) enquanto que para o QD-in-NW foi nitrogênio (N_2). Todos estes gases são de fontes ultrapuras (pureza 5.0) e advém de tubulações herméticas até o reator de crescimento. Para impedir reações e deposições parasíticas nas tubulações antes de chegar no reator, as linhas dos precursores de grupo V e grupo III são distintas e só se encontram na entrada do reator. Naturalmente nem todos os gases que entram no reator são

depositados e isto gera muitos resíduos que são direcionados até um sistema de lavagem (*scrubber*) ou purificação (com filtro sólido) que retém os elementos tóxicos em um recipiente para futuro descarte.

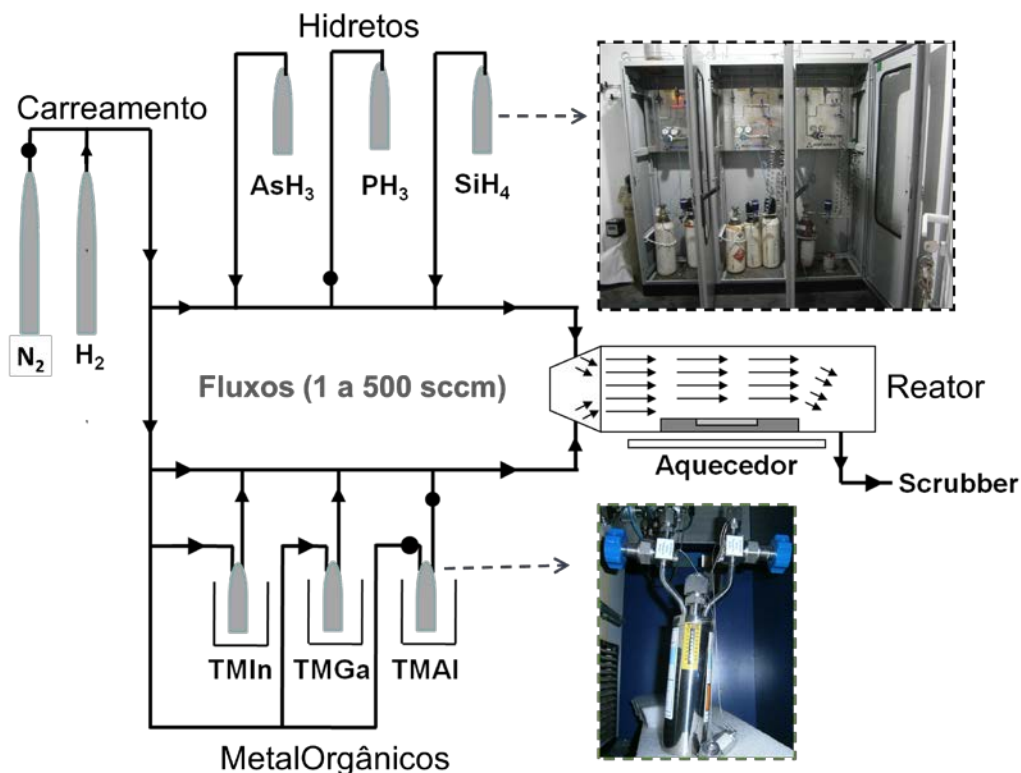
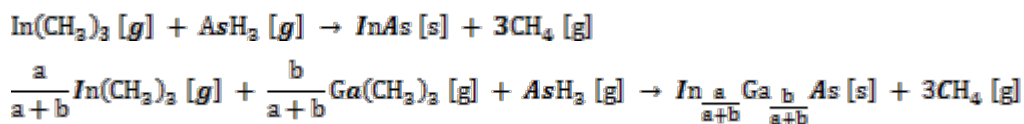


Figura 3.2: Esquema de funcionamento do carregamento dos precursores até o reator. Os hidretos são cilindros pressurizados protegidos em um armário com exaustão. Os metalorgânicos são fontes chamadas de *bubblers* que necessitam da inserção do gás de carregamento para liberá-los. Os *bubblers* precisam ter pressão e temperatura controladas durante o crescimento.

Para exemplificar, abaixo temos duas reações químicas pertinentes para esta tese contendo seus reagentes e os produtos da epitaxia:



Dentro do reator de crescimento (Figura 3.3), o substrato é posto sobre um homogeneizador e estabilizador de temperatura feito de grafite maciço chamado *susceptor*. O substrato roda durante o crescimento com o objetivo de

homogeneizar a distribuição de fluxo de gases na região imediatamente acima do substrato e, conseqüentemente, homogeneizar a deposição. A temperatura de crescimento é controlada por lâmpadas de alta potência em conjunto com um sistema de resfriamento por água corrente. A pressão de crescimento é controlada através de uma bomba de vácuo acoplada a uma válvula de fluxo.

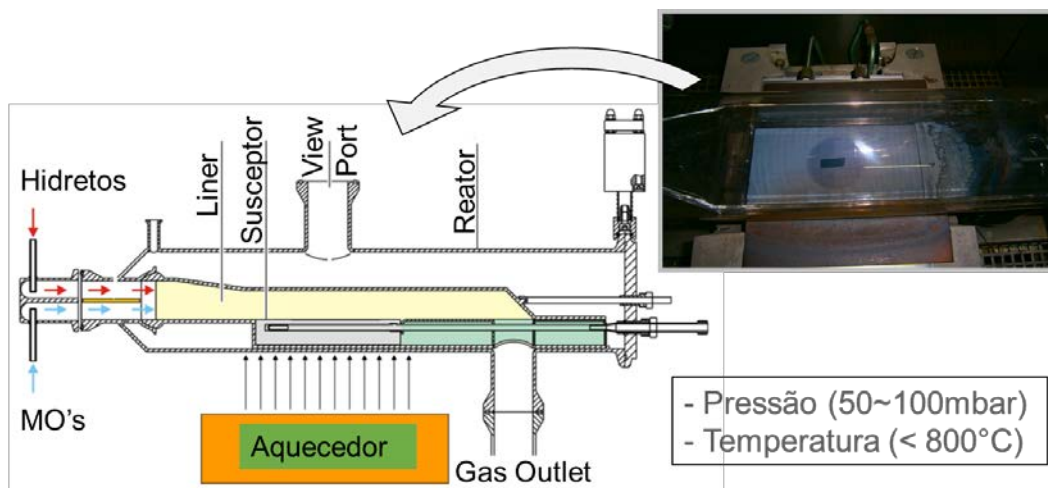
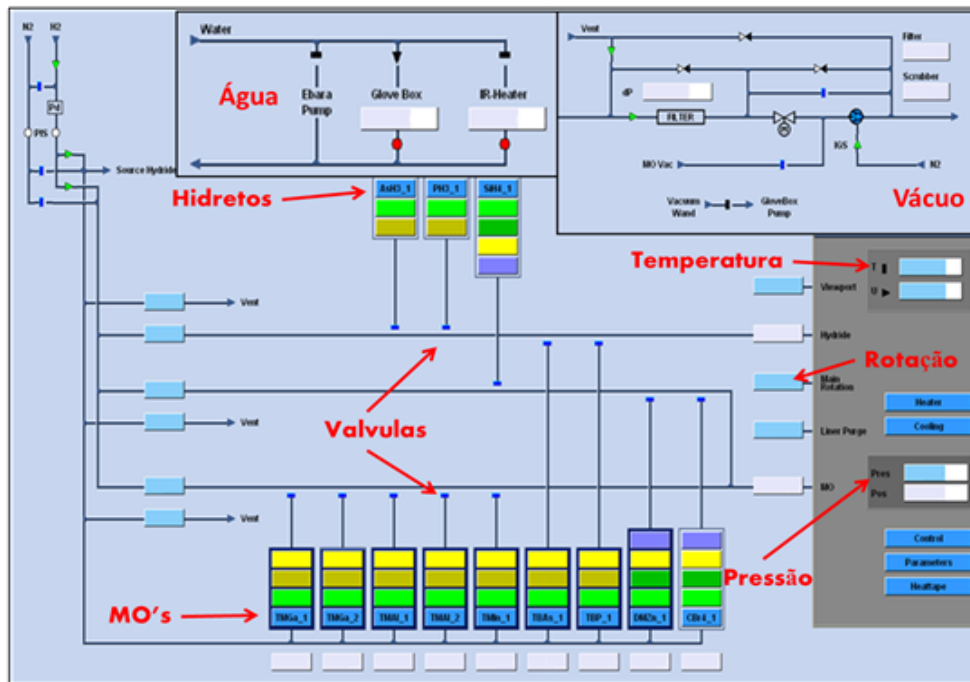


Figura 3.3: Esquema e foto da região interna do reator de crescimento MOVPE horizontal. Reator e câmara são feitos de quartzo e o suporte do substrato de grafite.

Este modelo de MOVPE possui um controle automatizado completo (e.g., das válvulas de fluxo, da potência das lâmpadas, da válvula de vácuo). O crescimento é feito com o auxílio de um *software* que obedece uma receita escrita em formato de algoritmo (Figura 3.4). Esta maneira de controlar o crescimento oferece muitas vantagens com relação a reprodutibilidade e precisão do processo.

Com este *software*, é possível não apenas modificar os valores dos parâmetros de crescimento, mas também montar rampas de variação (e.g., temperatura variar linearmente entre 490°C e 500°C durante 1 minuto). Para um crescimento em condições críticas como é o dos QDs, a precisão e rapidez na mudança dos parâmetros é fundamental dada a pouca quantidade de material com o qual se está trabalhando. Poder criar rampas de variação dos parâmetros de maneira controlada também pode ser essencial no recobrimento dos QDs.

Software Aixact / CACE



```

layer {
# ***** Starten der Reaktor 1 Funktionen *****
    Starte_1;
    Anlage_N2;

# Vorheizen
    1 Heater on, Power to 25;

# Flüsse einstellen

# Hydride (Flow 300)
    1 ASH3_1.source = 2.5, ASH3_1.push = 297.5,
      ASH3_2.source = 25, ASH3_2.push = 275, # Dummy für ASH3_1
      PH3_2.source = 25, PH3_2.push = 275, # Dummy für ASH3 lines

# Metallorganika (Flow 300)
    TMGa_1.source = 5.0, TMGa_1.push = 295.0,
    TMGa_2.source = 5, TMGa_2.push = 295, # Dummy
    TMIIn_1.source = 20.0, TMIIn_1.push = 130.0,
    TMIIn_2.source = 100.0, TMIIn_2.push = 200.0, # Dummy

# Dotierquellen (ohne Verwendung)

# Run-Leitungen (LineFlow 1650)
    RunHydrid = 1350,
    RunMO1 = 1000,
    RunMO2 = 300,
    RunMO3 = 200,
    Drive1 = 50,
    LinerPurge1 = 1000,
    N2Purge1 = close;

# ***** Vorbereitung der Epitaxie *****

```

Figura 3.4: Acima, a tela do *software* de controle de um MOCVD. Abaixo, um exemplo de do início de uma receita de crescimento onde se define os valores dos fluxos (em destaque para AsH_3 , TMGa e TMIIn).

3.1.2

Parâmetros de crescimento

Esta seção tem como objetivo traduzir os conceitos introduzidos no capítulo 2 em controles práticos do equipamento de MOVPE. Na realidade, alguns dos parâmetros mais elementares e suas influências na epitaxia já foram explicadas no capítulo 2 como a temperatura e a taxa de crescimento.

A taxa de crescimento é uma grandeza que é derivada da quantidade total de material depositado (relacionado ao fluxo dos precursores) e do tempo de crescimento.

O fluxo muitas vezes é analisado em volume por unidade de tempo devido aos dispositivos de controle de fluxo do reator trabalharem dessa forma. A unidade padrão de fluxo é o mL/min ou sccm (*standard cubic centimeter per minute*) pois os valores usuais para crescimento costumam estar no intervalo entre 1 e 500 sccm. Contudo esta unidade de fluxo pouco diz sobre a quantidade física de material sendo injetado no reator. Como cada precursor possui características próprias de pressão de vapor e densidade, um mesmo fluxo volumétrico representaria quantidade de material diferente para cada um. Para poder fazer comparações de quantidade de material de cada precursor introduzido no reator usa-se o fluxo molar (mols de material por unidade de tempo). Sabendo-se as especificações do precursor (dilução) e das condições em que estão armazenados (pressão e temperatura), é possível extrair do fluxo volumétrico o fluxo molar. Com os fluxos molares é possível calcular relações exatas entre a quantidade de precursores no reator na fase gasosa como, por exemplo, razão V/III, razão gálio em relação ao total de material do grupo III. O cálculo para transformar fluxo volumétrico em fluxo molar depende do tipo de fonte (hidretos ou metalorgânicos).

No caso de hidretos, as fontes usadas são cilindros em alta pressão diluídos ou não em hidrogênio. Nesta situação, considerando-se um sistema de gás ideal nas condições normais de temperatura e pressão em que o cilindro é armazenado, o fluxo molar (Q_{hid}) pode ser escrito em função da concentração de precursor (C_{hid}) e do fluxo volumétrico (Φ_{hid}) como na Eq. 3.1 [47] [48]:

$$Q_{hid} \left[\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right] = \epsilon_{hid} \cdot \frac{\Phi_{hid} [\text{sccm}]}{22400 [\text{mL}]} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

No caso de metalorgânicos, as fontes são chamadas *bubblers* que possuem uma entrada para o gás de carreamento que arrasta o precursor para a saída. Os *bubblers* usualmente mantêm o precursor em uma bifase líquido/gasoso ou sólido/gasoso se a temperatura e a pressão estão em valores controlados. Assumindo equilíbrio termodinâmico entre a fase gasosa e condensada do precursor, o fluxo molar (Q_{MO}) pode ser escrito como na Eq. 3.2 [47] [48]:

$$Q_{MO} \left[\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right] = \frac{P_{MO}^V(T_{bub}) [\text{mbar}] \times Q_{MO}^{car} \left[\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right] \times \frac{P_{std} [\text{mbar}]}{P_{MO}^r [\text{mbar}]}}{8.314 \times 10^4 \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] \times T_{bub} [\text{K}]} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Na equação acima os fatores são:

$P_{MO}^V(T_{bub})$ – pressão de vapor do metalorgânico à temperatura T_{bub} ;

Q_{MO}^{car} – fluxo molar do gás que carrega o precursor para a saída;

P_{std} – pressão padrão (atmosférica);

P_{MO}^r – pressão regulada do bubbler.

Convém lembrar que este fluxo molar indica a quantidade de material na forma gasosa que adentra o reator. A quantidade de material que de fato contribui para o crescimento dependerá das condições em que o reator se encontra. Se, por exemplo, as condições são tais que favoreçam o regime de crescimento limitado por transporte de massa, é possível retirar uma relação linear empírica entre a taxa de crescimento e o total de fluxo molar dos precursores do grupo III. Na Figura 3.5 temos um gráfico experimental da taxa de crescimento em função do fluxo de grupo III em três temperaturas para o material de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ que foi usado como a base sobre o qual os QDs por S-K foram crescidos. O coeficiente angular do ajuste linear feito sobre os dados fornece a eficiência do crescimento, *ie*, quanto de material inserido se transforma em material depositado. Nota-se que para temperaturas baixas este coeficiente é bem inferior ao valor para temperatura alta,

o que corrobora que nesta faixa de temperaturas baixas a eficiência do crescimento é prejudicada por desorção ou deposições parasíticas.

A taxa de crescimento pode ser escrita como dependente apenas do fluxo de grupo III pois a epitaxia em MOVPE usualmente ocorre em circunstâncias de saturação de precursor do grupo V. Dado que o crescimento ocorre a temperaturas altas, a maior parte dos substratos convencionais sofrem de decomposição e desorção de átomos do grupo V da superfície que resultam na formação de “gotas” metálicas de material do grupo III (eg, Ga ou In) na superfície [49]. Há trabalhos que inclusive se usam deste fenômeno para intencionalmente formar estes aglomerados metálicos para crescer nanofios no modo VLS [50]. No entanto, de maneira geral, procura-se evitar que este fenômeno ocorra. A forma de evitar que este fenômeno ocorra é através da manutenção constante de uma pressão positiva de precursor do grupo V sobre o substrato enquanto este estiver sob temperaturas altas (a saber, para GaAs, acima de 350-400 graus Celsius). Por este motivo, o grupo V está sempre presente no reator durante todo o processo e apenas no momento em que o grupo III é inserido no reator que o crescimento de fato se inicia.

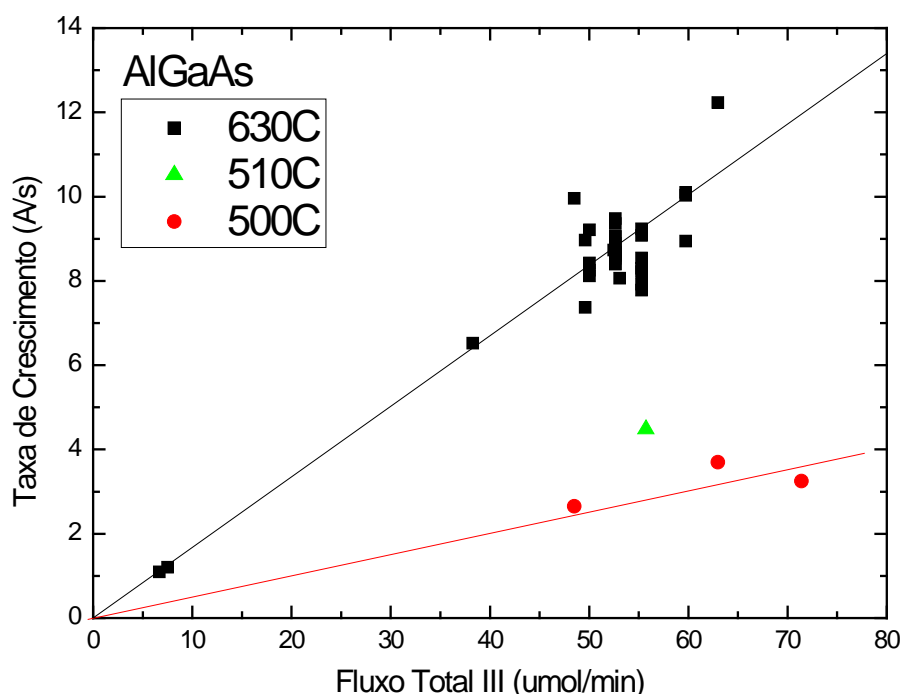


Figura 3.5: Comportamento linear da taxa de crescimento de $\text{Al}_{0.3}\text{GaAs}/\text{GaAs}$ medida experimentalmente (difração de raio-X) em função do fluxo molar total de grupo III (Al e Ga) para três temperaturas diferentes.

O fluxo de grupo V também é importante no crescimento, mas usualmente o parâmetro encontrado na literatura para incluir sua influência é a razão V/III dada pela divisão simples do fluxo molar de material do grupo V pelo fluxo molar de material do grupo III. Este parâmetro costuma estar associado mais a variações na dinâmica dos adátomos na superfície (λ) e nas reações heterogêneas.

O fluxo total de gases (precursores e carreamento) e a pressão total do crescimento também influenciam o crescimento: dinâmica, taxa de crescimento e homogeneidade. Especificamente, o fluxo total é o principal fator para otimização de homogeneidade superficial do crescimento, ou seja, a taxa de crescimento deve ser a mesma no centro do substrato e na borda do substrato. Na Figura 3.6 está apresentado um exemplo de calibração do fluxo total de In para melhorar a homogeneidade da espessura de InP. Nota-se que há uma redução de 6,5% para 1,7% da diferença da espessura da borda e do centro do substrato quando o fluxo total aumenta de 3000 para 4200 sccm. Também é importante perceber que o aumento no total de fluxo diminui a taxa de crescimento de 2,6 $\mu\text{m/h}$ para 1,7 $\mu\text{m/h}$ e este resultado se deve à maior diluição dos precursores no gás de carreamento.

Ainda em relação ao fluxo total, também é importante garantir que durante o crescimento o fluxo total seja estável para impedir que surjam vórtices ou outros efeitos de turbulência que modifiquem a dinâmica dos gases no reator. Em outras palavras, é necessário manter o fluxo constante desde um pouco antes da abertura das válvulas do grupo III até um pouco após seu fechamento.

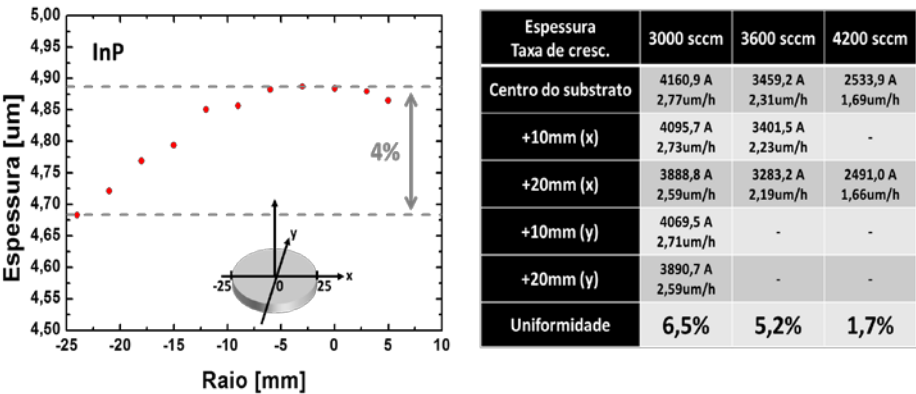


Figura 3.6: À esquerda, medida de espessura de InP crescido em função da posição no substrato. Há uma inomogeneidade de 4% entre o centro e 5 mm da borda do substrato. À direita, uma tabela mostrando como a inomogeneidade do crescimento pode ser influenciada pelo fluxo total de gás de carreamento.

Há um parâmetro chamado pressão parcial que engloba a informação de quase todos os fatores mencionados anteriormente. Este parâmetro é o mais completo e indicado na comparação entre experimentos ou equipamentos diferentes. Este parâmetro, ao contrário do fluxo molar, carrega em si a informação do tempo de repouso dos precursores no reator e da diluição dos precursores no gás de carreamento. O cálculo da pressão parcial de um metalorgânico (P_{MO}^p) é bem similar ao do fluxo molar, mas é feito normalizado pelo fluxo molar total (Q_{tot}) e pela pressão do reator (P_{reat}) como está na Eq. 3.3 [51]:

$$P_{MO}^p [\text{mbar}] = \frac{P_{MO}^V (T_{bub}) [\text{mbar}] \times Q_{MO}^{car} \left[\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right] \times \frac{P_{std} [\text{mbar}]}{P_{MO}^r [\text{mbar}]}}{Q_{tot} \left[\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right] \times \frac{P_{std} [\text{mbar}]}{P_{reat} [\text{mbar}]}} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Na Figura 3.7 apresenta-se uma tabela com os parâmetros de crescimento organizados (fluxos molares dos precursores e gás de carreamento, razões V/III, pressões parciais dos precursores, tempo de crescimento, temperatura e pressão) de alguns dos crescimentos feitos nesta tese e que serviram para as análises dos resultados.

Enquanto as duas sessões anteriores sirvam para as duas partes do trabalho, a sessão seguinte será focada em alguns desafios e particularidades que o crescimento de QDs por S-K possuem em MOVPE.

C	H	I	P	Q	R	S	BK	BL	BS	BT	BU	BV	BW	BX	CD	CE	CM	CO
Layer	AsH ₃ 1 Q vol scm	AsH ₃ 1 Q mol mol/min	TMGa 1 Q source scm	TMGa 1 P source mbar	TMGa 1 T source °C	TMGa 1 Q mol mol/min	SumHyd scm	SumMO scm	total V mol/min	total III mol/min	V/III #CIV/01	Partial TMIn mbar	PartialPress TMGa mbar	PartialPress AsH ₃ mbar	Layer Time (min)	Reactor Temp (s)	Reactor Temp °C	Reactor Press mbar
Pre-growth holes InAs	2	8.929E-05	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	8.929E-05	1.043E-06	85.6	0.0001415	0	0.01212	1	0.0	800.0	20
Pre-growth holes GaAs NW	3.5	1.563E-04	7.1	1000	-10	1.745E-05	1650.00	1650	1.563E-04	1.745E-05	9.0	0	0.0023811	0.02121	1	0.0	750.0	20
Interface GaAs-InAs	3.5	1.563E-04	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	1.563E-04	0.000E+00	#CIV/01	0	0	0.02121	0	15.0	750.0	20
InAs	2	8.929E-05	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	8.929E-05	1.043E-06	85.6	0.0001415	0	0.01212	0	6.0	750.0	20
Post InAs	3.5	1.563E-04	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	1.563E-04	0.000E+00	#CIV/01	0	0	0.02121	0	15.0	750.0	20
Pre-growth holes Ga droplets	0	0.000E+00	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	0.000E+00	0.000E+00	#CIV/01	0	0	0.00000	5	0.0	750.0	20
Ga droplets	0	0.000E+00	7.1	1000	-10	1.745E-05	1650.00	1650	0.000E+00	1.745E-05	0.0	0	0.0023811	0.00000	0	15.0	750.0	20
GaAs NW	3.5	1.563E-04	7.1	1000	-10	1.745E-05	1650.00	1650	1.563E-04	1.745E-05	9.0	0	0.0023811	0.02121	5	0.0	750.0	20
Interface GaAs-InAs	3.5	1.563E-04	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	1.563E-04	0.000E+00	#CIV/01	0	0	0.02121	0	5.0	750.0	20
InAs	2	8.929E-05	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	8.929E-05	1.043E-06	85.6	0.0001415	0	0.01212	0	30.0	750.0	20
Post InAs	2	8.929E-05	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	8.929E-05	0.000E+00	#CIV/01	0	0	0.01212	0	1.0	750.0	20
Pre-growth holes GaAs NW	3.5	1.563E-04	7.1	1000	-10	1.745E-05	1650.00	1650	1.563E-04	1.745E-05	9.0	0	0.0023811	0.02121	1	0.0	750.0	20
Interface GaAs-InAs	1	4.454E-05	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	4.454E-05	0.000E+00	#CIV/01	0	0	0.00606	0	5.0	750.0	20
InAs	1	4.454E-05	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	4.454E-05	5.215E-07	85.6	7.075E-05	0	0.00606	0	12.0	750.0	20
Post InAs	3.5	1.563E-04	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	1.563E-04	0.000E+00	#CIV/01	0	0	0.02121	0	5.0	750.0	20
Pre-growth holes GaAs NW	3.5	1.563E-04	7.1	1000	-10	1.745E-05	1650.00	1650	1.563E-04	1.745E-05	9.0	0	0.0023811	0.02121	1	0.0	750.0	20
Interface GaAs-InAs	2	8.929E-05	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	8.929E-05	0.000E+00	#CIV/01	0	0	0.01212	0	5.0	750.0	20
InAs	2	8.929E-05	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	8.929E-05	1.043E-06	85.6	0.0001415	0	0.01212	0	12.0	750.0	20
Post InAs	3.5	1.563E-04	0	1000	-10	0.000E+00	1650.00	1650	1.563E-04	0.000E+00	#CIV/01	0	0	0.02121	0	5.0	750.0	20
Information																		
Process Data																		
Analysis																		

Figura 3.7: Tabela com os parâmetros de algumas das amostras crescidas. Nas colunas de índice amarelo estão os fluxos (volumétrico e molar) dos precursores. Em preto estão os fluxos volumétricos do gás carreador. Em verde estão os cálculos de fluxo molar total de grupo III ou V, da razão V/III e da pressão parcial. Em rosa está o tempo de crescimento. Em vermelho está a temperatura. E em cinza está a pressão de crescimento.

3.1.3

QDs por S-K em MOVPE

O ponto mais importante a se destacar no crescimento de QDs por S-K de materiais semicondutores III-V em MOVPE é o fato destes serem necessariamente crescidos a temperaturas muito mais baixas do que as temperaturas habituais para filmes finos. Isto se dá pela tendência em altas temperaturas da não formação de QDs devido ou à formação estruturas de dimensões grandes ou à formação de filmes espessos relaxados ou à evaporação dos QDs (desorção dos átomos) [52] [53]. Esta dicotomia de temperaturas ideais para QDs e para camadas cria uma dificuldade técnica com relação ao recobrimento dos QDs por uma camada de qualidade cristalina boa e este desafio ainda está em aberto para resolução.

Antes, obviamente, do estudo sobre o recobrimento, o crescimento dos QDs em si oferece grandes desafios que precisam ser encarados para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Já foi discutido na seção 2.1 a influência das dimensões dos QDs em relação aos níveis eletrônicos discretos do poço de potencial que determinam as transições óticas da estrutura. Além das dimensões, também é importante a densidade superficial de QDs dado que quanto maior essa densidade, maior a probabilidade de absorção/emissão de fótons. Esta densidade, no entanto, não pode ser de QDs inomogêneos entre si, caso contrário em vez de haver uma intensificação do pico de absorção no comprimento de onda desejado, haverá um alargamento desse pico. O fator de homogeneidade precisa, então, ser analisado juntamente com as dimensões e densidade superficial dos QDs. É de conhecimento que em condições de crescimento não otimizadas há na realidade o surgimento de famílias de QDs, ou seja, grupos de QDs cuja distribuição estatística de dimensões possui muitos picos. A compreensão dos fenômenos que levam a esta inomogeneidade é de fundamental importância e será um dos focos deste estudo.

Neste trabalho foi estudado principalmente um sistema de QDs de InAs sobre barreiras de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ e recobertos por GaAs visando aplicação em IBSC. Serão apresentados também alguns resultados obtidos em um sistema de QDs de InAs em barreira de InGaAlAs recobertos por InP apenas para ilustrar

algumas análises estatísticas feitas e algumas propostas de processamento digital de micrografias dos QDs.

A escolha da barreira de AlGaAs com 30% de Al foi feita a partir de alguns cálculos teóricos apresentados na Figura 3.8 Para um sistema com essa barreira, a eficiência teórica para IBSC seria próxima de 60% [54], superior aos sistemas apresentados nestes últimos anos usando GaAs como barreira. A razão da melhora na eficiência teórica está na aproximação das três energias de absorção (E_G , E_L , E_M) do sistema AlGaAs com os valores ideais propostos por Martí *et al.* (ver tabela na Figura 3.8) se comparadas às três energias de absorção do sistema GaAs.

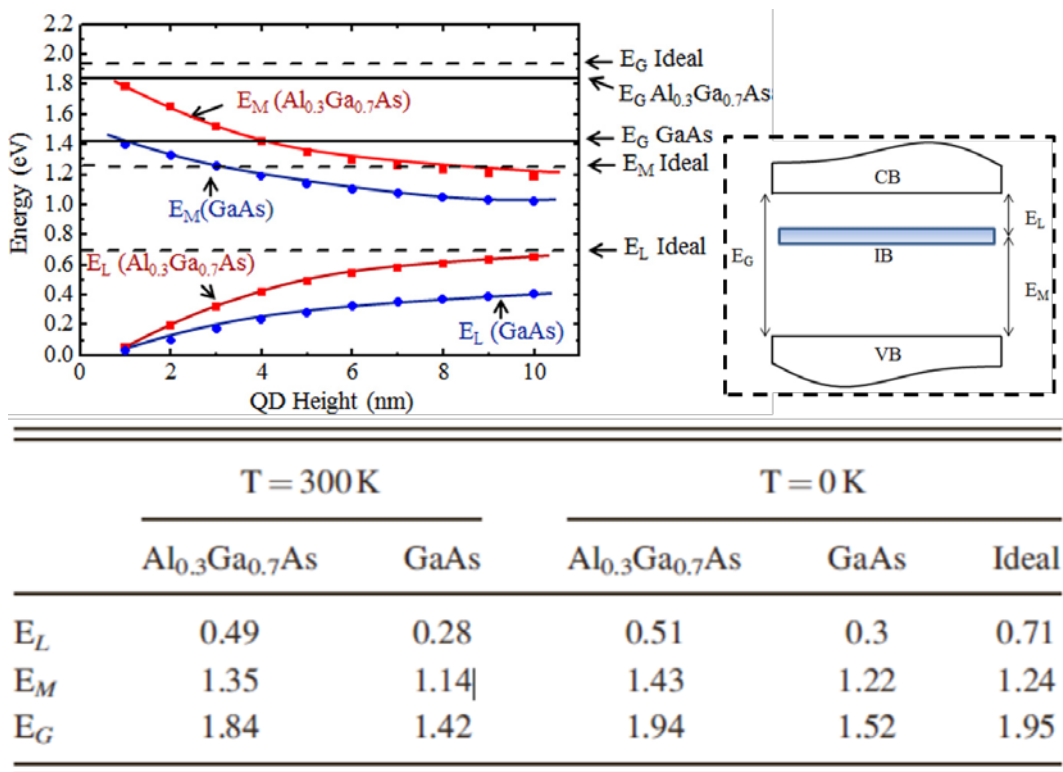


Figura 3.8: Acima está um gráfico com o cálculo de energia das três transições esperadas em um sistema de IBSC (E_G , E_M , E_L no esquema de estrutura de bandas ao lado) em função da altura dos pontos quânticos e para um sistema em que a barreira é GaAs (azul) ou $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (vermelho). Em pontilhado estão os valores ideais. Abaixo está uma tabela com as três energias de transição para QDs de 5 nm sobre GaAs e AlGaAs. Na tabela também se encontram os valores ideais [2].

A calibração dos parâmetros de crescimento dos QDs foi feita sistematicamente através do crescimento de muitas amostras em série variando um parâmetro por vez de forma a poder compará-las. As primeiras amostras de

calibração consistiram do crescimento dos QDs sem recobrimento visando analisar sua morfologia através de AFM ou MEV.

Na Figura 3.9, apresenta-se novamente uma planilha de planejamento das amostras com alguns exemplos da série feita variando o parâmetro de temperatura de crescimento (coluna de índice vermelho). Também estão anexados nesta imagem duas receitas de amostras dessa planilha com intuito de ilustrar este estudo.

Growing buffer

3:12 "GaAs buffer", begin stat ReactorData,
TMGa_1.run = open,
TMAI_1.run = close; ## Dummy ##

2:00 "prerun TMAI",
TMAI_2.line = open;

1 "stop buffer",
TMGa_1.run close,
TMAI_1.run open; ## Dummy ##
end stat ReactorData;
End buffer

Growing AlGaAs

7:59 "AlGaAs", begin stat ReactorData,
TMAI_2.run open, TMGa_1.run open,
TMGa_2.run close, TMAI_1.run close; ## Dummy ##

1 "Stop growth", end stat ReactorData,
TMAI_2.run close, TMGa_1.run close,
TMGa_2.run = open, TMAI_1.run open; ## Dummy ##
End AlGaAs

"Set Growth Temperature",
Reactor.temp = 520;
"wait", until Reactor.temp == 520;

2:00 "Parameters Stabilization, Prerun TMin_1",
TMin_1.line = open;

20 Ash3_1.source = 5, Ash3_1.push follow (400 - Ash3_1.source);

Growing InAs QD

5 "InAs QD", begin stat ReactorData,
TMin_1.run open, TMAI_1.run close;

12 "Annealing", end stat ReactorData,
TMin_1.run close, TMAI_1.run open;
End InAs QD

Growing buffer

3:12 "GaAs buffer", begin stat ReactorData,
TMGa_1.run = open,
TMAI_1.run = close; ## Dummy ##

2:00 "prerun TMAI",
TMAI_2.line = open;

1 "stop buffer",
TMGa_1.run close,
TMAI_1.run open; ## Dummy ##
end stat ReactorData;
End buffer

Growing AlGaAs

7:15 "AlGaAs", begin stat ReactorData,
TMAI_2.run open, TMGa_1.run open,
TMGa_2.run close, TMAI_1.run close; ## Dummy ##

1 "Stop growth", end stat ReactorData,
TMAI_2.run close, TMGa_1.run close,
TMGa_2.run = open, TMAI_1.run open; ## Dummy ##
End AlGaAs

"Set Growth Temperature",
Reactor.temp = 480;
"wait", until Reactor.temp == 480;

2:00 "Parameters Stabilization, Prerun TMin_1",
TMin_1.line = open;

20 Ash3_1.source = 5, Ash3_1.push follow (400 - Ash3_1.source);

Growing InAs QD

5 "InAs QD", begin stat ReactorData,
TMin_1.run open, TMAI_1.run close;

12 "Annealing", end stat ReactorData,
TMin_1.run close, TMAI_1.run open;
End InAs QD

C

M

S

AA

AI

CE

CF

CS

CU

DS

DV

ER

ES

ET

Layer

Ash3_1
Q mol
mol/min

TMGa_1
Q mol
mol/min

TMin_1
Q mol
mol/min

TMAI_2
Q mol
mol/min

Layer
Time
(s)

Layer
Time
(s)

Reactor
Temp
°C

Reactor
Press
mbar

XRD
AI Coe
%

XRD
Growth
rate
Å/s

QD
Density
cm-2

QD
Height
nm

QD
FWHM
nm

anneal

3,571E-03

0,000E+00

0,000E+00

0,000E+00

10

0,0

700,0

100

0,00

GaAs buffer

8,929E-04

3,828E-05

0,000E+00

0,000E+00

5

12,0

630,0

100

0,00

AlGaAs

8,929E-04

3,828E-05

0,000E+00

1,177E-05

7

59,0

630,0

100

25,800

8,25

InAs

2,232E-04

0,000E+00

1,700E-05

0,000E+00

0

5,0

500,0

100

0,00

8,2E+00

6,70

11,20

QD Annealing

2,232E-04

0,000E+00

0,000E+00

0,000E+00

0

12,0

500,0

100

0,00

anneal

3,571E-03

0,000E+00

0,000E+00

0,000E+00

10

0,0

700,0

100

0,00

GaAs buffer

8,929E-04

3,828E-05

0,000E+00

0,000E+00

5

12,0

630,0

100

0,00

AlGaAs

8,929E-04

3,828E-05

0,000E+00

1,177E-05

7

59,0

630,0

100

25,800

8,42

InAs

2,232E-04

0,000E+00

1,700E-05

0,000E+00

0

5,0

520,0

100

0,00

4,3E+09

10,80

15,00

QD Annealing

2,232E-04

0,000E+00

0,000E+00

0,000E+00

0

12,0

520,0

100

0,00

anneal

3,571E-03

0,000E+00

0,000E+00

0,000E+00

10

0,0

700,0

100

0,00

GaAs buffer

8,929E-04

3,828E-05

0,000E+00

0,000E+00

5

12,0

630,0

100

0,00

AlGaAs

8,929E-04

3,828E-05

0,000E+00

1,700E-05

7

15,0

630,0

100

34,000

9,08

InAs

2,232E-04

0,000E+00

1,700E-05

0,000E+00

0

5,0

490,0

100

0,00

1,1E+10

5,90

11,10

QD Annealing

2,232E-04

0,000E+00

0,000E+00

0,000E+00

0

12,0

490,0

100

0,00

anneal

3,571E-03

0,000E+00

0,000E+00

0,000E+00

10

0,0

700,0

100

0,00

GaAs buffer

8,929E-04

3,828E-05

0,000E+00

0,000E+00

5

12,0

630,0

100

0,00

AlGaAs

8,929E-04

3,828E-05

0,000E+00

1,700E-05

7

15,0

630,0

100

33,400

7,78

InAs

2,232E-04

0,000E+00

1,700E-05

0,000E+00

0

5,0

480,0

100

0,00

1,1E+10

6,70

9,90

QD Annealing

2,232E-04

0,000E+00

0,000E+00

0,000E+00

0

12,0

480,0

100

0,00

anneal

3,571E-03

0,000E+00

0,000E+00

0,000E+00

10

0,0

700,0

100

0,00

Process Data

Statistics Consumed

T = 520°C

T = 480°C

Figura 3.9: Acima, duas receitas de crescimento de InAs sobre AlGaAs onde o único parâmetro que foi modificado foi a temperatura de crescimento (em destaque com as setas). Abaixo, uma planilha mostrando a série de amostras crescidas para calibrar a temperatura.

Em seguida, foram crescidas as amostras para calibração do recobrimento. Como mencionado anteriormente, os QDs são crescidos a temperaturas baixas ($<550^{\circ}\text{C}$) enquanto que os filmes finos com boa qualidade cristalina são crescidos a temperaturas altas ($>600^{\circ}\text{C}$). A forma como a temperatura é aumentada no intervalo entre a finalização do crescimento dos QDs e o começo do crescimento do recobrimento é importante para não destruir os QDs e ao mesmo tempo depositar um recobrimento com material de boa qualidade cristalina.

A proposta deste trabalho é empregar um recobrimento parcial dos QDs em baixa temperatura com GaAs, seguido de um método chamado de *Indium flush* (*In-flush*) [55], que evapora e reorganiza o material exposto dos QDs, e posterior recobrimento a alta temperatura para produzir uma camada de QDs homogêneos apropriados à IBSC. Na Figura 3.10 apresenta-se uma sequência de imagens ilustrando passo-a-passo este procedimento de *In-flush* desde o crescimento da primeira camada de QDs (Figura 3.10-a) até o da camada de QDs seguinte (Figura 3.10-f).

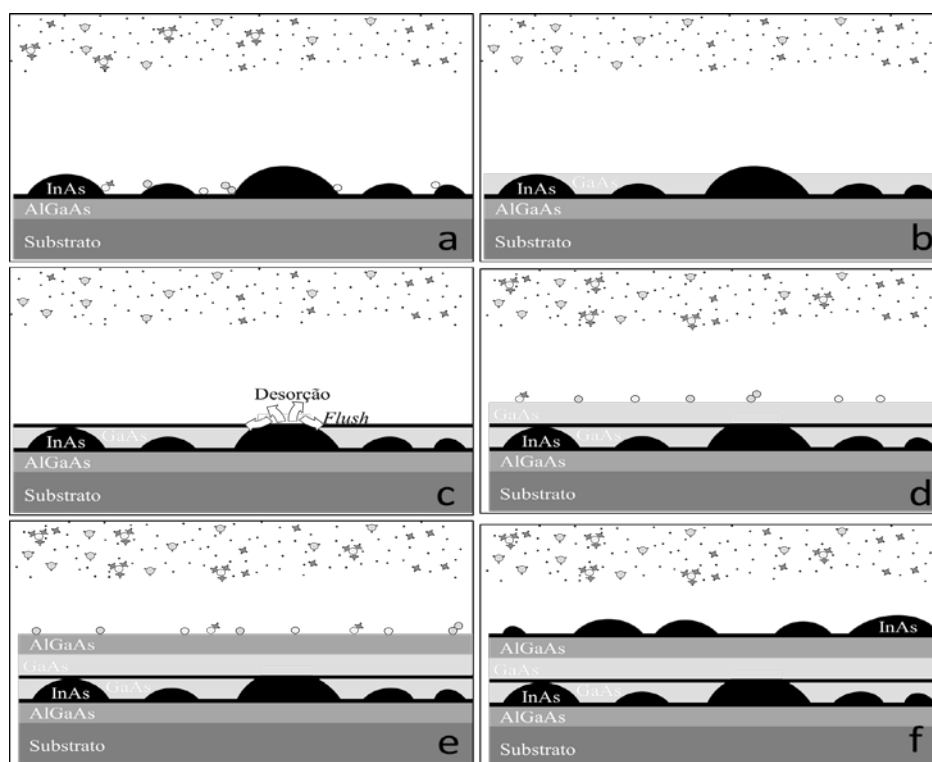
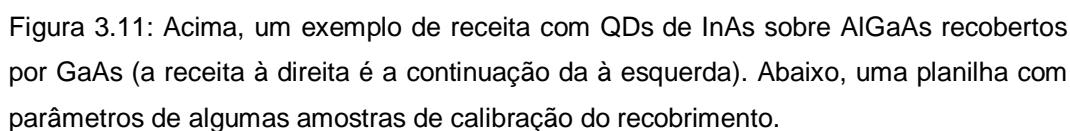


Figura 3.10: Etapas de recobrimento dos QDs por *In-flush*: (a) os QDs de InAs são crescidos a baixa temperatura; (b) os QDs são recobertos por GaAs ainda a baixa temperatura; (c) o crescimento é interrompido e a temperatura é elevada, o que provoca o *In-flush*; (d) o crescimento prossegue com GaAs a alta temperatura; (e) AlGaAs, que é a base dos QDs seguintes é crescido; (f) crescimento de uma nova camada de QDs.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1121538/CA



Amostras com um recobrimento espesso de GaAs a baixas temperaturas também foram feitas para efeito de comparação com o método de *In-flush*. Em vez de crescer o recobrimento de GaAs a baixa temperatura com espessura fina de poucos nanômetros, nestas amostras o GaAs é crescido com algumas dezenas de nanômetros para garantir que todos os QDs são completamente recobertos. Estes dois métodos de recobrimento foram analisados em suas estruturas cristalinas e respostas óticas.

Convém mencionar que o *In-flush* promove uma migração de índio do QD para a camada de recobrimento e isto contribui para diminuir um pouco o confinamento do QD ao criar uma região com um gradiente de concentração de índio e gálio [56]. Também convém mencionar que há um efeito independente de interdifusão (*interchange* ou *intermixing*) dos átomos de todas as camadas recobertas que resultam da alta temperatura [57]. No momento em que os resultados foram analisados, todos estes efeitos precisaram ser levados em conta. A Figura 3.12 mostra um esquema que ilustra esta interdifusão e como ela pode afetar a análise direta das dimensões e composições dos QDs e do recobrimento.

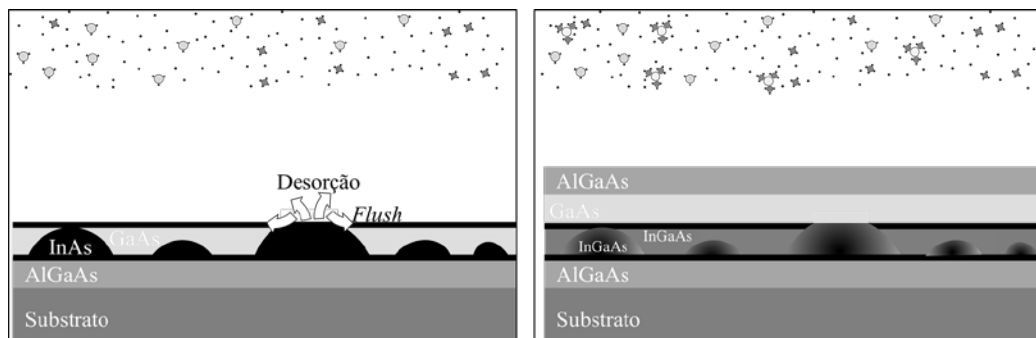


Figura 3.12: Reprodução dos fenômenos de interdifusão dos átomos dos QDs e da camada de recobrimento durante o período em que o reator está a altas temperaturas após o *In-flush* e como isto pode criar uma região difusa em composição.

Os resultados, bem como as análises, obtidos no crescimento dos QDs recobertos e não recobertos serão mostrados no capítulo 5. A sessão seguinte tratará do outro segmento deste trabalho focado no crescimento de QD-in-NW.

3.2

Ponto quântico em nanofio

A Figura 3.13 retoma o que foi apresentado no Capítulo 2 sobre crescimento seletivo, colocando lado a lado o processo convencional de crescimento e o processo de crescimento seletivo de nanofios.

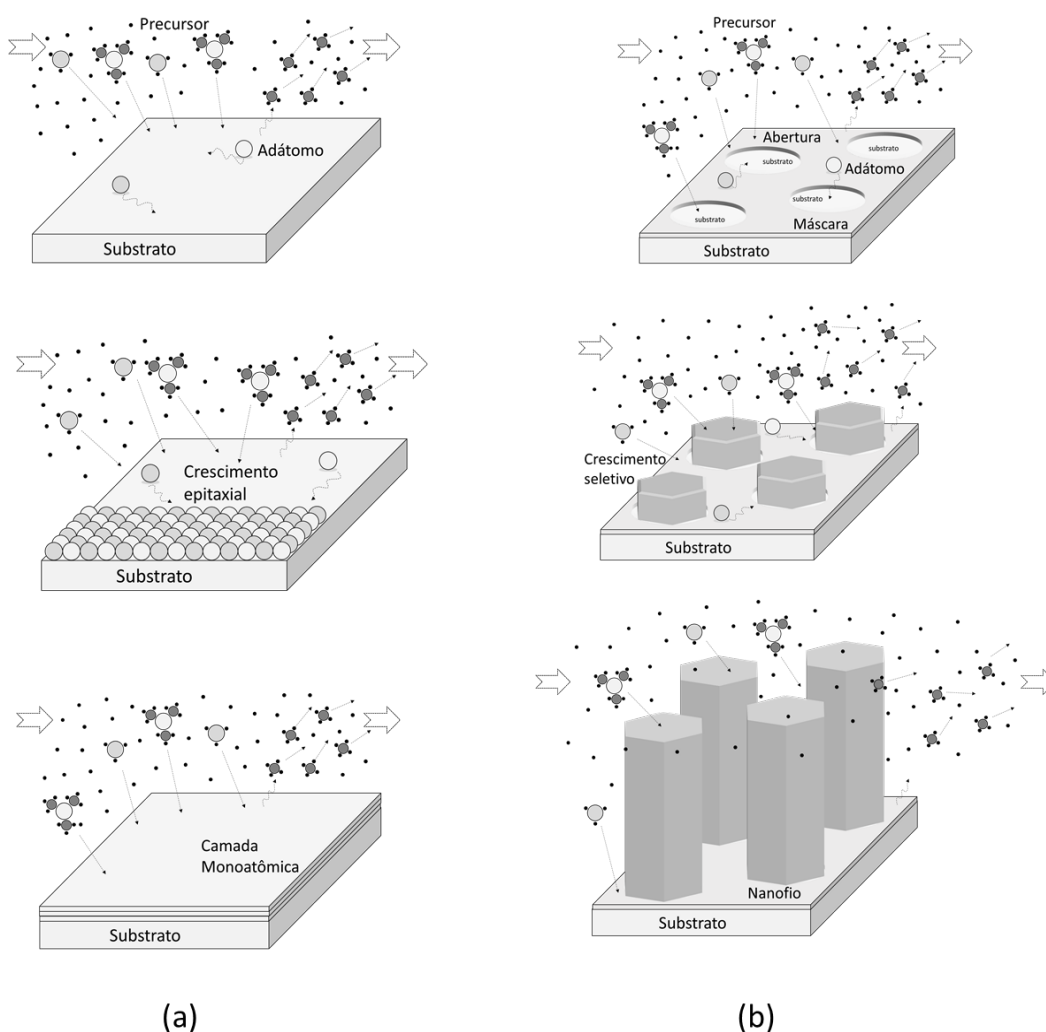


Figura 3.13: (a) Representação gráfica das etapas do crescimento epitaxial convencional (adsorção, fixação e formação da camada). (b) Representação gráfica do crescimento seletivo de nanofios verticais (adsorção, fixação apenas nos buracos e formação dos nanofios).

Para explicar o estudo do crescimento de QD-in-NW, esta seção foi dividida em três subseções: simulação, processamento e os aspectos específicos do crescimento da estrutura QD-in-NW em MOVPE.

As simulações foram feitas para poder definir as características do QD para atingir os níveis eletrônicos desejados, e também para poder posteriormente explicar os resultados experimentais.

A subseção seguinte apresenta o procedimento de aplicação da máscara de crescimento seletivo. Nesta subseção também já estão apresentados os resultados de calibração de cada etapa constituinte do processamento.

Por fim, a subseção sobre o crescimento de QD-in-NW possui o mesmo espírito apresentado no caso dos QDs por S-K de revelar alguns detalhes e especificidades das calibrações de cada etapa e do crescimento da estrutura final.

3.2.1

Simulação

Para utilização como base de um dispositivo emissor de fótons únicos, é conveniente buscar um sistema em que os níveis discretos do QD gerem apenas uma transição possível. O sistema de QD-in-NW pode atingir essa característica se seu QD possuir apenas um nível discreto ativo no poço de potencial da sua banda de condução. No caso do QD-in-NW há uma outra vantagem que é a inexistência da *wetting layer* que possui uma natureza de poço quântico com maior densidade de estados.

Como a formação do QD em nanofio não é por tensão, mas sim crescido como uma heteroestrutura axial, a geometria escolhida para a simulação do sistema foi a cilíndrica, ou seja, QD com morfologia cilíndrica (Figura 3.14). Os parâmetros morfológicos de entrada da simulação se resumem, neste caso, ao raio do QD e a sua altura.

O outro parâmetro de entrada da simulação é a altura da barreira, ou seja, a diferença entre a energia de *gap* do QD (InAs ou InGaAs) e da barreira (GaAs) na banda de condução (simulação de níveis eletrônicos para elétrons) ou na de valência (níveis para buracos). Esta entrada já engloba informações da composição do QD, da tensão do sistema e da temperatura da estrutura. A escolha do *band offset* (percentagem da diferença de energia de *gap* do QD e da barreira que está na banda de condução e na banda de valência) foi fixada em 0,7 na banda

de condução e 0,3 na banda de valência. Na Figura 3.14 está apresentada também o algoritmo usado para o cálculo 3D dos níveis de energia [58].

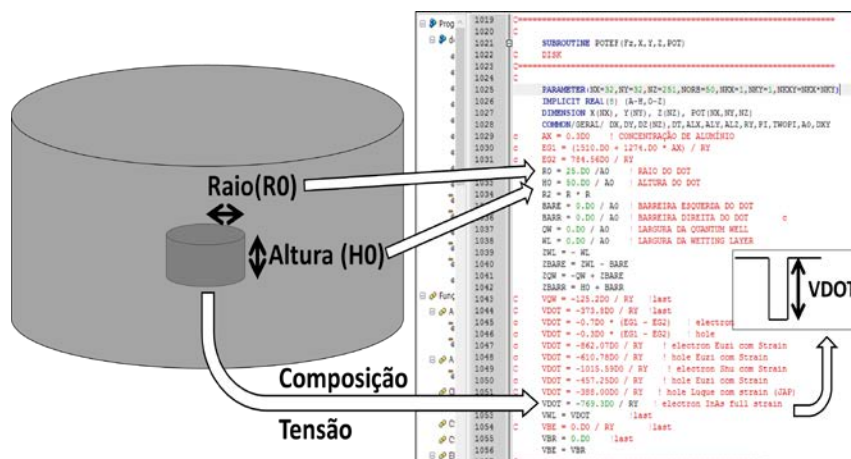


Figura 3.14: Representação gráfica da estrutura simulada com o QD com simetria cilíndrica (raio e altura). À direita está um pedaço do algoritmo da simulação com os parâmetros de entrada (raio, altura e VDOT que é a altura da barreira).

Apesar de primeiramente terem sido buscadas as dimensões de QDs que resultem em apenas um nível dentro do QD, viu-se que as opções eram limitadas. O diâmetro do QD possui grande influência nos níveis de energia para valores até poucos nanômetros (10 nm), mas gradativamente vai perdendo esta influência. Se considerarmos que no caso de QD-in-NW, o QD crescido axialmente teria teoricamente a tendência de manter o diâmetro próximo ao do nanofio, neste caso, como os nanofios obtidos com crescimento seletivo usualmente atingem espessuras de dezenas ou uma centena de nanômetros, há uma dificuldade em se alcançar apenas um nível de energia dentro do QD.

Na Figura 3.15, a dificuldade na obtenção de apenas um nível dentro das restrições de QD-in-NW está apresentada através de alguns exemplos de simulação dos níveis dos QDs para uma gama de diâmetros e alturas. Nesta figura estão apresentados três estudos. Primeiramente temos a comparação da influência do diâmetro (5, 30 e 100 nm) para um sistema de InAs(QD)/GaAs, desconsiderando tensão, com o QD de altura 5 nm. Nota-se que se o diâmetro for de 5 nm, há apenas um nível dentro do poço de potencial, mas se o diâmetro aumenta para 30 e 100 nm já há ao menos dois níveis dentro do poço. Em seguida há a comparação de um sistema com dimensões fixas em 30 nm de diâmetro e 1 nm de altura para diferentes alturas de barreira (InAs não tensionado, InAs

tensionado e $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$). Nota-se que mesmo para essas dimensões mínimas do QD há a formação de mais de um nível dentro do QD para algumas alturas de barreira, e se a altura do QD aumentar um pouco mais fatalmente também haverá mais de um nível dentro das outras duas alturas de barreira. Enfim, os dois últimos gráficos mostram a situação mais próxima do experimental ideal com QDs com composições de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0,3$ e $0,5$), diâmetros de 30 nm e alturas de 8 e 5 nm. Nota-se que para este caso há inúmeros níveis eletrônicos disponíveis.

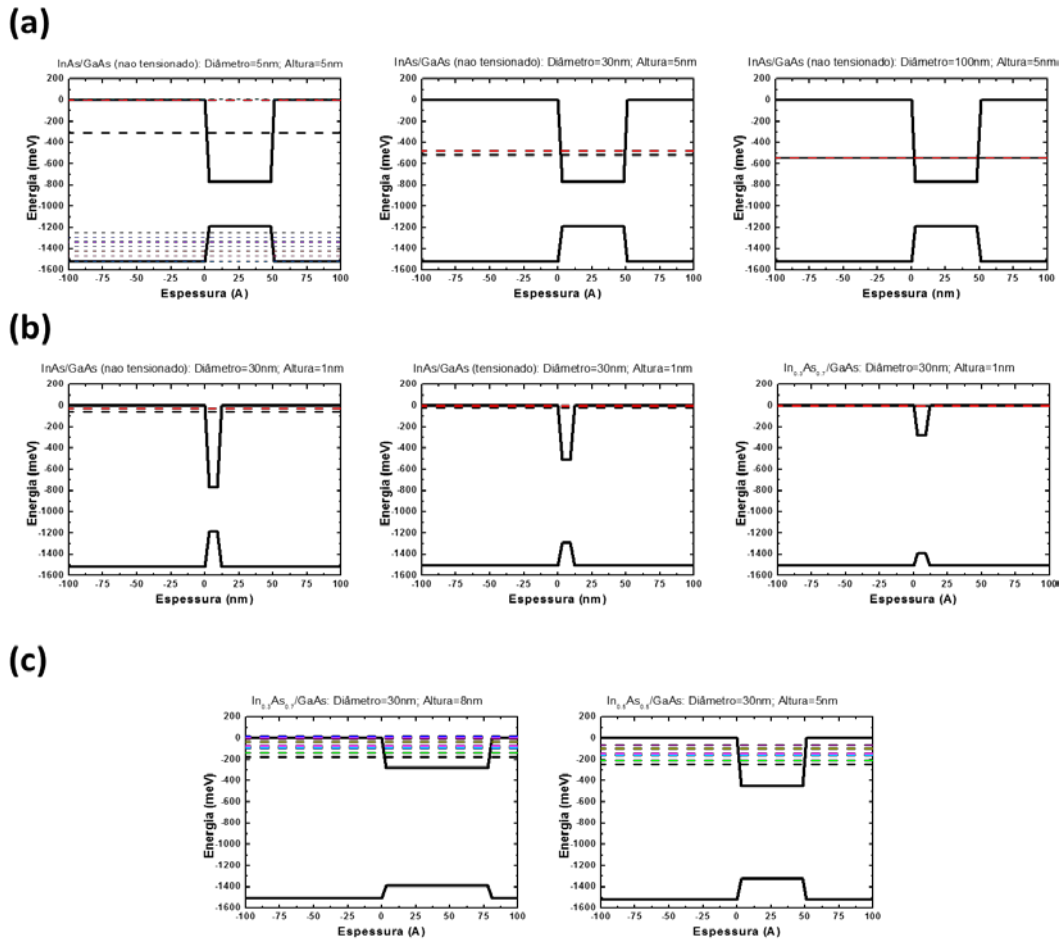


Figura 3.15: Estrutura de bandas do QD-in-NW (energia em função da altura do QD). (a) Estão sistemas de InAs/GaAs não tensionado com 5 nm de altura e diâmetros variáveis (na ordem: 5, 30 e 100 nm). (b) Estão sistemas com 30 nm de diâmetro, 1 nm de altura e alturas de barreira variáveis (na ordem: InAs não tensionado, tensionado e $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$). (c) Está uma comparação entre $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ com 30 nm de diâmetro e 8 nm de altura, e $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ com 30 nm de diâmetro e 5 nm de altura.

Com base nesta dificuldade de obtenção de uma estrutura com um único estado ligado, o foco se transferiu para o cálculo das transições tanto entre os níveis fundamentais na banda de condução e valência como também do primeiro nível excitado. Desta forma, os resultados óticos obtidos podem ser explicados em primeira ordem. Para abordar todas as possibilidades que possam interferir nos níveis de energia (e.g., mudança da composição por difusão e efeitos de tensão) foram simulados sistemas com diferentes composições de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ para o QD e incluindo os efeitos da tensão sobre a energia de *gap* do QD. Na Figura 3.16 apresenta-se este estudo com gráficos das energias de transição possíveis (nível fundamental da BC para o da BV) em função da altura do QD para uma gama de diâmetros e composições.

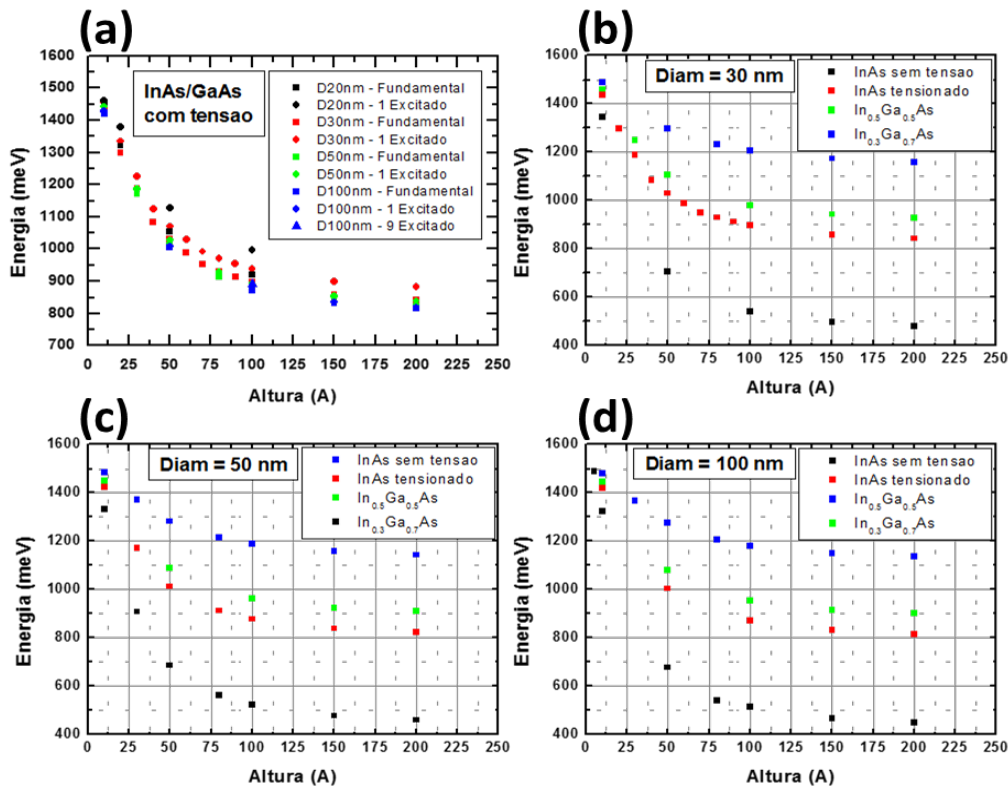


Figura 3.16: Gráficos de energia de transição do estado fundamental em função da altura do QD. (a) InAs/GaAs tensionado para alguns diâmetros distintos (20, 30, 50 e 100 nm). (b) QD com 30 nm de diâmetro para diferentes alturas de barreira (InAs sem tensão, com tensão, $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ e $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$). (c) QD com 50 nm de diâmetro para diferentes alturas de barreira. (d) QD com 100 nm de diâmetro para diferentes alturas de barreira.

É possível ver nestes gráficos que, para diâmetros a partir de 20-30 nanômetros, os comportamentos da energia de transição em função da altura são muito semelhantes. Por exemplo, para QDs com mesma composição e altura a

energia de transição difere de 20 meV se o diâmetro for 30 ou 100 nm. O que muda com o aumento do diâmetro é o aparecimento de mais níveis eletrônicos dentro do QD. Logo, a obtenção de nanofios os mais finos possíveis é desejável se o objetivo for que os QDs tenham uma emissão de fótons em uma faixa estreita de comprimentos de onda. Por esta razão, as seções seguintes mostrarão as etapas de produção dos nanofios buscando atingir diâmetros reduzidos para posteriormente crescer o QD e recobri-lo.

3.2.2

Processamento da máscara para SAG

A primeira etapa de produção do QD-in-NW é o processamento da máscara para crescimento seletivo dos nanofios. Este processamento foi escolhido de forma a manter-se próximo do encontrado na literatura. Os passos gerais estão apresentados na Figura 3.17 e serão explicados individualmente nas subseções a seguir. Além da explicação, também já serão expostos os resultados da calibração de cada etapa visando obter buracos de diâmetro pequeno.

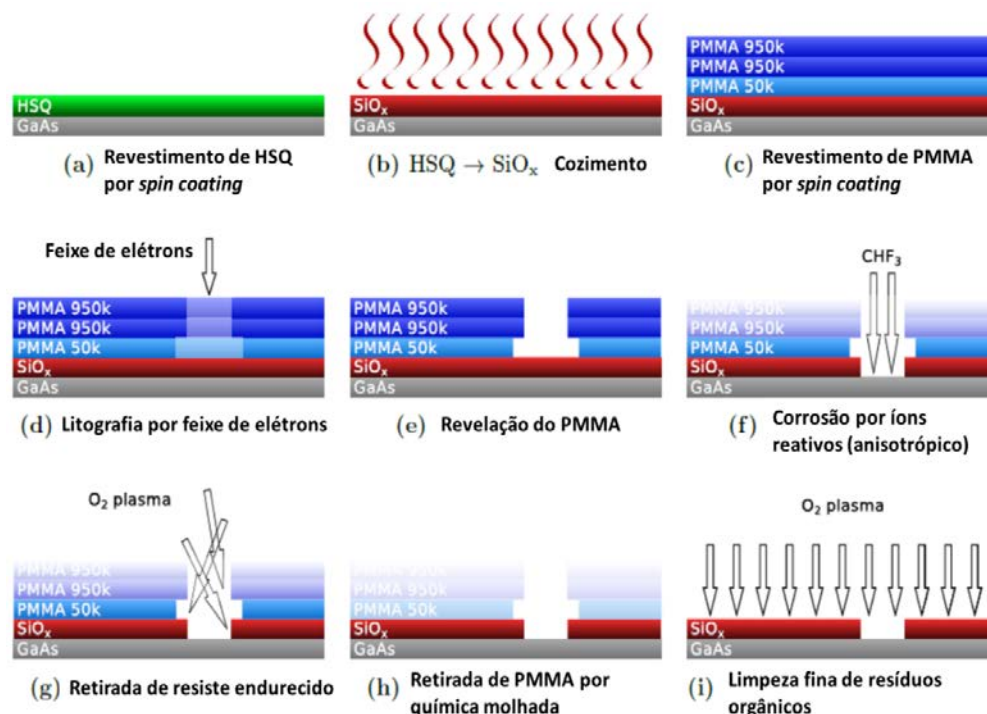


Figura 3.17: Etapas para o processamento da máscara de crescimento seletivo de QD-in-NW de In(Ga)As/GaAs em substrato GaAs(111)B [40].

Começamos por (a). Usualmente utiliza-se um equipamento de deposição por plasma (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*, PECVD) para revestir a superfície do substrato com óxido de silício ou nitreto de silício. Contudo, basta que este revestimento seja tal que não se degrade nas condições impostas pelo reator de crescimento (altas temperaturas, baixa pressão, fluxo de gases ativos) e que impeça a fixação sobre si dos adátomos provenientes dos precursores.

Há um produto denominado hidrogênio-silsesquioxano (*Hydrogen Silsesquioxane*, HSQ) de fórmula $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (ou $\text{HSiO}_{3/2}$) que pode servir como máscara e possui uma etapa de deposição mais simples. Isto ocorre em virtude deste produto poder ser diluído em um solvente MIBK (*Methyl Isobutyl Ketone*) e depositado por um processo de *spin coating* convencional. Após feita a deposição, um cozimento precisa ser feito de modo a quebrar as ligações do silício com hidrogênio, rearrumar sua estrutura e formar um composto bastante similar a óxido de silício (SiO_2) [59]. Na Figura 3.18 está exposta a estrutura química do HSQ e as reações que ocorrem após o tratamento térmico transformando-o em óxido de silício além de outros derivados gasosos.

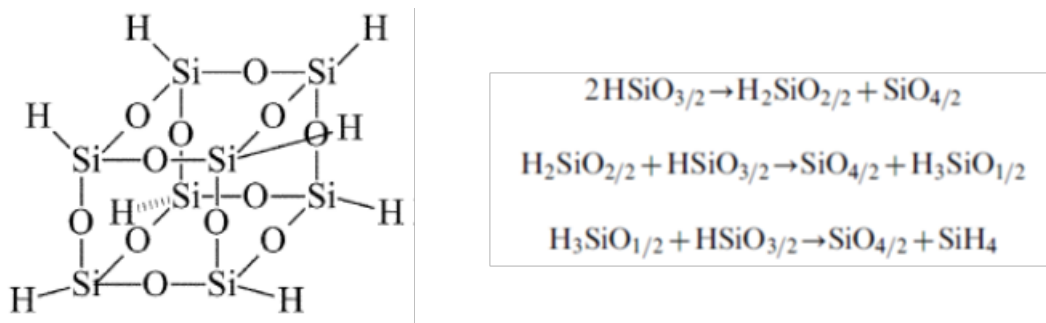


Figura 3.18: À esquerda, a estrutura do HSQ redistribuída após o cozimento. À direita, as etapas de decomposição do HSQ até a formação do composto similar a óxido de silício [59].

Para calibrar a espessura da camada de HSQ na superfície do GaAs, observou-se que a velocidade de rotação influencia muito pouco dado que a mistura HSQ+MIBK possui uma viscosidade muito baixa. Para conseguir controlar essa espessura, a razão de diluição do HSQ em MIBK produziu resultados mais significativos. A calibração de espessura por diluição possui boa reprodutibilidade dentro de determinadas condições. Sempre é necessário verificar a espessura da deposição por elipsometria pois o produto HSQ não possui grande

estabilidade quando estocado de forma incorreta e pode apresentar diferenças de um lote de produto para o outro. Também é importante fazer a diluição de HSQ em MIBK pouco tempo antes de seu uso (máximo 1 dia) e não sacudir fortemente a solução.

Após *spincoating*, um cozimento rápido em temperatura não muito alta (*soft bake*, abaixo de 150 °C) é feito para evaporar o solvente MIBK e manter apenas o HSQ na superfície do substrato. Só depois o cozimento a alta temperatura (*hard bake*) é feito para modificar a estrutura do HSQ, como mencionado anteriormente.

Na Figura 3.19 temos a calibração da espessura de HSQ pela razão de diluição em MIBK, onde o objetivo era atingir uma espessura entre 20 e 25 nanômetros. A velocidade de rotação foi mantida fixa em 500 rpm por 3 segundos (aceleração) seguido de 5000 rpm por 30 segundos (*spin*). O *soft bake* também foi fixado entre 130 e 150 °C por 2 minutos em uma chapa quente (*hot plate*), assim como o *hard bake* entre 350 e 400 °C por 1 hora em um forno purgado apenas com nitrogênio. O *hard bake* também pode ser feito em um *hot plate*, mas neste caso a temperatura deverá ser reduzida para um valor entre 250 °C e 300 °C.

Step	Process	Equipment	Qty (ml)	Speed (rpm)	Temp (C)	Press	Time (s)	Observations
1	Dilute HSQ:MIBK	III-V Coating bench	1 : #	-	-	-	-	Fresh mixture (less 24h)
2	Spincoating	BLE Spinner	2	5000	-	-	30	acceleration 500rpm 3s
3	Pre-bake Hot Plate	BLE Hot Plate	-	-	150	Vacuum	120	-
4	Bake Furnace	Heraeus Vacutherm	-	-	400	room	3600	Ramp up/down 300C

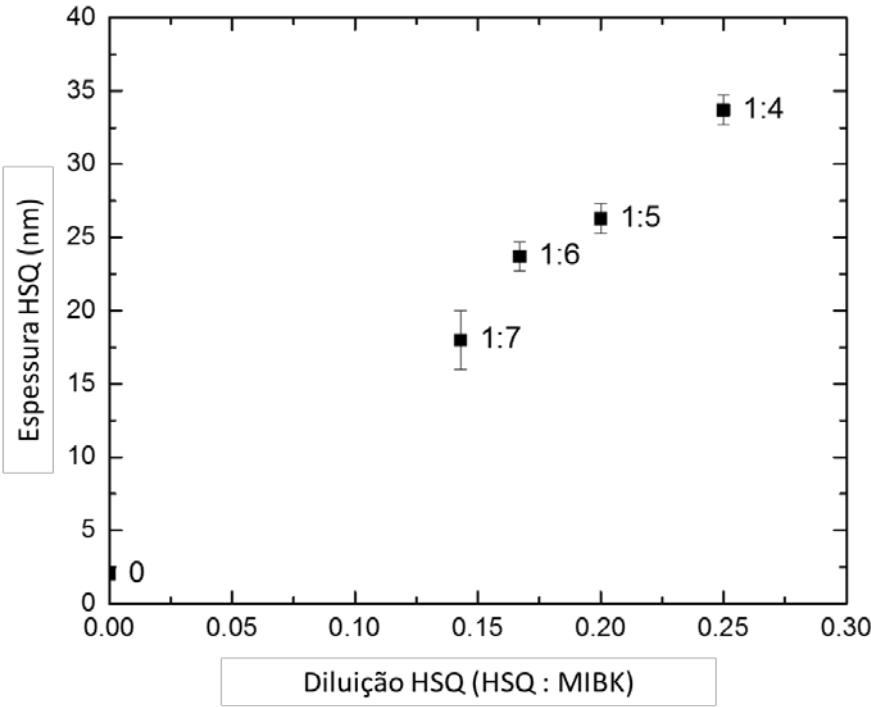


Figura 3.19: Gráfico de espessura de HSQ por diluição de HSQ em MIBK para um determinado lote de HSQ usado neste trabalho.

Na Figura 3.20 estão expostos exemplos de deposição que indicam a boa homogeneidade desta técnica quando feita sobre um substrato inteiro de 2 polegadas de diâmetro de GaAs (111)B. Pode-se notar que as espessuras do HSQ medidas por elipsometria variam muito pouco do centro para a borda do substrato. Se definirmos a inhomogeneidade como o desvio padrão das espessuras dividido pela média das espessuras, os dois substratos mostrados apresentam inhomogeneidades de 1% e 3% respectivamente. E a reprodutibilidade calculada das duas amostras (diferença das espessuras das duas amostras dividido pela média entre elas) dá em torno de 99%.

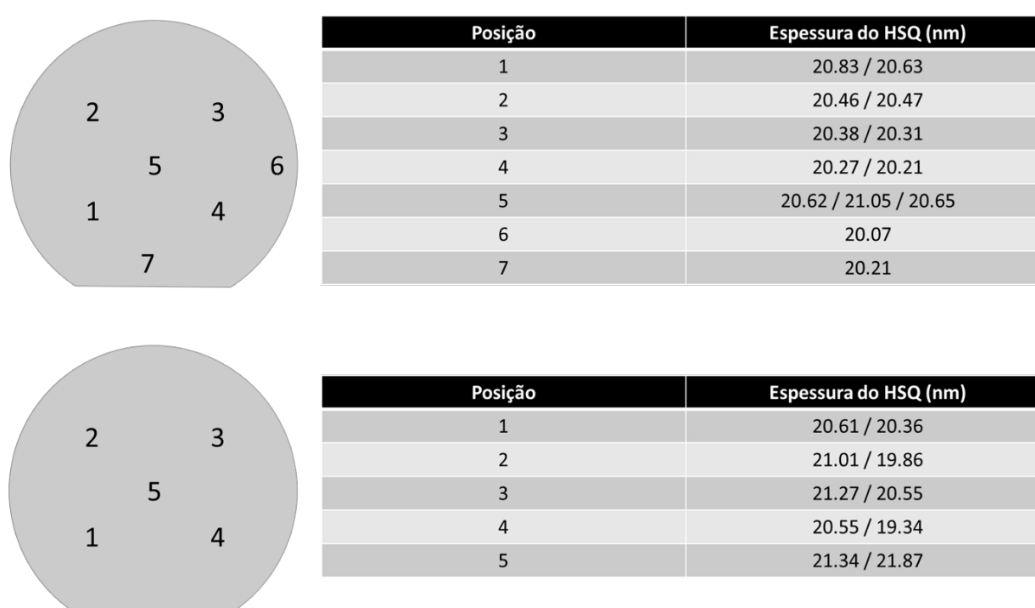


Figura 3.20: Medida da espessura por elipsometria do HSQ em diversas posições do substrato marcado pela numeração para dois substratos feitos nas mesmas condições.

Apesar do HSQ também ser um resiste para litografia por feixe de elétrons (*eletron beam* ou *e-beam*), ele é do tipo negativo (ie, região sensibilizada não é retirada na revelação). Isto significaria que para fazer buracos toda a superfície da amostra teria que ser sensibilizada pelo feixe de elétrons excetuando os buracos. Por esta razão, optou-se por usar uma outra camada de resiste para litografia por *e-beam*. O uso de resiste de polimetil-metacrilato (*Poly(methyl methacrylate)*, ou PMMA, ou vidro acrílico) para este fim é bastante comum na indústria e é capaz de atingir resoluções nanométricas como as desejadas.

É sabido que uma mistura entre PMMA, HSQ e CHF_3 (da corrosão por íons reativos) pode gerar um composto que adere na superfície do substrato de difícil

remoção [38]. Por esta razão há a necessidade de encontrar um modo de produzir um *undercut* (região escavada na interface PMMA/HSQ) como pode ser visto na Figura 3.17e. Um modo de se alcançar isto é através da utilização de duas camadas de PMMA com sensibilidades diferentes (a mais sensível abaixo da menos sensível), de modo que a mais sensível seja mais dissolvida na revelação do que a menos sensível com a mesma dose do feixe de *e-beam*. Os produtos escolhidos foram o PMMA 950K (AR-P 679.02) para o resiste menos sensível e o 50K (AR-P 639.04) para o mais sensível.

Como a corrosão por íons corrói também o PMMA, há a necessidade que a espessura da camada superior (de 950K) seja espessa o suficiente para que não seja inteiramente retirada. Contudo, o ideal seria não ter uma espessura muito grande pois quanto mais espessa a camada de PMMA, pior a resolução da litografia.

Da mesma forma que o HSQ, o PMMA é depositado por *spin coating* e necessita de um *soft bake* para evaporar o solvente no qual o polímero vem dissolvido. Contudo, devido ao HSQ ser um óxido, há uma possibilidade de adsorção de umidade do ambiente. Por isto, antes de realizar o *spin coating*, é recomendado desidratar a superfície aquecendo em um *hot plate* acima de 100 °C, ou melhor ainda depositar bis(trimethylsilyl)amine, também conhecido por hexamethyldisilazane (HMDS), para tornar a superfície hidrofóbica.

Na Figura 3.21 está exposta a calibração de espessura das camadas de PMMA 50K e PMMA 950K em função da velocidade de rotação do *spinner*. Manteve-se fixada a aplicação de HMDS na forma vapor com o substrato aquecido à 130 °C, e a temperatura de *soft bake* de cada PMMA em 170 °C por 10 minutos. Os testes foram feitos em substratos de Silício (100) e por isso apresentam pequena diferença em relação ao resultado para substrato de GaAs (111)B.

Da mesma forma que na calibração do HSQ, a homogeneidade é importante também para o PMMA para garantir que a exposição do feixe de *e-beam* seja feita sempre sobre a mesma espessura, independentemente da posição no substrato. Na Figura 3.22 estão expostos dois exemplos de substratos com medidas da espessura do PMMA em diferentes pontos da superfície marcados pelos números. Também está exposta a medida de espessura em função da distância ao centro do substrato.

Há uma pequena variação radial da espessura, ao contrário do observado na deposição de HSQ. Este resultado mostra que na região central do substrato a espessura é bastante homogênea e não deverá ter variação de resposta ao feixe de elétrons em função da posição irradiada. Contudo, mesmo as regiões próximas das bordas ainda são homogêneas o suficiente em comparação ao centro para garantir que a litografia possa ser feita próxima da borda sem grandes distorções. Com isto, este método apresenta uma área de aproveitamento do substrato de quase 100%.

Mais tarde na calibração da etapa de corrosão houve uma modificação da potência do plasma de íons que resultou em uma corrosão do PMMA muito abrandada. Por esta razão a espessura da camada de PMMA 950K pode ser diminuída em 75 nm, o que gerou uma melhoria na resolução das aberturas. Na Figura 3.23 estão expostos exemplos de medida da espessura das amostras com esta camada de PMMA mais fina para diversas posições no substrato (marcado pelas letras). Nota-se que a homogeneidade da espessura continua dentro de valores aceitáveis em torno de 1% de diferença da borda para o centro e a reprodutibilidade também se mantém boa em 98%.

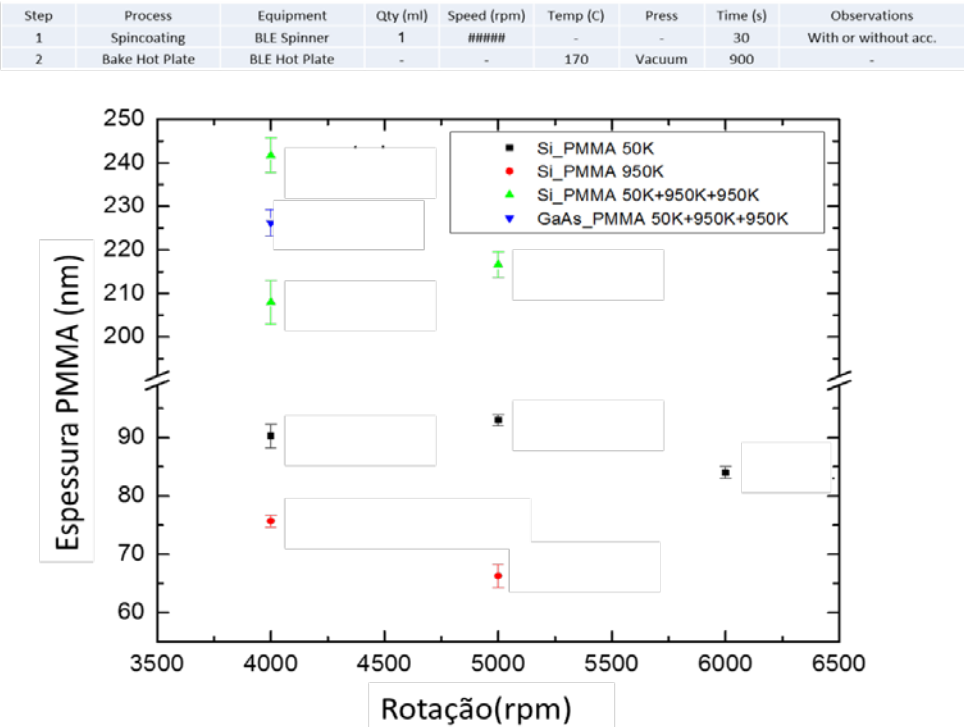


Figura 3.21: Gráfico de espessura da(s) camada(s) de PMMA em função da velocidade de rotação do *spinner* para litografia por *e-beam*. Amostras teste feitas em silício e uma amostra final feita em GaAs.

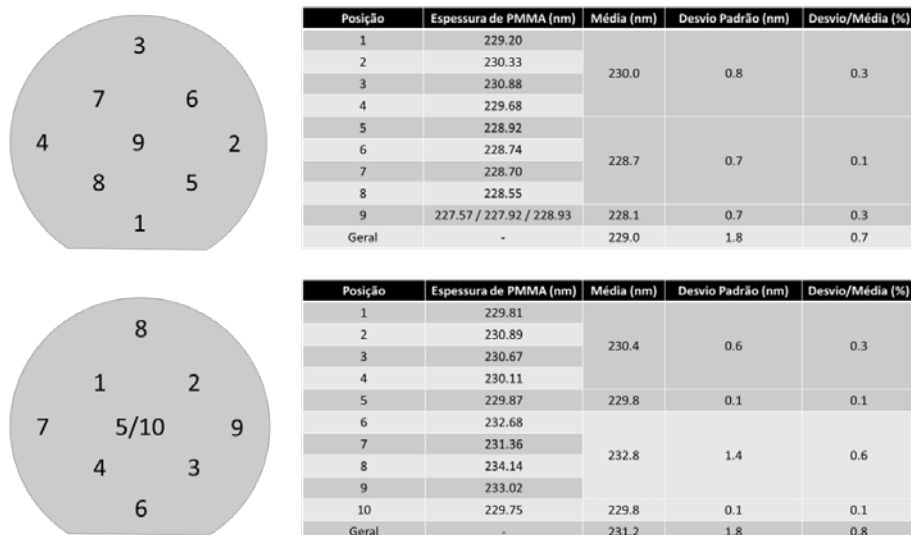


Figura 3.22: Medida da espessura por elipsometria do PMMA em diversas posições do substrato marcado pela numeração para dois substratos feitos nas mesmas condições. Nas colunas à direita estão agrupadas as medidas em função da distância ao centro. Este agrupamento explicita o espessamento da camada próximo da borda.

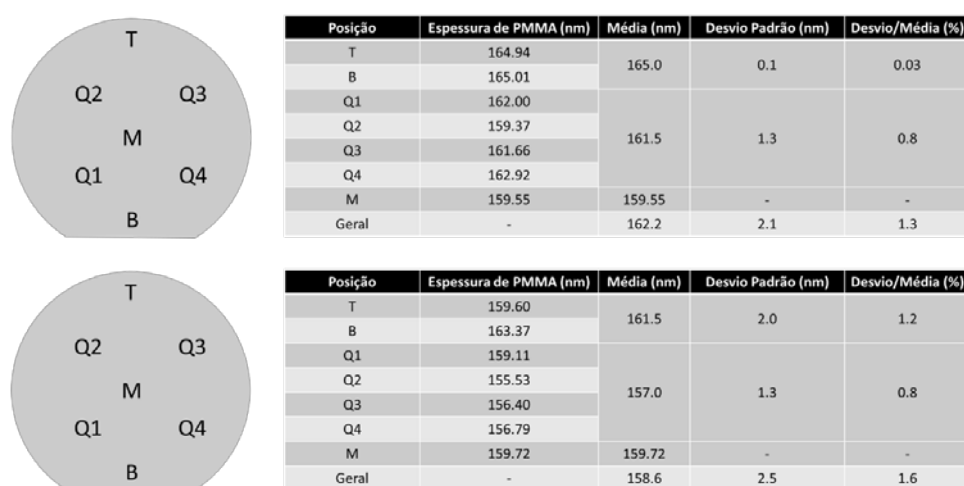


Figura 3.23: Medida da espessura por elipsometria da camada mais fina de PMMA, após a otimização da corrosão, em diversas posições do substrato marcado pela numeração para dois substratos feitos nas mesmas condições. Nas colunas à direita estão agrupadas as medidas em função da distância ao centro.

Dado que os padrões para crescimento seletivo não ocupam todo o substrato, pode-se dividir o substrato em 4 quartos ou até em 8 pedaços (Figura 3.24) para não desperdiçar. Como o substrato é em orientação [111], a clivagem em 4 quartos não é trivial como no caso de um substrato de orientação [100]. Para isto, um equipamento para riscagem e clivagem (*scriber*) se faz necessário.

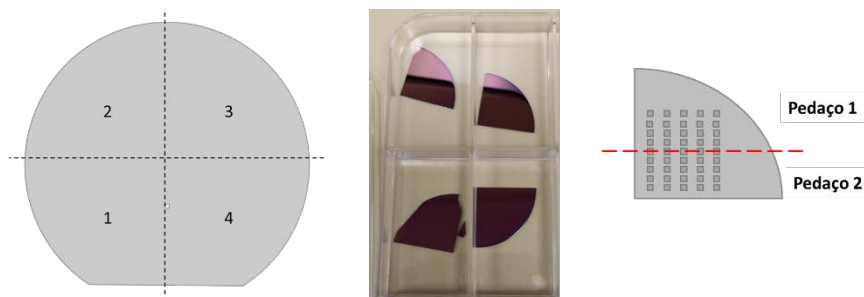


Figura 3.24: Esquema e foto da clivagem do substrato com PMMA em 4 pedaços e posteriormente em 8 para litografia e crescimento.

Terminadas as deposições e a clivagem, a etapa seguinte é a litografia propriamente dita. A litografia por *e-beam* sensibiliza o PMMA em regiões pré-determinadas através de um feixe focalizado de elétrons. O equipamento utilizado (Vistec EBPG 5000plus) possui uma resolução de escrita de até 1 nm, mas para o padrão da máscara deste trabalho uma resolução de 5 nm foi suficiente (e reduz significativamente o tempo de uso da máquina em comparação a 1 nm de resolução).

O equipamento requer um arquivo digital contendo o desenho a ser feito sobre o PMMA. Neste projeto, esse padrão digital foi desenvolvido de modo a criar uma matriz hexagonal (Figura 3.25) de pontos para que o feixe de elétrons incida pontualmente e sequencialmente, *single beam*. Um ponto com 5 nm de raio será interpretado pelo equipamento como uma incidência pontual naquele local (*single shot*).

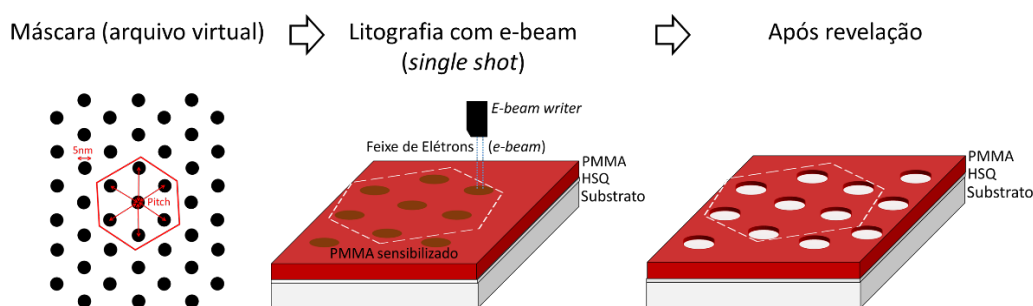


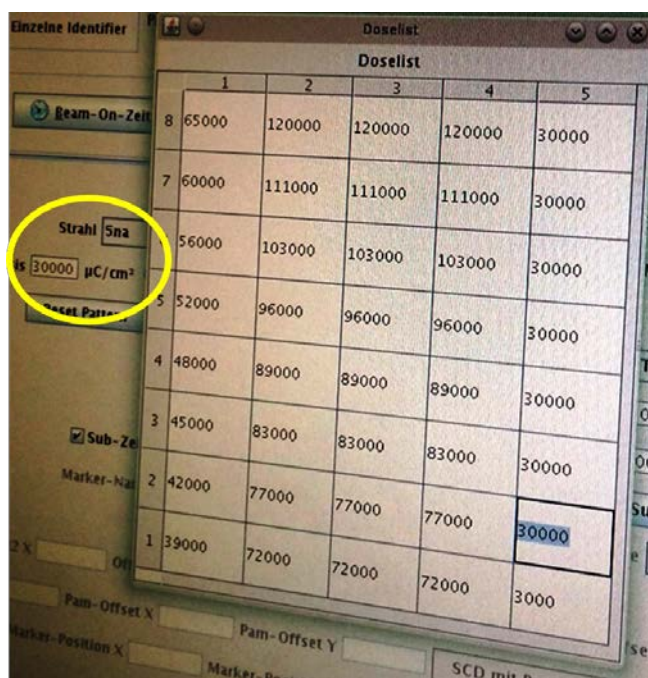
Figura 3.25: Etapas de litografia por e-beam da camada de PMMA. À esquerda está uma representação do arquivo virtual da máscara com a matriz hexagonal com pontos desenhados de 5 nm. Ao centro e à direita, uma representação gráfica da litografia baseada nesta máscara.

Como citado anteriormente, os parâmetros de interesse principal do projeto são a distância (*pitch*) entre os buracos e o tamanho deles. O primeiro caso se converte simplesmente em desenhar a matriz com os pontos espaçados do *pitch* desejado (Figura 3.25). O segundo caso é mais complexo pois não depende apenas da litografia por feixe de elétrons, mas também da etapa de revelação e da etapa de corrosão do HSQ. Assim, a calibração do tamanho dos buracos precisa ser feita conjuntamente entre essas 3 etapas. De qualquer modo, é importante calibrar o *e-beam* para buscar sensibilizar um volume profundo o suficiente para que o PMMA seja retirado e o HSQ seja exposto durante a revelação, mas não sensibilizar a ponto de retirar muito PMMA e isso gerar buracos de diâmetros grandes.

A calibração que pode ser feita na litografia de *e-beam* é em relação a dose do feixe de elétrons. Dependendo da corrente e do tempo de permanência do feixe em uma posição do PMMA, o feixe irá sensibilizar mais ou menos essa região. Esta variação na sensibilização se refletirá em uma mudança no tempo necessário para revelação e no diâmetro do buraco. Apesar de idealmente o feixe incidir em uma posição e ter largura de feixe da ordem de 5 nm, fenômenos de reflexão pelo substrato e a própria química da reação ocorrida no PMMA fazem com que a região sensibilizada seja maior que a largura do feixe. Na Figura 3.26 segue uma imagem da rotina usada para programar a litografia por *e-beam*. No programa é visível a corrente do feixe de elétrons usada (5 nA) e uma tabela com uma lista das doses (dadas em $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) usadas para estudar a influência destas no tamanho final do buraco. Cada célula dessa tabela indica que aquele conjunto de pontos será sensibilizado com aquela dose. Como são 40 células, essa amostra possuía 40 conjuntos distintos de pontos, cada um com uma dose respectiva.

É possível também buscar modificar o formato (Figura 3.27-b, c) ou o padrão dos buracos (Figura 3.27-d) em relação ao hexagonal simples (Figura 3.27-a) reorganizando a matriz de pontos.

Dependendo da organização, os nanofios crescidos podem apresentar novas características morfológicas e, conseqüentemente, novas propriedades. Alguns testes em relação à modificação da rede de buracos foram feitos neste projeto visando a melhoria da qualidade cristalina do nanofio e a melhoria da razão de aspecto do nanofio.



	1	2	3	4	5
8	65000	120000	120000	120000	30000
7	60000	111000	111000	111000	30000
6	56000	103000	103000	103000	30000
5	52000	96000	96000	96000	30000
4	48000	89000	89000	89000	30000
3	45000	83000	83000	83000	30000
2	42000	77000	77000	77000	30000
1	39000	72000	72000	72000	30000

Figura 3.26: Interface do programa de litografia por *e-beam*. Na tabela em primeiro plano estão postas as doses que serão utilizadas (em unidade de $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). No programa em segundo plano é visível a corrente utilizada para esta exposição no lado esquerdo da tela, 5 nA.

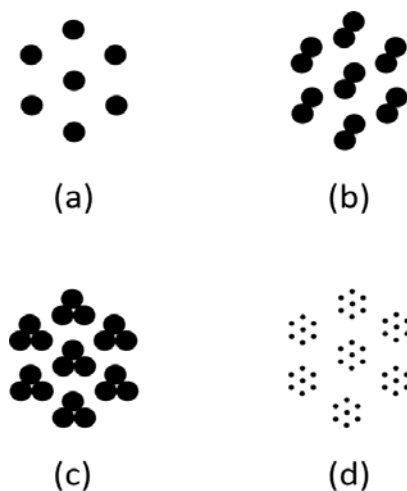


Figura 3.27: Exemplos de matrizes alternativas de pontos para crescimento dos nanofios. (a) Padrão hexagonal convencional de pontos; (b) Padrão hexagonal com dois pontos juntos para alcançar aberturas elípticas; (c) Padrão hexagonal com três pontos juntos com objetivo de alcançar aberturas triangulares; (d) Padrão bi-hexagonal de pontos com objetivo de aumentar a taxa de crescimento e melhorar a razão de aspecto.

Uma matriz de pontos não ocupa toda a área do substrato (ou do quarto de substrato) pois é possível retirar as informações necessárias com matrizes de 100 a 300 μm de lado. Este tamanho é suficiente para garantir que durante o

crescimento somente os nanofios perto da borda sofrerão com efeitos de condições de contorno. Dessa forma, há espaço no substrato para realizar mais de um experimento de litografia, simplesmente criando sequências de matrizes com parâmetros distintos (*pitch*, dose, formato). Na Figura 3.28 está exposto um exemplo de litografia para um substrato inteiro com um conjunto de matrizes com parâmetros distintos entre si. De forma a facilitar a análise (microscopia, fotoluminescência, etc), cada matriz de pontos possui algumas figuras de marcação (*marker*) de fácil visualização inclusive com microscopia ótica, mas estes estão afastados o suficiente da matriz para não influenciar no crescimento dos nanofios.

Na Figura 3.29 temos imagens de microscopia ótica feitas logo após a litografia. É possível visualizar claramente os *markers* e as inscrições que identificam aquele padrão específico com relação ao formato (“D” para pontos), ao *pitch* (P970) e à dose do *e-beam* (D5). Nesta figura também estão dispostos valores gerais da litografia como a distância entre as matrizes de pontos (2 mm e 0,5 mm) e a área ocupada por um padrão (1 mm). Não confundir este tamanho com o tamanho da matriz de pontos que é de apenas centenas por centenas de micrômetros.

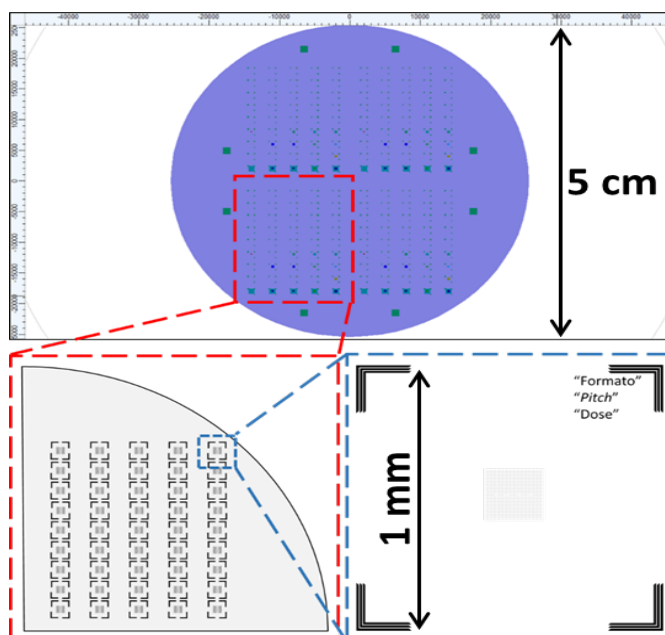


Figura 3.28: Máscara em arquivo virtual com as matrizes para crescimento de nanofios em um substrato inteiro. Um quarto de substrato contém 9 x 5 matrizes com características diferentes.

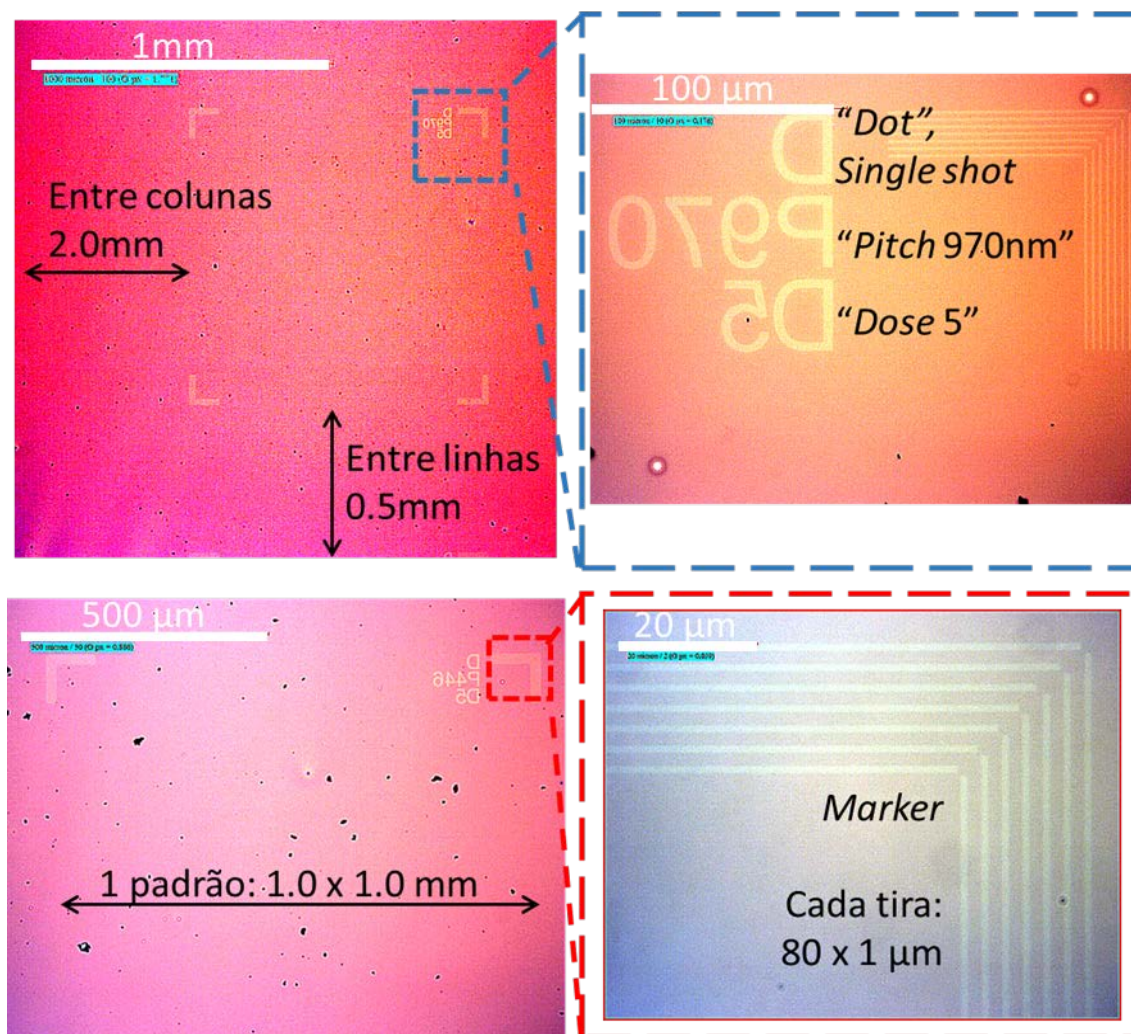


Figura 3.29: Microscopia ótica de uma amostra litografada. As duas imagens à esquerda mostram uma matriz de 970 nm e 446 nm de *pitch*, respectivamente. À direita, imagens magnificadas para mostrar as identificações e os *markers*. Estão dispostos também alguns valores gerais como a distância entre matrizes e o tamanho de um padrão.

O passo seguinte à litografia é a revelação que consiste na diluição do PMMA sensibilizado pelo *e-beam*. Ao incidir sobre a cadeia de polímeros do PMMA, o feixe de elétrons a quebra em cadeias menores (Figura 3.30) e mais solúveis em MIBK ou álcool isopropílico (IPA). Para polímeros maiores (por exemplo, 950K) a quebra é realizada em etapas e por isto requer uma maior dose (ie, é menos sensível ao feixe) do que polímeros com menor massa molecular (por exemplo, 50K). Quando o feixe de elétrons torna a região sensibilizada mais solúvel, este processo é chamado de positivo enquanto que no caso reverso o processo é chamado de negativo. Como dito anteriormente, no caso de HSQ, o

feixe de elétrons favorece a formação de ligações que tornam o composto mais complexo e menos solúvel na solução reveladora, ou seja, o HSQ é um resiste negativo para *e-beam*. Convém lembrar que o resiste positivo não sensibilizado também é solúvel nessa mesma solução apesar de muito menos do que a região sensibilizada, logo o tempo de revelação tem que ser controlado para não começar a dissolver essas regiões.

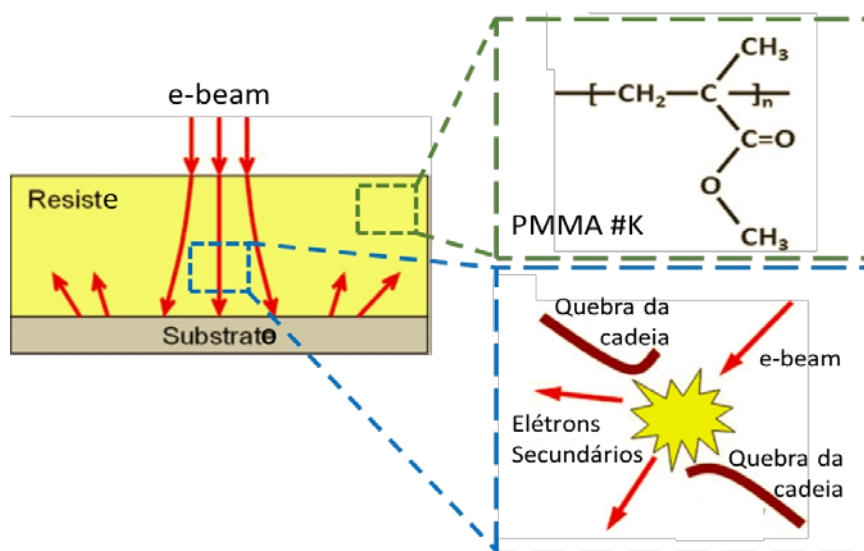


Figura 3.30: Esquema de irradiação de PMMA por e-beam com representação da difração ocorrida no resiste e a reflexão ocorrida pelo substrato. À direita apresenta-se um diagrama da quebra das moléculas do polímero em cadeias menores. [60]

Primeiramente foi utilizada uma solução reveladora comercial da fabricante de PMMA denominado AR600-55, que é basicamente MIBK, e então limpa com um rinso de IPA. Inicialmente o estudo consistiu em analisar estruturas maiores como os *markers* ou uma máscara feita exclusivamente para testar a revelação. Na Figura 3.31 apresenta-se o estudo de revelação variando a dose de exposição visando atingir uma estrutura com bordas abruptas e cantos não arredondados (“revelação adequada”).

Aplicando-se esta revelação em amostras com a máscara para crescimento, os *markers* devem apresentar características similares aos resultados obtidos nas amostras de calibração. Na Figura 3.32, apresentam-se algumas comparações entre imagens de microscopia ótica antes e após a revelação das amostras. O valor ideal para revelação encontrado foi de 1 minuto em MIBK e 1,5 minuto em IPA a temperatura ambiente.

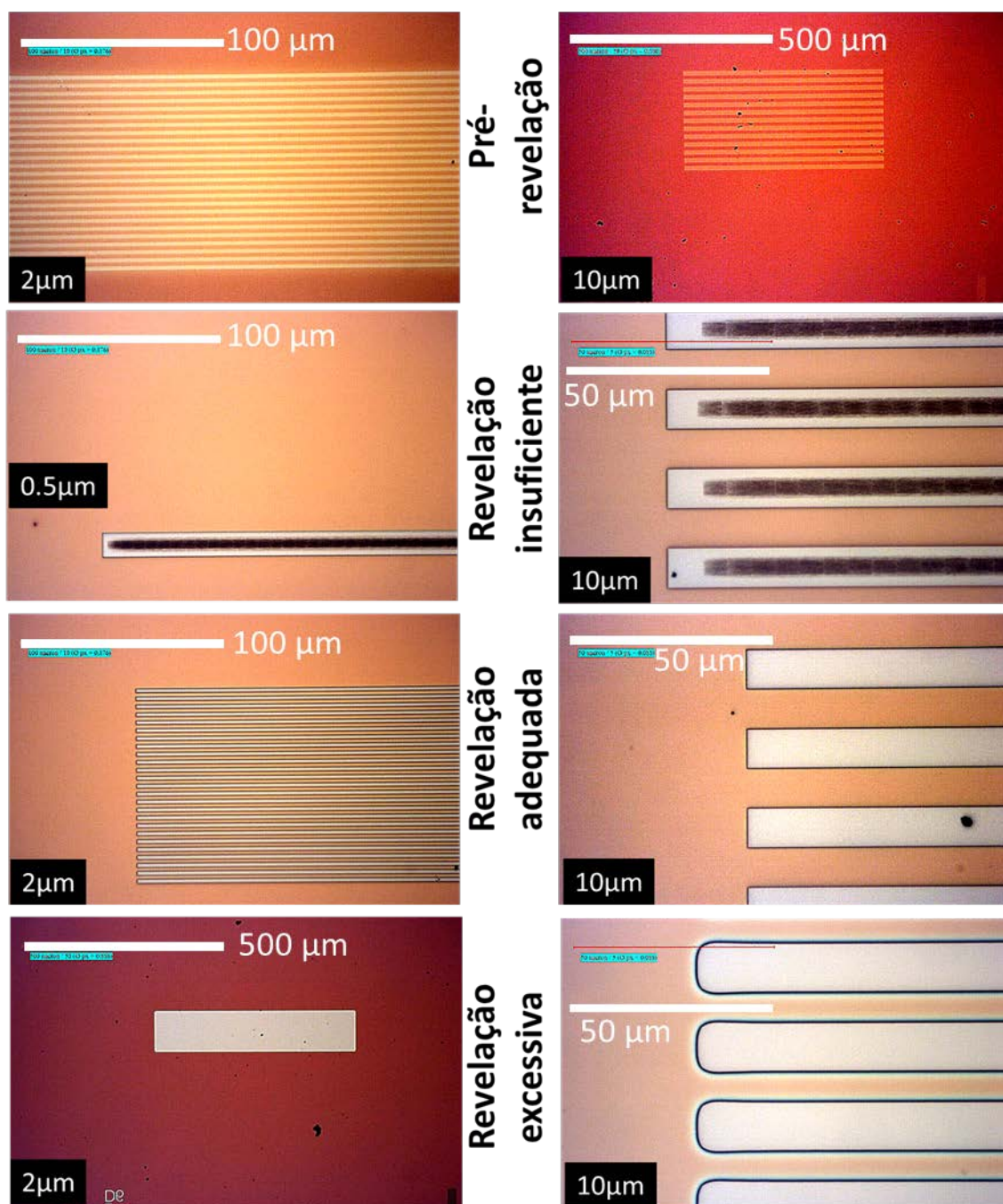


Figura 3.31: Máscaras com padrões de linhas com espessuras distintas (0.5, 2 e 10 μm) usadas para calibrar a dose da exposição do *e-beam* e o tempo de revelação. Primeira linha é a amostra antes da revelação, a segunda é de um teste onde o resiste não saiu por completo (revelação insuficiente), a terceira linha é de uma amostra com revelação adequada, e a quarta linha é de uma amostra onde as linhas coalesceram ou ficaram com bordas arredondadas (revelação excessiva).

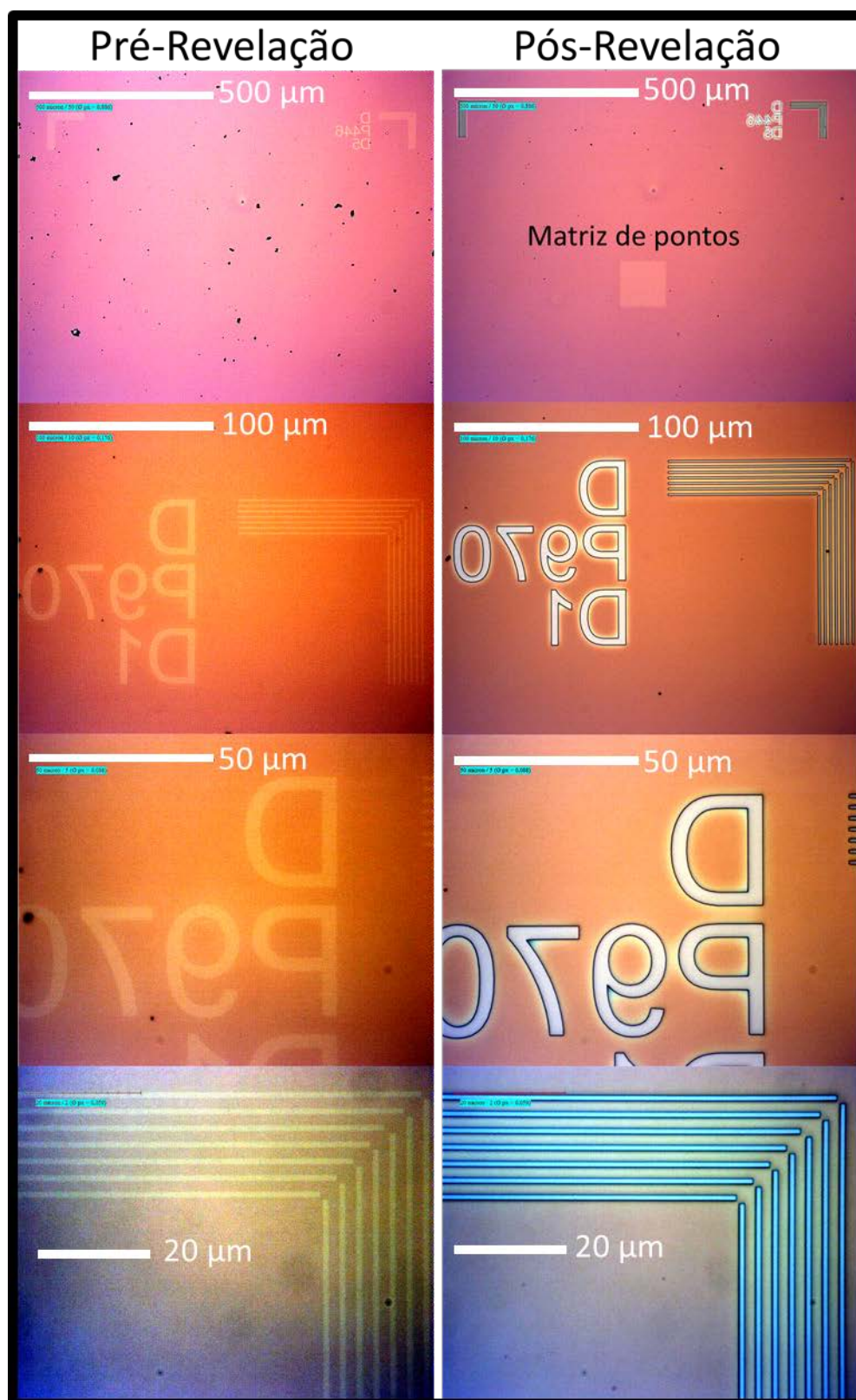


Figura 3.32: Amostra antes e depois da revelação. Nota-se que as linhas que formam os *markers* e as identificações estão adequadamente reveladas, e também é possível notar a região onde a matriz de pontos foi exposta ao *e-beam* e revelada (quadrado claro). Como as dimensões envolvidas são nanométricas, não é possível ver os detalhes da matriz com microscopia ótica.

Contudo, na realidade, o mais importante é verificar como a revelação está ocorrendo nos pontos expostos por *e-beam* e não nas figuras de alinhamento. Para isto, experimentos de metalização foram feitos de modo que o metal depositado nos buracos do PMMA diretamente sobre o HSQ reproduzisse o diâmetro do buraco que seria feito no HSQ com a corrosão por plasma. Como a camada de PMMA é espessa (>200 nm), foi possível depositar uma camada de titânio (10 nm), para ajudar na adesão, e uma de ouro (30 nm). Na Figura 3.33 são apresentadas imagens da amostra antes e após o *lift-off* (processo de limpeza com acetona da camada de PMMA do substrato após uma metalização), e na Figura 3.34 apresentam-se micrografias de MEV do resultado da metalização após o *lift-off*.

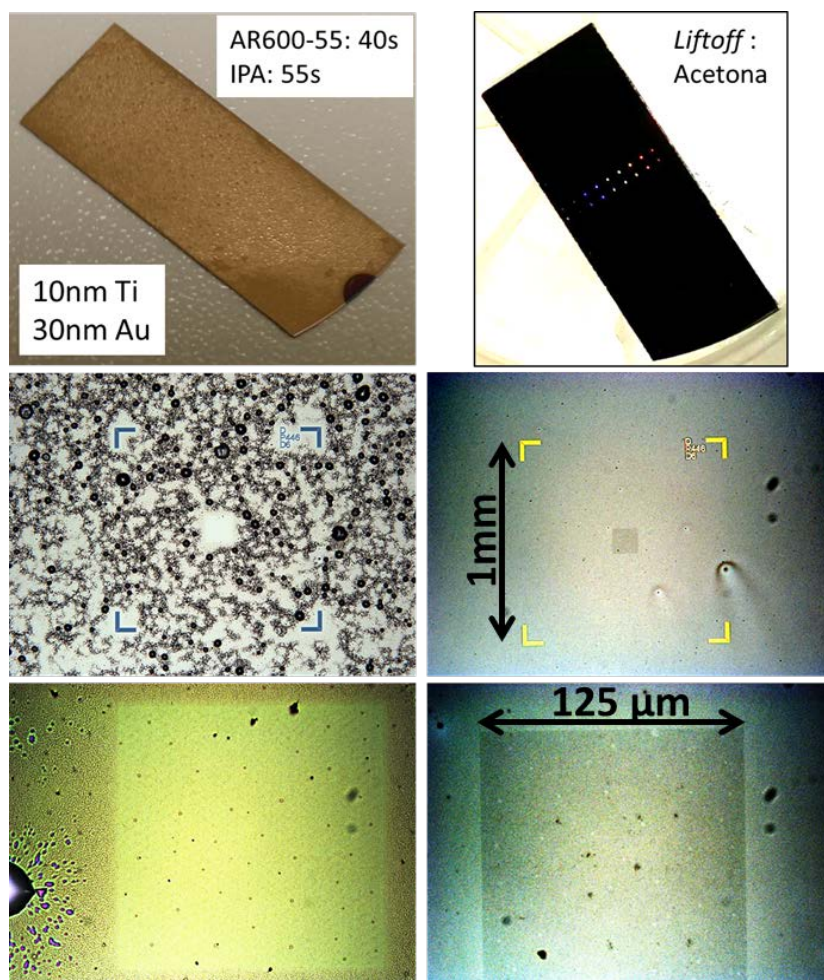


Figura 3.33: À esquerda, amostra pré *lift-off* com informações do processo de revelação do PMMA (AR600 e IPA) e das camadas de metais depositadas (Ti e Au). À direita, amostra pós *lift-off*. Notavelmente percebe-se a fixação de metal nos *markers* e também na região onde a matriz de pontos se localiza.

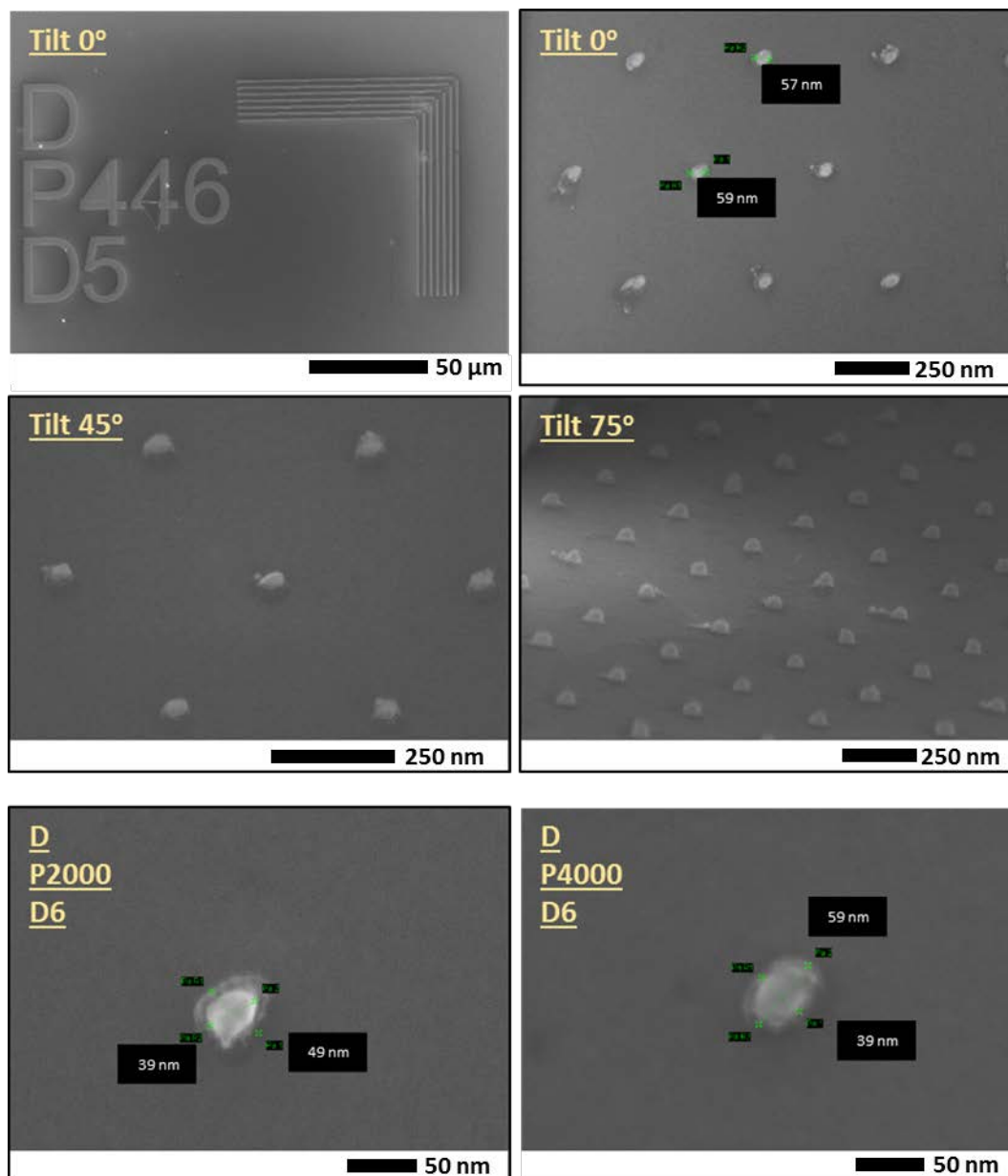


Figura 3.34: Micrografias de MEV de uma matriz de pontos após a metalização. As dimensões apresentadas por cada aglomerado de Ti/Au devem corresponder ao tamanho do buraco feito no PMMA após as etapas de litografia e revelação. As quatro imagens acima são de um padrão com *pitch* de 446 nm enquanto que as duas inferiores são para *pitchs* de 2000 e 4000 nm.

Pelos resultados obtidos na Figura 3.34, o estudo dos parâmetros de litografia e revelação do PMMA foi bem-sucedido no objetivo de atingir buracos no PMMA com dimensões pequenas (em torno de 50 nm) e homogêneas para todos os *pitchs*. Para o posterior crescimento de pontos quânticos, espera-se que os nanofios possuam diâmetros não muito maiores do que os 50 nanômetros alcançados neste estudo.

O passo seguinte à revelação do PMMA é corroer o HSQ que ficou exposto. Esta corrosão pode ser feita tanto por meio de soluções químicas (corrosão molhada) quanto através de um plasma (corrosão seca por íons reativos, *reactive ion etching*, RIE). Apesar da praticidade oferecida pela corrosão molhada, a escolha pelo segundo método se dá pela possibilidade de corroer os buracos anisotropicamente, ou seja, a corrosão em profundidade ser mais acentuada do que as corrosões laterais. Com uma corrosão anisotrópica, o tamanho da abertura feita no HSQ deverá ser muito próxima ao buraco aberto no PMMA 950K (Figura 3.35).

O equipamento disponível para este processo é um Oxford Plasmalab 100 com gás de CHF_3 . Com esta escolha de gás, o processo de corrosão se dá também por corrosão química através da formação de HF [61] que corrói seletivamente SiO_2 (ou HSQ) em relação ao substrato de GaAs [62] (Figura 3.35). A anisotropia se dá pois há uma direção preferencial para o plasma devido à aplicação de uma diferença de potencial perpendicular à superfície da amostra, o que acelera os íons nesta direção.

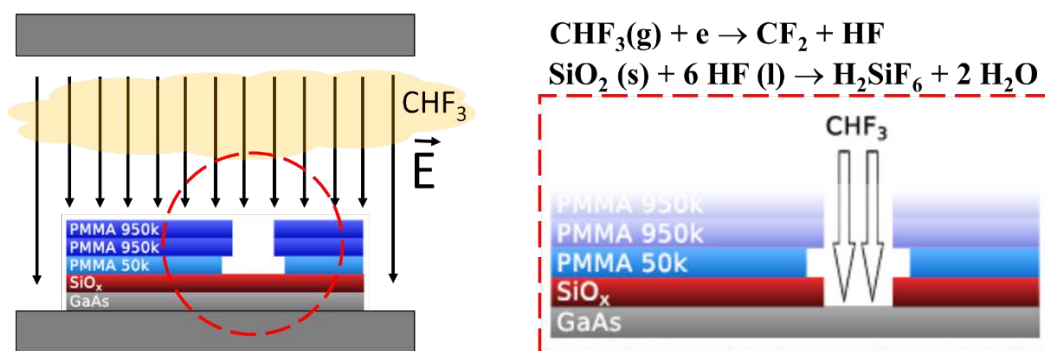


Figura 3.35: Esquematização gráfica do processo de corrosão seca por íons reativos usando CHF_3 . À direita, as reações químicas que ocorrem durante o processo [61].

Contudo, o CHF_3 também corrói o PMMA por choque físico. Este fenômeno impõe que a camada de PMMA 950K seja espessa o suficiente para que não seja inteiramente corroída durante este processo. Um estudo variando a potência do RIE foi feito de modo a diminuir este efeito e poder utilizar camadas mais finas de PMMA 950K (Figura 3.36). É possível ver que além de uma diminuição sensível na corrosão de PMMA, a homogeneidade da corrosão também foi otimizada com a nova potência. Para 300W de potência de corrosão a diferença entre corrosão de PMMA no centro da amostra e na borda era de 13%,

enquanto que essa mesma diferença para 100W de potência caiu para 9%. Em 300W, na realidade, havia a retirada total da camada de 950K, mantendo apenas a camada de 50K.

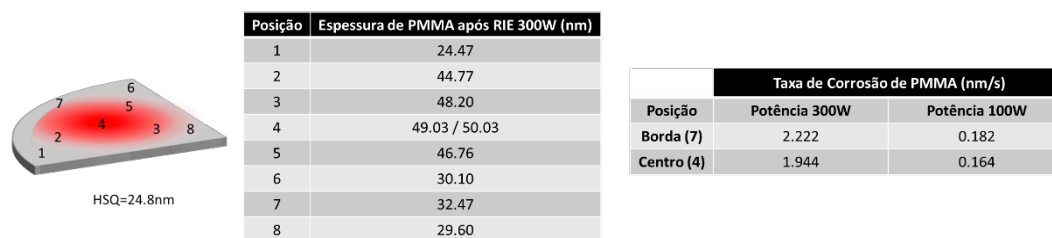


Figura 3.36: A tabela ao centro mostra uma medida de espessura de PMMA para diversas posições no substrato (numerados) após uma corrosão com 300 W de potência. A tabela à direita mostra a comparação de corrosão de PMMA entre 300 W e 100 W de potência da corrosão.

Após a otimização do processo de corrosão para a utilização de uma camada mais fina de PMMA, foi realizada a calibração da taxa de corrosão tanto para HSQ quanto para PMMA. Na Figura 3.37 apresentam-se os gráficos com as calibrações da corrosão tanto de HSQ quanto de PMMA para a potência otimizada de 100 W. Foi observado que a taxa de corrosão de HSQ para 300 W e para 100 W não apresentavam variação grande. A calibração de corrosão do HSQ foi feita inicialmente com esta camada exposta totalmente ao plasma e não protegida parcialmente pelo PMMA.

Na Figura 3.38 apresenta-se um gráfico da espessura de PMMA em função do tempo de corrosão. Este gráfico foi construído com dados de quase todas as amostras produzidas durante o projeto medindo a espessura de PMMA logo após realizar a corrosão por RIE. Desta forma é possível expor claramente a reprodutibilidade deste processo.

Como a calibração da taxa de corrosão de HSQ foi feita com amostras sem PMMA espera-se que a taxa de corrosão para uma área litografada seja diferente. A tendência é a camada de PMMA criar dificuldades ao plasma de alcançar o HSQ dentro dos buracos nanométricos e isto implicar em uma diminuição da taxa de corrosão efetiva do HSQ nos buracos. Para estimar quanto tempo a mais é necessário para a corrosão dos buracos, utilizou-se o resultado do crescimento como parâmetro de controle. Ou seja, o tempo de corrosão considerado ideal foi o menor tempo para o qual começou a haver crescimento de nanofios dentro dos buracos. Para os parâmetros otimizados de corrosão com 100 W de potência, 30

sccm de fluxo de CHF₃ e 0.04 mbar de pressão na câmara, o tempo de corrosão dos buracos foi em torno de 50% maior do que a calibração original com a camada de HSQ exposta. Ou seja, o tempo de 70 segundos foi o tempo necessário para corroer em torno de 20 e 21 nm de HSQ dentro do buraco de PMMA.

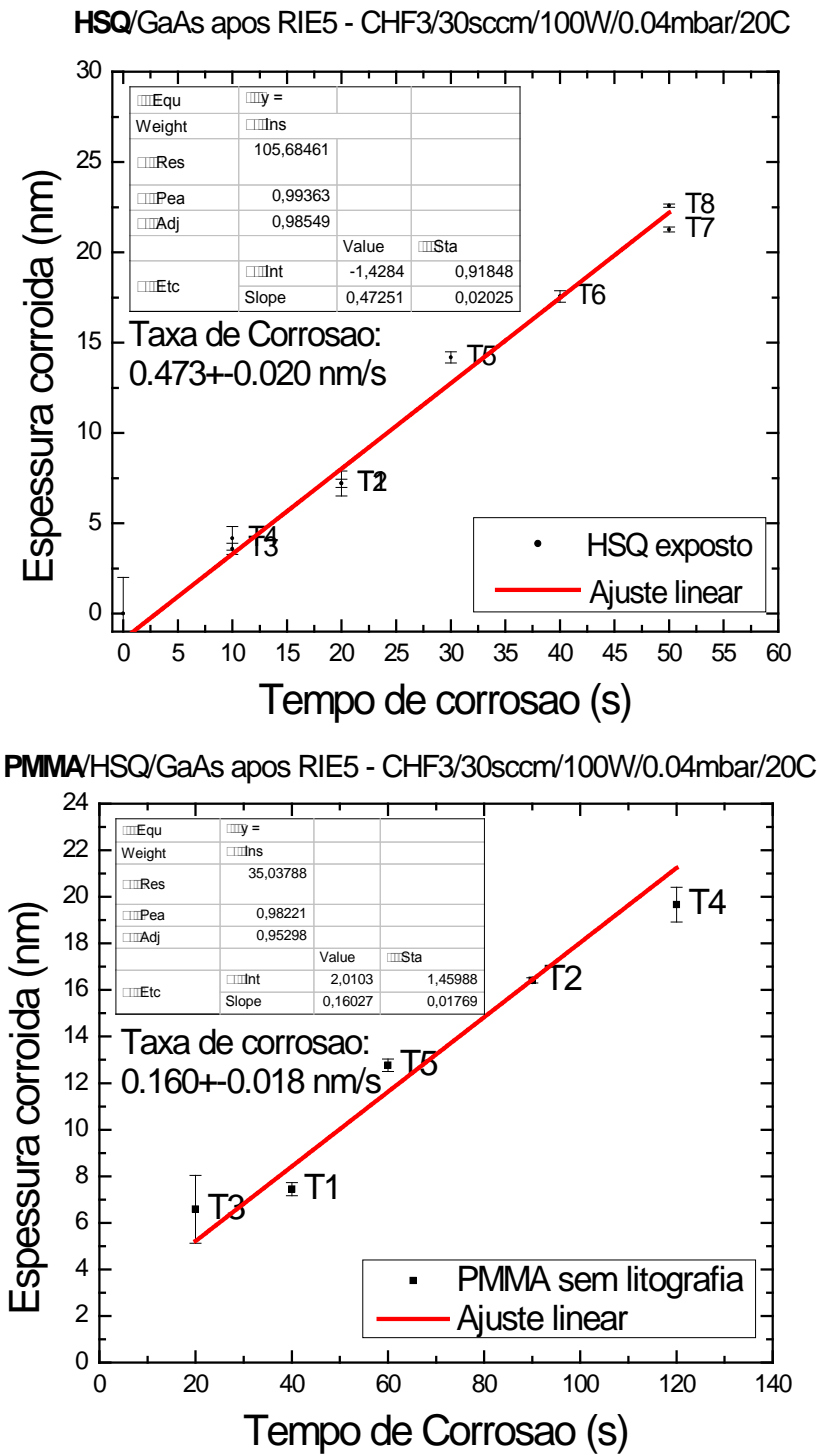


Figura 3.37: Gráficos da calibração da taxa de corrosão para HSQ (acima) e PMMA (abaixo). A calibração de HSQ foi em amostras sem máscara de PMMA por cima e a calibração do PMMA foi feita com amostras sem a litografia.

Nas amostras litografadas, a taxa de corrosão do HSQ cai de 0,473 para 0,286 nm/s e a taxa de corrosão do PMMA sobe ligeiramente de 0,160 para 0,178 nm/s (Figura 3.38). Assim, ainda se mantém a relação de maior taxa de corrosão para HSQ do que para PMMA necessária para manter o PMMA protegendo o HSQ durante todo o processo de corrosão.

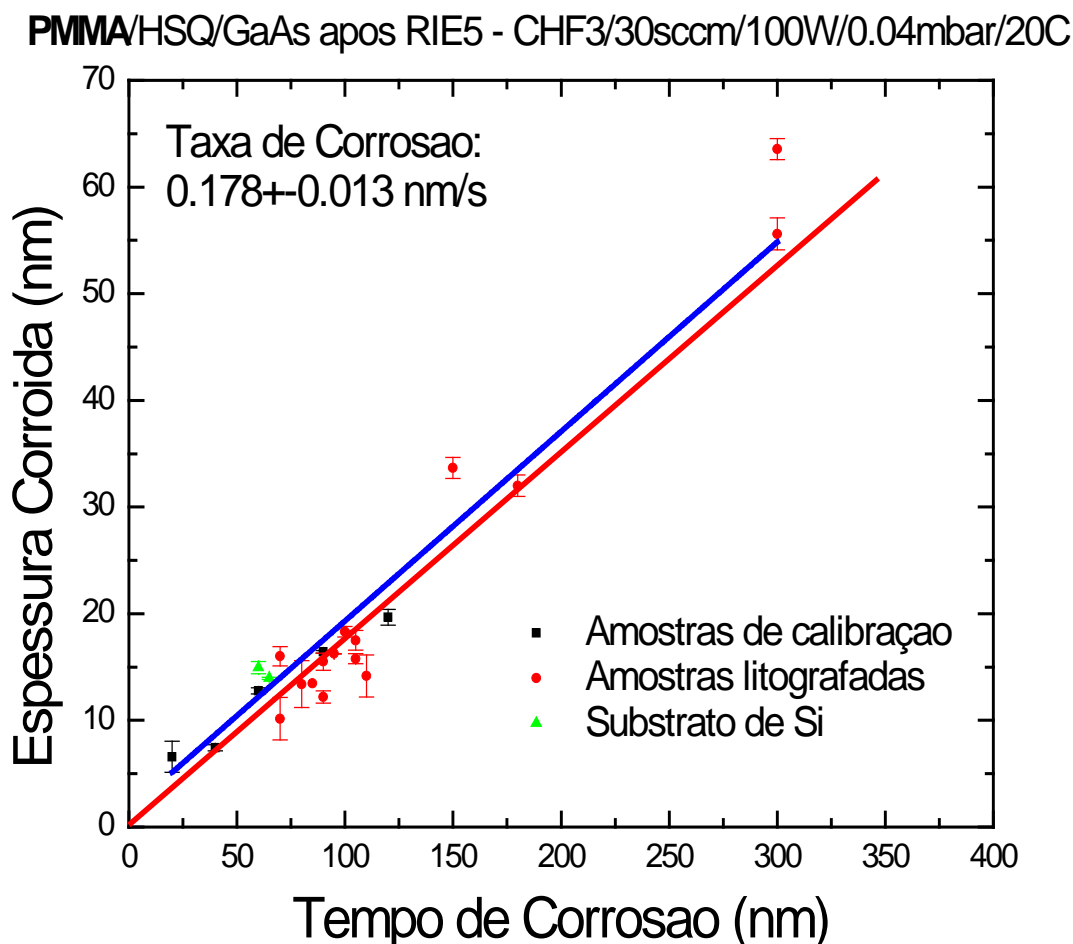


Figura 3.38: Gráfico de corrosão de PMMA para todas as amostras trabalhadas no projeto. Nota-se que a reprodutibilidade é boa e a introdução da litografia pouco mudou a taxa de corrosão (de 0,160 para 0,178 nm/s, variação dentro da incerteza experimental).

Levando-se em conta as taxas de corrosão nas condições otimizadas, para corroer entre 20 e 25 nm de HSQ nos buracos, corrói-se apenas entre 12 e 16 nm do PMMA. Como a corrosão de PMMA é de no máximo 16 nm, a camada de 950K não necessitaria ter os 75 nm usados. Em trabalhos futuros, esta camada pode ser reduzida para melhorar a resolução da litografia. Para isto, o produto AR-P 679.02 não seria suficiente mesmo aumentando ao máximo a velocidade de rotação do *spinner*, e um produto com PMMA mais diluído seria necessário (AR-

P 679.01, por exemplo). A camada de PMMA 50K também pode ser reduzida trocando-se o AR-P 639.04 (4% diluído) por AR-P 639.01 (1% diluído).

Uma vez feitas as aberturas no HSQ com RIE a última etapa do processamento consiste na limpeza do PMMA da superfície da amostra. Esta etapa é dividida em sub-etapas com objetivo de garantir que nenhum resquício de PMMA permaneça na superfície, caso contrário isto influenciaria no crescimento e potencialmente contaminaria o equipamento de MOCVD. As sub-etapas consistem, na ordem, em:

- 1) Plasma de oxigênio (O_2) (Figura 3.39 a).
- 2) Ácido Sulfúrico (Figura 3.39 b).
- 3) Acetona + IPA (Figura 3.39 c).
- 4) Plasma de oxigênio (Figura 3.39 d).

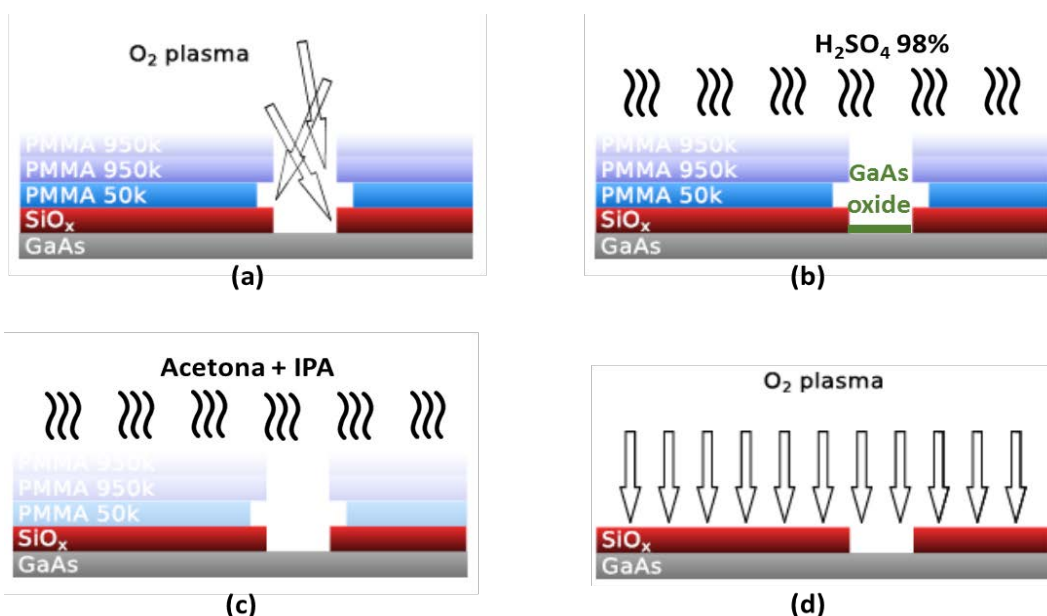


Figura 3.39: Sub-etapas de limpeza do PMMA. (a) Amolecimento (*softening*) do PMMA exposto a CHF_3 por plasma de O_2 ; (b) Desoxidação do óxido gerado pelo plasma de O_2 ; (c) Retirada do PMMA (*resist strip*) com acetona e depois IPA; (d) Limpeza fina de resíduos de PMMA com plasma de O_2 .

Cada uma das sub-etapas possui um objetivo específico:

- 1) O primeiro plasma de O_2 tem como objetivo amaciar (*soften*) e retirar o resiste de PMMA que possa ter endurecido durante o contato com CHF_3

da corrosão RIE. Utiliza-se 300 W de potência para o plasma, 200 sccm de fluxo de O_2 e apenas 1 minuto de exposição.

- 2) O ácido sulfúrico concentrado (98%) por 5 minutos a temperatura ambiente é utilizado para retirar o óxido formado na superfície do GaAs durante o plasma de O_2 . Como o ácido sulfúrico é reativo para material orgânico, ele também inicia a limpeza do PMMA. O ácido é posteriormente lavado da amostra através de um rinso em água deionizada.
- 3) A acetona seguida de IPA em ultrassom (5 minutos cada) a temperatura ambiente é a limpeza convencional de PMMA. A acetona dilui o polímero e o IPA retira resíduos da acetona da superfície do substrato. Após este processo o IPA precisa ser imediatamente secado com um jato de nitrogênio para impedir a formação de uma camada oleosa com partículas de sujeira sobre o substrato.
- 4) O segundo plasma de O_2 é usado para fazer uma limpeza fina ou um *plasma ashing*, ou seja, retirar qualquer resíduo de PMMA ou material orgânico que tenha restado sobre o HSQ ou sobre o GaAs.

A quarta sub-etapa, assim como a primeira, produz uma camada de óxido na superfície do GaAs exposto (buracos, *markers*, identificações). Essa camada precisa ser retirada ou o crescimento não será possível. O ácido sulfúrico concentrado é capaz de desoxidar a superfície, mas apenas por um período curto de tempo até a superfície oxidar novamente pelo contato com o ar ambiente. Por isto, pouco tempo antes de introduzir a amostra dentro do equipamento de MOCVD, faz-se esta etapa de mergulhar a amostra por 5 minutos em H_2SO_4 (98%) e limpar com água deionizada. Caso o substrato utilizado seja silício, esta limpeza se faz com a solução Piranha ($H_2SO_4 + H_2O_2$) e posteriormente com HF *buffer* (1%).

3.2.3

QD-in-NW em MOVPE

Os parâmetros explicados na seção 3.1.2 (crescimento sobre substrato não litografado) também são válidos para o crescimento seletivo. A diferença reside nas consequências destes parâmetros em um sistema em que há uma máscara sem possibilidade de fixação de adátomos nela. Além disso, uma outra consequência importante já foi discutida conceitualmente no capítulo 2 e basicamente consiste em considerar que os adátomos podem se locomover nas laterais dos nanofios e não apenas na superfície do substrato.

Uma propriedade muito importante do crescimento de nanofios é a sua razão de aspecto. A razão de aspecto é a razão entre o comprimento do nanofio e seu diâmetro. Para atingir uma razão de aspecto alta, as condições de crescimento devem ser tais que favoreçam a fixação dos adátomos no plano (111)B e também aumentem o comprimento de difusão dos adátomos. O aumento do comprimento de difusão seria particularmente importante para que o material depositado na máscara ao redor do nanofio possa chegar ao topo do nanofio e também para que os adátomos possam atingir o topo do nanofio mesmo que o comprimento deste atinja valores altos. Se, em vez disto, as condições forem tais a favorecer a fixação de material na lateral do nanofio, a tendência é a de crescimento de pilares grossos com razão de aspecto baixa.

Na Figura 3.40 estão dispostos alguns exemplos de crescimentos variando o parâmetro de razão V/III visando a melhoria da razão de aspecto para um padrão com *pitch* de 970 nm.

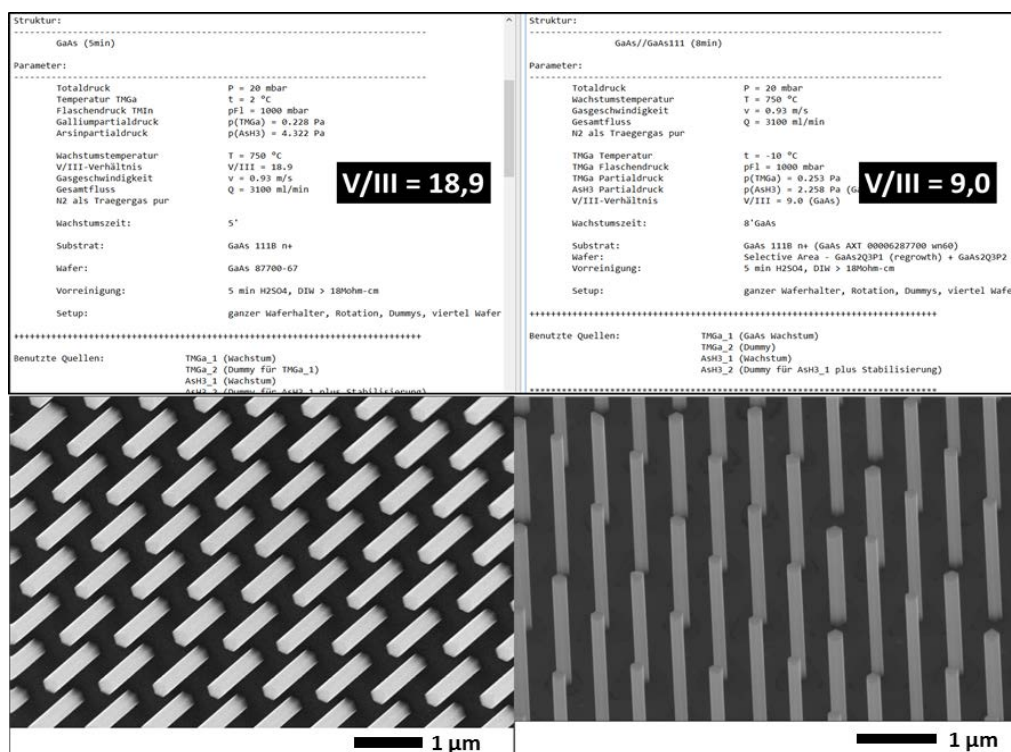


Figura 3.40: Receitas para crescimento de nanofios com mudança apenas na razão V/III. Abaixo, as respectivas imagens por MEV. Estes nanofios estão separados por um *pitch* de 970 nm e foram medidos a um ângulo de 40 graus.

De forma análoga, o crescimento do QD deve seguir regras similares ao do nanofio, *ie*, deve criar as condições que favorecem a agregação de material no topo do nanofio e não nas suas laterais. Além disso, a taxa de crescimento deve ser pequena o suficiente para que seja possível controlar as dimensões do QD em poucos nanômetros. As amostras de calibração foram feitas crescendo uma quantidade grande de material (tempo de crescimento de pelo menos 1 minuto) para mais fácil visualização por MEV do local de agregação do InAs. Nas amostras de QDs o tempo de crescimento será de apenas alguns segundos. Na Figura 3.41 apresentam-se duas amostras mostrando a influência do parâmetro de razão V/III na adesão do InAs no corpo dos nanofios. À esquerda está a receita e uma imagem da amostra com razão V/III para o InAs de 171,5. Nesta imagem o InAs parece incorporar tanto nas laterais quanto no topo do nanofio. À direita está a receita e uma imagem da amostra com razão V/III aproximadamente a metade da outra e cujo InAs parece incorporar principalmente no topo dos nanofios.

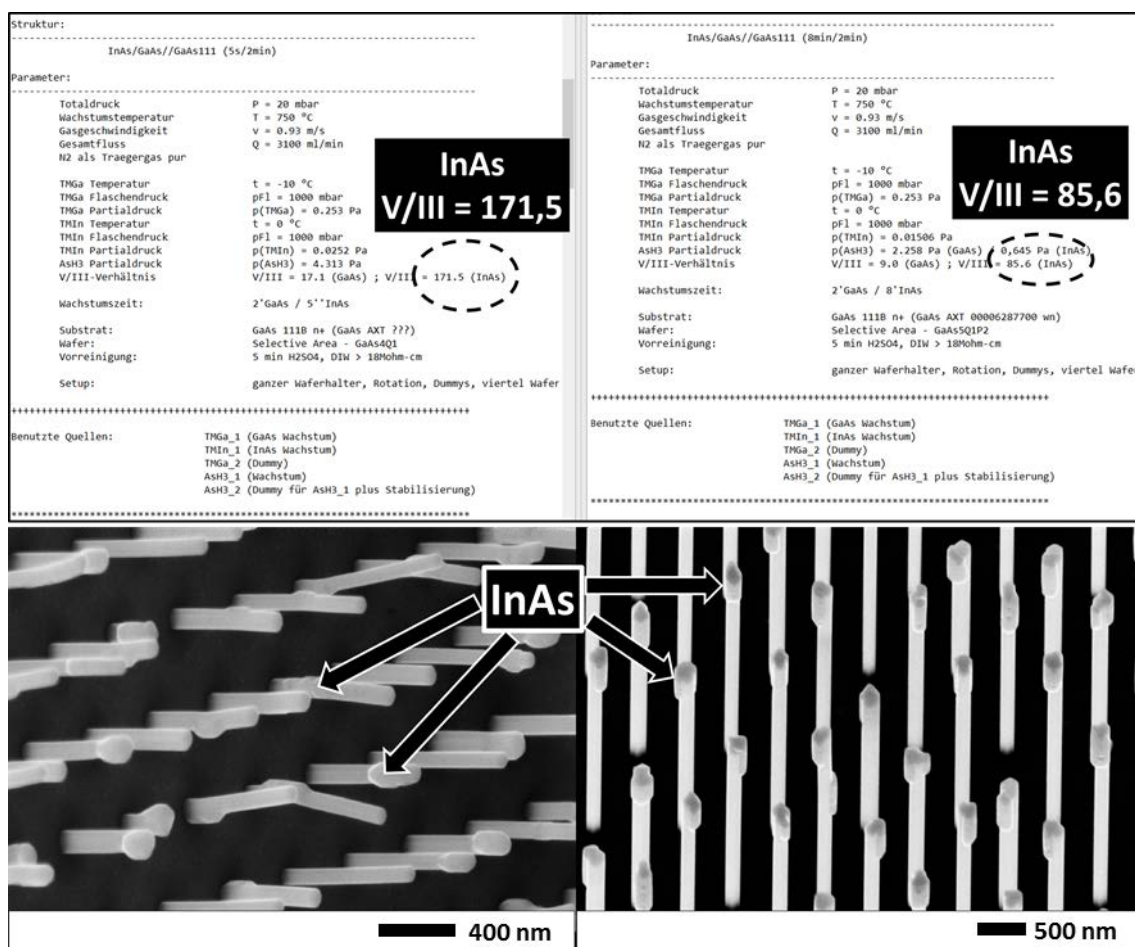


Figura 3.41: Receitas para crescimento de nanofios de GaAs com InAs em sequência variando apenas a razão V/III. Abaixo, as respectivas imagens por MEV. Estas estruturas estão separadas por um *pitch* de 970 nm e foram medidas a um ângulo de 40 graus. Note como o InAs se fixa em regiões distintas dependendo da razão V/III.

Por fim, a última etapa a ser calibrada é a do recobrimento do QD por GaAs. A princípio esta etapa é menos crítica em relação à exigência com as dimensões dado que a única necessidade é de que o QD seja envolvido por todos os lados e afastado de ao menos 100 nm da superfície para garantir seu confinamento. Como o crescimento do nanofio de GaAs é feito sobre material de GaAs e o recobrimento de GaAs é feito sobre In(Ga)As, as condições de crescimento para otimização da razão de aspecto devem ser distintas. Ou seja, as condições que favorecem o crescimento axial do nanofio não necessariamente vão favorecer o crescimento axial do recobrimento. Também é importante registrar a importância de controlar o ambiente dentro do reator nos intervalos entre os crescimentos. O ambiente do reator nos instantes sem crescimento, quando os fluxos estão sendo estabilizados ou quando a temperatura está variando, devem ser tais que a

interdifusão seja mínima. Na Figura 3.42 apresentam-se alguns exemplos de crescimentos feitos para investigar a influência de ambientes ricos ou pobres em arsina antes do crescimento, entre o crescimento do nanofio e do QD, e entre o crescimento do QD e do recobrimento.

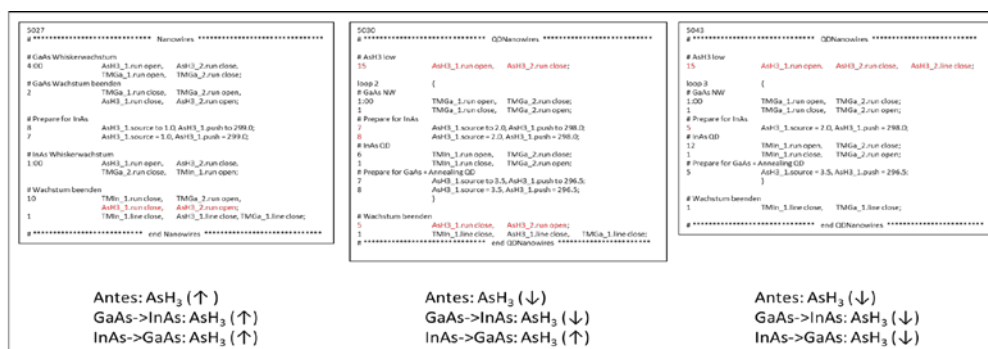


Figura 3.42: Receitas com diferentes formas de manter as condições dentro do reator nos intervalos entre os crescimentos. Na primeira amostra mantém-se a arsina em alto fluxo em todos os intervalos sem crescimento (setas para cima). Na segunda amostra mantém-se a arsina baixa (seta para baixo) antes do crescimento e na interface GaAs/InAs, mas alta na interface InAs/GaAs. Na terceira mantém-se o tempo todo com arsina em baixo fluxo.

Há um fator importante a se ressaltar neste segmento da tese com relação ao gás de carregamento usado. Para o crescimento dos QD-in-NW o reator usado tem nitrogênio (N₂) em vez de hidrogênio (H₂) como este gás. Como mencionado no capítulo 2, o gás de carregamento pode participar das reações homogêneas e interferir no crescimento. Com a modificação para N₂ como gás de carregamento, espera-se que as taxas das reações variem, as decomposições tenham a eficiência alterada, e a eficiência na transferência de calor seja menor. No entanto, os fenômenos físicos que regem o crescimento explicados neste capítulo e no anterior devem se manter. Por exemplo, dado que uma das reações possíveis na presença de H₂ é a formação do radical CH₂, a modificação para N₂ pode reduzir a incorporação de carbono na estrutura crescida. Outro exemplo é que se a transferência de calor é menor com N₂, as reações parasíticas nas paredes do reator também são menores e a eficiência de crescimento aumenta. Inclusive foi mostrado na literatura a possibilidade de se atingir ligas de AlGaAs com maior pureza quando o gás de carregamento é N₂ (ver Figura 3.43) [63]. Em resumo, os valores absolutos de pressão parcial, razão V/III, etc, serão distintos na

comparação entre um reator com H_2 e com N_2 , mas as explicações dos fenômenos que influenciam o crescimento devem se manter as mesmas.

Na Figura 3.43 estão apresentadas medidas de fotoluminescência de GaAs e AlGaAs crescidos à 650°C com gás de carreamento de H_2 e N_2 . Nota-se que o nível de impurezas nas amostras de GaAs em ambos os casos são praticamente idênticas enquanto que nas amostras de AlGaAs há um incremento do pico relacionado ao éxciton ligado (BE) em comparação ao pico de impureza doador-aceitador (DA_c).

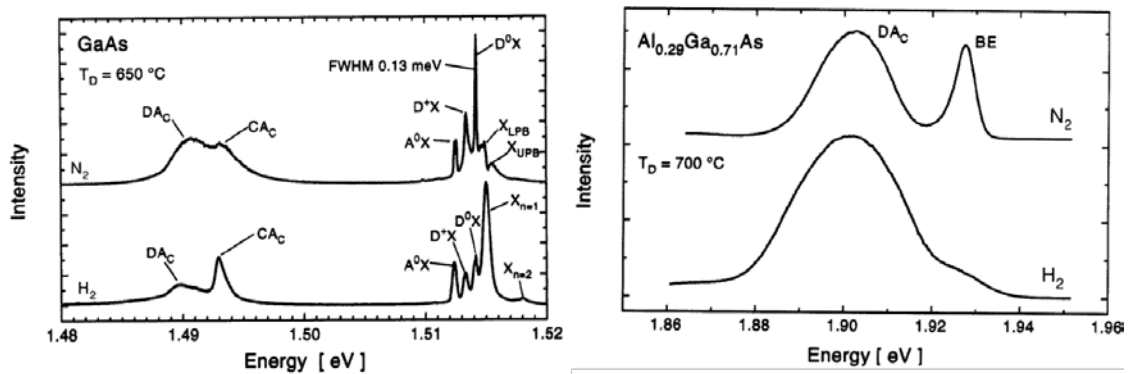


Figura 3.43: Medidas de fotoluminescência de amostras de GaAs (à esquerda) e AlGaAs (à direita) crescidos com ambiente de N_2 e H_2 à temperatura de crescimento de 650°C . Alguns dos picos identificados são relacionados a defeitos ou impurezas no material (DA_c , CA_c), enquanto que o BE está relacionado ao éxciton ligado [63].

4

Técnicas de caracterização

Este capítulo não tem como objetivo explicar seus conceitos teóricos, mas detalhar como tais técnicas podem e foram utilizadas para a obtenção dos resultados que serão apresentados no capítulo seguinte. Também serão descritos os procedimentos de preparação da amostra quando necessário.

Primeiro serão mencionadas as técnicas usadas para a caracterização morfológica das amostras, ou seja, dimensões, posicionamento, formato. Segundo serão apresentadas as técnicas de caracterização para obtenção da composição dos materiais crescidos. Em seguida será apresentada a técnica de caracterização para análise da qualidade cristalina do material crescido, e por último serão apresentados os experimentos óticos para caracterizar as amostras de modo a acessar sua estrutura de bandas.

4.1

Caracterização da morfologia

A caracterização morfológica realizada nas amostras foi feita por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para análise de QDs por S-K na superfície é usual utilizar uma microscopia de sonda como o AFM por esta oferecer valores quantitativos precisos para a altura dos QDs apesar da precisão das dimensões laterais dos QDs não ser boa. Na Figura 4.1, está representado um exemplo de imagem feita com AFM de QDs por S-K no laboratório do Instituto de Física na UFRJ. É possível fazer um processamento digital desta imagem a fim de retirar as informações relevantes como a densidade de QDs e a distribuição (histograma) de alturas.



Figura 4.1: Equipamento de AFM e um exemplo de imagem obtida por ele de uma amostra com QDs por S-K.

Na Figura 4.2, estão expostos alguns exemplos de imagens de AFM processadas e alguns gráficos obtidos da distribuição de alturas dos QDs. Nestes gráficos estão condensadas basicamente todas as informações necessárias: a densidade total de QDs dada pela integral (somatório) do histograma, a homogeneidade dada pela quantidade de picos necessários para ajustar uma equação de distribuição sobre o histograma, e a altura mais provável dos QDs é dada pelo pico da distribuição.

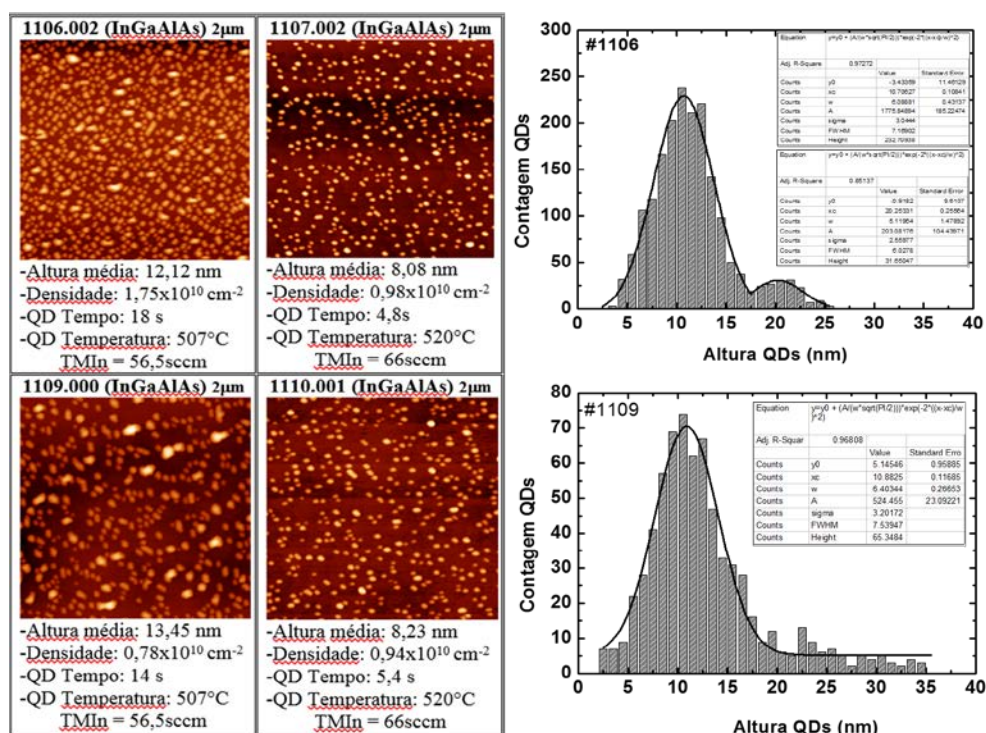


Figura 4.2: À esquerda estão um grupo de imagens de AFM de quatro amostras de QDs com seus respectivos parâmetros de crescimento. À direita estão exemplos de análise da distribuição de alturas de duas das amostras à esquerda apresentando homogeneidade e densidade distintas.

Também é possível utilizar-se de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise das dimensões laterais dos QDs e do seu formato real. De forma análoga às imagens de AFM, também é possível obter a densidade superficial de QDs através de um histograma das dimensões laterais. Apesar de muitas vezes negligenciada na literatura, a informação quanto aos valores das dimensões laterais também influenciam no cálculo dos comprimentos de onda de emissão dos QDs. Na Figura 4.3 está apresentado um exemplo de imagem de QDs por S-K feita por MEV e o equipamento MEV-FEG usado localizado no Departamento de Engenharia Química e de Materiais (PUC-Rio).

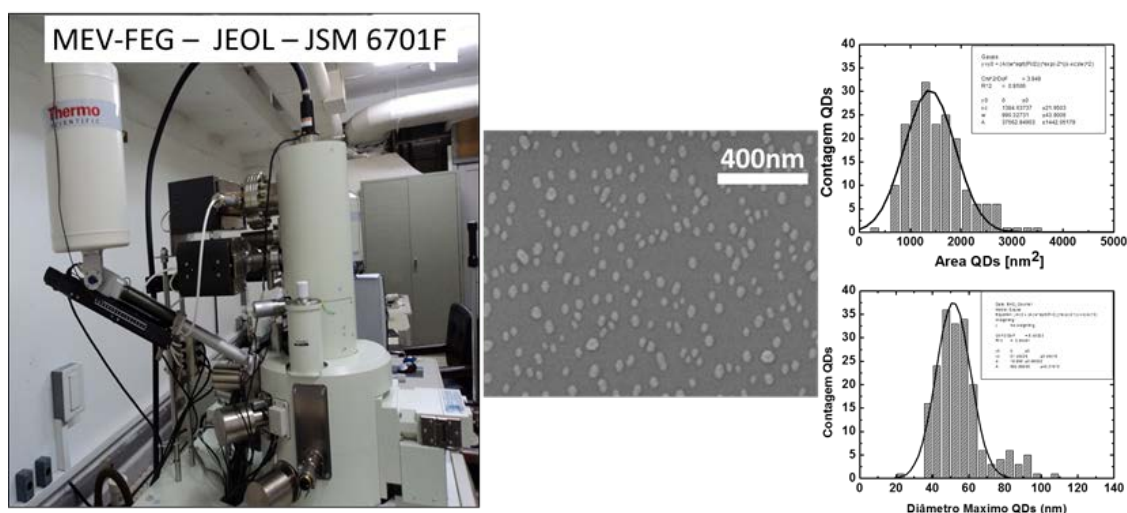


Figura 4.3: À esquerda o equipamento usado para imagens de QDs por S-K. Ao centro, um exemplo de imagem de MEV de QDs por S-K. À direita dois histogramas: acima está a distribuição da área da base dos QDs e abaixo está a distribuição do maior eixo do QD.

O fato de com MEV obter-se o formato exato dos QDs, pode-se inserir também outros parâmetros de homogeneidade levando-se em conta este formato. Os chamados fatores de forma podem ser usados para analisar a homogeneidade ou a morfologia dos QDs. Usando um programa como por exemplo o FIJI, alguns dos fatores de forma convencionais que podem ser extraídos da imagem de MEV incluem:

- Circularidade ou *circularity* dada por $[4\pi(\text{área}_{QD} / \text{perímetro}_{QD}^2)]$.
- Razão de aspecto ou *aspect ratio* dada por $[(\text{eixo maior})_{QD} / (\text{eixo menor})_{QD}]$.
- Solidez ou *solidity* dada por $[(\text{área})_{QD} / (\text{área convexa})_{QD}]$.

(Área convexa é dada pelo menor contorno convexo que pode ser desenhado em torno do objeto.)

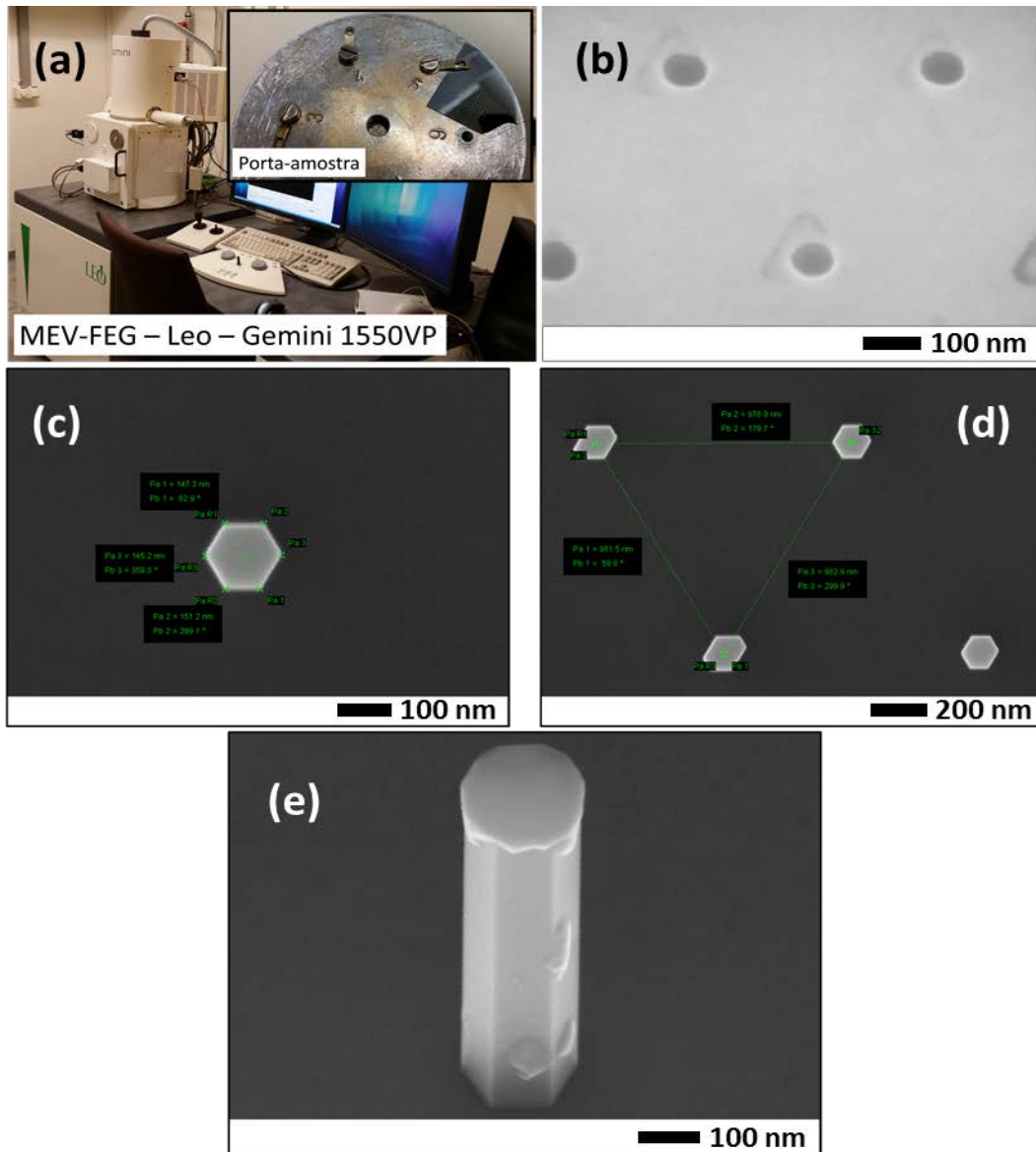


Figura 4.4: (a) Uma foto do MEV-FEG usado para a análise dos QD-in-NW. (b) Uma micrografia mostrando os buracos feitos no HSQ dentro das quais serão crescidos os nanofios. (c) (d) As duas imagens mostram nanofios de GaAs crescidos verticalmente em uma visão superior para explicitar as facetas hexagonais e o padrão também hexagonal. (e) Uma imagem à 30 graus de inclinação de um nanofio de GaAs recoberto por InAs espalhado pelo topo e por algumas facetas laterais.

Para a análise das amostras QD-in-NW, apenas o MEV foi empregado visto que o AFM não consegue medir estruturas em que a altura é tão superior às distâncias laterais. Assim como no caso dos QDs por S-K, o MEV necessário para

analisar os nanofios precisa ser de alta resolução (MEV-FEG) para poder enxergar com precisão tanto as dimensões como as facetas expostas. Na Figura 4.4 estão expostos alguns exemplos de imagens por MEV mostrando as facetas hexagonais dos nanofios e os buracos feitos no processamento. Também é através de imageamento por MEV que foram analisadas as condições para fixação de InAs no nanofio.

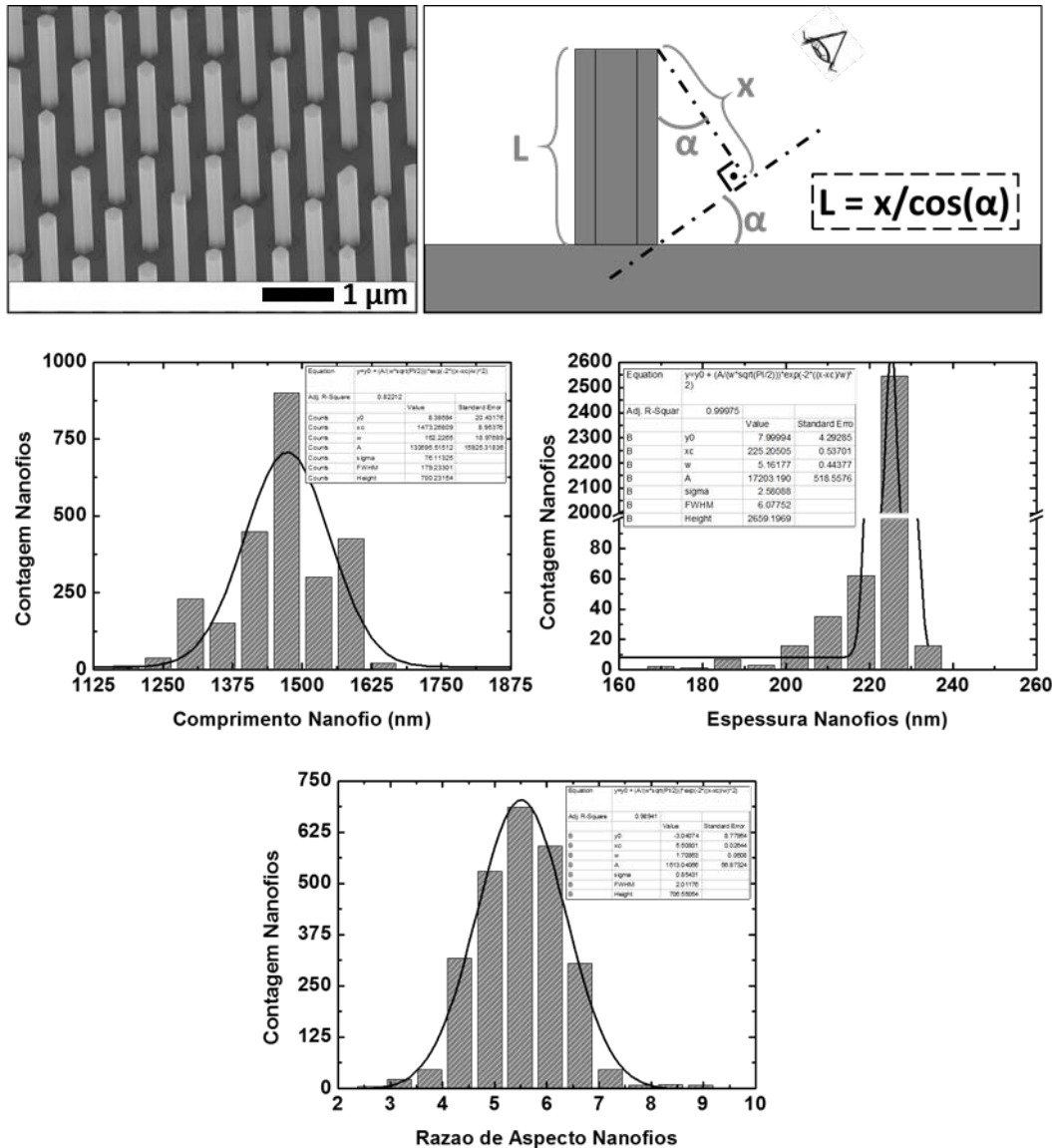


Figura 4.5: Análise da morfologia dos nanofios por MEV. Na primeira linha estão uma imagem dos nanofios e uma representação gráfica da correção do comprimento do nanofio pelo ângulo de visualização. Na segunda linha estão histogramas da distribuição dos comprimentos (à esquerda) e dos diâmetros (à direita) dos nanofios. Na terceira linha está a distribuição da razão de aspecto dos nanofios.

Como o crescimento se dá sobre uma máscara, a densidade superficial é dada diretamente pelo padrão da máscara. Já no caso do estudo da homogeneidade, é possível realizá-lo através da análise do histograma de diâmetro dos buracos e também de diâmetro e/ou comprimento dos nanofios. É possível também analisar diretamente o histograma da razão de aspecto. Na Figura 4.5 está apresentada uma imagem de MEV de um nanofio e seus respectivos histogramas de comprimento, diâmetro e razão de aspecto.

4.2

Caracterização da composição

A análise direta da composição nesta tese se restringiu apenas ao trabalho de QD-in-NW para verificar se o material depositado sobre o nanofio durante a calibração do QD era InAs, e posteriormente na busca do QD enterrado na estrutura final.

A técnica de caracterização usada foi a de espectroscopia de raio-X por dispersão em energia (*Energy-Dispersive X-Ray spectroscopy*, EDX ou EDS) tanto acoplado em um MEV quanto em um MET. Na Figura 4.6 temos uma foto do equipamento MEV com EDX acoplado (localizado no FZJ) e uma tabela periódica com as energias esperadas no espectro do experimento de EDX para os elementos relevantes para a estrutura de QD-in-NW (In, Ga e As).

Dado que o espectro de EDX (em MEV) dos nanofios foram medidos com eles ainda presos no substrato de crescimento de GaAs, não foi possível fazer uma análise quantitativa confiável. Contudo, a análise qualitativa foi suficiente para analisar a composição do aglomerado de In(Ga)As. Dependendo da informação que se quer retirar da amostra, as medidas podem ser feitas medindo-se o espectro de EDX em apenas um ponto no foco do feixe, ou sondando a presença de um determinado elemento ao longo de uma direção na amostra ou em uma área através de um mapeamento bidimensional. Cada modalidade tem a sua vantagem em termos de tempo de medida, nível de ruído e abrangência espacial. Por exemplo, a medida pontual só analisa uma pequena região da amostra, mas é rápida e pode ser integrada por bastante tempo para diminuir o ruído, enquanto que o mapeamento dá uma visão ampla em área da composição da amostra, mas

as medidas são longas e colocar um tempo de integração alto é inviável, o que torna a relação sinal-ruído baixa.

No caso do EDX acoplado ao MET, apenas as amostras finais com QDs foram medidas. Nestas amostras a quantidade de índio é ínfima e foi difícil identificá-lo. O equipamento MET usado nesta medida será mais detalhadamente descrito na próxima seção.

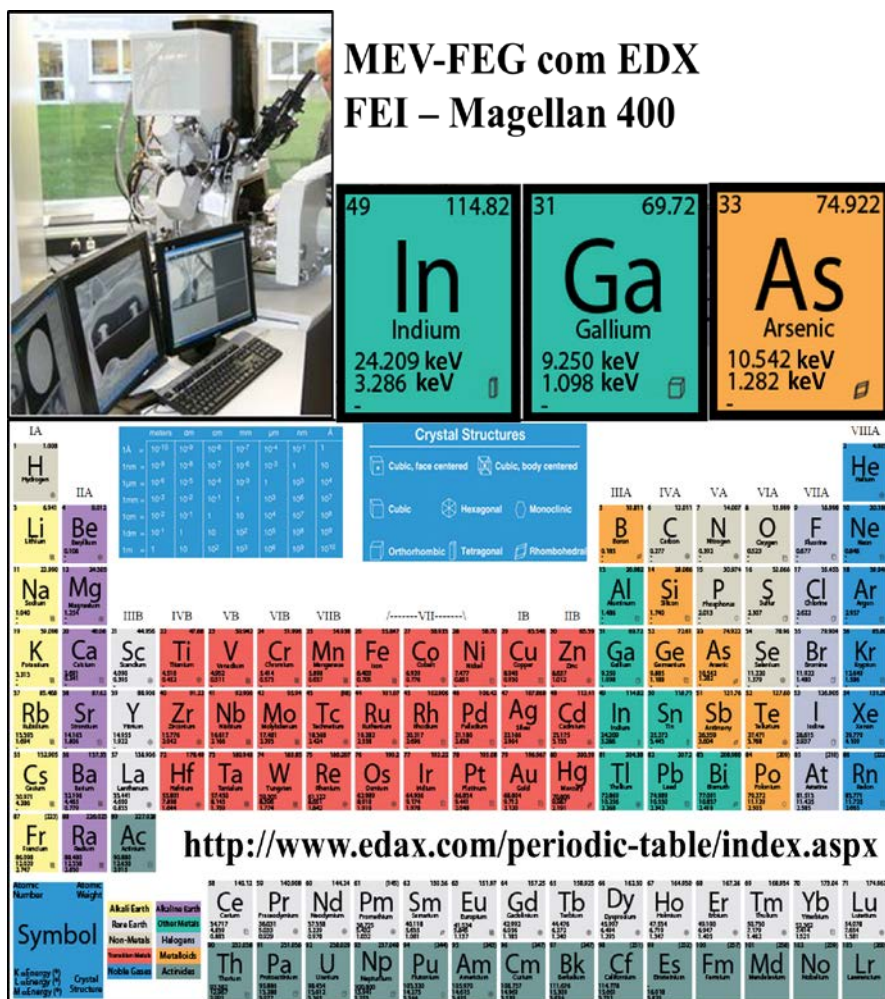


Figura 4.6: Foto do equipamento usado de MEV com EDX. Tabela periódica com os elementos In, Ga e As destacados listando suas respectivas energias esperadas no espectro da medida de EDX.

4.3

Caracterização da estrutura cristalina

A análise da qualidade cristalina tanto das amostras de QDs por S-K quanto de QDs-in-NW foram realizadas por MET.

No caso dos QDs por S-K, a microscopia teve como objetivo investigar se havia a criação de defeitos na camada de recobrimento dos QDs e se tais defeitos se propagavam para o restante da estrutura. Comparou-se, então, a quantidade de defeitos em função dos diferentes métodos de recobrimento empregados.

Um grande desafio do MET para amostras epitaxiais é a preparação delas. Para se retirar informações com relação às camadas, a amostra precisa ser preparada em seção reta (plano perpendicular ao plano do substrato). Há vários métodos para se obter uma lâmina fina (lamela) para MET, mas o mais conveniente é através da utilização de um equipamento de FIB (*Focused Ion Beam*). Este método foi usado tanto para a estrutura de QDs por S-K quanto para QD-in-NW e está apresentado passo-a-passo na Figura 4.7 (neste caso especificamente é a preparação de uma amostra de nanofios).

O processo utiliza um equipamento capaz de usar feixes de íons para ou implantar material sobre a amostra ou corroer a amostra. Como o equipamento usualmente necessita de condições ambientes iguais ao MEV (alto vácuo), este equipamento vem com a possibilidade de visualizar cada etapa com feixe de elétrons.

O procedimento padrão consiste em depositar uma camada protetora (platina ou carbono, por exemplo) para impedir danos acidentais durante a corrosão e também criar um suporte estrutural para a futura lamela (Figura 4.8-a, b, c). Em seguida escava-se depressões fundas o suficiente para expor toda a estrutura crescida e criar uma parede de algumas centenas de nanômetros de espessura (Figura 4.8-d). A fonte de íons para a corrosão foi de gálio, convencionalmente usada em pesquisa em semicondutores. Destaca-se esta lâmina da amostra (com o feixe de gálio) colando-a (novamente com platina ou carbono) em uma agulha de transporte (Figura 4.8-e). Cola-se, então, a amostra em um suporte próprio para MET, e libera-se a lâmina da agulha (Figura 4.8-f). A última etapa de preparação consiste em afinar esta lâmina para torná-la

transparente para o feixe de elétrons do MET (Figura 4.8-g, h, i, j). Esta última etapa é crítica principalmente para as amostras de QD-in-NW, pois é possível destruir as estruturas no processo e ficar com uma lamela de platina ou carbono e o substrato de GaAs.

Para a amostra de QDs por S-K, tanto platina quanto carbono podem ser usados sem maiores diferenças pois este material não envolve a região onde o feixe de elétrons passará. Contudo para a estrutura de QD-in-NW, verificou-se que a platina é menos desejável que o carbono por ela possuir uma estrutura cristalina que pode causar dificuldades durante a medida de MET. As colunas de átomos da platina podem criar sombras ou interferir na visualização da estrutura cristalina do nanofio. No caso da proteção por carbono, esta camada é amorfa e não produz estes efeitos. Na etapa de afinamento, se a camada envoltória protetora for platina, então o procedimento é ainda mais crítico dado que entra um fator extra de não deixar resquícios de platina na face do nanofio paralela ao feixe de elétrons.

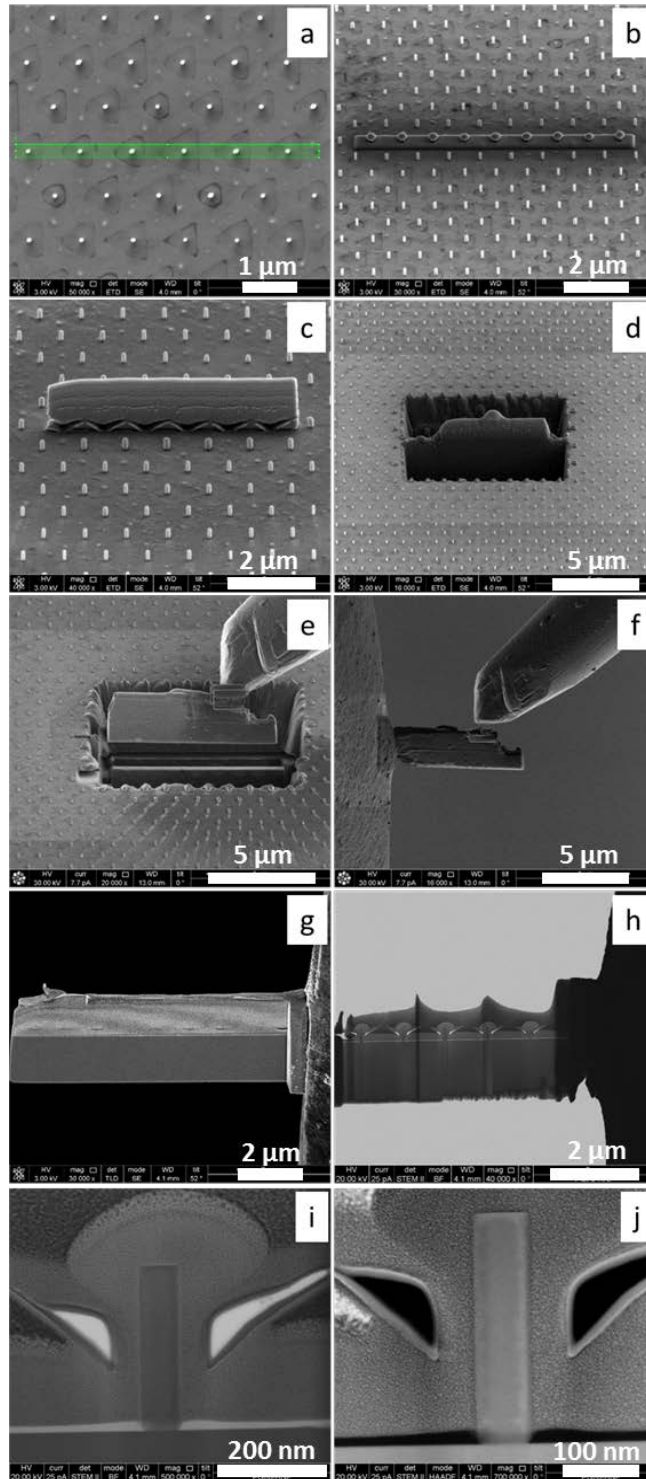


Figura 4.7: Etapas de processamento da lamela de nanofios(a) para MET, desde a deposição de platina ou carbono (b, c), passando pela corrosão e afinamento (d, e, f, g) e os nanofios expostos (h, i, j). Detalhes de cada etapa estão no corpo do texto.

Especificamente para o caso da estrutura QD-in-NW, a preparação da amostra por FIB tem uma vantagem extra que é a possibilidade de escolher a direção cristalina da estrutura que estará paralela à direção do feixe do MET. Se a

preparação da amostra fosse feita, por exemplo, por raspagem e deposição sobre um *grid* de MET, seria necessário procurar por uma estrutura que estivesse aleatoriamente na direção correta. Como esta preparação de amostra por raspagem não possui uma eficiência alta de transferência de nanofios do substrato para o *grid*, e o número total de nanofios é baixo para crescimento seletivo, usar métodos que contam com aleatoriedade pode resultar em poucas ou nenhuma estrutura mensurável.

A direção cristalina mencionada no parágrafo anterior torna conveniente a visualização das maclas (*twinnings*) citadas no capítulo 2. A orientação [110] evidencia os trechos do nanofio em que estes eventos ocorrem (Figura 4.9) [64] e torna possível verificar se os parâmetros de crescimento estão trabalhando no sentido de aumentar ou diminuir o número de maclas. Usualmente os substratos de GaAs(111) são fornecidos com cortes (chanfros) nas bordas indicando justamente qual é a orientação [110] que poderia ser usada como referência. Contudo, é mais fácil usar as próprias facetas hexagonais dos nanofios, pois todas são dessa mesma família. Se o processamento da máscara for feito respeitando os eixos dos chanfros, há a conveniência que ao longo da direção [110] a lamela enfileire alguns nanofios com todos posicionados na direção cristalina correta como pode ser visto na Figura 4.8-a, b.

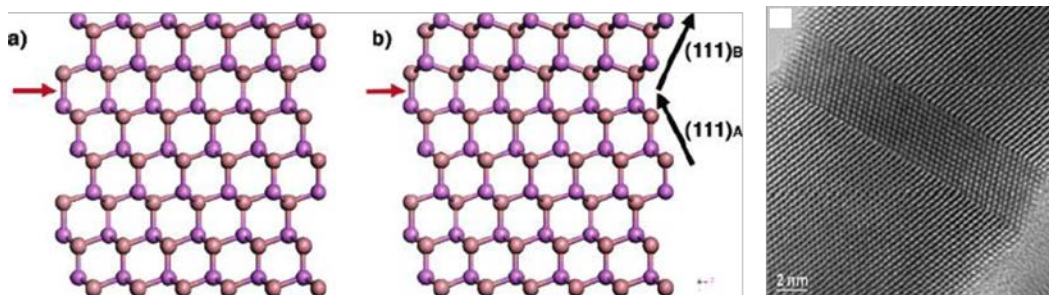


Figura 4.8: Representação da rede de GaAs quando vista por [110]. Em a) não há maclas enquanto que em b) há a formação de uma indicada pela seta. À direita uma imagem de MET em que uma sequência de maclas é mostrada ao longo de um nanofio de GaAs [64].

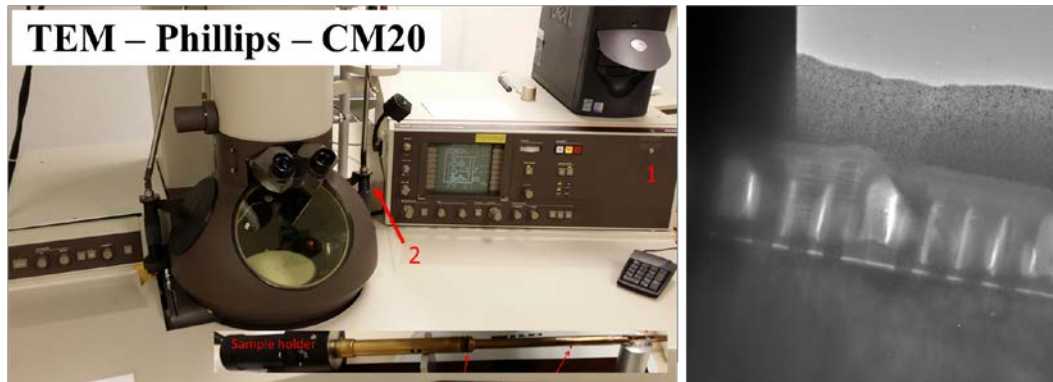


Figura 4.9: À esquerda o equipamento MET usado no trabalho QD-in-NW. À direita uma imagem em baixa magnificação da lamela com os nanofios vistos com o MET.

O equipamento para MET usado nas amostras QD-in-NW está mostrado na Figura 4.9 juntamente com uma imagem de uma lamela com nanofios de GaAs em baixa magnificação feita neste equipamento. Imagens mais detalhadas e suas respectivas análises serão expostas no próximo capítulo que contém os resultados da caracterização das estruturas produzidas.

4.4

Caracterização ótica

A caracterização ótica dos dois sistemas de QDs foi feita com intuito de acessar suas respectivas estruturas de bandas e compará-las com as simulações. A caracterização ótica usada para acessar as transições interbanda (banda-a-banda) de forma imediata foi a fotoluminescência (*photoluminescence*, PL).

Tanto no caso do trabalho com QDs por S-K quanto com QDs-in-NW, espera-se obter com a PL os valores da transição dos níveis discretos formados nas bandas de valência e de condução devido ao confinamento.

No caso específico de QDs por S-K, espera-se que a largura em comprimento de onda da emissão acompanhe a dispersão em dimensões que os QDs apresentam dado que a medida abrange uma larga área em comparação à densidade superficial dos QDs.

Na Figura 4.10 apresenta-se uma esquematização e uma foto do experimento usado para medida de PL convencional que foi usada tanto para o QD por S-K quanto para o QD-in-NW. Resumidamente, um laser de 514,5 nm de

comprimento de onda incide sobre a amostra, excita os portadores da BV para a BC, há uma recombinação dos pares elétron-buraco emitindo um fóton que possui a energia da transição entre os estados ligados dentro do QD menos a energia de ligação do éxciton. Estes fótons são analisados por um monocromador e finalmente medidos por um detector de germânio. A amostra pode ser medida à temperaturas desde 16 K até temperatura ambiente (~300 K) e a potência do laser pode variar desde 1 mW até 1,5 W com ajuda de filtros de densidade neutra.

No caso de QDs-in-NW, as estruturas não puderam ser medidas em PL convencional sobre o substrato de crescimento GaAs. Para eliminar a interferência de luminescência do substrato, os nanofios foram transferidos para um substrato de InSb cuja luminescência é bastante distante da PL do GaAs e dos QDs. Esta transferência é feita submetendo o substrato com os nanofios a um processo de ultrassom que os quebram na base. Posteriormente esfrega-se a face polida do InSb diretamente sobre o substrato de GaAs na região onde se localizam os nanofios. Este processo possui uma eficiência baixa e apenas poucas estruturas de fato são transferidas, contudo são suficientes para gerar sinal de PL mensurável se feitas algumas alterações no experimento.

Com esta redução na densidade em função do processo de transferência, o sinal de PL se torna bastante fraco, por isso a medida de PL convencional necessitou de ajustes para obtermos um melhor foco do laser e uma melhor coleta do sinal ótico emitido pelas estruturas. A Figura 4.11 mostra a modificação feita com a introdução de uma lente objetiva (x63) de distância focal bem próxima da amostra.

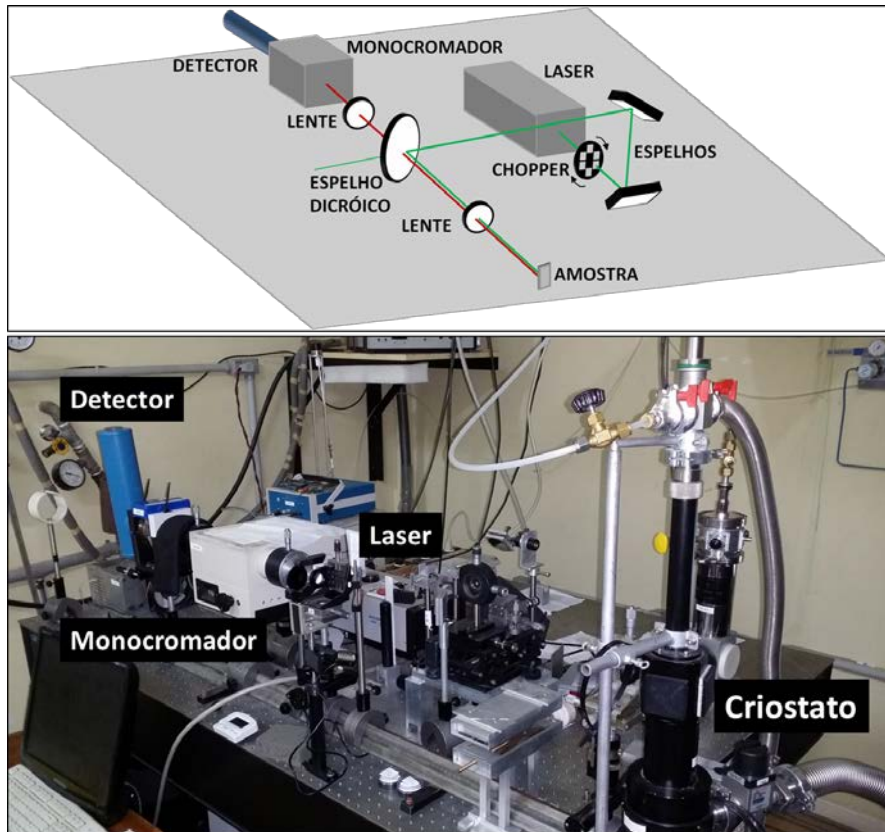


Figura 4.10: Acima, esquema da montagem ótica para PL. Abaixo, uma foto do sistema montado no LabSem. A amostra pode ser medida à temperatura ambiente ou resfriada até 16 K no criostato. Nesta montagem, usualmente a amostra se mantém fixa na mesma posição e o ajuste de foco é feito através da manipulação das lentes e espelhos.

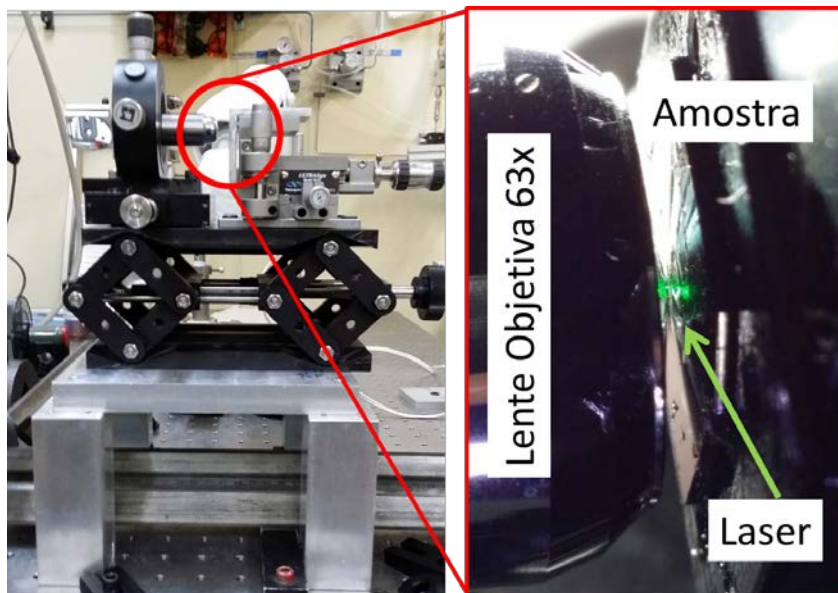


Figura 4.11: Modificação na PL do LabSem para introduzir uma lente objetiva (x63) com distância focal bem perto da amostra para melhor focar o laser e melhor coletar o sinal de PL da amostra.

Ainda nas estruturas de QDs-in-NW, como o objetivo é o de futuramente produzir um emissor de fótons únicos, o ideal seria medir a PL de apenas um nanofio e verificar a sua largura à meia altura (*full width at half maximum*, FWHM). Este experimento é denominado micro-PL e foi feito em uma outra montagem mostrada na Figura 4.12. O conceito básico da medida é o mesmo, a diferença para o sistema anterior é a possibilidade de mover a amostra com precisão micrométrica e a de ter um sistema de captura de imagem com alta resolução para poder fazer imagens dos nanofios e monitorar ao mesmo tempo onde o laser está focando na amostra. A micro-PL é definida pelo diâmetro do feixe de laser (*spot size*) ser da ordem de poucos micrômetros, e neste caso o *spot size* é da ordem de 2 a 5 μm . Outra diferença desta montagem é que o detector é uma matriz, o que elimina a necessidade de um monocromador. As amostras podem ser medidas a temperaturas desde 4 K (He líquido) até a temperatura ambiente, mas a potência do laser é fixa em 500 mW (a variação de potência é feita apenas através de filtros de densidade neutra).

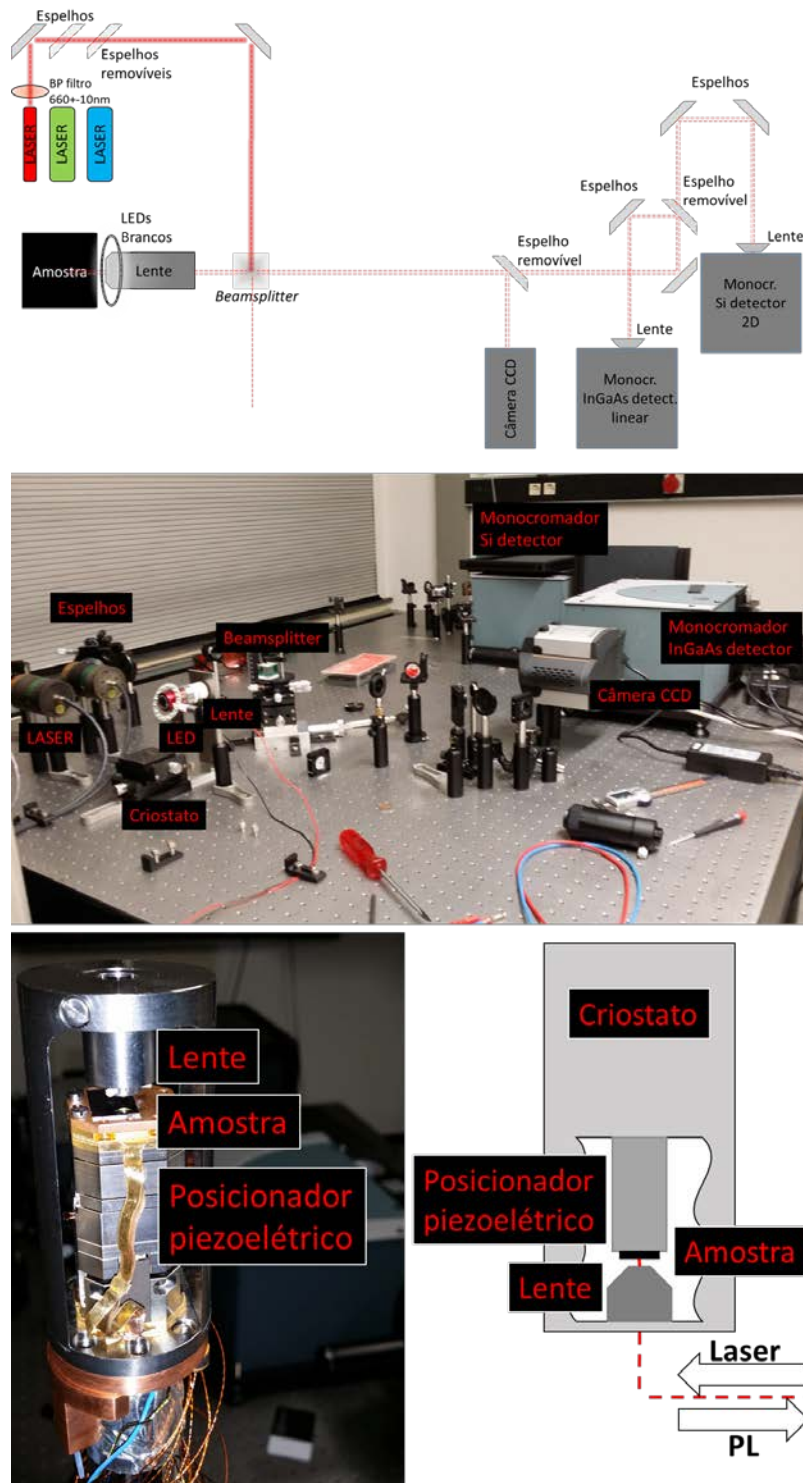


Figura 4.12: Acima está um esquema do experimento de micro-PL à temperatura ambiente. Ao centro temos uma foto do experimento localizado no FZJ. Abaixo está uma imagem (à esquerda) e um esquema (à direita) do experimento à baixa temperatura com auxílio de um criostato de He líquido (4 K). Neste experimento a montagem ótica se mantém fixa e o foco é feito movendo-se a amostra através de um micro-posicionador piezoelétrico.

5

Resultados das caracterizações e suas análises

Neste capítulo serão apresentados os resultados do crescimento dos QDs por S-K e dos QD-in-NW avaliados pelas técnicas de caracterização explicadas no capítulo anterior. No caso das amostras de QD-in-NW, também serão expostos os resultados dos buracos sobre o HSQ obtidos após a calibração apresentada na seção 3.2.2.

5.1

Pontos quânticos por Stranski-Krastanow

Nesta seção serão apresentados os resultados do crescimento dos QDs por S-K de InAs sobre uma camada de AlGaAs com 30% de Al em substrato de GaAs e recobertos por GaAs usando as técnicas descritas na seção 3.1.3. Também serão apresentados alguns resultados de InAs sobre InGaAlAs em substrato de InP como forma de ilustrar e discutir os fenômenos envolvidos no crescimento.

5.1.1

Morfologia dos QDs por S-K superficiais

Recapitulando a seção 3.1, em termos da morfologia superficial dos QDs, as características ideais para IBSC são alta densidade superficial e alturas em torno de 5 nm.

Para obter as condições ideais de crescimento, fez-se um estudo minucioso das alturas e densidades dos QDs em função dos parâmetros de crescimento obtidas através das imagens de AFM. As características dos QDs superficiais foram medidas estatisticamente levando-se em conta todos os QDs presentes nas imagens de AFM [65]. Posteriormente foi feita a aplicação destes QDs por S-K na fabricação de uma IBSC cujos resultados foram apresentados em outro trabalho [2] que correu paralelo a esta tese.

O primeiro resultado relevante obtido surgiu durante a calibração do crescimento dos QDs na superfície com amostras ainda não otimizadas. Havia nitidamente a presença de duas famílias de QDs cujas alturas mais prováveis eram uma o dobro da outra, aproximadamente (Figura 5.1). Este comportamento foi reduzido com a otimização do crescimento dos QDs, mas não completamente removido. Esta distribuição bimodal de tamanhos dos QDs deve indicar a existência de origens de nucleação distintas ou de algum mecanismo que aumente o tamanho de um determinado grupo de QDs em maior velocidade que de outros.

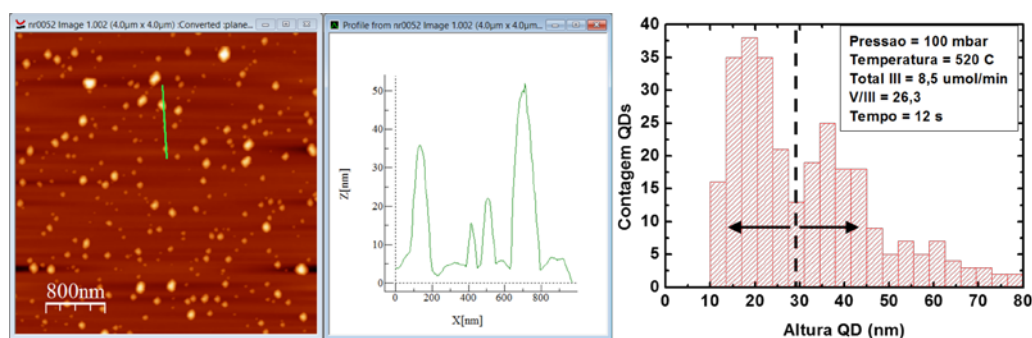


Figura 5.1: À esquerda, imagem de AFM de InAs sobre $\text{Al}_{0.3}\text{GaAs}$. Ao centro, um perfil linear de pontos quânticos mostrando a existência de um grupo de QDs com alturas entre 40 e 50 nm, e outro entre 15 e 20 nm. À direita, a confirmação estatística da existência destas duas famílias de pontos e as condições de crescimento destes QDs.

Para sondar os motivos da existência desta bimodalidade há de se estudar o comportamento do crescimento dos QDs em função dos parâmetros de crescimento.

O primeiro parâmetro de crescimento que será apresentado nesta seção é o a temperatura de crescimento (Figura 5.2). É visível que há uma dependência forte e monotônica tanto da densidade superficial quanto da altura dos QDs com a temperatura. Nota-se também que os comportamentos são complementares, ou seja, a densidade decai com o aumento da temperatura enquanto a média de alturas sobe.

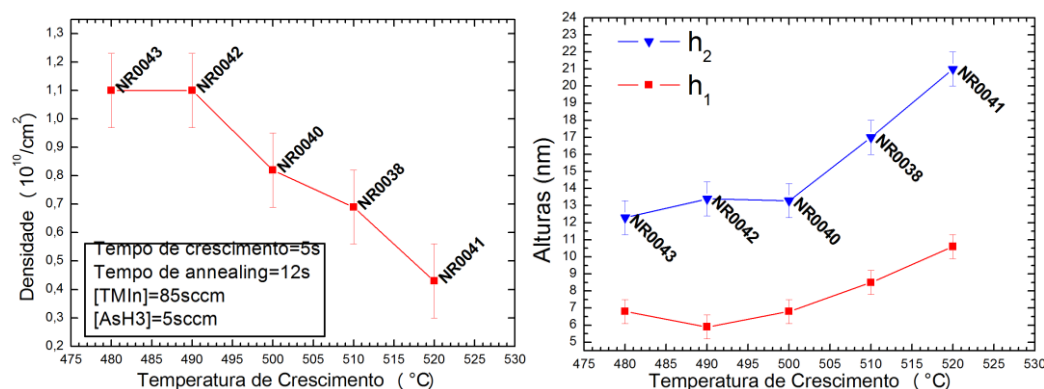


Figura 5.2: À esquerda, comportamento da densidade superficial dos QDs em função da temperatura de crescimento. À direita, comportamento da altura (h_1 e h_2) dos QDs em função da temperatura de crescimento. A nomenclatura NR00XX são as identificações das amostras.

Nos gráficos apresentados na Figura 5.2, as alturas foram separadas em h_1 e h_2 para representar as alturas mais prováveis de cada uma das famílias de QDs. Por exemplo, à temperatura de 490°C , a distribuição de alturas bimodal tinha como alturas mais prováveis $13,5\text{ nm}$ para a família de QDs mais altas e 6 nm para a família de QDs mais baixas.

Para buscar explicar este resultado, é válido lembrar que a temperatura tem como principais influências na epitaxia fornecer energia térmica para a difusão superficial dos adátomos e pirolisar os precursores do crescimento. Para ilustrar o segundo caso, na Figura 5.3 abaixo estão apresentados os comportamentos da pirólise da AsH_3 e do TMIn , que são os precursores dos QDs. Em destaque está a faixa de temperaturas que foi estudada.

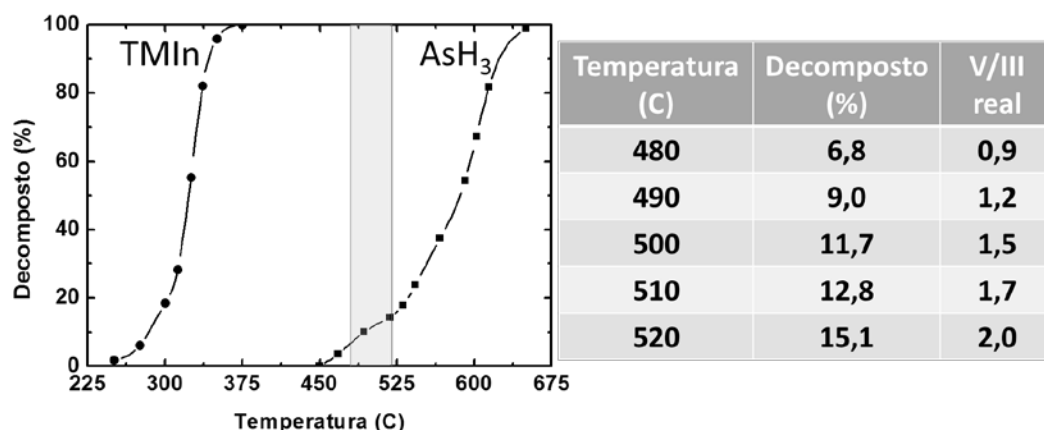


Figura 5.3: Gráfico do total de precursor decomposto em função da temperatura de crescimento. À direita, estimativa da porcentagem da arsina decomposta nas temperaturas de crescimento testadas e a razão V/III recalculadas com estas porcentagens (valor nominal era 13,1 para todas as amostras).

Para a faixa de temperaturas estudadas, a pirólise do TMIn está sempre completa o que significa que o total do grupo III não é alterado. Contudo, a arsina nesta faixa ainda não está totalmente pirolisada e a quantidade real de arsina disponível para o crescimento depende da temperatura. Esta diferente relação de pirólises implica que a razão V/III efetiva de crescimento é diferente da razão V/III nominal que leva em conta os fluxos dos gases para fazer o cálculo. Ou seja, a variação da temperatura causa uma variação na razão V/III real mesmo que nominalmente esta razão tivesse sido mantida fixa em 13,1. Como o total de material do grupo III independe desta faixa de temperaturas, aumentar a razão V/III significa aumento de material do grupo V. Nestas condições, os adátomos se colidirão mais com adátomos de As na superfície e devem ter seus comprimentos de difusão reduzidos.

De acordo com o modelo exposto no capítulo 2 (Eq. 2.3), o comprimento de difusão (λ) depende inversamente da raiz do fluxo de adátomos [$\lambda \propto J^{1/2}$]. Como a variação de quantidade de material do grupo V é de apenas poucos porcentos (~8%), de acordo com a tabela da Figura 5.3, a variação no comprimento de difusão deverá ser pequena.

Também de acordo com a Eq. 2.3, o comportamento do comprimento de difusão possui uma dependência exponencial com a temperatura [$\lambda \propto \exp(-E_{dif} / 2k_B T)$], *ie*, o comprimento de difusão aumenta com o aumento de T . Frente à dependência quadrática de redução de λ devido ao aumento da razão V/III, o

aumento de λ devido à maior energia térmica deve ser dominante na dinâmica do crescimento dos QDs.

Aumentando o comprimento de difusão dos adátomos, estes buscarão se aglomerar em QDs já formados em vez de, por exemplo, formar um novo centro de nucleação. Com isto, a tendência é a de formar-se QDs cada vez maiores e em menor densidade com o aumento da temperatura se a quantidade total de material do grupo III for mantida igual para todas as amostras. Este comportamento é exatamente o visto na Figura 5.2. Em contrapartida, espera-se que não seja possível reduzir excessivamente a temperatura com risco de tornar a quantidade de arsina pirolisada desprezível e de crescer estruturas com qualidade cristalina muito ruim. Vemos neste mesmo gráfico uma tendência à saturação da densidade para temperaturas abaixo de 490 °C.

Como a quantidade do grupo III não foi alterada, assim como o tempo de crescimento, espera-se que haja alguma conservação de massa entre as amostras, *ie*, o material “perdido” na diminuição da densidade de QDs na realidade contribuiu para o aumento do tamanho dos QDs restantes. Podemos fazer um cálculo de espessura equivalente dado pela divisão entre o volume total dos QDs e a área superficial medida pelo AFM. Esta espessura equivalente corresponde à espessura de InAs se este crescesse planarmente. A Figura 5.4 mostra que há uma redução dessa espessura equivalente com a temperatura de 20 a 40%. Esta redução pode estar ligada a um efeito de maior desorção de índio em temperaturas maiores ou a um aumento da *wetting layer* em temperaturas maiores.

Com relação à bimodalidade da distribuição, pode-se definir um parâmetro chamado de Δh que quantifica a bimodalidade ou a homogeneidade, *ie*, a diferença entre as alturas mais prováveis de cada família de QDs (h_1 e h_2) normalizada pela altura mais provável da família de QDs menores (h_1) como está na Eq. 5.1:

$$\Delta h = \frac{|h_1 - h_2|}{h_1} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Note que este parâmetro Δh implica em uma distribuição homogênea ($h_1=h_2$) quão mais próxima de zero for.

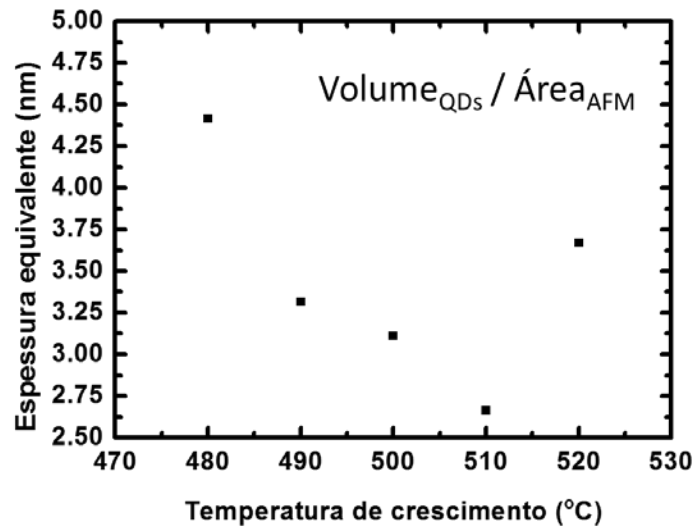


Figura 5.4: Gráfico da espessura equivalente de InAs em função da temperatura.

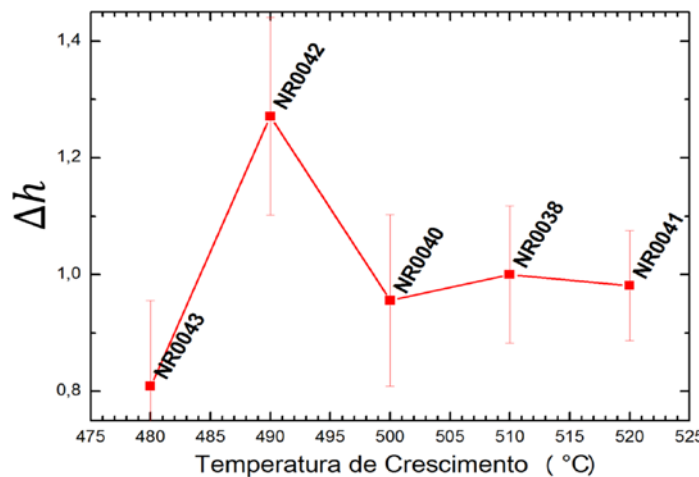


Figura 5.5: Comportamento da homogeneidade em função da temperatura de crescimento.

A bimodalidade se manteve relativamente inalterada com a temperatura, como pode ser visto no gráfico da Figura 5.5. Ou seja, a variação de temperatura implica que as duas famílias atingem tamanhos distintos devido à mudança na dinâmica do processo, mas o comportamento relativo entre elas se mantém constante dentro de uma margem de incerteza. No caso, este parâmetro se encontra aproximadamente em torno de 1, o que implica que a altura h_2 é sempre aproximadamente o dobro da altura h_1 .

O parâmetro seguinte estudado foi o do fluxo de TMIIn (Figura 5.6). Desta vez o comportamento não foi monotônico e a análise deve envolver mais de um fenômeno ocorrendo conjuntamente.

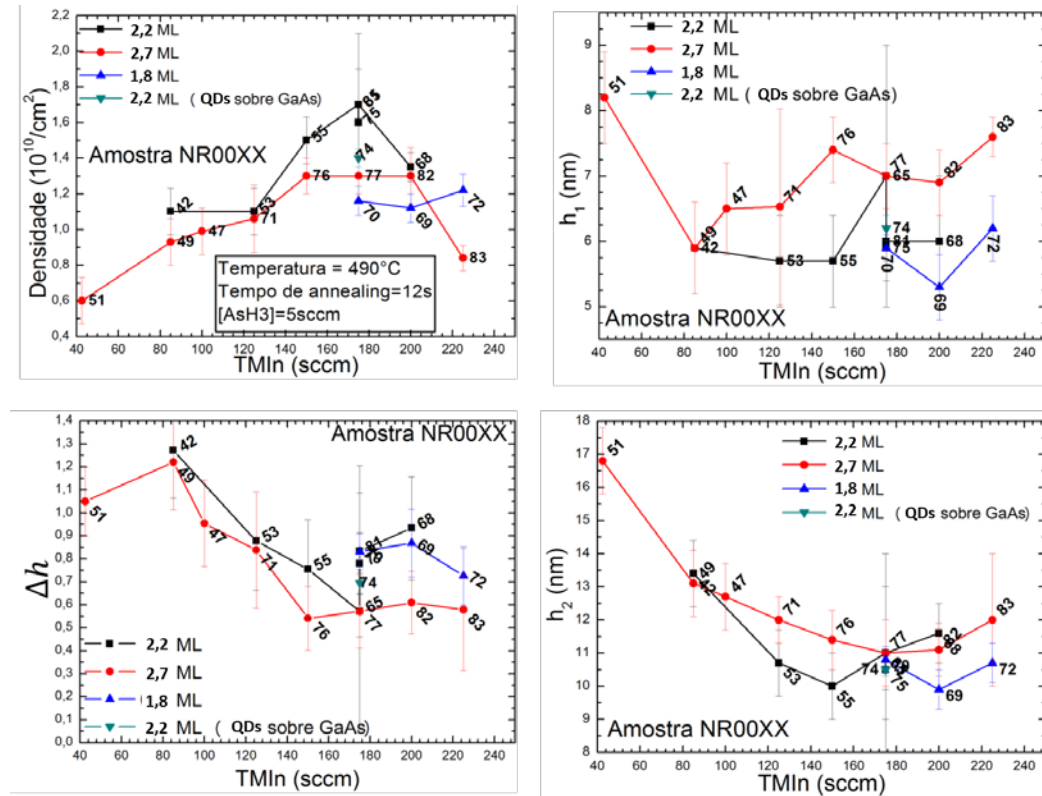


Figura 5.6: Gráficos da densidade, alturas (h_1 e h_2) e homogeneidade (Δh) dos QDs de InAs/AlGaAs em função do fluxo de TMIn para uma gama de quantidades de material depositado dado em monocamadas (ML) depositadas. *Bubbler* de TMIn mantido sob 17°C e 400 mbar. Há uma amostra de InAs/GaAs para efeitos de comparação.

É possível ver nos gráficos que a densidade de QDs atinge um máximo enquanto que as alturas atingem um mínimo em torno de 170 sccm. Este comportamento é recorrente mesmo para diferentes valores de quantidade total de material depositado.

O comportamento apresentado de densidade e altura dos QDs pode ser explicado devido ao aumento do fluxo de TMIn implicar necessariamente em um aumento do fluxo total de precursores e da taxa de crescimento. Logo, espera-se uma redução do λ dos adátomos como apresentada na Eq. 2.3 e, consequentemente, um aumento da densidade e uma queda das alturas dos QDs. Diferentemente do caso do estudo em função da temperatura, onde havia uma redução de λ não proposital devido a uma variação de total de As de poucos porcentos, neste estudo a variação de TMIn foi proposital e abrangia uma faixa grande de fluxos com o maior valor testado sendo 5 vezes o valor do menor.

Também pode contribuir para o comportamento da densidade e das alturas dos QDs em função do fluxo de TMIn o fato de para manter a mesma quantidade de material (ou de ML) depositado, os tempos de crescimentos são diferentes para cada amostra. Quanto menor for o fluxo de TMIn, maior é o tempo de crescimento necessário para se atingir a mesma quantidade de MLs. Com mais tempo para os adátomos poderem difundir (fluxo TMIn baixo), a tendência é de os QDs serem realmente maiores e em menor densidade.

Reparando nos gráficos de altura dos QDs da Figura 5.6, é possível ver que há uma queda da altura h_2 muito mais acentuada do que da altura h_1 , o que gera uma queda na homogeneidade (Δh) de 1 para 0,5. Contudo, se analisarmos imagens das amostras com $\Delta h = 0,5$ (Figura 5.7) vemos que os tamanhos na verdade ainda obedecem uma relação $h_2 = 2h_1$. O que acontece neste caso é que a quantidade total de QDs com h_1 e h_2 mudou, como pode ser visto também na imagem de AFM da Figura 5.7. Ou seja, com aumento do fluxo de TMIn, a quantidade de QDs da família h_2 diminuiu em relação a da família h_1 . Podemos definir um parâmetro (α) para quantificar o número de QDs de uma família em relação ao total de QDs como na Eq. 5.2:

$$\alpha = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Na Eq. 5.2, A_1 é a área do histograma da distribuição de QDs da família h_1 que corresponde ao número de QDs dessa família, assim como A_2 é o número de QDs da família h_2 .

No gráfico apresentado na Figura 5.8, percebe-se que de fato há uma mudança neste fator em função do fluxo de TMIn, no qual os QDs de alturas menores aumentam em quantidade em relação aos QDs maiores. Isto deve criar um artefato na hora de ajustar dois picos gaussianos sobre o histograma de alturas dos QD e interferir no parâmetro de homogeneidade (Δh).

Baseado nestes dois estudos (em função da temperatura e TMIn), a amostra mais próxima das características desejadas é a NR0065 com 175 sccm de fluxo de TMIn, temperatura de 490 °C e total de material depositado de 1,12 ML, que possui alta densidade, altura dos QDs em torno de 7 nm e boa homogeneidade.

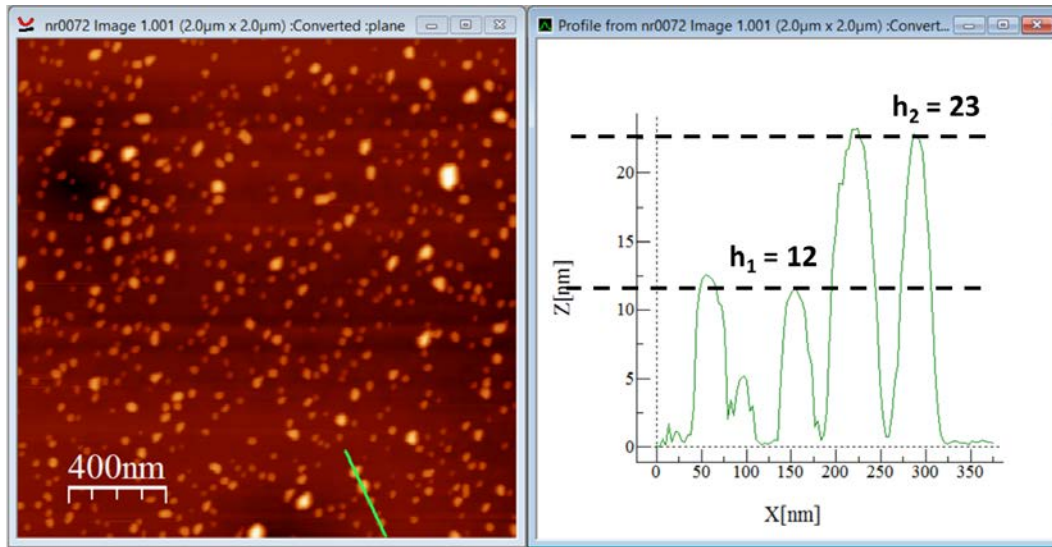


Figura 5.7: Imagem de AFM de QDs com $\Delta h = 0.5$ e uma medida de altura ao longo da linha verde mostrando que $h_2 = 2h_1$.

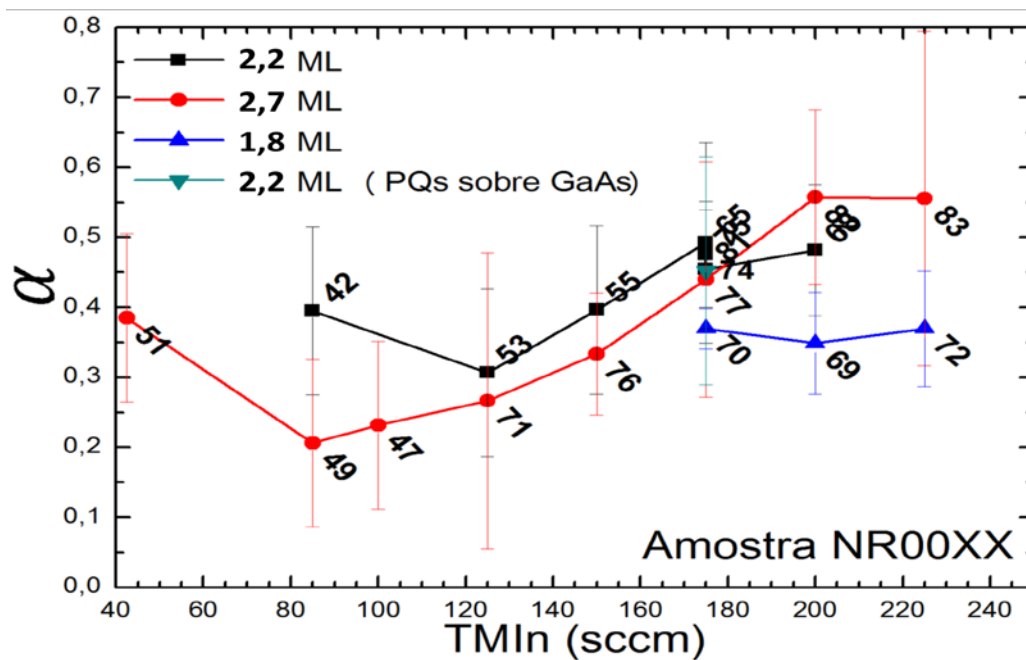


Figura 5.8: Gráfico da quantidade relativa de QDs baixos (α) em função do fluxo de TMIn.

A existência de duas famílias de QDs, no entanto, não foi completamente eliminada. As origens desta situação podem ser várias:

- Orientação do substrato [66]. Segundo a literatura, substratos com um *tilt* em relação a (100) levaria a QDs com organização ao longo de terraços paralelos, o que não é observado neste trabalho.

- Formação de regiões de nucleação preferencial devido a rugosidades da camada de base dos QDs [67]. Segundo a literatura, a tendência seria as duas famílias se fundirem em uma só devido à diferença na velocidade de crescimento dos QDs dependendo do seu tamanho.

No gráfico da Figura 5.9, vemos que não há uma tendência à diminuição da inhomogeneidade em função da quantidade de MLs. Mesmo que a queda em Δh seja um artefato do ajuste gaussiano, não se espera que Δh se distancie muito de 1.

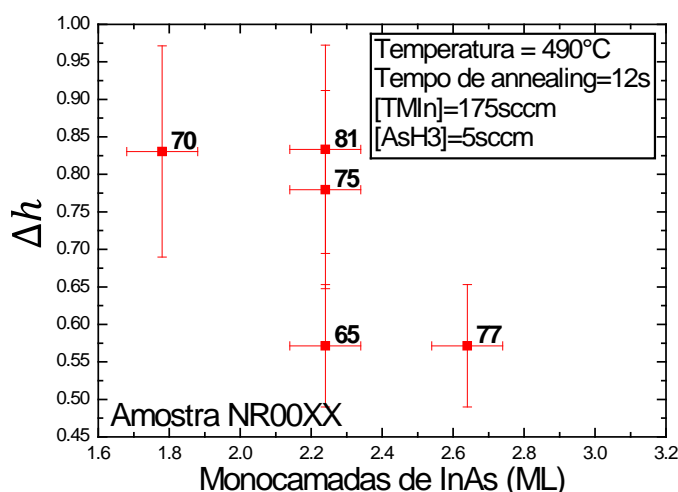


Figura 5.9: Homogeneidade em função da quantidade de InAs depositado (em monocamadas atômicas, ML).

Uma terceira possibilidade de explicação é a coalescência entre os QDs gerando estruturas maiores. Para esta explicação já existem dois fatores favoráveis ainda não explicados: as alturas maiores (h_2) são costumeiramente o dobro das alturas menores (h_1); a redução da densidade de QDs para valores altos de fluxo de TMIn indicaria a existência de uma densidade crítica para a qual os QDs nucleiam tão próximos uns dos outros que logo começam a coalescer. A coalescência também dependeria pouco da temperatura (na faixa estudada), como foi visto, dado que a influência maior da temperatura é a quantidade absoluta de material e não como este material se reorganiza. A coalescência, explicaria, então, o comportamento colinear de h_1 e h_2 com a temperatura.

Também foram feitos alguns estudos em um sistema de QDs de InAs em base de InGa(Al)As sobre substrato de InP. Foram obtidos resultados similares aos apresentados na Figura 5.6, no qual o total de MLs depositadas (ou tempo de crescimento) gera um comportamento contendo um valor de máximo em

densidade e um comportamento de aumento da altura para valores altos de total de MLs (Figura 5.10). Novamente a explicação é que inicialmente a densidade aumenta pela reorganização dos adátomos na superfície, mas atinge um máximo (assim como um mínimo de altura) a partir do qual a coalescência torna-se importante e começa a diminuir a quantidade de QDs que passam a ter maior tamanho.

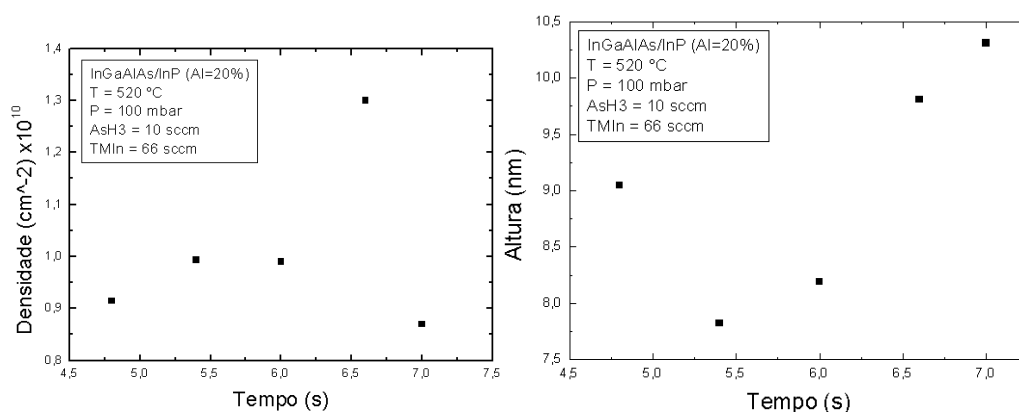


Figura 5.10: Densidade e altura dos QDs em função do tempo de crescimento para parâmetros fixos de temperatura, pressão, fluxos de arsina e TMIn.

É possível analisar a coalescência através de imagens de MEV ao acessar com precisão o formato dos QDs superficiais. A análise do formato dos QDs pode ser feita através dos fatores de forma explicados na seção 4.1. Na Figura 5.11 estão apresentadas duas amostras de QDs de InAs/InGaAlAs/InP com imagens feitas por MEV. A primeira amostra (Figura 5.11-a) era considerada ruim pelas medidas prévias de AFM (baixa densidade e QDs altos) enquanto que a segunda (Figura 5.11-b) era considerada boa (alta densidade e QDs baixos). Também estão apresentados o comportamento dos fatores de forma para cada amostra.

Na Figura 5.11, para a amostra com QDs não otimizados, vê-se uma dispersão muito maior dos fatores de formas em comparação à amostra com QDs otimizados. Espera-se que os QDs otimizados se constituam de estruturas 3D com formato relativamente isotrópico dado que em princípio a agregação de átomos aos QDs não possui uma direção preferencial. Com o gráfico de circularidade por solidez, a dispersão dos pontos indica que os QDs não são homogêneos.

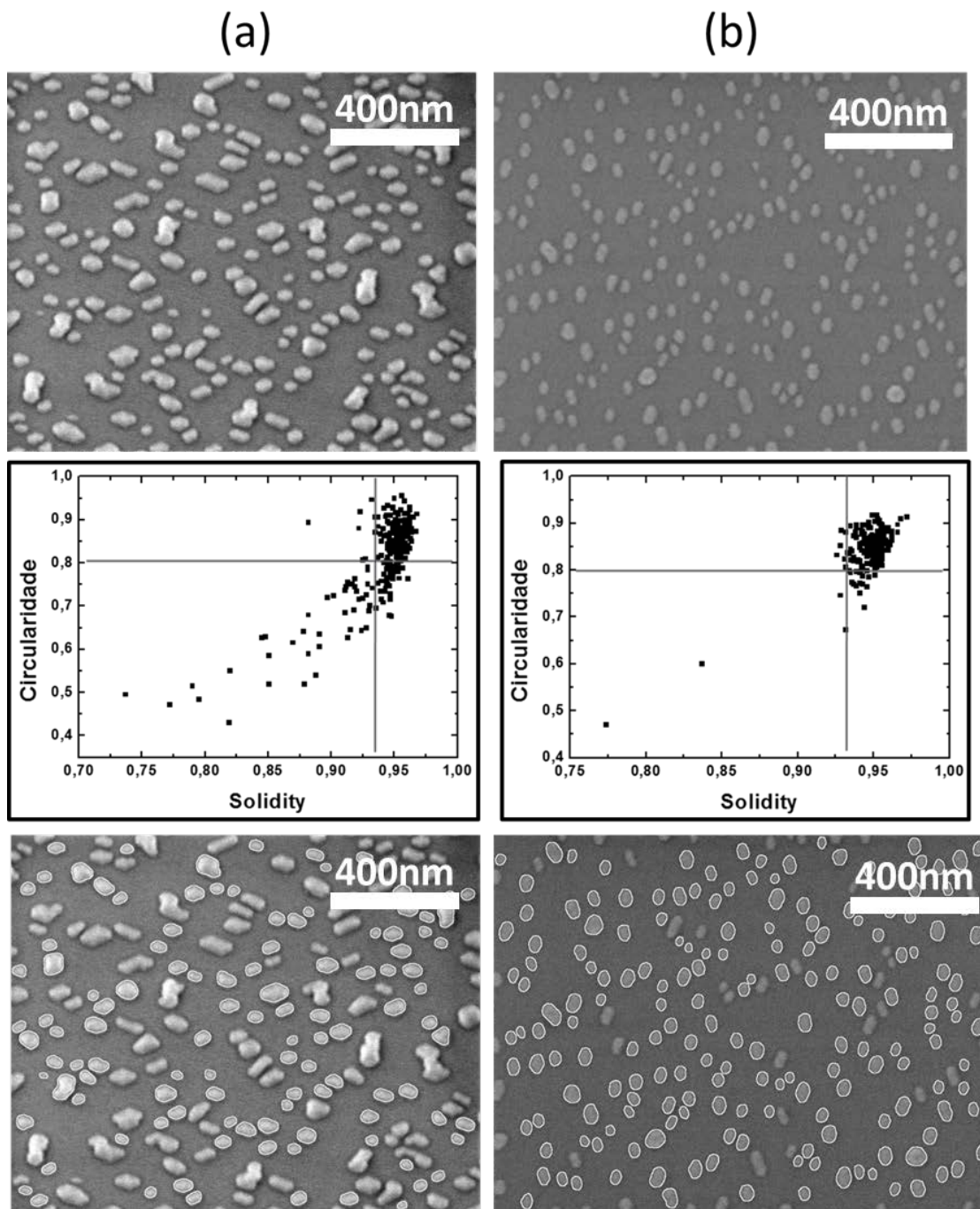


Figura 5.11: (a) Amostra de QDs não otimizada. Acima, imagem de MEV dos QDs. Ao centro, gráfico de circularidade por solidez (*solidity*) da imagem de MEV. Abaixo, a mesma imagem de MEV mas com alguns QDs destacados. (b) Amostra de QDs otimizada seguindo a mesma sequência de (a).

É possível inclusive definir limites de circularidade e solidez a partir dos quais considera-se que os QDs são isotrópicos. Na Figura 5.11 temos o delineamento desses limites (linha vertical e horizontal no gráfico) que criam quatro grupos de QDs. No quadrante de alta circularidade e alta solidez devem

estar os QDs isotrópicos enquanto que o restante dos QDs pode ser considerado como QDs não isotrópicos ou coalescidos. Neste caso, a amostra não otimizada possui 61,2% dos seus QDs isotrópicos, e provavelmente não coalescidos, enquanto que a amostra otimizada possui 88,7% dos seus QDs nestas condições.

A existência de coalescência pode ser também acessada procurando-se os chamados centros de nucleação dos QDs usando um processamento digital de imagem similar ao apresentado para classificação do formato dos QDs. A função de localização dos centros de nucleação é um procedimento existente em programas de processamento de imagens como o FIJI. Se for possível dizer que um objeto com formato não-isotrópico (e.g., alongado ou côncavo) pode ter sido formado pela junção de duas estruturas menores, então QDs com dois centros de nucleação seriam QDs coalescidos. Comparar a quantidade de centros de nucleação existentes em uma imagem de MEV de QDs em comparação à quantidade de QDs pode nos dizer se a amostra é formada por muitos ou poucos QDs coalescidos.

Na Figura 5.12 estão apresentadas as mesmas duas amostras da Figura 5.11. Nestas imagens é possível visualizar que estão representadas apenas as bordas dos QDs com um ou dois pontos dentro. Os pontos são os centros de nucleação encontrados pelo processamento da imagem. A amostra não otimizada apresenta uma quantidade de 183 QDs, mas com 202 centros de nucleação. Se calcularmos a diferença entre centros de nucleação e QDs, e dividirmos pela quantidade de QDs obtemos quantos QDs são coalescidos (assumindo apenas coalescência de dois QDs). Para esta amostra não otimizada, 10% dos QDs são coalescidos. A amostra otimizada apresenta 208 QDs para 211 centros, o que dá apenas 1% dos QDs coalescido. Assim como no caso da análise dos fatores de forma, este procedimento de localização dos centros de nucleação pode ser usado para quantificar a qualidade das amostras com relação à quantidade de QDs coalescidos elas possuem.

Como mencionado, não foi possível eliminar a bimodalidade da distribuição de alturas dos QDs de InAs/AlGaAs. Espera-se poder corrigir esta questão durante o recobrimento, como será exposto na seção a seguir.

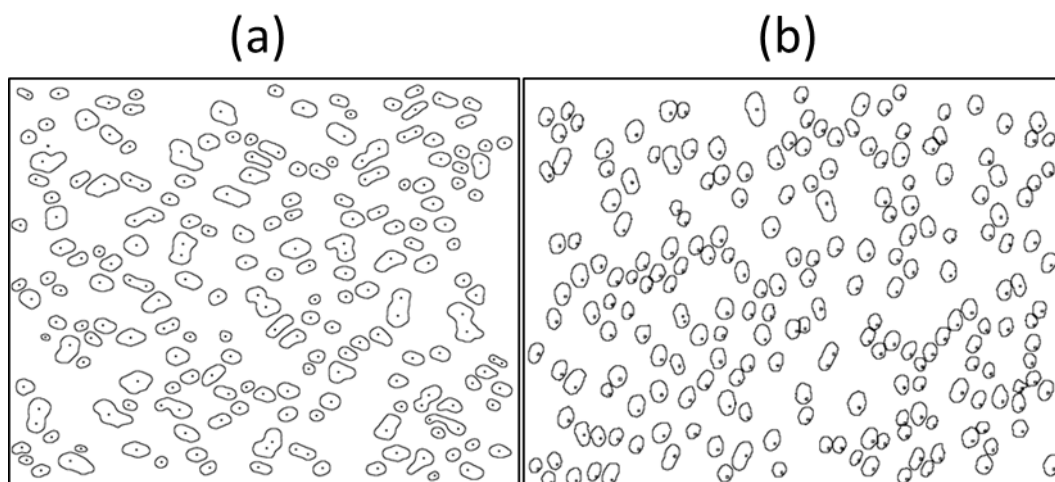


Figura 5.12: (a) Amostra de QDs não otimizada. (b) Amostra de QDs otimizada. Na imagem estão representados apenas os contornos de cada QD com seu(s) respectivo(s) centro(s) de nucleação.

5.1.2

Estrutura dos QDs por S-K enterrados

Para estudar a influência dos QDs na deposição das camadas subsequentes, é necessário crescer QDs enterrados. Para este trabalho foram produzidas amostras com dois diferentes métodos de recobrimento (*cap layer*) e com duas a dez camadas de QDs + *cap*.

O primeiro método consiste no simples recobrimento dos QDs ainda em baixa temperatura (490 °C) com 20 nm de GaAs. Posteriormente eleva-se a temperatura até 630 °C e repete-se a estrutura de InAs/AlGaAs com 90 nm de espessura do AlGaAs. Chamemos este método de recobrimento total para futuras referências. Neste método espera-se recobrir os QDs por completo mantendo-os o mais próximo possível de sua forma original.

O segundo método consiste no recobrimento com apenas 5 nm de GaAs a baixa temperatura (490 °C), elevação da temperatura até 630 °C para realizar o *In-flush*, completar a camada de GaAs a temperatura alta e só então repetir a estrutura de QDs. Chamemos este método de *In-flush* para futuras referências. Neste método espera-se haver modificações nas estruturas dos QDs.

Uma camada superficial de QDs sempre é crescida mesmo para as amostras com QDs enterrados com objetivo de analisar com AFM o efeito dos QDs

enterrados sobre os QDs superficiais. Usando o método de recobrimento total, foram crescidas amostras com 1 e 10 camadas enterradas, cujos QDs superficiais foram analisados por AFM (Figura 5.13).

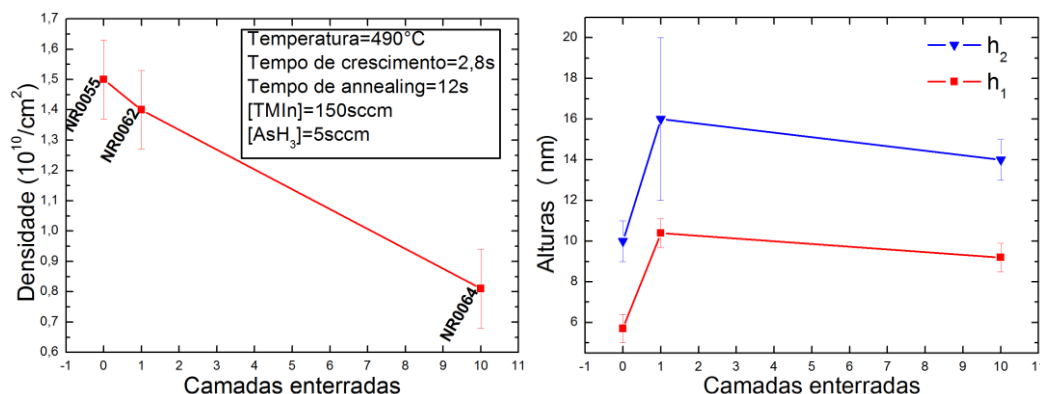


Figura 5.13: Gráficos de densidade e altura dos QDs superficiais em função da quantidade de camadas enterradas de QDs.

É visível que a otimização do crescimento dos QDs não se mantém mesmo para apenas uma camada de QDs enterradas. A densidade cai abruptamente (pela metade) desde nenhuma camada de QD enterrada até 10 camadas enterradas. E a altura média dos QDs também aumenta bastante (em torno de 50%). Este é um mau resultado em termos de aplicação em IBSC pois estas estruturas necessitam do empilhamento de muitas camadas de QDs. Este já é um primeiro indício de que o método de recobrimento total não é suficientemente bom para o propósito de aplicação em IBSC.

Na comparação entre nenhuma camada enterrada e 5 camadas enterradas para os métodos de recobrimento total e *In-flush*, observa-se que há um progresso bastante significativo neste último em termos da manutenção da distribuição de alturas dos QDs (Figura 5.14). Na figura à esquerda está o histograma dos QDs de uma amostra otimizada com apenas uma camada depositada. A altura mais provável se encontra em torno de 3 nm e o FWHM da distribuição é de aproximadamente 5 nm. Ao centro está a distribuição de QDs superficiais, após 5 camadas enterradas de QDs, tendo sido usado o método de *In-flush* para o recobrimento. A altura mais provável se manteve basicamente inalterada em relação a amostra de 1 camada e o FWHM aumentou ligeiramente para 6 ou 7 nm. Finalmente à direita está a distribuição dos QDs superficiais, após 5 camadas,

tendo sido usado o método de recobrimento total. A altura mais provável transladou ligeiramente para valores mais altos (5 nm) e o FWHM aumentou para 10 nm. A densidade de QDs (integral do histograma) foi reduzida drasticamente apenas no caso do recobrimento total.

Este resultado indica que o método de *In-flush* aparentemente promove uma recuperação melhor da qualidade cristalina do recobrimento ou propaga menos defeitos gerados pelos QDs.

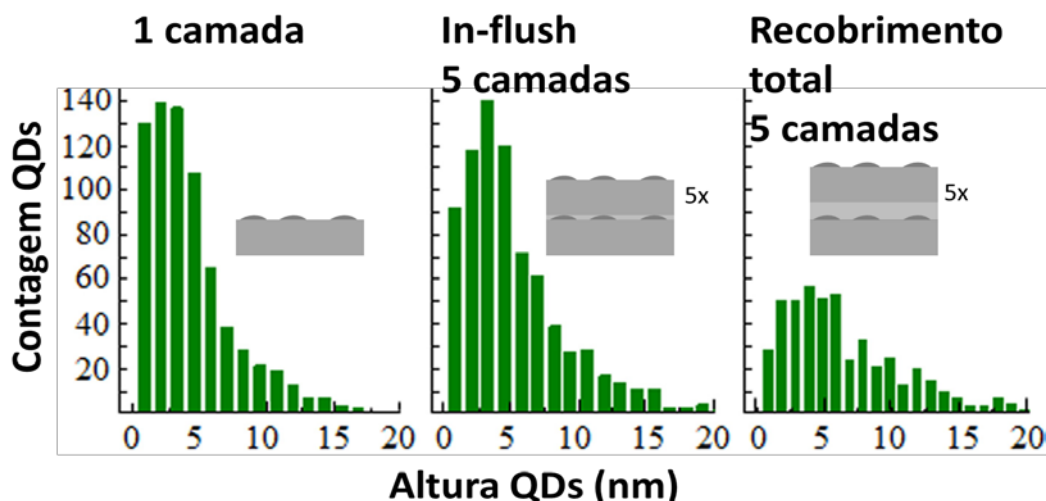


Figura 5.14: Histograma da contagem de QDs em função das alturas. À esquerda, uma camada de InAs/AlGaAs exposta. Ao centro, 4 camadas enterradas e 1 exposta de InAs/AlGaAs com *cap* de GaAs pelo método *In-flush*. À direita, 4 camadas enterradas e 1 exposta de InAs/AlGaAs com *cap* de GaAs pelo método de recobrimento total.

Para analisar as causas dos melhores resultados obtidos no caso do *In-flush* foram realizadas micrografias de MET para acessar a estrutura cristalina das camadas. Na Figura 5.15 estão apresentadas micrografias de MET em alta resolução para identificar possíveis defeitos nos QDs. Nesta imagem estão mostrados os QDs recobertos pelo método de recobrimento total para poder caracterizar as duas famílias de QDs. Para visualizar os defeitos, como mencionado anteriormente no capítulo 3, as imagens foram feitas ao longo da projeção $\langle 110 \rangle$.

Junto da imagem de MET estão apresentadas imagens processadas com filtro Fourier para mais facilmente localizar as discordâncias. É possível ver a presença de discordâncias nas interfaces entre GaAs e InAs apenas no caso de QDs maiores (círculos vermelhos), e tais discordâncias na literatura [68] [69] são

identificadas como discordâncias 60° . Tais discordâncias realmente têm maior probabilidade de surgir no caso dos QDs maiores devido à maior energia acumulada pela tensão. O estudo anterior de otimização do tamanho dos QDs andou no sentido de diminuir a quantidade desses QDs grandes. Agora o estudo do recobrimento tem que visar não propagar essas discordâncias originadas de QDs grandes para as camadas subsequentes.

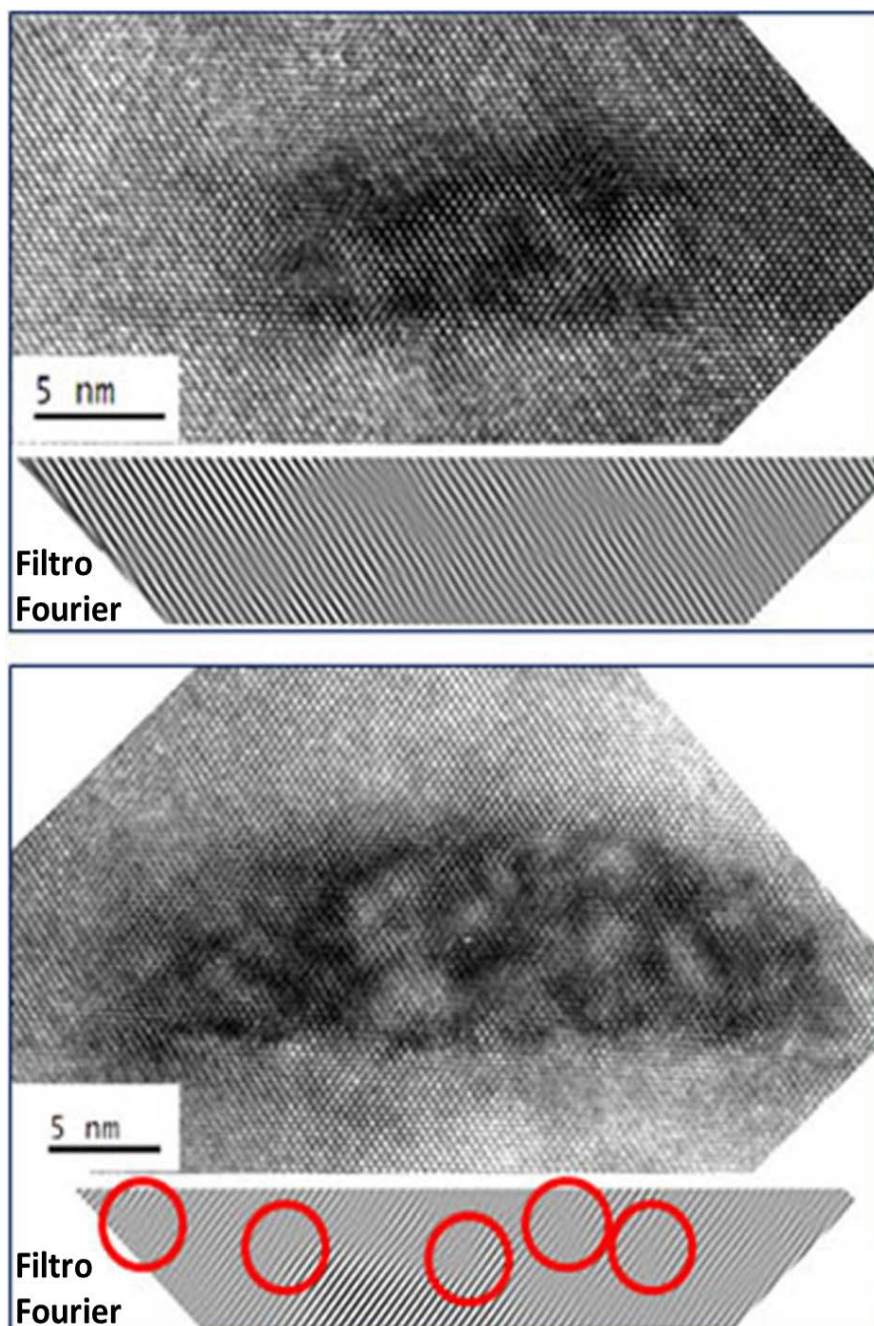


Figura 5.15: Imagens de MET através de $\langle 110 \rangle$ de QDs pequenos (diâmetro de 15 nm e altura de 6 nm) acima, e de QDs grandes (diâmetro de 30 nm e altura de 9 nm) abaixo. Anexado às imagens há um tratamento digital usando um filtro Fourier a fim de encontrar as discordâncias.

Na Figura 5.16 estão apresentadas as micrografias de MET em menor ampliação de uma amostra com recobrimento total revelando como as discordâncias se propagam ao longo das camadas.

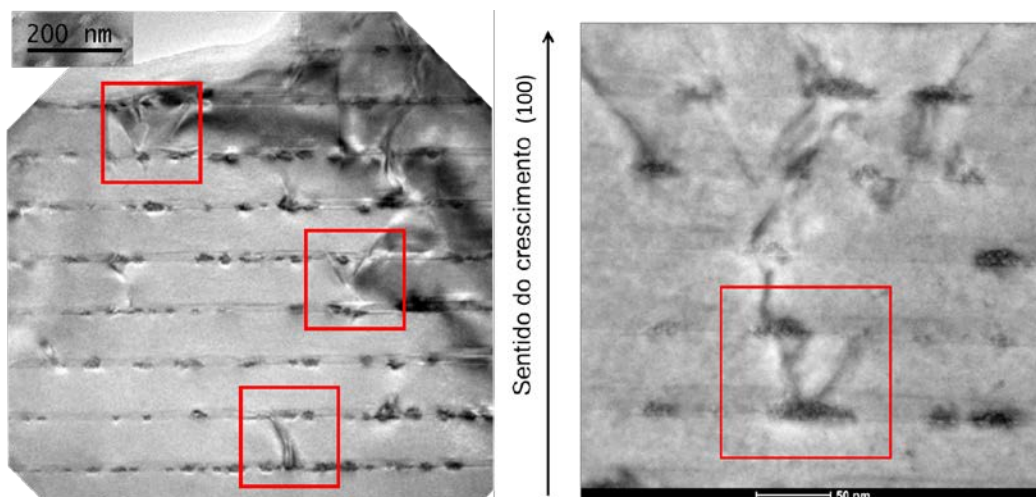


Figura 5.16: Imagens de MET da amostra de InAs/AlGaAs com recobrimento total de GaAs (20 nm) à 490 °C. Dentro dos quadros vermelhos estão destacados os QDs com as respectivas discordâncias originadas neles e propagadas às camadas subsequentes.

Com esta magnificação, nota-se claramente que as discordâncias não apenas se originam nos QDs maiores, como se propagam ao longo de planos $\{111\}$ para as camadas acima. É possível ver que algumas destas discordâncias se estendem até a camada seguinte de QDs e se localizam sob um QD. Na realidade, o que essa situação sugere é a influência que estas linhas de discordâncias têm na formação de QDs em camadas superiores. Ao descrevermos as possíveis origens para distintas famílias de QDs na seção anterior, uma delas era a da existência de inhomogeneidades na superfície da camada de base do QD promovendo o surgimento de QDs nestas regiões antes inclusive de se alcançar a espessura crítica do modo Stranski-Krastanow. Estas discordâncias estão formando justamente este contexto de criação de muitos sítios de nucleação preferenciais para os QDs que naturalmente se repetem em efeito cascata para as camadas de QDs consecutivas. Dado que a tendência nesta conjuntura é a formação de QDs maiores e em menor densidade, explicam-se os resultados obtidos com AFM da Figura 5.13.

Também contribui para a propagação das discordâncias o crescimento dos espessos 20 nm em condições desfavoráveis para boa cristalinidade. Ao contrário

do que ocorre com TMIn, o TMGa tem a sua pirólise prejudicada em temperaturas baixas (Figura 2.12) o que reduz a taxa de crescimento e, principalmente, aumenta a probabilidade de incorporação de monômeros com radicais orgânicos anexados. Ademais, assim como ocorre com InAs sobre GaAs, a deposição de GaAs sobre InAs igualmente consiste em um sistema sob tensão que também contribui para a formação e/ou propagação de defeitos.

No caso do recobrimento com *In-flush* (Figura 5.17), o enredo é diferente. É fácil observar que não há propagação de defeitos como no outro método. Uma vez que o *In-flush* é feito com apenas 5 nm de GaAs depositado, suficiente para recobrir inteiramente apenas os QDs menores, é menor a probabilidade de incorporação de contaminantes e propagação de discordâncias oriundas dos QDs maiores.

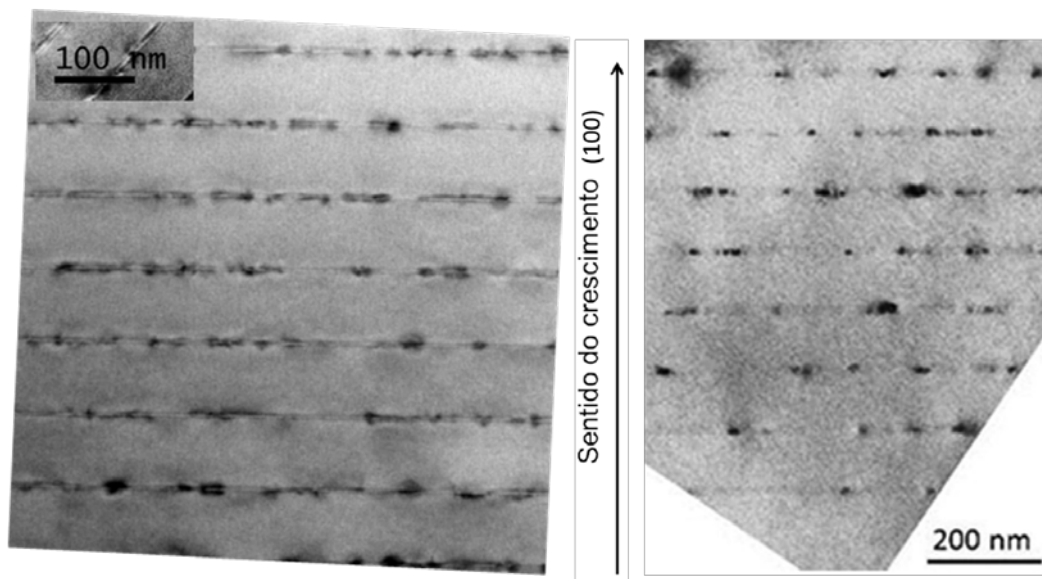


Figura 5.17: Imagens de MET da amostra de InAs/AlGaAs com recobrimento com *In-flush* com 5 nm de GaAs à 490 °C e 90 nm à 630 °C. Não há propagação de discordâncias visíveis nestas imagens.

O processo de *In-flush* também pressupõe que o topo dos QDs maiores será reorganizado em um filme fino ou mesmo evaporado. Esta reorganização ajuda no isolamento em termos de defeitos entre camadas subsequentes de QDs, *ie*, as discordâncias existentes nos QDs maiores ficarão retidas em suas interfaces em um *loop*.

O primeiro propósito pretendido pelo recobrimento com *In-flush* foi atingido: o recobrimento com uma camada de melhor qualidade cristalina e,

consequentemente, a não influência nas características das camadas subsequentes de QDs. O segundo propósito consiste na homogeneização das alturas dos QDs através do suposto corte do topo dos QDs maiores que 5 nm. Isto será explorado na seção seguinte submetendo as amostras à caracterização ótica de fotoluminescência.

5.1.3

Fotoluminescência dos QDs por S-K

As medidas de PL foram feitas em amostras similares às analisadas por MET com 10 camadas de QDs recobertos pelos dois métodos. As medidas foram feitas usando-se uma configuração como a apresentada na seção 4.4 para PL convencional em área larga (*spot size* > 10 μm), à temperatura de 10K, com laser em 532 nm à 10 mW. Na Figura 5.18 estão expostos os resultados de PL com as respectivas identificações dos picos de emissão.

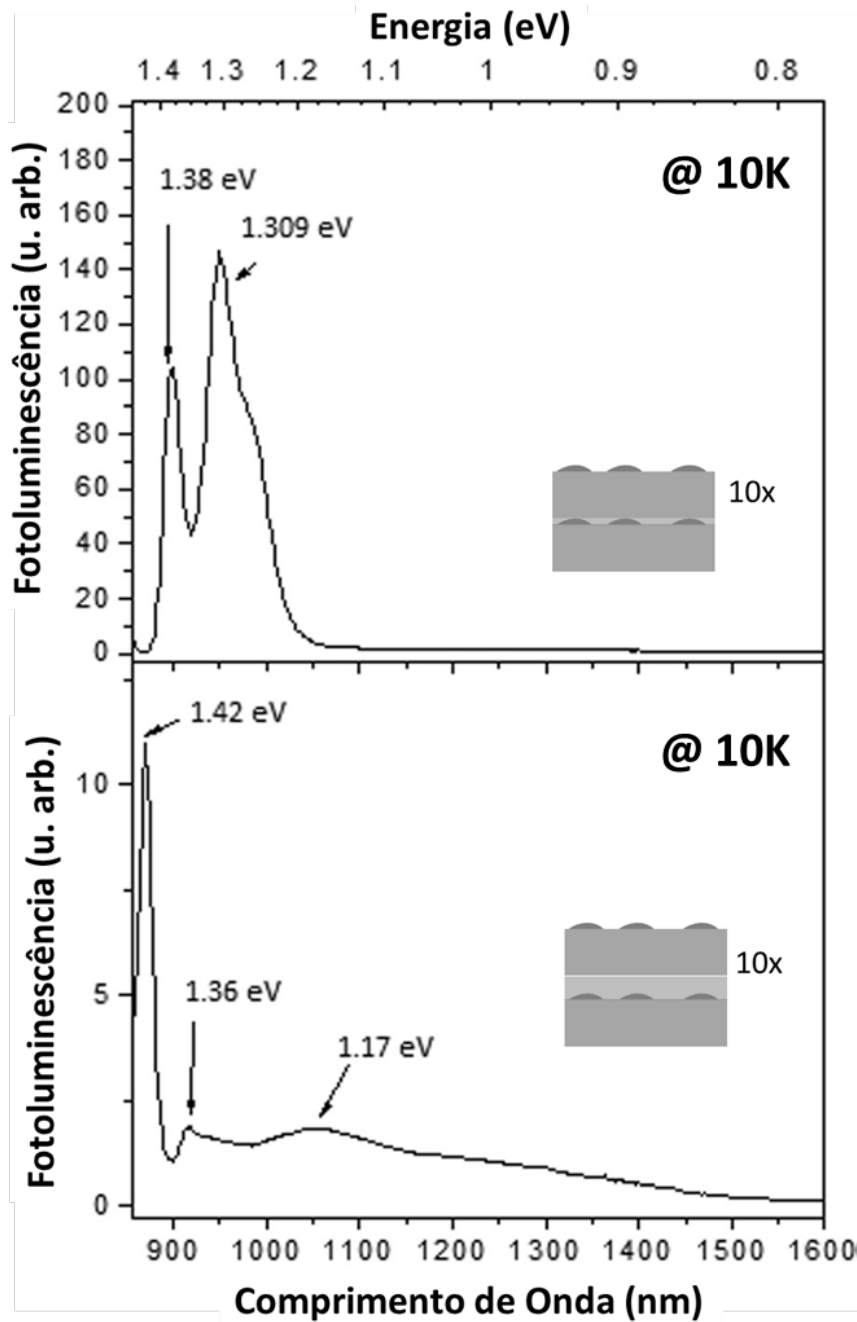


Figura 5.18: PL para amostra com recobrimento *In-flush* (acima) e recobrimento total (abaixo).

Alguns valores de pico esperados no espectro de PL incluem as energias de *gap* do GaAs (1,52 eV @ 0 K) e do $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (1,94 eV @ 0 K). O gráfico da PL mostrado na Figura 5.18 não engloba esta região de alta energia do espectro para podermos focar na região de maior interesse onde deve estar a emissão dos QDs. A energia de *gap* de uma liga de $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ é teoricamente dada por [70]: $0.4105 + 0.6337x + 0.475x^2$ eV @ 2K.

A primeira observação que se pode fazer da comparação direta entre os dois resultados é a de que a PL para o recobrimento total abrange uma faixa desde 850 nm (1,45 eV) até próximo de 1550 nm (0,8 eV) que é muito mais larga do que a faixa que abrange a PL para *In-flush* que não vai além de 1100 nm (1,13 eV). Este resultado vai ao encontro da expectativa de maior homogeneidade dos QDs recobertos com *In-flush*. O alargamento da PL em torno de 1,17 eV indica que deve haver QDs de tamanhos diversos emitindo fótons cada um em um comprimento de onda ligeiramente distinto do outro. Além disso, o alargamento da PL para energias mais baixas também pode estar associado a um maior número de defeitos cristalinos radiativos como expostos na seção 4.1.2 e explicados no capítulo 2. Por exemplo, alguns defeitos pontuais de inversão de sítios As_{Ga} ou Ga_{As} tenderiam a luminescer em comprimentos de onda altos (energias abaixo de 1 eV).

A segunda informação passível de ser considerada, embora discutível, é a intensidade relativa das duas PLs. Apesar destas intensidades dependerem de muitas questões como otimização do sinal ótico, por exemplo, as medidas foram feitas teoricamente sob as mesmas condições. O sinal apresentado na PL da amostra com *In-flush* é uma ordem de grandeza superior ao sinal da amostra com recobrimento total. Este resultado seria esperado uma vez que os inúmeros estados de defeitos criados durante o recobrimento total podem servir como armadilhas para pares de portadores excitados ou reabsorverem fótons das emissões da estrutura, reduzindo o sinal de PL. Materiais maciços, por exemplo, usualmente podem ser analisados em função da sua qualidade cristalina através da presença ou ausência de sinal de PL.

Em terceiro, podemos discutir a posição de alguns dos picos mais salientes na PL de ambas as amostras. Começando pela amostra com recobrimento total, podemos identificar picos em 1,42 eV, 1,36 eV e 1,17 eV. O pico em 1,42 eV pode estar associado a três origens: emissão doador-aceitador de silício [71], emissão da *wetting layer* com 2 MLs [72], ou emissão de InGaAs formado da interdifusão do InAs (QD) na camada de recobrimento de GaAs. Considerando-se uma emissão *bulk*, a composição necessária para 1,42 eV em temperatura de 10K seria em torno de 95% de Ga ($\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}$). Essa composição seria razoável para o recobrimento, considerando-se que a interdifusão de gálio e índio não é muito

profunda nestas condições de crescimento (na ordem nanômetros ou menos considerando-se uma difusão radial) [73] [74]. O pico em 1,36 eV usualmente é associado a uma transição por um estado de impureza em GaAs [75], mas há um trabalho que o associa a uma emissão da *wetting layer* considerando-se interdifusão [76]. Por fim, o pico em 1,17 eV será associado aos QDs (transição banda intermediária – banda de valência), pois não há na literatura uma explicação para ele. Como a largura da PL é grande, há uma gama enorme de possibilidades de composição e dimensão dos QDs que satisfariam um pico de PL nessa energia. Para obter 1,17 eV, os QDs podem tanto ter uma composição mista de InGaAs com pouco gálio e altura baixa (~ 3nm), como uma composição com gálio e índio comparáveis e altura média (~ 5 nm), como uma composição com muito gálio e altura elevada (~ 10 nm).

Ainda analisando os picos de PL, mas agora no caso da amostra com *In-flush*, podemos destacar alguns mais relevantes em 1,38 eV e 1,309 eV, além de um ombro em 1,261 eV aproximadamente. De forma análoga à explicação para a outra amostra, como 1,38 eV está entre as emissões de 1,42 e 1,36 eV, podemos associá-lo tanto a uma transição de impureza–BV quanto a uma transição devido à interdifusão de gálio e índio na *wetting layer* ou na camada de recobrimento. Dado que o *In-flush* ocorre expondo parte dos QDs, espera-se que a difusão seja mais intensa devido ao espalhamento de InAs sobre os 5 nm de recobrimento (rever Figura 3.12). Novamente considerando-se uma situação *bulk*, para se obter uma energia de *gap* de 1,38 eV, a composição seria de 90% de gálio ($\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$). Este resultado ainda se mantém coerente com os valores convencionais de interdifusão de gálio e índio nestas condições. Os picos em 1,309 e 1,261, no entanto, devem estar associados a transições do QD. Da mesma forma que na outra amostra, há uma gama de possibilidades de composição e dimensão que promoveriam o surgimento destes picos e explicariam os resultados.

Se for fixada a altura do QD em 5 nm (assumindo que o *In-flush* delimita este parâmetro), ainda restaria analisar o diâmetro dos QDs e sua composição:

1) Assumindo-se diâmetro largo em torno de 20 ou 30 nm (da medida de MET), para atingir um pico em torno de 1,3 eV, a composição pode ser estimada como próxima de 30% de índio ($\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$).

2) Assumindo-se a composição inalterada em InAs (tensionado), para atingir um pico em torno de 1,3 eV, o diâmetro do QD seria da ordem de 5 nm (os menores QDs observados com MET tinham diâmetros entre 10 e 15 nm). Ou seja, os QDs teriam que ser estruturas de 5 x 5 x 5 nm de dimensões.

Independentemente das análises de composição e dimensões, a medida de PL indica claramente a melhor qualidade da amostra de *In-flush* para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Não apenas há maior intensidade do sinal ótico como também há mais seletividade para a formação da banda intermediária no caso de aplicação em IBSC. Além disso, o valor de 1.31 eV obtido é mais próximo do valor ideal (1,24 eV @ 0K) do que o proposto na seção 3.1.3 (1,35 eV) para a transição E_M (BI-BV). Em trabalhos teóricos futuros de modelagem da estrutura de IBSC, deverão ser levados em consideração os efeitos de interdifusão e inhomogeneidade dos QDs que modificam significativamente as energias de transição.

5.2

Ponto quântico em nanofio

Assim como foi feito no capítulo 3, nesta seção serão apresentados primeiramente os resultados relativos ao processamento da máscara para crescimento seletivo. Em seguida serão apresentados os resultados dos crescimentos separados em análise morfológica, composicional, estrutural e ótica. Em cada uma dessas seções serão abordadas as três principais etapas de calibração da estrutura QD-in-NW: crescimento dos nanofios de GaAs, inserção dos QDs de InAs e recobrimento dos QDs com GaAs.

5.2.1

Processamento da máscara para SAG

A Figura 5.19 apresenta imagens de MEV dos buracos em amostras processadas seguindo as etapas explicadas na seção 3.2.2. Em 4.19-a estão apresentadas duas imagens de amostras bem-sucedidas com buracos homogêneos. Em 4.19-b estão apresentadas três imagens de amostras cuja remoção do PMMA

foi ruim (rugosidades em tonalidade branca) seja por limpeza imprópria ou PMMA endurecido por CHF_3 . Em 4.19-c estão apresentadas duas imagens de amostras em que o HSQ se deteriorou (diferentes tonalidades em toda a região do HSQ).

Convém comentar que o feixe do MEV pode provocar deposição de carbono ou reagir com o HSQ e interferir no crescimento. Por isso essas imagens devem ser feitas preferencialmente com baixa voltagem para o feixe de elétrons.

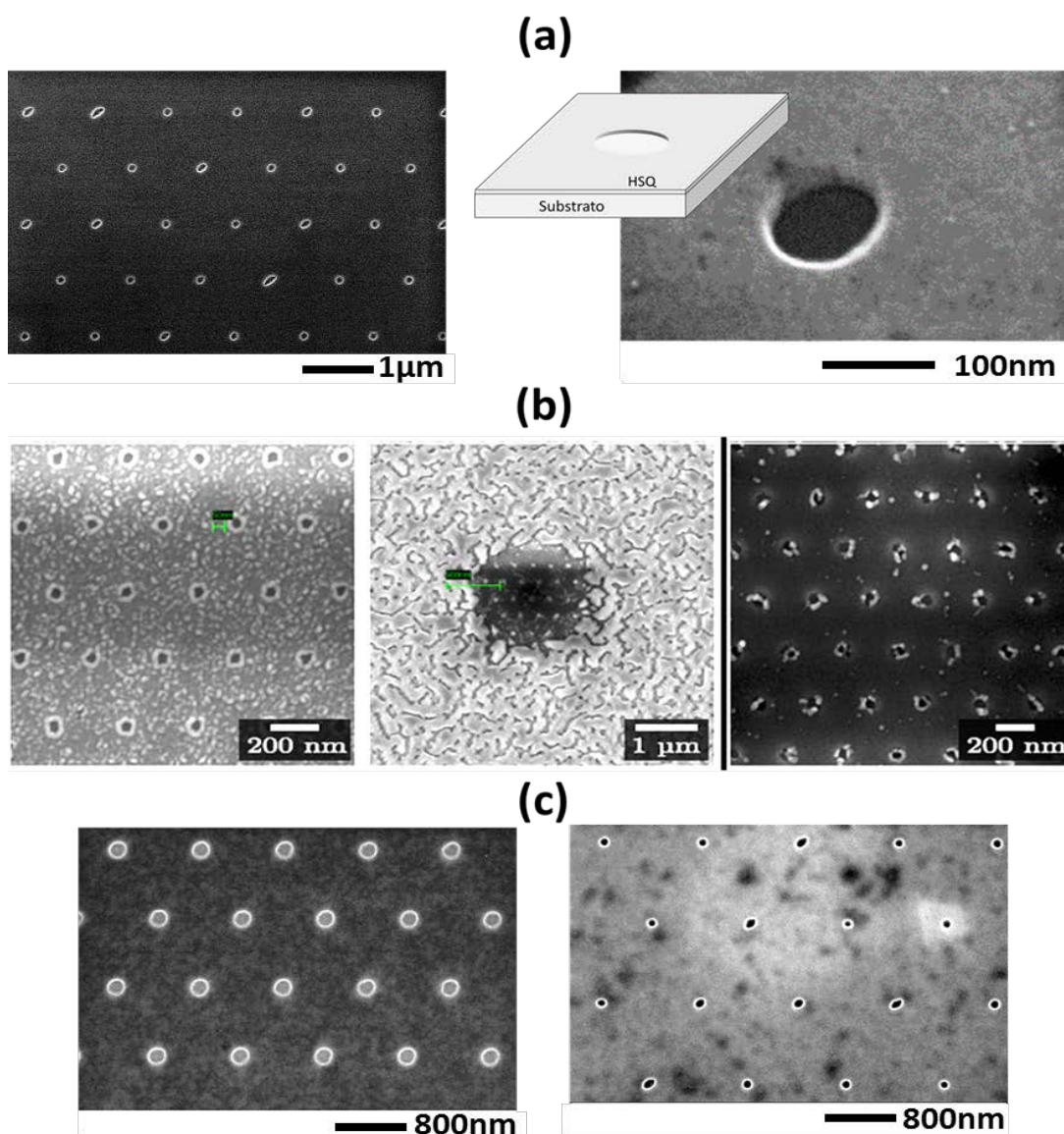


Figura 5.19: Buracos no HSQ após processamento. (a) Processamento bem executado com buracos homogêneos, sem resíduos de PMMA, com HSQ em boa qualidade e com superfície pouco rugosa; (b) Processamento com problema de remanescência de PMMA endurecido pelo CHF_3 [38]; (c) Processamento com problema de deterioramento da camada de HSQ.

Uma vez garantida a qualidade e reprodutibilidade do processamento, foi então possível concentrar esforços na minimização do diâmetro dos buracos. Dependendo das dimensões dos buracos e do *pitch* da matriz, pode-se conseguir imagens de MEV com um número razoável de objetos para fazer uma análise digital estatística. Para o caso de *pitch*s maiores (2 ou 4 μm) e buracos menores (abaixo de 50 nm), a contagem foi feita individualmente, buraco a buraco, pois uma imagem envolvendo um número grande de buracos teria uma grande incerteza na medição dos diâmetros (poucos pixels por objeto).

Na Figura 5.20 estão mostrados dois exemplos de buracos com diâmetros medidos individualmente (valores em verde) e abaixo uma planilha com o resultado da estatística de contagem individual dos diâmetros. Nas colunas de índice amarelo estão os diâmetros com respectivas FWHM para os buracos de uma determinada matriz.

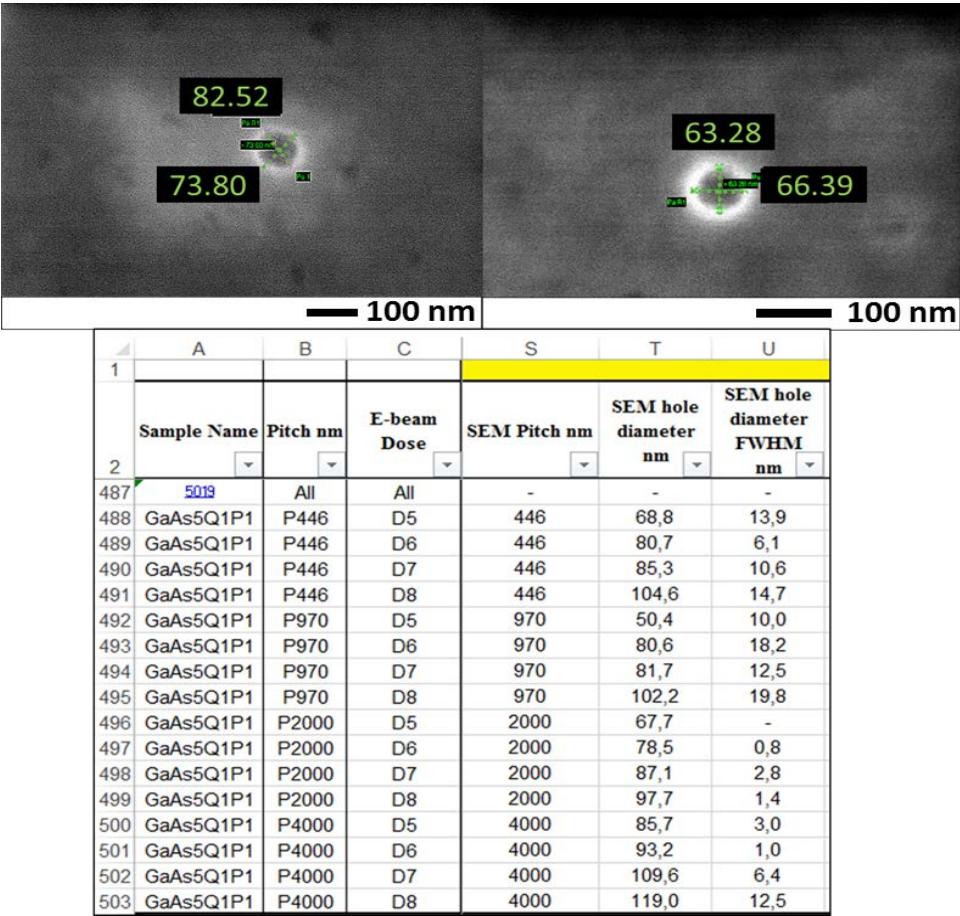


Figura 5.20: Exemplos de medição individual dos diâmetros dos buracos para *pitch* de 2 e 4 μm , respectivamente. Abaixo, uma planilha para organizar as análises estatísticas das medições de diâmetro em função do *pitch* e da dose de *e-beam*.

Contudo, se for possível realizar imagens de MEV envolvendo vários buracos, uma análise estatística pode ser feita assim como no caso dos QDs por S-K. Na Figura 5.21 está exposto um exemplo de análise estatística para obter a distribuição de diâmetros dos buracos. Neste caso específico pode-se perceber que os buracos são elípticos e muito longe das condições otimizadas para buracos pequenos. Tanto a circularidade quanto o tamanho dos eixos maior e menor de cada buraco quantificam essa distância para a condição ideal.

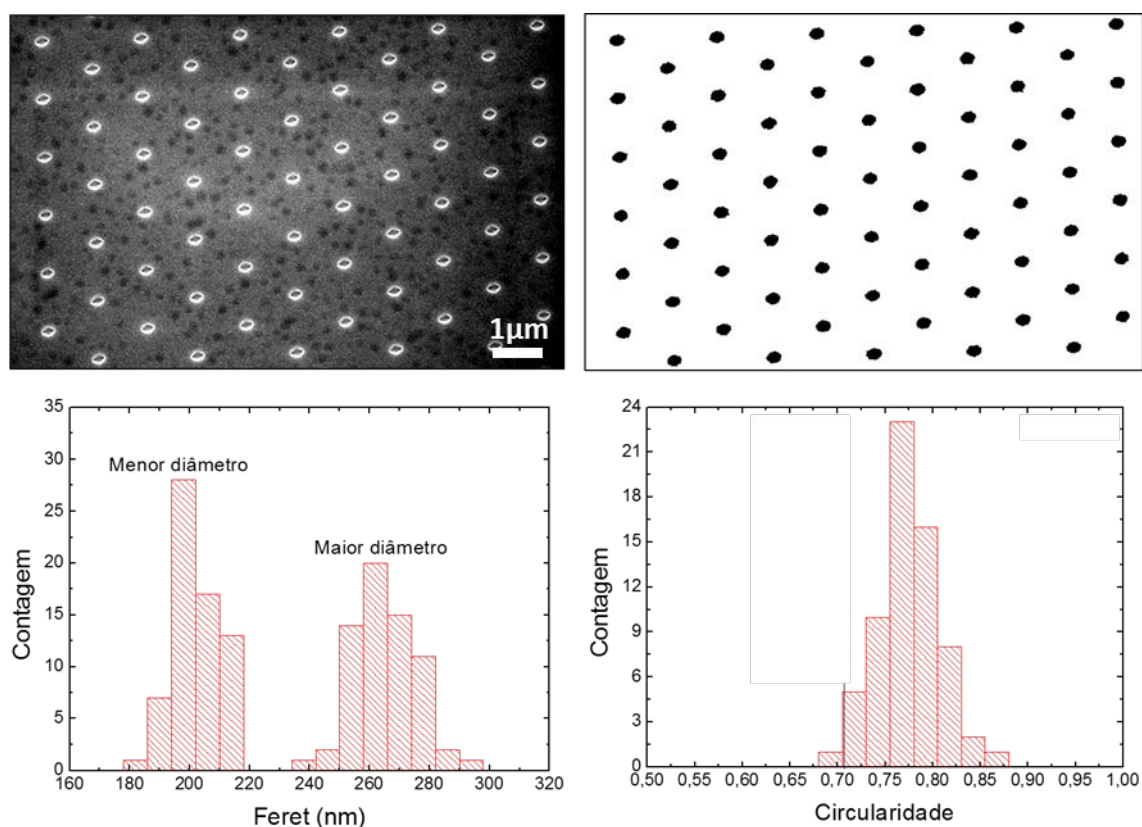


Figura 5.21: Imagem de MEV de buracos e o resultado do processamento digital. Abaixo as estatísticas do tamanho do menor e maior eixo dos buracos e da sua circularidade.

No gráfico exposto na Figura 5.22 tem-se o diâmetro do buraco feito no HSQ em função da dose do feixe de *e-beam* para diferentes valores de *pitch*. Do gráfico pode-se tirar que o valor mínimo auferido do diâmetro é limitado inferiormente em 50 nm para estas condições de processamento. Nota-se que o *pitch* não parece influir no tamanho do buraco para a faixa de valores de *pitchs* estudados.

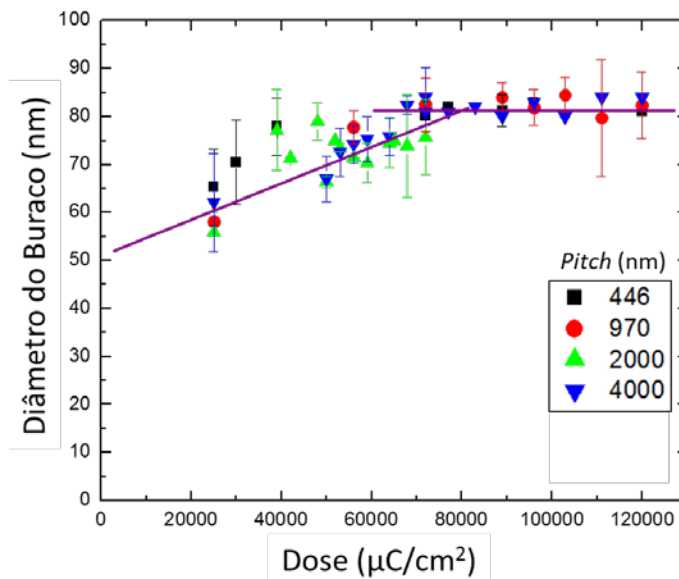


Figura 5.22: Comportamento do diâmetro dos buracos na máscara de HSQ em função da dose usada na litografia por *e-beam* para *pitches* de 446, 970, 2000 e 4000 nm. Por extrapolação, o menor diâmetro alcançável seria 50 nm.

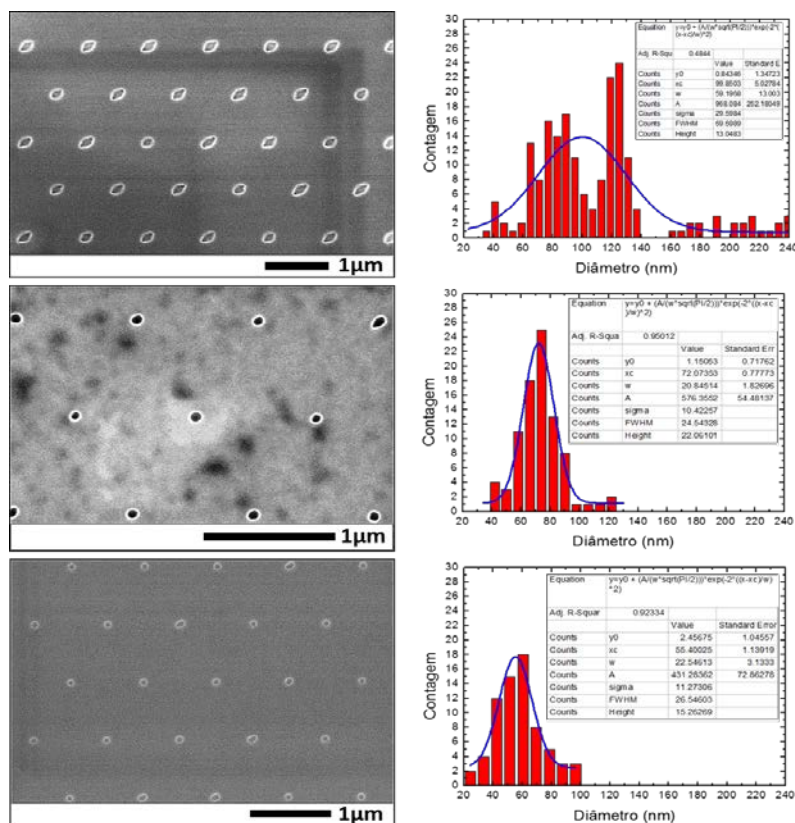


Figura 5.23: Imagens de MEV e respectivos histogramas do diâmetro dos buracos mostrando o histórico de minimização e homogeneização destes diâmetros. Acima, uma distribuição larga (FWHM de 60 nm) e com diâmetro mais provável grande (99 nm), e abaixo uma distribuição mais fina (FWHM de 26 nm) e com diâmetro mais provável pequeno (55 nm).

Além da minimização dos diâmetros, também é importante que a matriz de buracos seja homogênea. Na Figura 5.23 estão dispostas imagens de MEV e respectivos histogramas do diâmetro dos buracos antes e após o trabalho de otimização do processamento. Nota-se uma melhora tanto no diâmetro dos buracos, que foi de 99 nm para apenas 55 nm, quanto na sua homogeneidade, cuja FWHM foi de 60 até apenas 26 nm.

Como visto na Figura 5.20, o diâmetro dos buracos não parece ser influenciado pelo *pitch* dentro da faixa entre 200 e 4000 nm. De fato, uma vez otimizado tanto o diâmetro do buraco quanto a homogeneidade, esta otimização vale para todos os *pitchs* nesta faixa. Na Figura 5.24 estão apresentadas imagens de MEV de buracos otimizados com diâmetros em torno de 55 nm para *pitchs* de 250, 500, 2000 e 4000 nm.

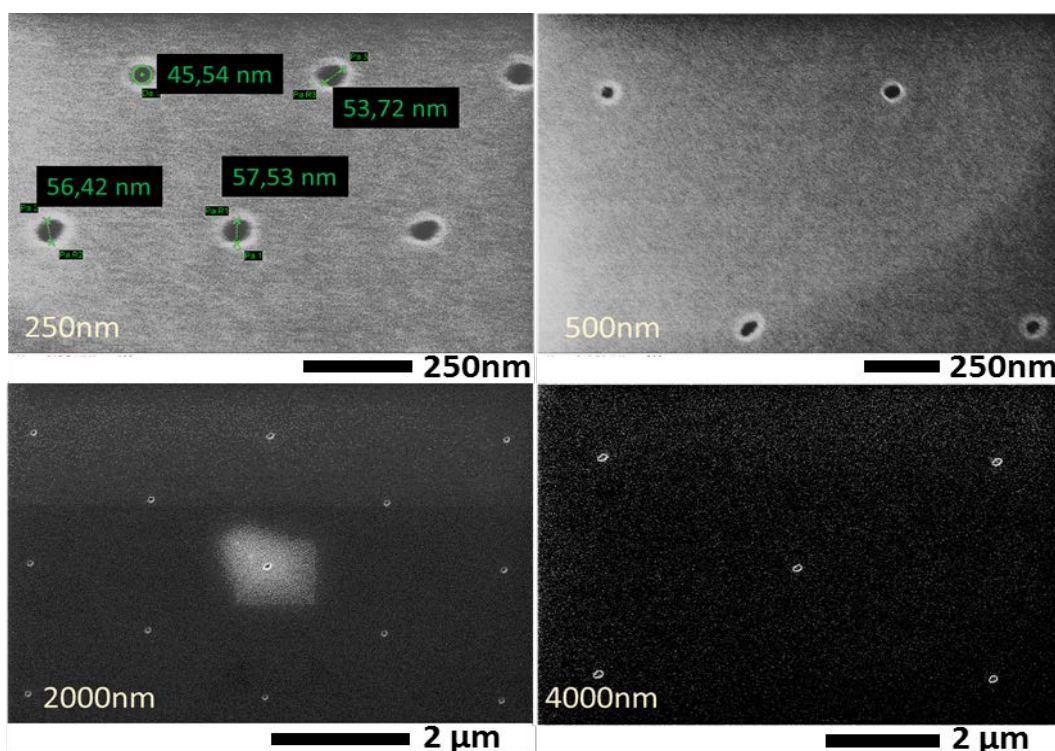


Figura 5.24: Imagens de MEV de buracos otimizados para *pitchs* de 250, 500, 2000 e 4000 nm.

Na realidade é possível conseguir diâmetros menores de 55 nm mesmo nessas condições de processamento, sacrificando a homogeneidade. Para atingir valores de diâmetros menores que 50 nm e homogêneos seria necessária uma mudança no processamento (redução da espessura do PMMA). Na Figura 5.25

estão dispostas algumas imagens de MEV de amostras com buracos de 30 nm ou menos mas inomogêneos, com alguns buracos ainda não completamente corroídos.

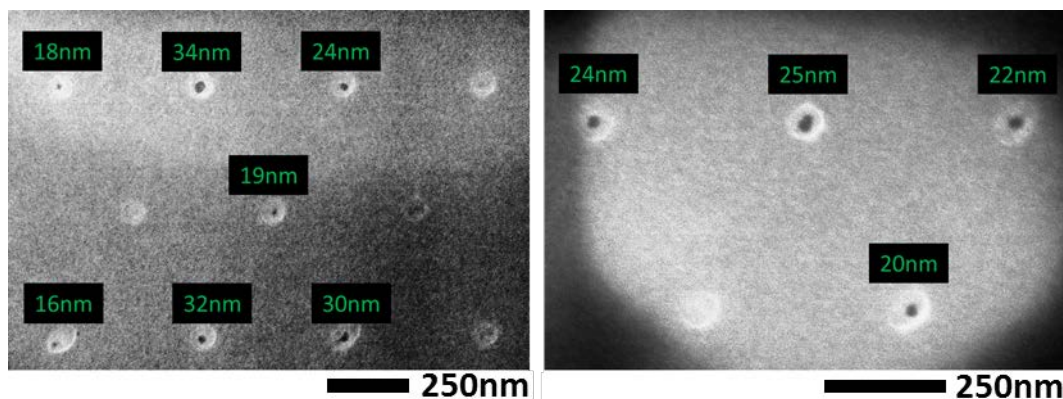


Figura 5.25: Imagens de MEV de amostras com buracos de diâmetros menores de 30 nm, mas inomogêneas.

A tentativa de fabricar buracos em formatos diferentes não atingiu os resultados esperados tanto no processamento quanto no crescimento e serão apenas citados. Na Figura 5.26 estão apresentados os resultados obtidos nesta tentativa. Na Figura 5.26-a está o padrão com dois pontos próximos visando um buraco elíptico. A imagem na Figura 5.26-b é o padrão com três pontos próximos para formar um buraco triangular. Nesses dois casos o resultado foi apenas a fabricação de buracos com diâmetros grandes, sem nenhum controle do formato do buraco. Já as imagens das Figuras 4.26-c,d são a tentativa de criar um padrão bi-hexagonal (cada vértice da rede hexagonal maior é feita de uma célula hexagonal com *pitchs* menores) para buscar variar a taxa de crescimento dos nanofios usando os fenômenos de *shadowing* ou de aprisionamento de precursores explicados no capítulo 2. Neste caso o problema foi a escolha de *pitchs* muito pequenos (100 nm ou menos) para a célula hexagonal menor. O resultado foi a coalescência dos buracos e a formação de figuras disformes. Nas Figuras 4.26-e,f estão imagens magnificadas dos padrões bi-hexagonais para mostrar com mais detalhes a coalescência ocorrida nas células hexagonais menores. Nas Figuras 4.26-a,b,c,d estão apresentadas figuras para ilustrar o padrão desejado.

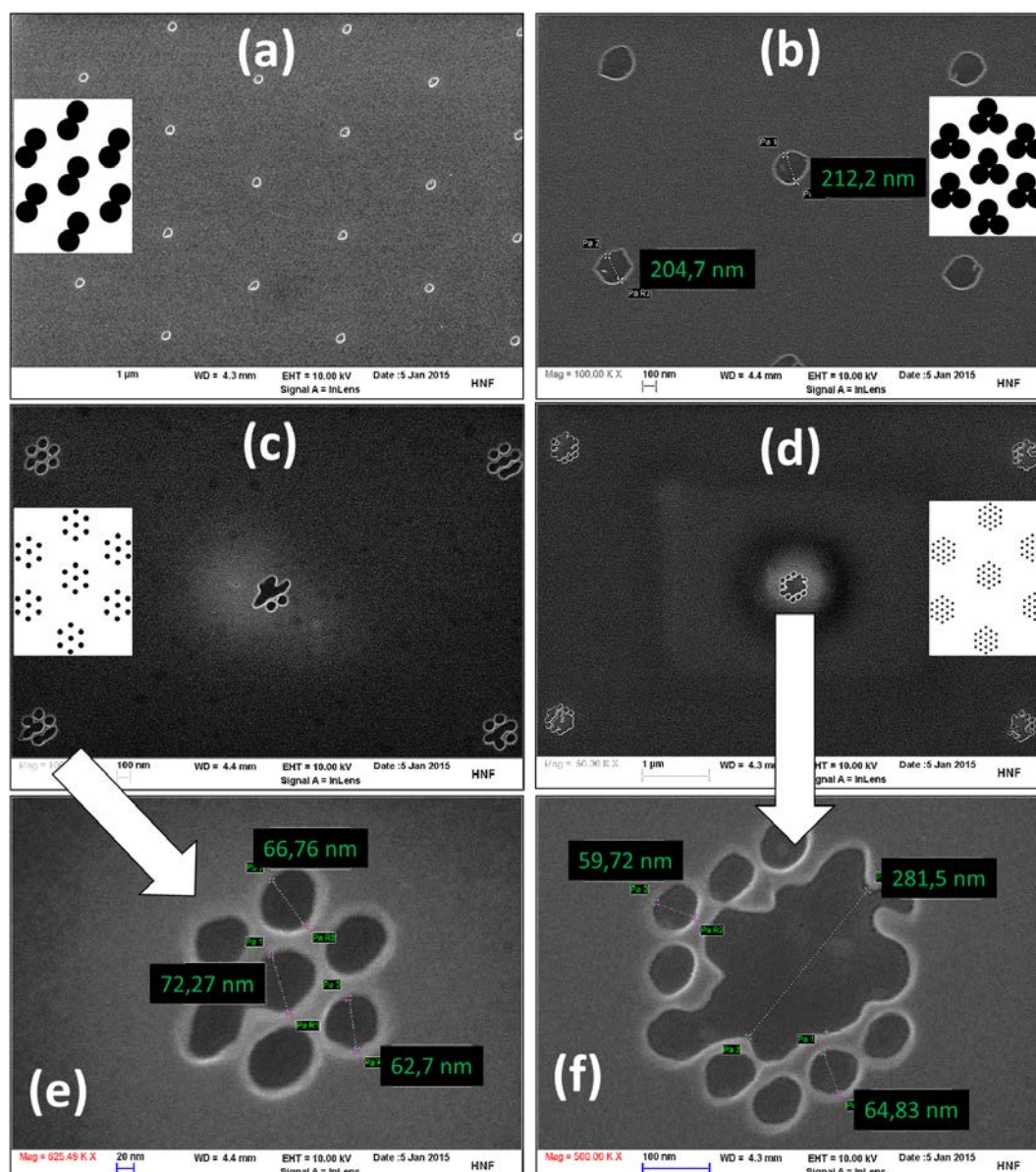


Figura 5.26: Imagens de MEV de padrões alternativos. Em (a) e (b) estão as tentativas de buracos elípticos e triangulares, respectivamente. Em (c) e (d) estão as tentativas de padrão bi-hexagonal. E em (e) e (f) estão magnificações das imagens imediatamente acima para mostrar detalhes da coalescência das células hexagonais menores.

5.2.2

Morfologia dos QD-in-NW

Relembrando que o objetivo inicial é obter nanofios finos (razão de aspecto alta), pode-se usar a mesma análise estatística feita para o diâmetro dos buracos para obter resultados mais consistentes. Na Figura 5.27 está exposto um exemplo da análise estatística do diâmetro dos nanofios em comparação ao diâmetro dos

buracos dentro das quais eles cresceram. Nota-se que mesmo com uma variação nos valores de diâmetros mais prováveis entre nanofios (145 nm) e buracos (105 nm), a homogeneidade dos nanofios corresponde à homogeneidade dos buracos originais ($FWHM/x_c$ iguais a 0,08 e 0,11, respectivamente).

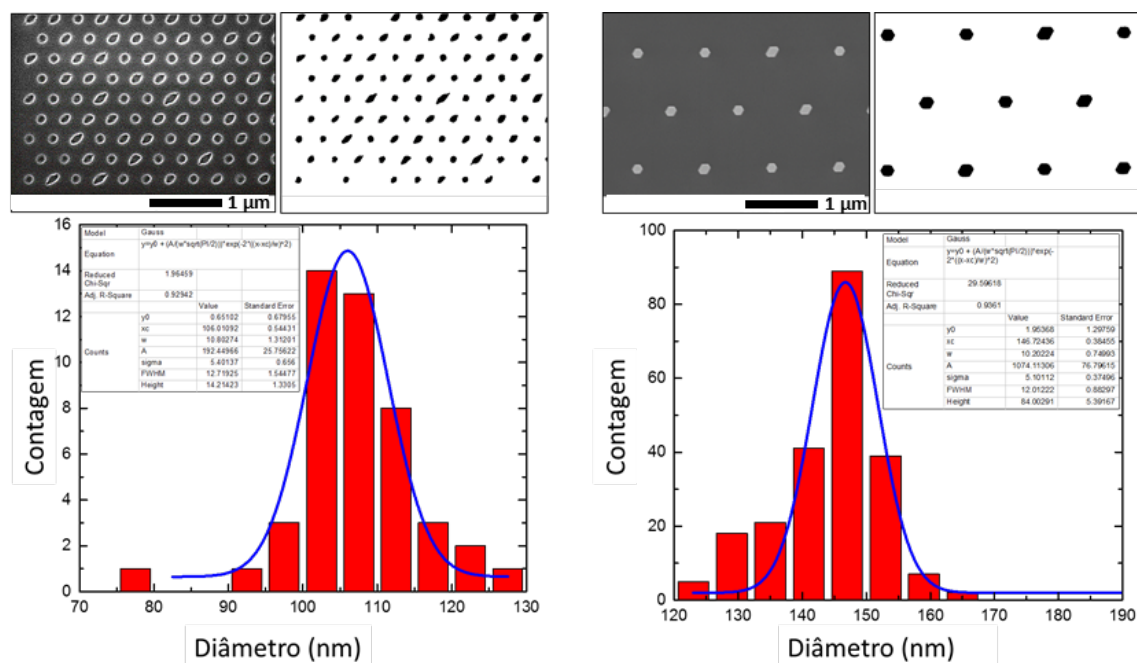


Figura 5.27: À esquerda, análise estatística dos diâmetros dos buracos. À direita, análise estatística dos diâmetros dos nanofios crescidos. Imagens de MEV em visão superior, não sendo possível observar o comprimento dos nanofios.

Como visto neste exemplo, o diâmetro dos nanofios apresenta valores maiores que o diâmetro dos buracos no caso de um crescimento com parâmetros não otimizados. Este resultado se deve provavelmente às condições de crescimento estarem favorecendo a adesão dos adátomos na lateral do nanofio, *ie*, crescimento radial. Na Figura 5.28 apresentam-se algumas imagens de MEV evidenciando a diferença do tamanho do buraco em relação ao diâmetro do nanofio nestas condições. Os nanofios apresentados são nanofios quebrados na base por um processo de ultrassom e imageados lateralmente. Ao lado está uma figura para ajudar a explicar visualmente a porção do nanofio que está sendo mostrada nas imagens. As imagens de MEV mostram que há um trecho fino na base do nanofio com diâmetro menor do que o restante do nanofio. Neste exemplo

é possível ver que originalmente o nanofio possuía um diâmetro de 101 nm similar ao buraco e que posteriormente aumentou seu diâmetro para 190 nm.

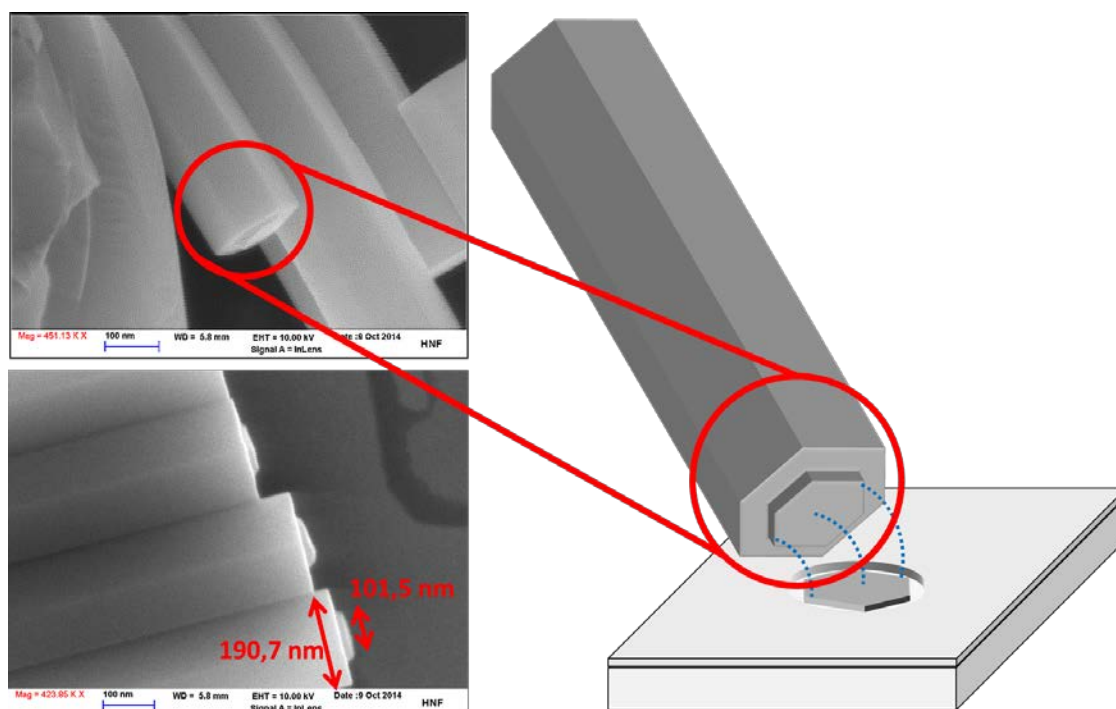


Figura 5.28: Imagens de MEV de nanofios não otimizados e representação gráfica destes nanofios crescidos com diâmetro inicialmente igual ao diâmetro do buraco, mas que posteriormente aumenta quando não mais é limitado pelas paredes do buraco.

Se as condições de crescimento forem modificadas de modo a favorecer o crescimento axial, espera-se que a situação mostrada acima não ocorra mais e o diâmetro dos nanofios acompanhe aproximadamente o diâmetro do buraco. Na Figura 5.29-a temos imagens de STEM de nanofios otimizados onde é possível ver o nanofio e o buraco com diâmetros equivalentes. Nestas condições de crescimento espera-se também que a razão de aspecto seja otimizada. Na Figura 5.29-b estão mostradas duas imagens de MEV com e sem otimização da razão de aspecto do nanofio.

Na realidade, em crescimento seletivo, sempre haverá alguma adesão de adátomos nas laterais. Essa adesão se torna mais provável quanto mais compridos forem os nanofios, pois quanto mais compridos forem os nanofios, maior será o caminho que o adátomo deverá percorrer para contribuir para o crescimento axial. Por este motivo, nanofios muito compridos por SAG é difícil de obter com boa

razão de aspecto. Optamos então por realizar o crescimento do nanofio com comprimentos não acima de $1\mu\text{m}$ para inserção posterior do QD de InAs.

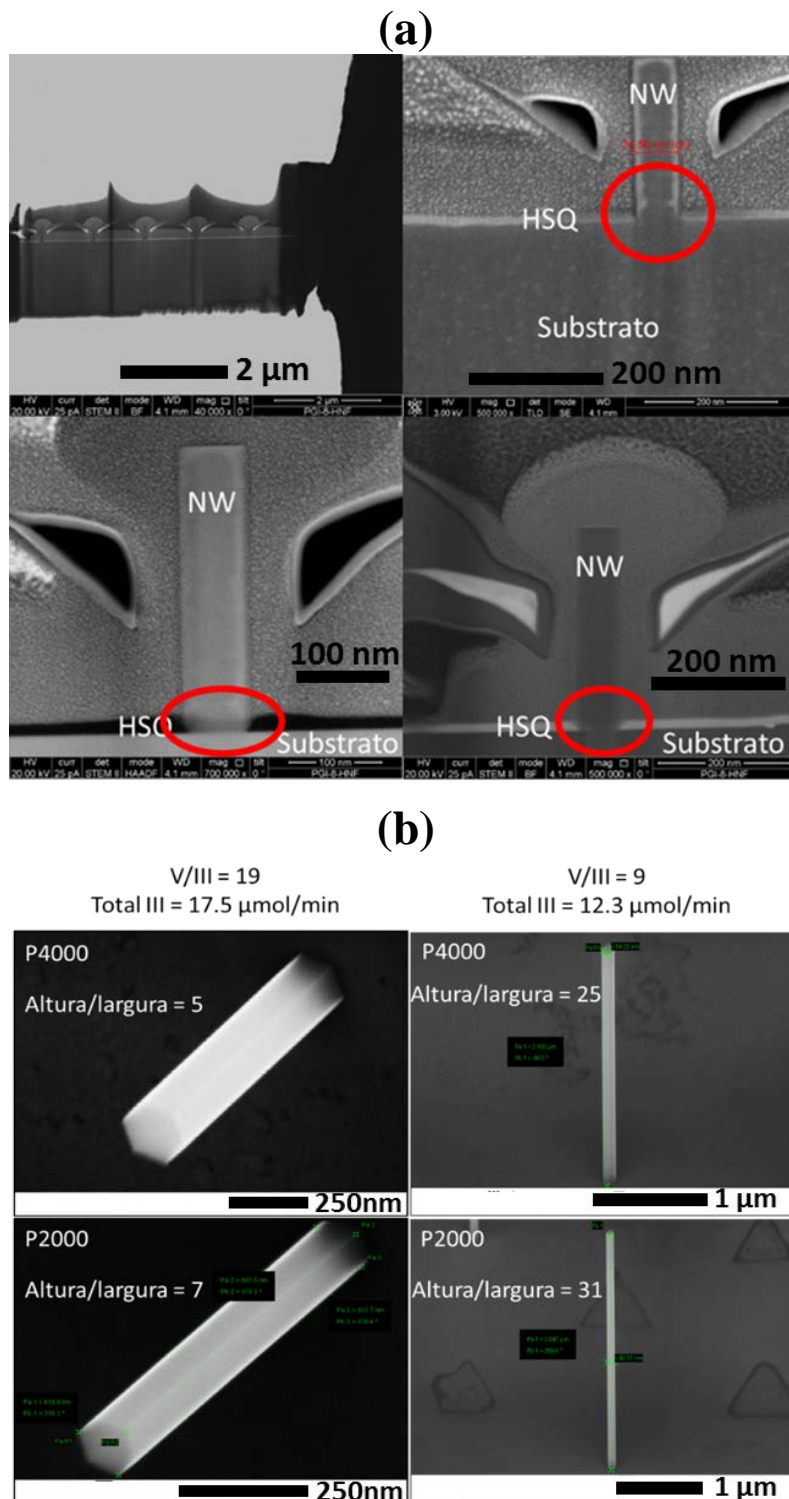


Figura 5.29: (a) Imagens de STEM do perfil dos nanofios com diâmetro igual ao diâmetro dos seus respectivos buracos no HSQ. (b) Imagens de MEV comparando nanofios com razão de aspecto baixa (à esquerda) e alta (à direita) promovida pelas diferentes condições de crescimento descritas acima de cada imagem.

Porém, antes dos experimentos para otimização da razão de aspecto, fez-se um estudo do crescimento em função do *pitch* para avaliar qual a extensão da influência deste parâmetro no processo.

Espera-se que para *pitchs* menores, haja interferência de um nanofio sobre seus vizinhos dado que os adátomos que se adsorbem entre eles serão disputados. Deve haver um *pitch* a partir do qual a distância entre dois nanofios é maior do que o comprimento de difusão dos adátomos no HSQ. Neste caso, espera-se que os nanofios possam ser tratados como virtualmente isolados.

Podemos formular um modelo fenomenológico para a coleta de adátomos pelos nanofios. Chamemos de L o comprimento do nanofio, w o diâmetro do nanofio e P o *pitch*. O volume aproximado do nanofio é dado por $1/4 \cdot \pi(L \cdot w^2)$, a área do topo do nanofio é dada por $1/4 \cdot \pi \cdot w^2$ e a área ao redor do nanofio é dada por $1/4 \cdot \pi(P^2 - w^2)$. O modelo proposto (Eq. 5.3) diz que o volume do nanofio é proporcional a um fator de coleta de adátomos no GaAs (c_0) multiplicado pela área do topo do nanofio e proporcional a um fator de coleta de adátomos no HSQ (c_1) multiplicado pela área ao redor do nanofio:

$$Lw^2 = c_0w^2 + c_1(P^2 - w^2) \quad (\text{Eq. 5.3})$$

Há dois regimes neste modelo dependendo da relação entre o *pitch* e o comprimento de difusão dos adátomos no HSQ. Caso a distância ($P-w$) seja maior do que o comprimento de difusão (λ_{HSQ}) do adátomo no HSQ, naturalmente a contribuição da região ao redor do nanofio não mais dependerá do *pitch* e sim apenas do comprimento de difusão como pode ser visto na Eq. 5.4:

$$Lw^2 = c_0w^2 + c_1\lambda^2; \text{ se } (P-w) \geq \lambda \quad (\text{Eq. 5.4})$$

No caso de ($P-w$) ser menor do que o comprimento de difusão, a Eq. 5.3 ainda é válida e pode ser reescrita como:

$$L = c_0 + c_1 \frac{(P^2 - w^2)}{w^2}; \text{ se } (P-w) < \lambda \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Se fizermos um gráfico do comprimento (L) pelo fator $[(P^2 - w^2)/w^2]$, espera-se obter uma reta com coeficiente angular igual ao fator de coleta c_1 . Na Figura 5.30 estão apresentados dois gráficos: à esquerda está a relação de L em função de $[(P^2 - w^2)/w^2]$ para uma gama de *pitchs*, e à direita está o fator de coleta tirado do gráfico anterior em função do *pitch*.

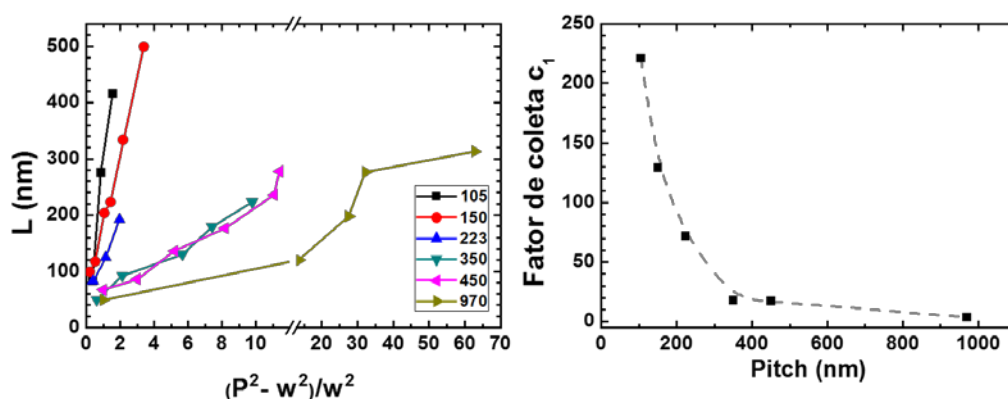


Figura 5.30: À esquerda, comprimento dos nanofios em função de $[(P^2 - w^2)/w^2]$ para diversos *pitchs* (105 a 970 nm). À direita, o fator de coleta no HSQ (c_1) em função do *pitch*. Condições de crescimento mantidas em: $V/III = 17$; P^P TMGa = 0,254 Pa; temperatura = 750 °C; pressão = 20 mbar; tempo = 1 minuto.

É possível notar que o fator de coleta possui um decaimento forte com *pitch* [$c_1 \equiv c_1(P)$], mas que tem um comportamento assintótico, *ie*, para valores de *pitch* grandes c_1 é praticamente uma constante (para 970 nm, $c_1 \approx 4$). Ou seja, pode-se dizer que a partir de determinados *pitchs*, de fato a coleta de material passa a ser constante, independente de P como previsto.

Analisando o outro extremo do gráfico de c_1 por *pitch*, há um aumento bastante significativo da coleta dos adátomos. Este fenômeno pode ser explicado se considerarmos um efeito de aprisionamento dos precursores entre os nanofios. Este aprisionamento geraria uma maior área efetiva de interação do precursor com o nanofio e, conseqüentemente, maior probabilidade de adsorção de adátomos no nanofio. Como este efeito deve ser mais intenso quão mais próximos forem os nanofios, o comportamento da curva é coerente.

Há uma outra forma de ver a influência do *pitch* nas dimensões do nanofio que é fazendo um gráfico do comprimento pelo diâmetro, como pode ser visto na Figura 5.31.

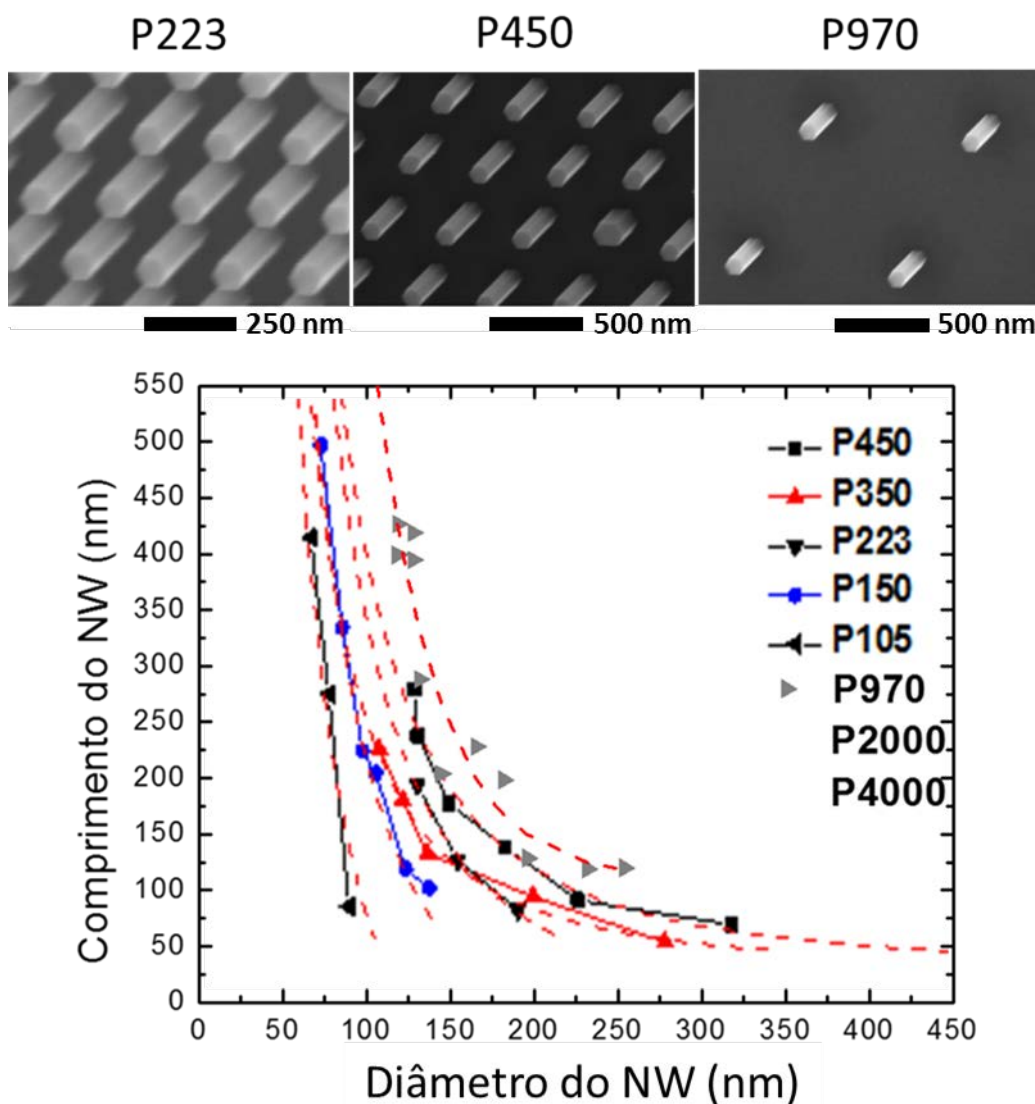


Figura 5.31: Gráfico do comprimento em função do diâmetro do nanofio para *pitchs* de 105 a 4000 nm. Acima, imagens ilustrativas de MEV de nanofios para *pitchs* de 223, 450 e 970 nm.

Um primeiro resultado evidente que este gráfico revela é que há uma proporcionalidade do comprimento dos nanofios com o inverso do seu diâmetro. Este comportamento é comumente encontrado na literatura para muitos sistemas de nanofios. A explicação deste comportamento é que a morfologia dos nanofios é induzida pela difusão dos adátomos em facetas cristalinas distintas (*diffusion induced*, DI) [77] [78].

Um segundo resultado revela que há uma translação da curva no eixo do Diâmetro do NW em função do *pitch* até atingir 970 nm. A partir de 970 nm (2000 e 4000 nm) os pontos de comprimento por diâmetro caem todos sobre a mesma curva.

Convém lembrar que esse gráfico foi feito a uma determinada condição de crescimento. Estas curvas também podem sofrer variações se as condições de crescimento forem modificadas. De preferência, se as condições de crescimento forem tais que a curva se translate no eixo de comprimentos, isto seria um indicativo de que o processo está caminhando para uma melhoria da razão de aspecto do nanofio.

Se fizermos o mesmo cálculo mencionado na seção 4.1.1 de espessura equivalente dada pelo volume de todos os nanofios de uma matriz dividido pela área total da matriz podemos obter um gráfico como o apresentado na Figura 5.32. Neste gráfico é possível ver que a espessura equivalente é maior para os *pitchs* menores. Este resultado corrobora a hipótese de que há um aumento da eficiência de coleta de adátomos para *pitchs* menores, mas que passa a ser constante para *pitchs* maiores.

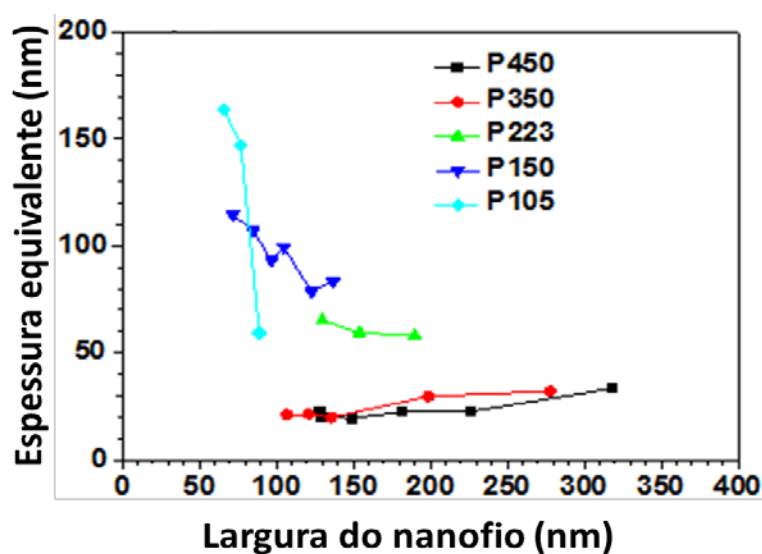


Figura 5.32: Espessura equivalente em função do comprimento do nanofio para uma gama de *pitchs*. Para *pitchs* menores há um aumento desta espessura em comparação aos *pitchs* maiores.

Para os estudos seguintes de melhoria da razão de aspecto do nanofio e produção do QD-in-NW foram escolhidos apenas os *pitchs* maiores (450, 970, 2000 e 4000 nm) para buscar minimizar o fenômeno de aprisionamento de precursores que dificultaria a análise direta da influência das condições de crescimento.

Para o estudo da razão de aspecto dos nanofios, a temperatura foi mantida constante em 750 °C. Nesta temperatura espera-se que todos os precursores envolvidos estejam 100% pirolisados. Nestas condições, a incorporação de contaminantes é pequena e a quantidade de material na fase gasosa (usada no cálculo da razão V/III e do total de material do grupo III) correlaciona-se com a quantidade de material adsorvido.

O primeiro parâmetro de crescimento que será apresentado é a razão V/III. Se mantivermos o total de material do grupo III constante, a razão V/III determina a quantidade de arsina que está sendo inserida no reator. Como pode ser visto na Figura 5.33, a variação da razão V/III gera uma variação substancial da razão de aspecto dos nanofios.

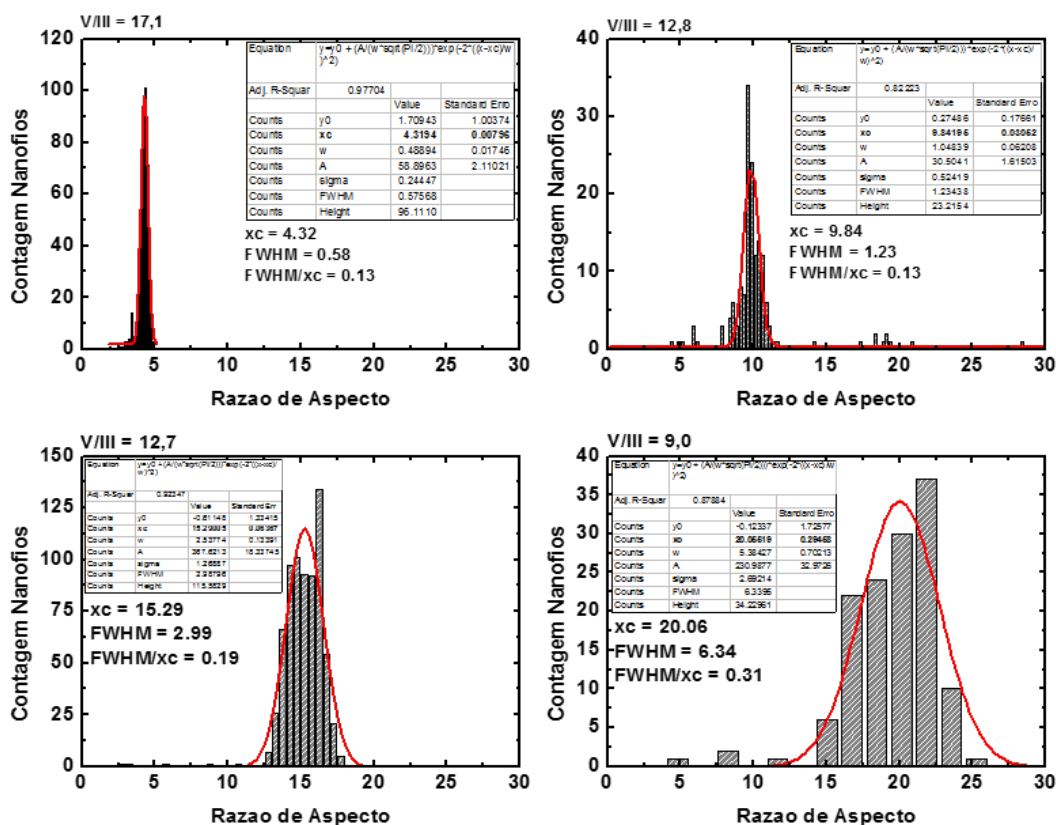


Figura 5.33: Histogramas da razão de aspecto de nanofios crescidos com razão V/III de 17,1 até 9. Os crescimentos foram feitos à temperatura de 750 °C, pressão de 20 mbar e pressão parcial de TMGa de 0,253 Pa.

Pode ser feito um gráfico da variação da razão de aspecto do nanofio em função da razão V/III. Na Figura 5.34 este gráfico está mostrado para valores de razão V/III de 9 até 255. Pode-se observar que há uma melhora considerável da razão de aspecto quão menor for a razão V/III. Para V/III igual a 255 na realidade não se observa crescimento dentro dos tempos de crescimento estudados (até 5 minutos).

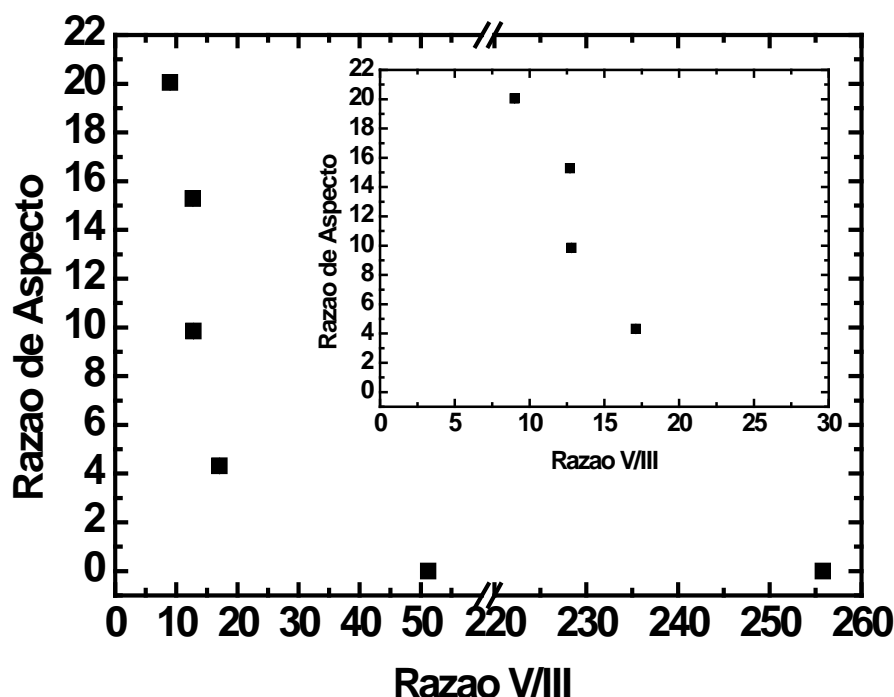


Figura 5.34: Razão de aspecto em função da razão V/III. O inset mostra com mais detalhe a região de razão V/III de 0 a 30. As barras de incertezas experimentais são menores que o tamanho do ponto.

Da Figura 5.33 também pode-se observar que a largura da distribuição ($FWHM/x_c$) cresce de 0,13 para razão V/III menor até 0,31 para razão V/III maior. Este alargamento indica que a matriz de nanofios é menos homogênea para razões de aspecto maior. Este comportamento é esperado devido a maior dificuldade de controle do crescimento de nanofios finos. Retomando o gráfico da Figura 5.31, se os nanofios tiverem diâmetros pequenos (menor que 100 nm, por exemplo) qualquer pequena flutuação em torno desse valor significaria um acréscimo substancial no comprimento. Na Figura 5.35 estão expostas imagens de MEV de nanofios com razão de aspecto otimizado e não otimizado. Visivelmente a

homogeneidade dos nanofios com baixa razão de aspecto é bem superior à de alta razão de aspecto.

Apesar dessa piora na homogeneidade, optou-se por priorizar a melhor razão de aspecto para a continuidade do trabalho. Na Figura 5.35 estão apresentadas as relações de comprimento por diâmetro dos nanofios para amostras não otimizadas (chamadas GaAs old, círculos) e para amostras otimizadas (chamadas GaAs new, triângulos). Observa-se que as amostras otimizadas estão deslocadas no eixo do comprimento do nanofio em relação às amostras não otimizadas, o que indica que a razão de aspecto de fato aumentou. Juntamente está apresentado no gráfico alguns dados retirados da literatura [17] para efeito de comparação.

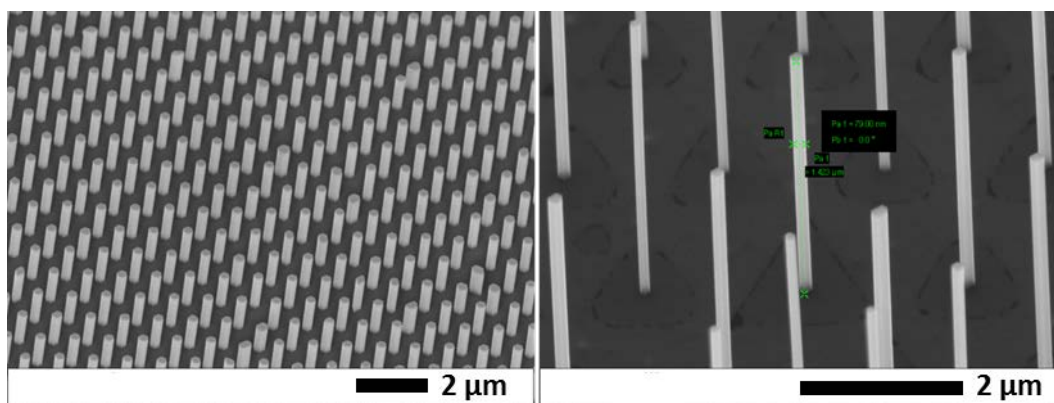


Figura 5.35: Imagens de MEV para comparar a homogeneidade dos nanofios com razão de aspecto menor (à esquerda) e maior (à direita).

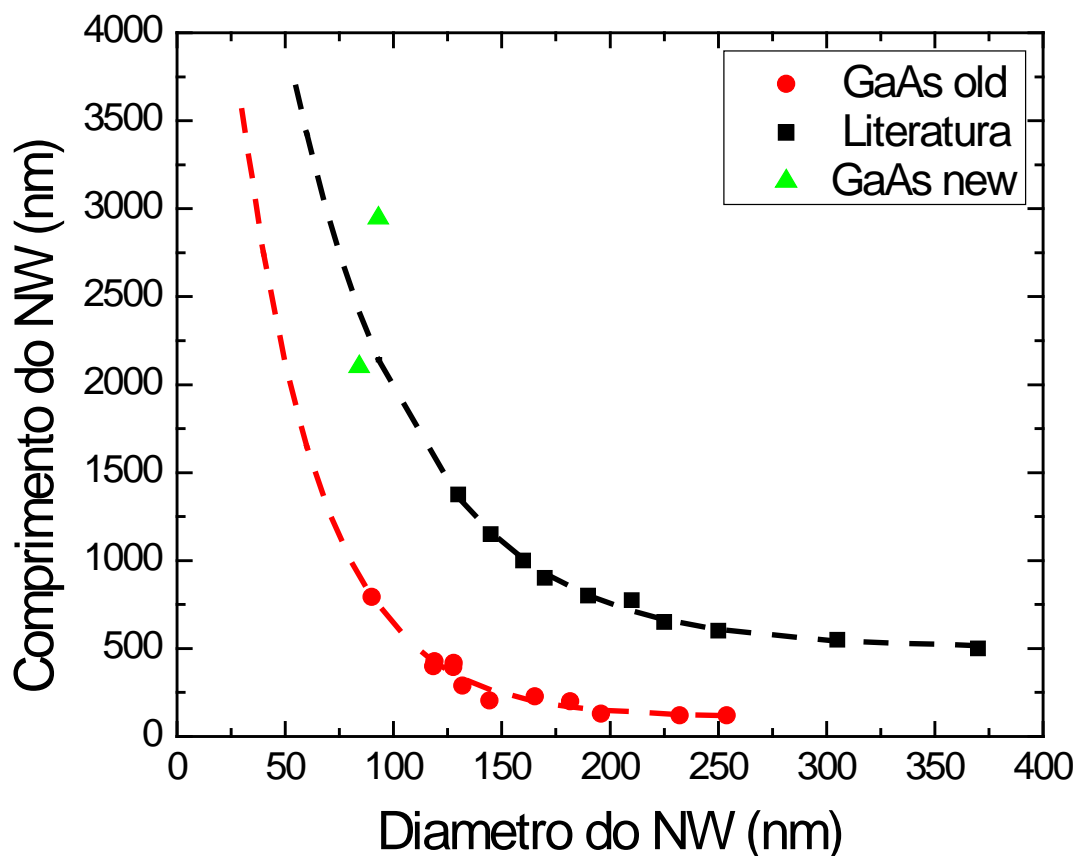


Figura 5.36: Comprimento do nanofio em função do seu diâmetro. Em vermelho (círculos) estão os resultados dos nanofios com baixa razão de aspecto, em verde (triângulos) os nanofios com alta razão de aspecto e em preto (quadrados) os resultados de literatura [17].

Em comparação com nanofios crescidos por VLS, os nanofios por SAG ainda possuem razão de aspecto inferior. A razão de aspecto por VLS pode ultrapassar 100 devido à nanopartícula limitar a espessura.

Para o cálculo do tempo de crescimento necessário para atingir um comprimento específico é preciso levar em conta que a taxa de crescimento do nanofio não é constante, *ie*, varia com o próprio tempo de crescimento. Este fenômeno ocorre devido ao aumento da área superficial do nanofio (topo e facetas laterais) durante o crescimento. O aumento da área superficial naturalmente aumenta a probabilidade de adsorção de adátomos. Na Figura 5.37 está apresentado um gráfico com a taxa de crescimento volumétrica em função do tempo de crescimento para as mesmas condições de crescimento. A taxa de crescimento volumétrica foi calculada a partir do valor médio de comprimento e diâmetro dos nanofios e independe da razão de aspecto.

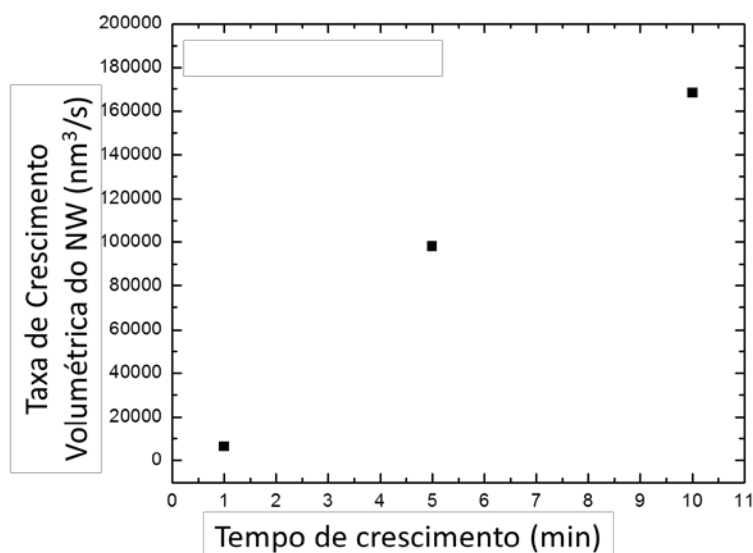


Figura 5.37: Taxa de crescimento volumétrica do nanofio em função do tempo de crescimento.

Dada como concluída a otimização do nanofio de GaAs, as condições de crescimento escolhidas foram: pressão de 20 mbar, temperatura de 750 °C, pressão parcial de TMGa de 0,238 Pa, razão V/III de 9 e 1 minuto de crescimento (aproximadamente 150 nm de comprimento).

A etapa seguinte foi o estudo do crescimento do InAs na superfície do nanofio. As condições de crescimento desejadas são aquelas em que a adesão do InAs é axial.

Nas Figura 5.38 e 4.38 estão apresentadas imagens de MEV com estruturas de InAs/GaAs obtidas para diferentes condições de crescimento. Estas amostras de calibração foram feitas depositando uma quantidade considerável de InAs (tempo de crescimento acima de 1 minuto) para poder acessar mais facilmente sua localização no nanofio através de MEV. A quantidade real de InAs para o QD é muito menor (tempo de crescimento de alguns segundos).

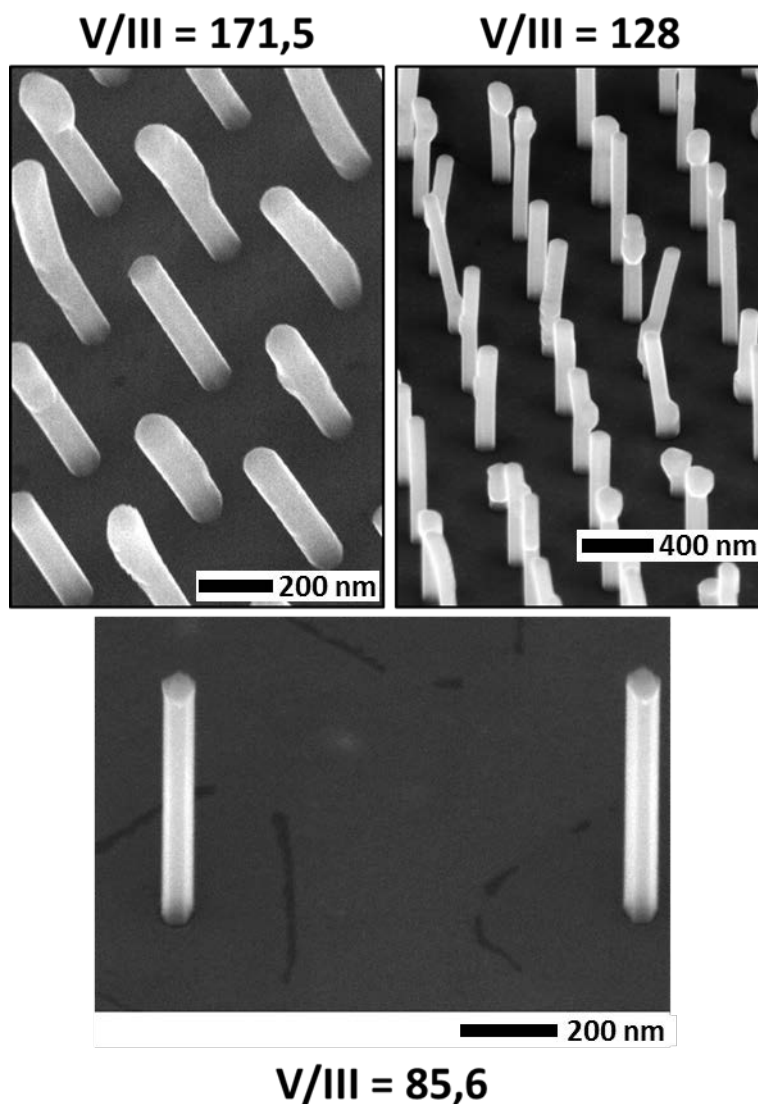


Figura 5.38: Imagens de MEV da estrutura InAs/GaAs com temperatura fixa em 750 °C variando a razão V/III.

Na Figura 5.38 está apresentado o estudo da influência da razão V/III na adesão do InAs para uma temperatura de crescimento fixa em 750 °C. Nota-se que para valores de V/III mais altos (171 e 128) o material de InAs adere tanto no topo como nas laterais do nanofio (lembrando que o nanofio são colunas hexagonais com facetas bem determinadas). A amostra com V/III de 171 praticamente não apresenta facetas o que deve indicar que o InAs recobriu radialmente o nanofio. Já a amostra com V/III igual a 128 é possível identificar as facetas oriundas do nanofio em alguns trechos da estrutura. Para a razão V/III igual a 85,6 (próximo ao valor mínimo possível para InAs devido a limitações técnicas do reator) o InAs

parece se concentrar inteiramente no topo do nanofio formando um aglomerado disforme.

A explicação para a adesão preferencial do InAs no topo para razão V/III menor é a mesma para o caso do aumento da razão de aspecto para nanofios. Maior razão V/III mantendo o total de material do grupo III constante implica na diminuição do comprimento de difusão dos adátomos. Com menor comprimento de difusão, a probabilidade do adátomo de In de alcançar o topo é menor e por isso há mais material aderido nas facetas laterais do nanofio.

Na Figura 5.39 está apresentado um estudo da adesão do InAs em função da temperatura de crescimento para o valor da razão V/III fixado em 85,6. Nota-se que mesmo para uma temperatura não tão baixa (650 °C) o InAs já se adere nas laterais e na base. Para a temperatura mais alta de 800 °C, o comportamento é praticamente idêntico ao encontrado para 750 °C com a adesão do InAs primordialmente no topo do nanofio.

A explicação para a adesão preferencial no topo do nanofio para temperaturas mais altas também passa pelo comprimento de difusão dos adátomos. A maior energia térmica fornecida pela temperatura alta aumenta o comprimento de difusão e, conseqüentemente, a probabilidade do adátomo alcançar o topo do nanofio é maior. Assim como no caso do estudo da razão V/III, este estudo em função da temperatura também atingiu o limite de operação do equipamento (800 °C).

As condições de crescimento ideais para o QD de InAs foram então estipuladas em razão V/III de 85,6 e temperatura de crescimento de 750 °C. Como os resultados para 800 e 750 °C foram equivalentes e o nanofio é crescido a 750, optou-se por 750 °C também para o InAs para evitar o tempo que seria necessário para variar a temperatura. Como este tempo de variar a temperatura pode ser de minutos, seria um tempo extra considerável para os efeitos de interdifusão de átomos do QD e nanofio.

Para estimar a taxa de crescimento dos QDs, cresceu-se algumas amostras de In(Ga)As diretamente nos buracos da máscara para poder medir suas dimensões. Na Figura 5.40 está apresentada uma amostra de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (P^p de TMIn igual a 7,08 mPa) imageada por MEV e um histograma com as taxas de crescimento axial (vertical). É possível ver que essa distribuição de tamanhos é

bastante homogênea e que nessas condições de crescimento o InGaAs possui uma razão de aspecto baixa em torno de 1. A taxa de crescimento mais provável é de 0,73 nm/s. Com esta taxa, o crescimento de QDs de 5 a 8 nm de altura requer um tempo de crescimento de 6 a 12 s.

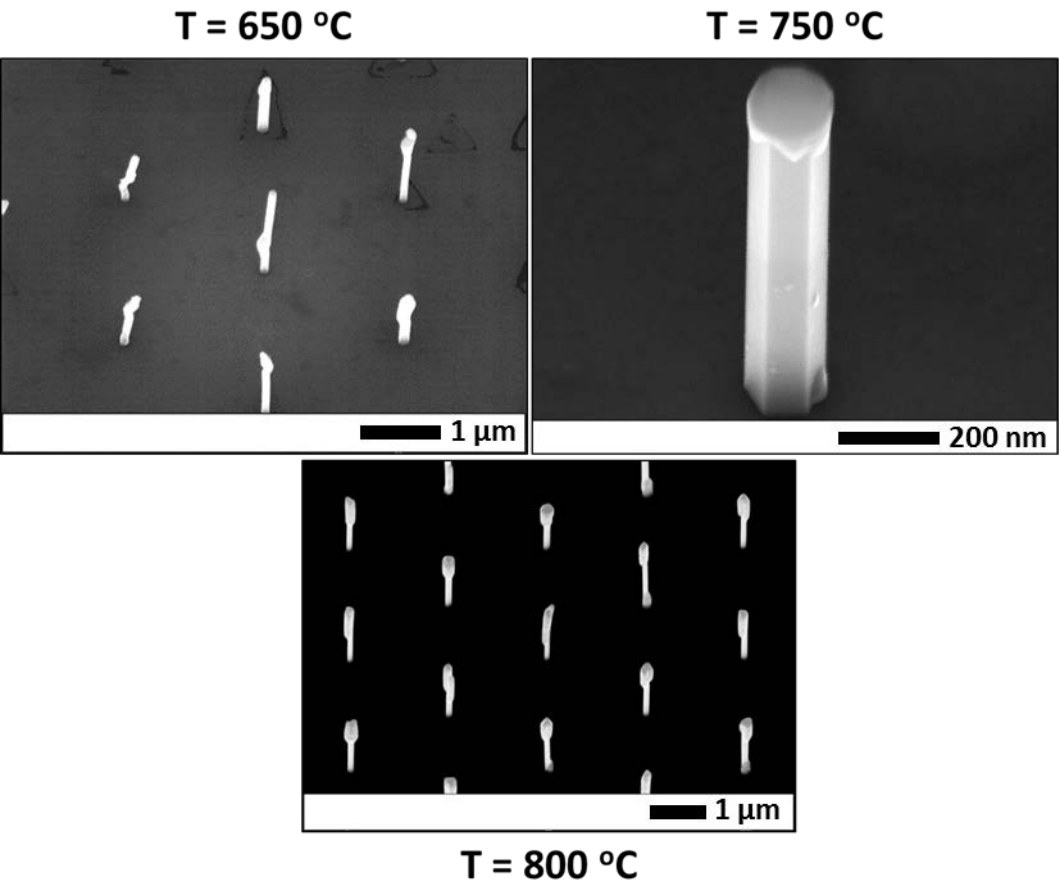


Figura 5.39: Imagens de MEV da estrutura InAs/GaAs com razão V/III fixa em 85,6 variando a temperatura de crescimento.

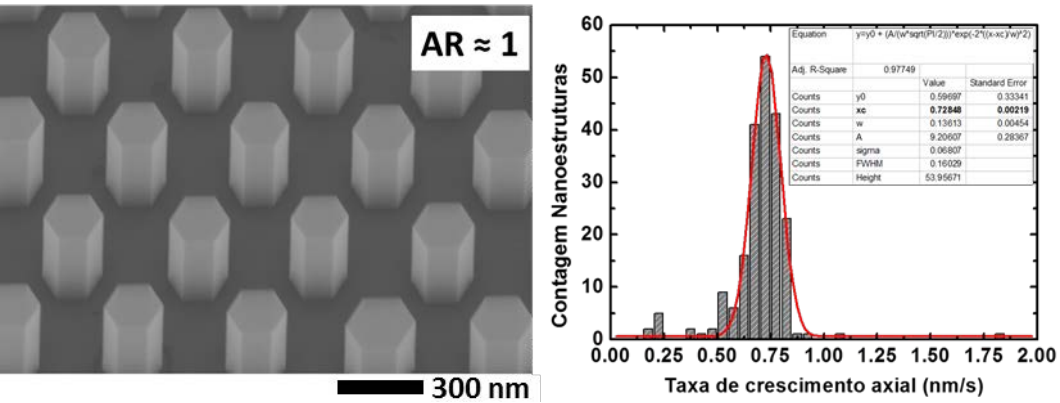


Figura 5.40: Imagem de MEV de nanopilares de In_{0,3}Ga_{0,7}As crescidos por SAG e o histograma da taxa de crescimento axial deles. O valor de taxa mais provável é 0,73 nm/s.

Por fim, uma vez definidas as condições de crescimento do nanofio e do QD, a última etapa para completar a estrutura de QD-in-NW é recobrir o QD com GaAs.

Observou-se nas primeiras amostras de recobrimento que a razão de aspecto do GaAs da cobertura não era a mesma do nanofio. Ou seja, para as mesmas condições de crescimento usadas no nanofio, o GaAs recobria o QD não apenas axialmente mas também radialmente. Este fenômeno possui uma explicação simples: as condições otimizadas para crescimento GaAs sobre GaAs não são necessariamente as mesmas de GaAs sobre InAs ou InGaAs. Optou-se, então, por não variar os parâmetros de crescimento do recobrimento pois usando os mesmos do nanofio era suficiente para recobrir o QD em todas as direções, que era o objetivo inicial.

Contudo, um estudo foi feito para tentar diminuir a interdifusão na estrutura. Este estudo consistiu em variar a atmosfera do reator nos intervalos entre os crescimentos, ie, a atmosfera durante os tempos em que os fluxos estão sendo estabilizados de GaAs para InAs ou de InAs para GaAs. Um crescimento ininterrupto de nanofio de GaAs, QD de InAs e recobrimento de GaAs não seria possível pois a arsina otimizada para GaAs e InAs precisa ser reajustada para cada material.

Na Figura 5.41 estão apresentadas novamente as três receitas vistas na Figura 3.43 em que a atmosfera do reator foi mantida rica (50 sccm) ou pobre (2 e 3,5 sccm) em arsina durante os intervalos sem deposição de material. As três etapas destacadas na Figura 5.41 estão relacionadas ao período antes do crescimento do nanofio (“Antes”), entre o crescimento do nanofio e do QD (“GaAs→InAs”), e entre o crescimento do QD e do recobrimento (“InAs→GaAs”).

<pre> 5027 ***** Nanowires ***** # GaAs Wachstum 4:00 AsH3_1:run open, AsH3_2:run close; TMGa_1:run open, TMGa_2:run close; # GaAs Wachstum beenden 2 TMGa_1:run close, TMGa_2:run open; AsH3_1:run close, AsH3_2:run open; # Prepare for InAs 8 AsH3_1:source to 1.0, AsH3_1:push to 298.0; 7 AsH3_1:source = 1.0, AsH3_1:push = 298.0; # InAs Wachstum 1:00 AsH3_1:run open, AsH3_2:run close; TMGa_1:run open, TMGa_2:run open; # Wachstum beenden 10 TMIn_1:run close, TMGa_2:run open; AsH3_1:run close, AsH3_2:run open; TMIn_1:line close, AsH3_1:line close, TMGa_1:line close; ***** end Nanowires ***** </pre> <p>Antes: AsH₃ (↑) GaAs->InAs: AsH₃ (↑) InAs->GaAs: AsH₃ (↑)</p>	<pre> 5030 ***** QDNanowires ***** # AsH3 low 15 AsH3_1:run open, AsH3_2:run close; loop 3 { # GaAs NW 1:00 TMGa_1:run open, TMGa_2:run close; 1 TMGa_1:run close, TMGa_2:run open; # Prepare for InAs 7 AsH3_1:source to 2.0, AsH3_1:push to 298.0; 6 AsH3_1:source = 2.0, AsH3_1:push = 298.0; # InAs QD 6 TMIn_1:run open, TMGa_2:run close; 1 TMIn_1:run close, TMGa_2:run open; # Prepare for GaAs + Annealing QD 7 AsH3_1:source to 3.5, AsH3_1:push to 296.5; 8 AsH3_1:source = 3.5, AsH3_1:push = 296.5; } # Wachstum beenden 5 AsH3_1:run close, AsH3_2:run open; 1 TMIn_1:line close, AsH3_1:line close, TMGa_1:line close; ***** end QDNanowires ***** </pre> <p>Antes: AsH₃ (↓) GaAs->InAs: AsH₃ (↓) InAs->GaAs: AsH₃ (↑)</p>	<pre> 5043 ***** QDNanowires ***** # AsH3 low 15 AsH3_1:run open, AsH3_2:run close, AsH3_3:line close; loop 3 { # GaAs NW 1:00 TMGa_1:run open, TMGa_2:run close; 1 TMGa_1:run close, TMGa_2:run open; # Prepare for InAs 5 AsH3_1:source to 2.0, AsH3_1:push to 298.0; 12 TMIn_1:run open, TMGa_2:run close; 1 TMIn_1:run close, TMGa_2:run open; # Prepare for GaAs + Annealing QD 5 AsH3_1:source to 3.5, AsH3_1:push to 296.5; } # Wachstum beenden 1 TMIn_1:line close, TMGa_1:line close; ***** end QDNanowires ***** </pre> <p>Antes: AsH₃ (↓) GaAs->InAs: AsH₃ (↓) InAs->GaAs: AsH₃ (↓)</p>
--	--	--

Figura 5.41: Receitas de três amostras variando a atmosfera de arsina nos intervalos sem crescimento. As flechas para cima indicam fluxos de 50 sccm e as flechas para baixo indicam fluxos de 2 ou 3,5 sccm.

As amostras em que a arsina foi mantida alta nesses intervalos resultaram em estruturas como as apresentadas na Figura 5.42. Há um trecho mais claro notopo dos nanofios que podem estar relacionados ao crescimento de um trecho de InGaAs em vez de um QD-in-NW. Apesar de não terem sido feitas medidas de composição nestas amostras, optou-se por manter as condições de crescimento com o ambiente pobre em arsina cujas amostras não mostravam este efeito.

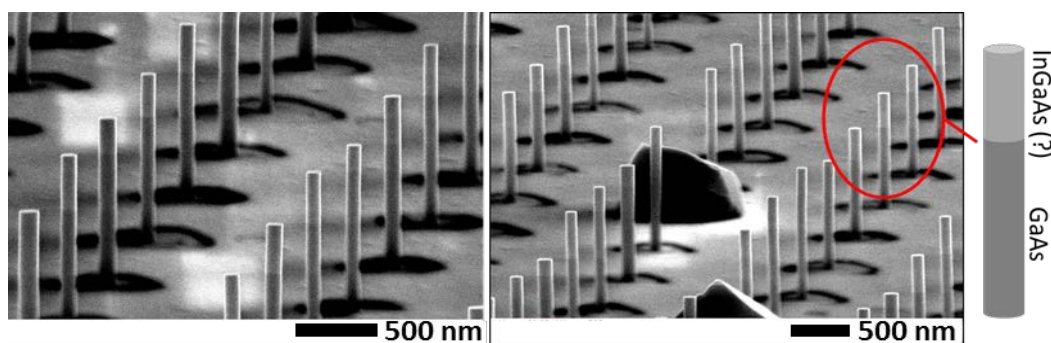


Figura 5.42: Imagens de MEV de uma estrutura QD-in-NW crescida em ambiente rico em arsina entre os crescimentos. Ao lado uma figura com uma possível explicação dessa diferença de tonalidade.

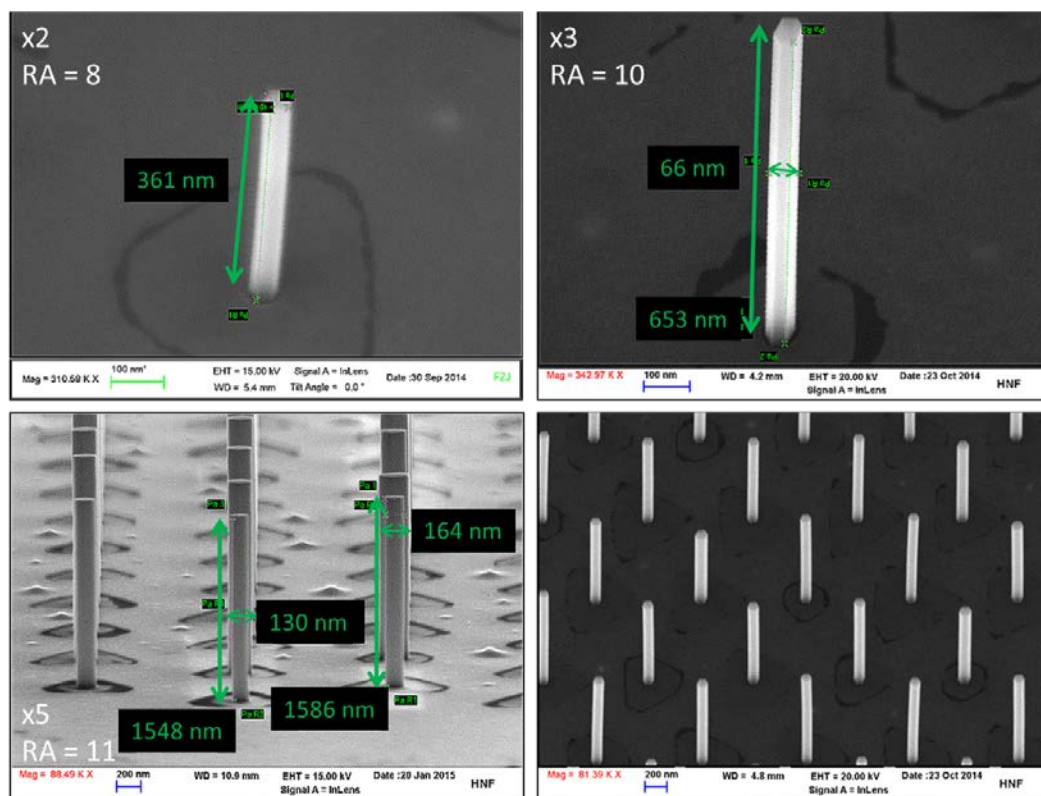


Figura 5.43: Imagens de MEV das amostras QD-in-NW com suas respectivas razões de aspecto (RA) e quantidade de QDs empilhados indicados. Os números se referem às dimensões dos nanofios.

Na Figura 5.43 estão apresentadas imagens de MEV de estruturas QD-in-NW com diferentes tempos de crescimento dos QDs. Para obter um sinal de PL mais intenso, as estruturas foram crescidas empilhadas com 2, 3 e 5 repetições de In(Ga)As/GaAs. É possível ver que após o empilhamento de 3 ou 5 repetições, a homogeneidade entre as estruturas continua boa e a razão de aspecto cai do otimizado 25 para em torno de 10.

5.2.3

Composição dos QD-in-NW

Durante a calibração do crescimento de InAs/GaAs foram realizadas algumas medidas de EDX em MEV para garantir que o aglomerado observado no topo do nanofio de fato era InAs e não índio metálico dado que o fluxo de arsina estava no limite inferior do controlador de fluxo.

Na Figura 5.44-a estão apresentadas duas medidas pontuais do espectro de EDX sobre uma estrutura de InA/GaAs estirada horizontalmente sobre o substrato: uma medida feita focada sobre o InAs (aglomerado na ponta do nanofio) e outra sobre o nanofio de GaAs para comparação. No espectro de EDX sobre o nanofio de GaAs vê-se picos relacionados a Ga, As, C, Si e O. Todos estes elementos são esperados na estrutura: Ga e As no nanofio, Si e O no HSQ, e C de sujeiras orgânicas na superfície. No espectro de EDX sobre o InAs vê-se os mesmos picos de Ga, As, C, Si e O encontrados no nanofio, mas também surge um pico em 3,3 KeV associado ao In. Este resultado indica que há incorporação de In no nanofio apenas na região do aglomerado.

Na Figura 5.44-b estão apresentadas medidas de mapeamento de três elementos: As, Ga e In. O mapeamento de Ga (imagem à esquerda) mostra que há a presença (pontos brancos) desse elemento em toda a área medida. Contudo, há uma região na qual a quantidade de Ga é reduzida (menor densidade dos pontos brancos). A imagem ao lado do mapeamento é um tratamento digital da medida para evidenciar a região onde acusou a falta de Ga (objeto em preto). A terceira imagem é uma superposição do mapeamento e da imagem de MEV para mostrar que a região com falta de Ga é exatamente a região do aglomerado. De forma análoga, pode-se tirar do mapeamento de In que a sua presença se dá principalmente na região do aglomerado (objeto claro se sobrepõe ao aglomerado na imagem com sobreposição do mapeamento e micrografia de MEV). No entanto, o mapeamento de As mostra uma distribuição completamente homogênea.

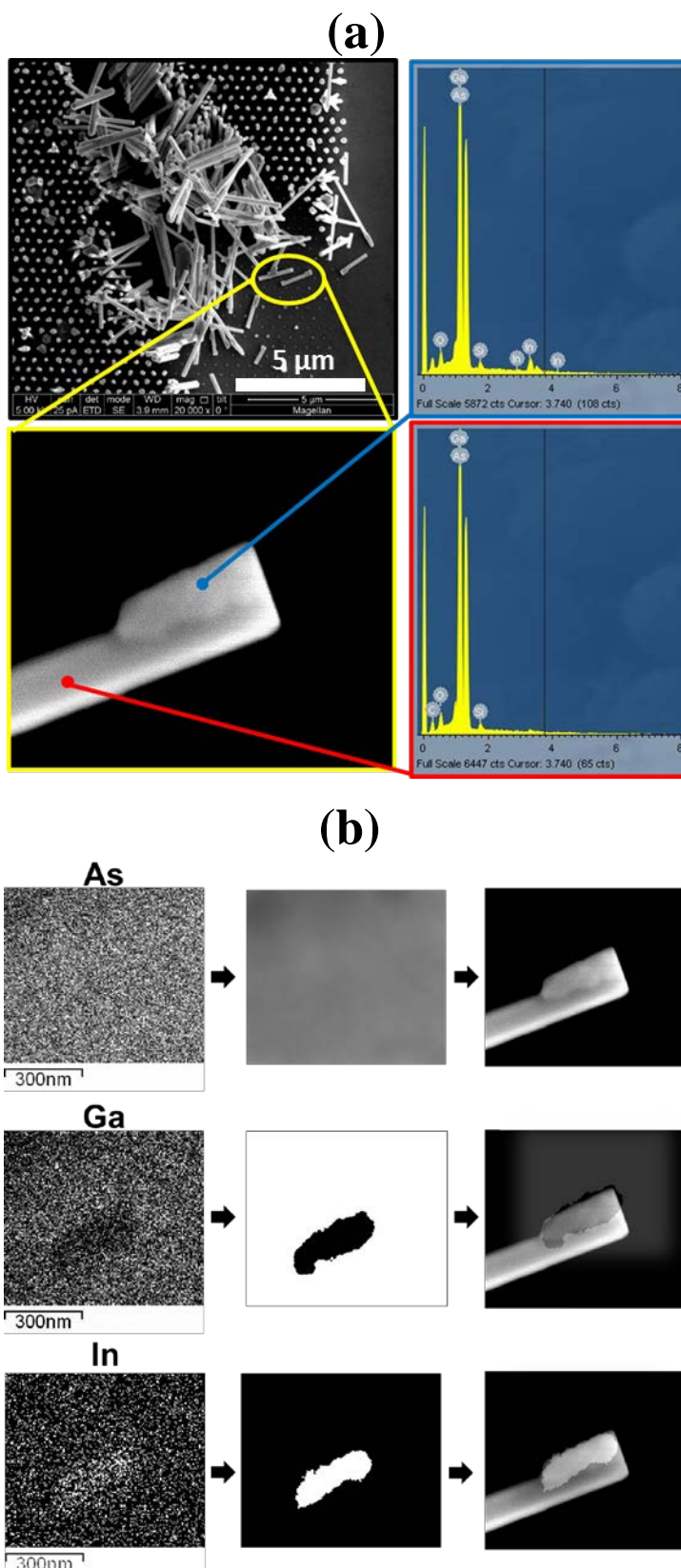


Figura 5.44: (a) Medida espectral pontual de EDX sobre o QDs de InAs e o nanofio de GaAs. (b) Mapeamento 2D dos elementos arsênio (As), gálio (Ga) e índio (In), imagens com tratamento digital de cada medida, e uma imagem com sobreposição da micrografia de MEV com o mapeamento. Branco significa presença do elemento e preto ausência.

A conclusão principal do mapeamento é que se o aglomerado fosse constituído de In puro, esperaria-se que o mapeamento de As apresentasse menor sinal nesta região assim como ocorreu com o mapeamento de Ga. Logo, conclui-se que o aglomerado é feito de In(Ga)As.

Também foram feitas medidas de EDX em MEV de estruturas de QD-in-NW. O objetivo desta medida era garantir que mesmo usando um tempo de crescimento de apenas alguns segundos, o In era incorporado na estrutura. Na Figura 5.45 está mostrada uma medida espectral pontual de EDX em dois locais da amostra: sobre o QD-in-NW e sobre o substrato. Esta medida foi feita perpendicularmente à superfície do substrato para justamente sondar todo o volume da estrutura em busca do In. Diferentemente do caso da Figura 5.44-a onde o pico de In era facilmente identificado, nesta medida os dois espectros parecem mostrar apenas os picos de Ga, As, Si, C e O. Contudo, com uma análise mais cuidadosa do espectro, é possível ver que apenas para a medida sobre o QD-in-NW o pico de In está presente em 3,3 KeV. A baixa intensidade do pico de In condiz com a menor quantidade de InAs crescido (6 s) nesta amostra de QD-in-NW em comparação com a amostra analisada na Figura 5.44 (1 min).

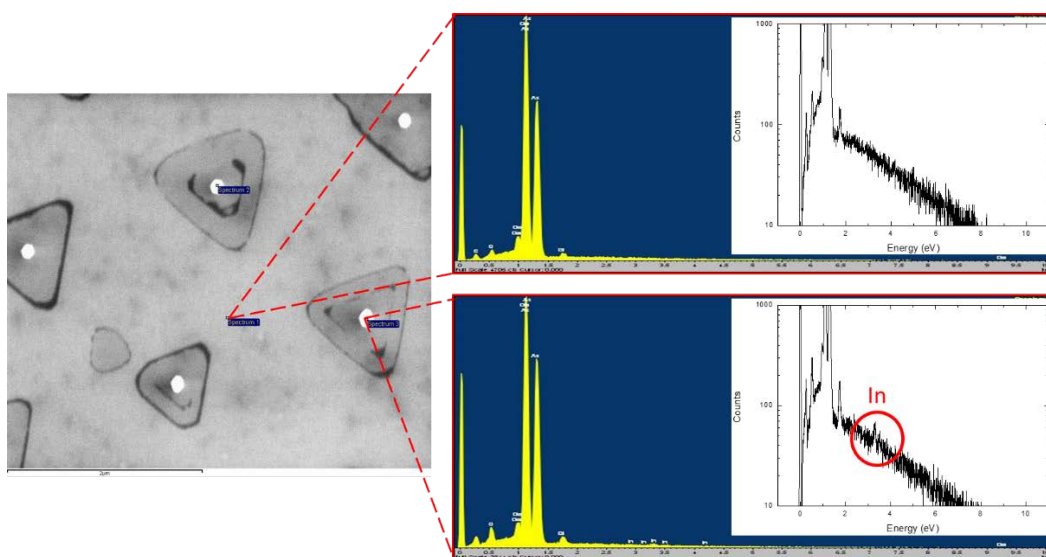


Figura 5.45: Espectro de EDX em um MEV sobre a estrutura QD-in-NW e sobre o substrato. O *inset* mostrado é o respectivo espectro em escala logarítmica.

Para localizar o QD dentro da estrutura, algumas medidas de EDX acopladas a um MET foram feitas (Figura 5.46).

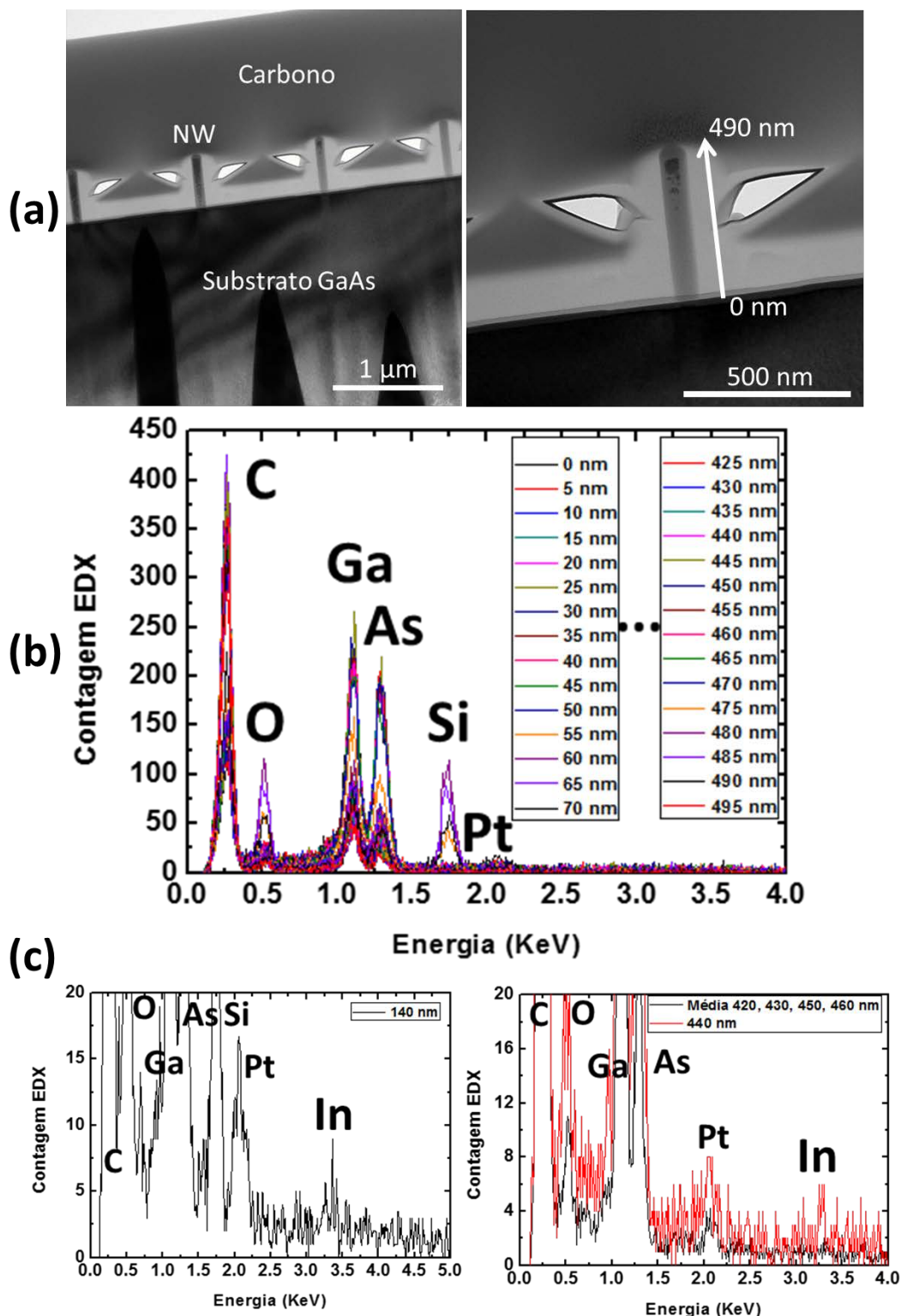


Figura 5.46: (a) Imagem de STEM da estrutura QD-in-NW. (b) Espectros de EDX desde a base (0 nm) até o topo (490 nm) da amostra para todas as energias relevantes com a identificação dos elementos. (c) Espectro de EDX para as posições na estrutura (à 140 e 440 nm da base) onde há a presença do pico de In em 3,3 KeV.

Na Figura 5.46-a apresentam-se imagens de MET em magnificação baixa da lamela com as estruturas de QD-in-NW. Estão identificadas na imagem da esquerda o substrato, o nanofio (NW) e a proteção de carbono. Na imagem à direita vê-se que a estrutura em questão possui 490 nm de comprimento. Este comprimento está um pouco abaixo do valor para três repetições de InAs/GaAs com cada trecho de GaAs tendo aproximadamente 200 nm de comprimento. Contudo, esta redução no comprimento é esperado pelo já discutido efeito de diminuição da razão de aspecto dos trechos GaAs/InAs.

Na Figura 5.46-b está um gráfico do espectro de EDX. A medida foi feita ao longo de uma linha desde a base (0 nm) do nanofio até o topo (490 nm) em passos de 5 nm. Assim como nos resultados de EDX em MEV, há picos bastante evidentes para Ga, As, Si, C e O. A intensidade do pico de carbono é impulsionada pelo fato da proteção ter sido feita com C e Pt. Platina esta, com pico em 2,1 KeV, que surge neste espectro e não existia no espectro da Figura 5.45. Vale notar que as intensidades dos picos são coerentes com a posição em que o espectro foi medido. Por exemplo, tanto o pico de Si como o de O são mais salientes nos espectros próximos à base do nanofio do que no topo. O pico de Si na realidade some nas medidas distantes da base. O motivo dessa maior intensidade é que nesta região encontra-se o HSQ ($\text{SiO}_{4/2}$). Os demais picos estão presentes em todos os espectros pois são os elementos constituintes do nanofio e da proteção.

Na Figura 5.46-c estão dois espectros de EDX. No gráfico da esquerda está o espectro para a posição no nanofio distante 140 nm da base. Pode-se observar que neste espectro há a presença bem fraca de um pico em 3,3 KeV associado ao elemento In. Considerando-se que o objetivo inicial era inserir o primeiro QD à 200 nm da base, este resultado é aceitável. No gráfico da direita estão os espectros para uma posição 440 nm distante da base (em vermelho) e para uma média das intensidades nas posições de 420, 430, 450 e 460 nm distantes da base (em preto). Esta média foi feita para eliminar o ruído e evidenciar que o pico em 3,3 KeV visto na posição de 440 nm não é visto nas posições imediatamente vizinhas 10 nm distantes. Este resultado mostra que o comprimento do trecho contendo In é em torno de ou menor do que 10 nm. O objetivo inicial era crescer QDs com alturas entre 5 e 8 nm, o que torna 10 nm também um resultado aceitável.

Uma vez garantida a inserção do In na amostra de QD-in-NW, também é importante aproveitar o MET para procurar por defeitos e maclas na estrutura cristalina que interfeririam no seu bom funcionamento ótico.

5.2.4

Estrutura cristalina dos QD-in-NW

A análise da estrutura cristalina do QD-in-NW foi feita preparando a amostra como mostrado na seção 4.3 garantindo que a direção que foi observada era a [110].

Na Figura 5.47 estão mostradas imagens de MET da estrutura de QD-in-NW. Apesar da qualidade não muito boa das imagens, foi possível identificar a presença das maclas em quase toda a extensão da estrutura.

Nas Figuras 4.47-a,b estão imagens de MET de duas estruturas de QD-in-NW da mesma lamela em magnificação baixa. Estão identificados o nanofio (NW), a camada de HSQ e o substrato de GaAs. Mesmo nestas magnificações baixas é possível identificar pelo listrado presente no nanofio que a estrutura apresenta provavelmente maclas.

Na Figuras 4.47-c está uma imagem em alta resolução de um trecho da estrutura com a presença das maclas. É possível ver os planos atômicos mudando de direção em zigue-zague, o que é indício da mudança da estrutura de ZB para WZ e vice-versa.

Na Figura 5.47-d está a transformada de Fourier da imagem na Figura 5.47-c na qual é possível ver os pontos referentes à difração através do nanofio. Na realidade há uma linha de difração que interliga os pontos. Isto é conhecido na literatura e é comumente associado à presença de maclas em nanofios de GaAs [79].

Na Figura 5.47-e está uma imagem em alta resolução, após uma filtragem Fourier, de um outro trecho da estrutura em que não foram encontradas maclas. Note como a difração apresenta pontos bem definidos, o que mostra a característica monocristalina da região imageada. Nesta imagem é possível acompanhar os planos atômicos seguindo na mesma direção sem as mudanças vistas na Figura 5.47-c.

Como a amostra de QD-in-NW é crescida em três etapas, não é evidente com estes resultados em que momento estes efeitos surgem. Contudo, foi observado *a posteriori* que a origem pode estar na etapa de processamento da máscara para crescimento seletivo.

Na Figura 5.48 estão apresentadas imagens de MEV da superfície de uma amostra processada para crescimento seletivo (na Figura 4.48-a estão mostrados os buracos feitos no HSQ). Contudo, após terminado o processamento, o HSQ foi removido com uma solução *buffer* de HF (1%). As imagens (Figura 5.48-b,c,d,e,f) mostram que no local onde estavam os buracos no HSQ surgiram buracos no próprio substrato de GaAs. Sabe-se que os buracos estão feitos no substrato devido ao caráter facetado que eles apresentam.

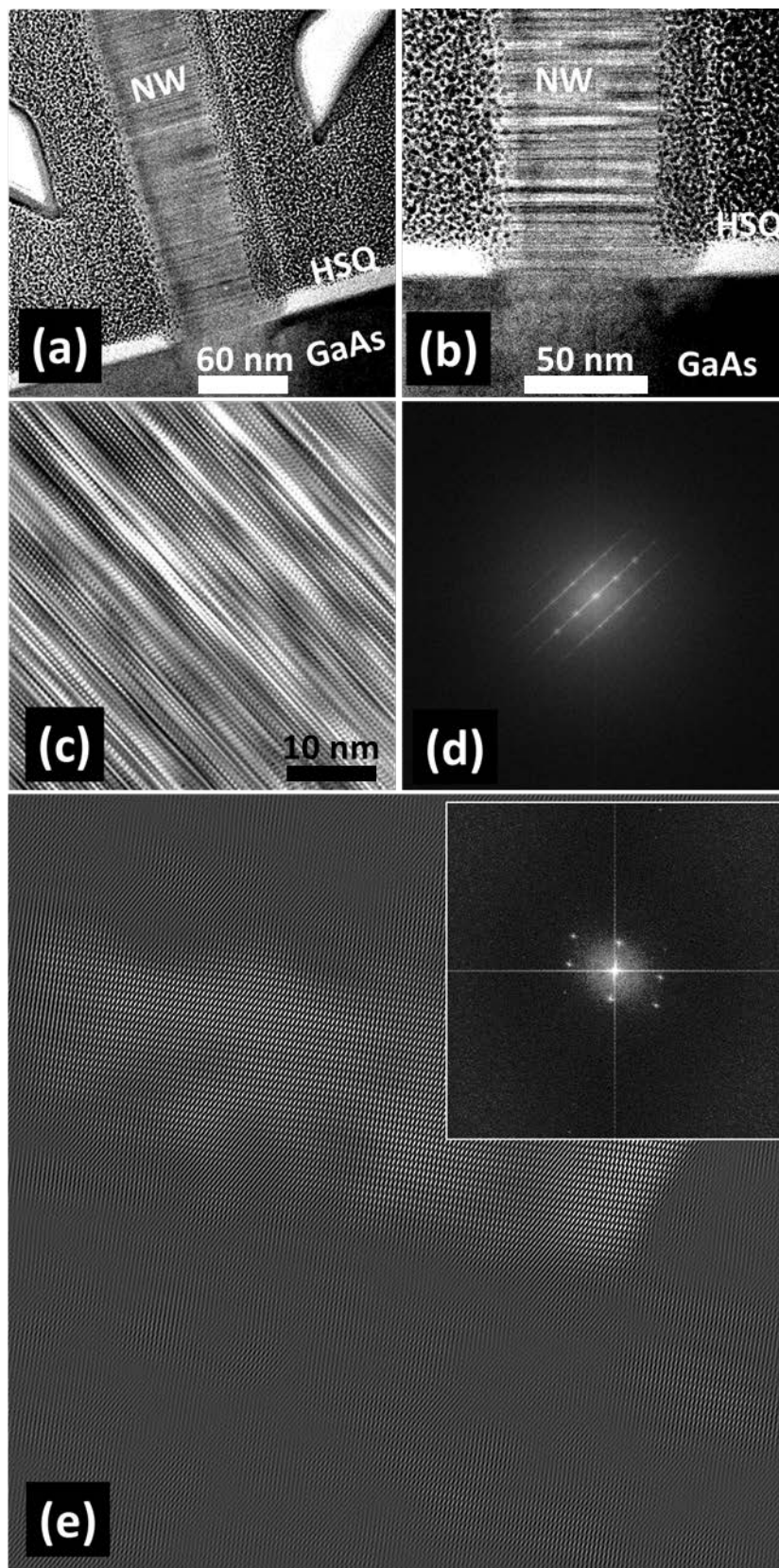


Figura 5.47: (a) e (b) Imagens de MET em magnificação baixa da estrutura QD-in-NW. (c) Imagem de MET em alta resolução de um trecho da estrutura com maclas. (d) Transformada de Fourier da imagem (c). (e) Imagens de MET de um trecho da estrutura sem a presença de maclas.

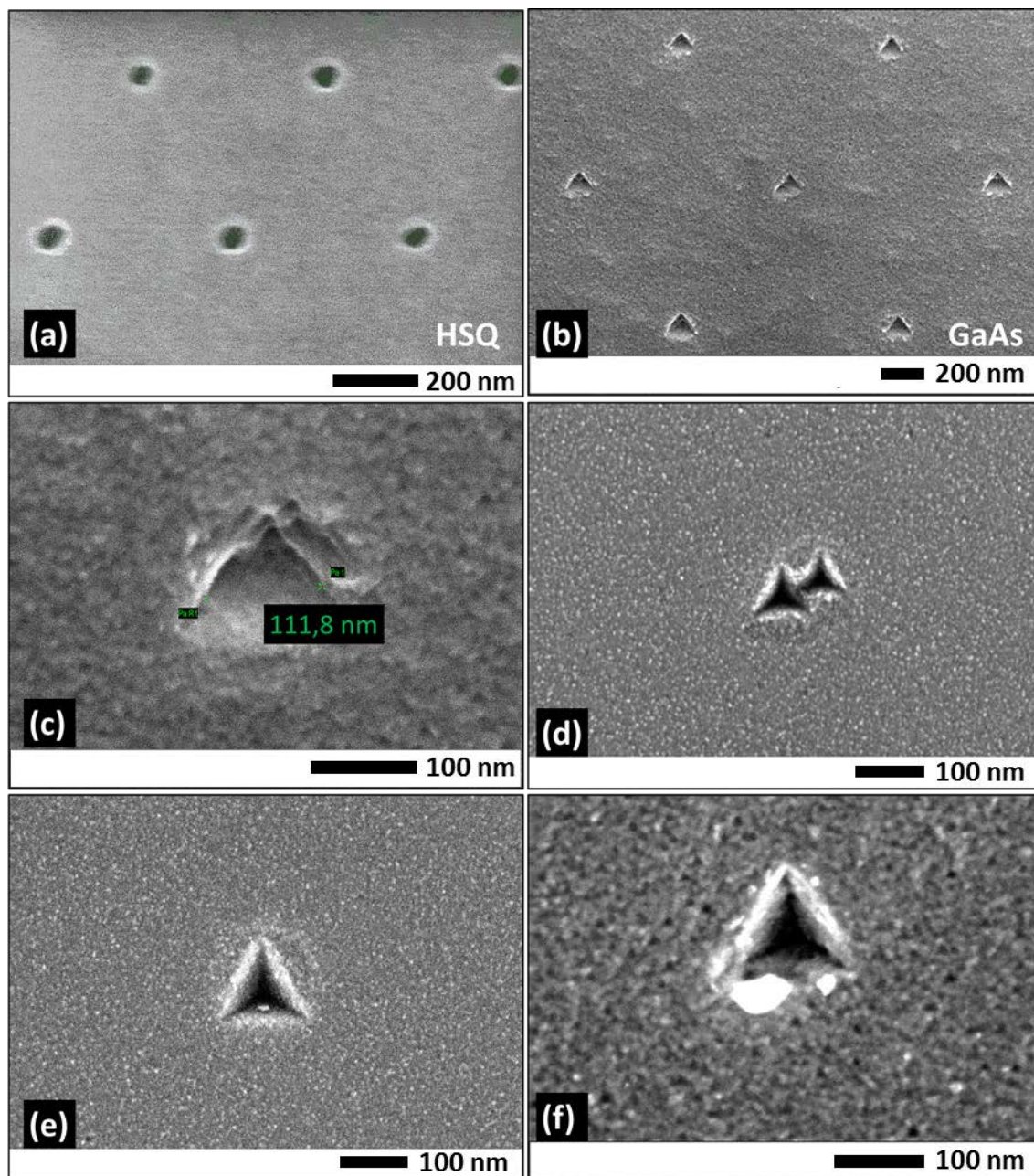


Figura 5.48: (a) Imagem de MEV de um substrato de GaAs(111)B processado com os buracos aparentes no HSQ. (b) (c) (d) (e) (f) Imagens de MEV dos buracos presentes no substrato após corrosão do HSQ por HF *buffer* (1%). Algumas das imagens em alta magnificação para evidenciar o caráter facetado do buraco no substrato.

A conclusão sobre o resultado apresentado na Figura 5.48 é que durante a etapa do processamento de corrosão por íons reativos há também uma corrosão não intencional do substrato de GaAs. Esta corrosão deve possuir caráter de corrosão química pois ela é claramente anisotrópica e expõe facetas específicas do substrato. As facetas expostas no GaAs são exatamente as da família {110} que,

no modelo proposto por Fukui *et al.* apresentado na seção 2.2.4 (Figura 2.27), são as que iniciam o crescimento de um nanofio através do empilhamento de maclas. Isto explicaria os resultados encontrados nas imagens de MET nos quais a maioria das estruturas crescidas apresentavam grande número de maclas. Para trabalhos futuros, o processamento deverá ser revisto de forma a suprimir a corrosão do GaAs na etapa de RIE para crescer nanofios sem estes efeitos.

A última caracterização realizada nas estruturas de QD-in-NW foi a fotoluminescência. Esta técnica é capaz de indicar se mesmo com a presença destes defeitos indesejáveis na estrutura, a resposta ótica corresponde ao esperado.

5.2.5

Fotoluminescência dos QD-in-NW

Para aproveitar a montagem de PL que permite a visualização da superfície da amostra com uma câmera CCD para encontrar as matrizes, as primeiras medidas de PL foram feitas com a estrutura de QD-in-NW ainda no substrato de origem GaAs(111)B. Na Figura 5.49-a está apresentada uma medida de PL feita ao longo de um eixo da matriz com as estruturas. A PL foi feita à temperatura de 4 K (He líquido) usando um laser em 532 nm. Na Figura 5.49-b está uma imagem extraída da câmera de CCD que mostra a uma matriz de QD-in-NW em comparação ao *spot size* do laser. É possível ver que esse *spot size* é da ordem de 2 a 5 μm , maior do que o *pitch* da matriz medida da Figura 5.49-a que era de 0,5 μm . Na Figura 5.49-c está uma imagem de MEV para mostrar a posição em que cada espectro de PL foi medido. A imagem é meramente ilustrativa pois a posição exata da medida é estimada pela imagem da câmera de CCD e é dada pela precisão do microposicionador.

Do gráfico da Figura 5.49-a é possível ver que a PL dentro e fora da matriz com as estruturas de $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}/\text{GaAs}$ têm uma diferença. Para as medidas feitas sobre as estruturas QD-in-NW há um pico em torno de 1,35 eV mais intenso do que o pico associado à energia do *gap* de GaAs em 1,51 eV (do nanofio ou do substrato). Este pico em 1,35 eV poderia ser associado ao QD, mas também poderia estar associado a defeitos cristalinos na estrutura.

Para eliminar a influência do substrato de GaAs na medida, fez-se um novo experimento transferindo as estruturas do substrato original de GaAs para um substrato de InSb que possui emissão de PL em torno de 200 meV, bem distante da faixa espectral explorada (1 a 1,5 eV).

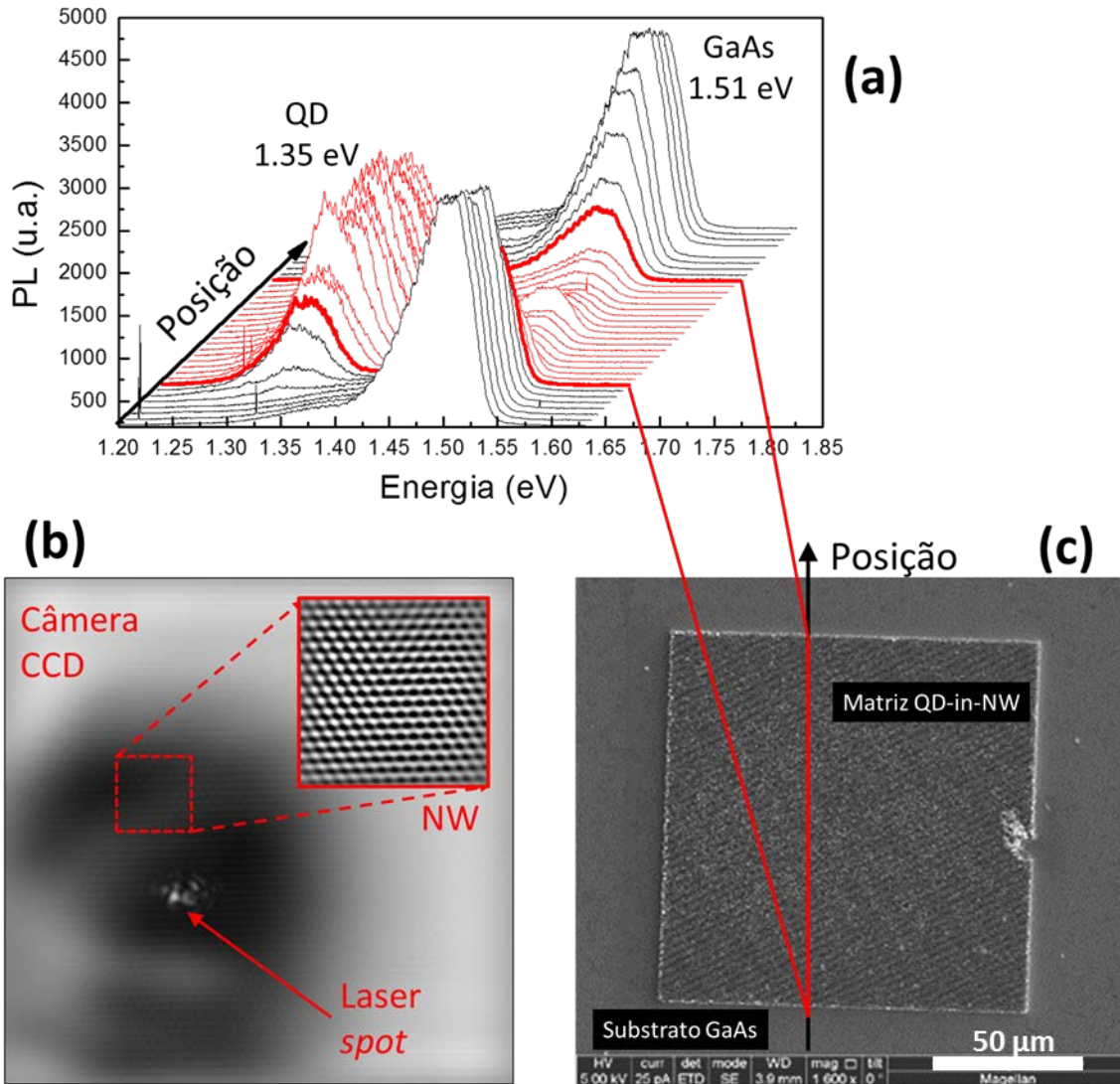


Figura 5.49: (a) PL da amostra de QD-in-NW com QD de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ à temperatura de 4 K com um laser em 532 nm. (b) Imagem da câmera de CCD da matriz de QD-in-NW em comparação com o tamanho do *spot* do laser. (c) Imagem de MEV ilustrativa da matriz para mostrar como foi feita a medida apresentada em (a).

Na Figura 5.50 estão mostradas medidas de PL feitas em amostras transferidas para o substrato de InSb. Na Figura 5.50-a está um espectro de PL da mesma estrutura apresentada na Figura 5.49, medida a 15 K com um laser em 514,5 nm com 10 mW de potência. Neste caso podemos associar todos os picos

observados puramente à estrutura de QD-in-NW. É possível identificar o pico de emissão do GaAs em 1,5 eV e o mesmo pico em 1,36 eV visto anteriormente. Contudo, nesta medida há o aparecimento de um pico em aproximadamente 1,2 eV que não era visto quando as estruturas estavam ainda presas ao substrato de GaAs. Na Figura 5.50-b estão duas medidas feitas à temperatura ambiente: uma de nanofios de GaAs (em preto) e outra de estruturas de QD-in-NW (em vermelho). Estas medidas mostram que para nanofios puros de GaAs só é observado o pico relativo à energia de *gap* do GaAs (1,42 eV à temperatura ambiente), enquanto que a estrutura de QD-in-NW possui uma emissão significativa ainda em aproximadamente 1,2 eV visto à 15 K, mas sem a presença do pico em 1,35 eV.

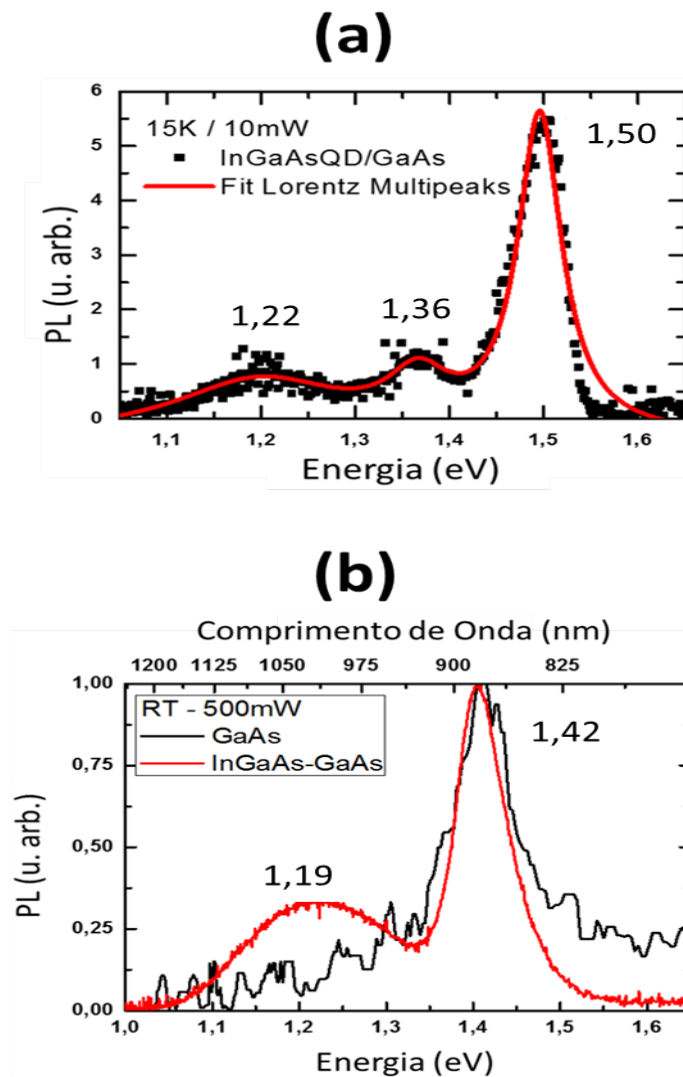


Figura 5.50: (a) PL à 15 K da estrutura QD-in-NW com QD de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. Picos identificados em 1,5; 1,36 e 1,2 eV. (b) PLs de nanofios (em preto) e do QD-in-NW à temperatura ambiente para comparar os picos de emissão de ambos.

Para estudar a origem dos picos em 1,2 e 1,35 eV foram feitos alguns experimentos de PL variando a potência do laser e a temperatura de medição.

A Figura 5.51 apresenta as medidas de PL do QD-in-NW à 15 K para potências do laser de 1 a 100 mW. Para esta temperatura, todos os três picos são visíveis para todas as potências de laser usadas. No *inset* está apresentado o gráfico em escala logarítmica para melhor visualização dos picos em 1,2 e 1,35 eV.

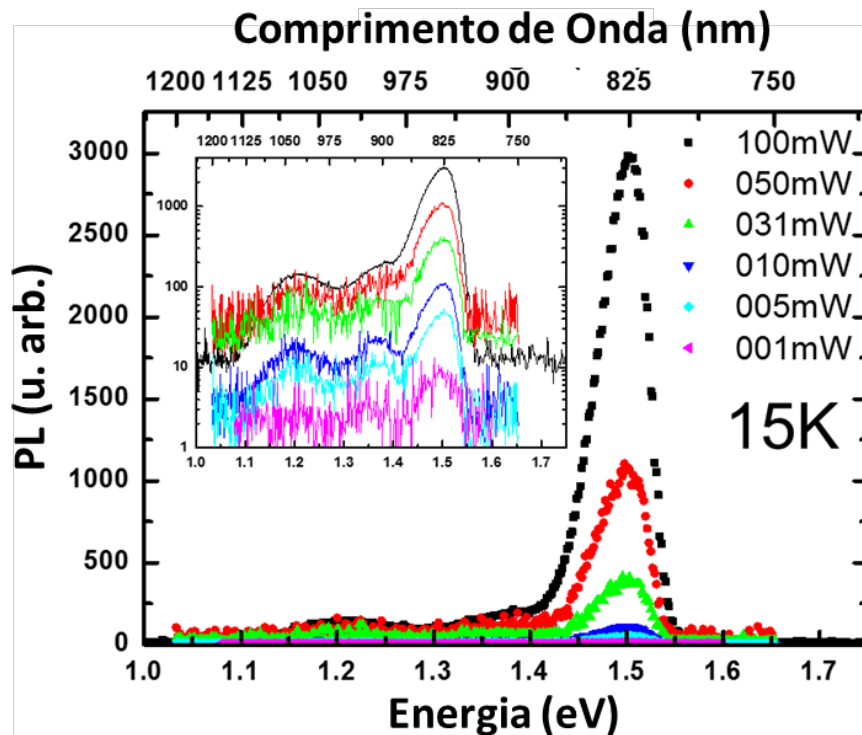


Figura 5.51: PL da estrutura InGaAs/GaAs à temperatura de 15 K em função da potência do laser incidente. No *inset* o gráfico está representado em escala logarítmica.

Podemos analisar o comportamento da intensidade relativa dos três picos para avaliar a sua natureza. Na Figura 5.52 está apresentado um gráfico de intensidade da PL em função da potência incidente do laser. O pico associado à energia de *gap* do GaAs em 1,5 eV (quadrado preto) cresce monotonicamente com o laser. Este comportamento de fato corrobora a natureza deste pico estar relacionada a transições entre bandas eletrônicas com quantidades incontáveis de portadores e de níveis eletrônicos disponíveis. Já os picos em 1,2 (triângulo azul) e 1,35 (círculo vermelho) eV aparentemente saturam. Este comportamento indica que as transições associadas a estes picos são de natureza limitada, ou seja, possuem uma limitação na quantidade de fótons que pode ser absorvida. Os níveis discretos na banda de condução do QD possuem essa natureza, dado que

teoricamente cada nível ligado do QD comporta apenas dois elétrons. Contudo, esse mesmo comportamento é esperado para a PL de defeitos cristalinos ou impurezas, cuja limitação de absorção de fótons está ligada à quantidade finita de defeitos presentes na estrutura.

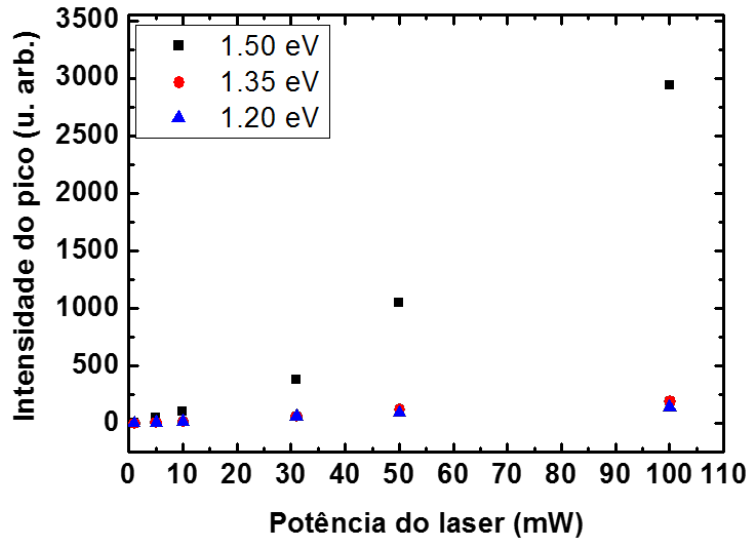


Figura 5.52: Intensidade da PL em função da potência incidente do laser para os três picos observados no espectro da amostra de QD-in-NW.

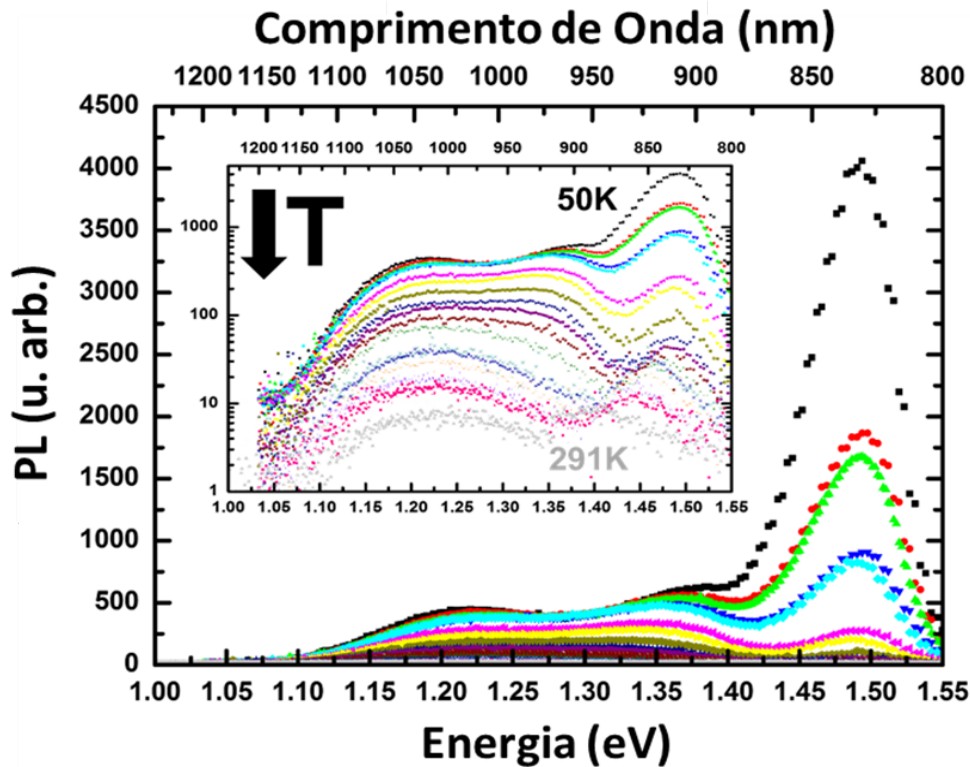


Figura 5.53: PL da estrutura de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ em função da temperatura de medição. O *inset* reproduz o mesmo gráfico em escala logarítmica.

Um estudo da PL em função da temperatura de medição pode indicar se os picos em 1,2 e 1,35 eV são originados de defeitos ou do QD.

Na Figura 5.53 está apresentada a medida de PL em função da temperatura para a amostra de $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}/\text{GaAs}$. No *inset* está apresentado o gráfico em escala logarítmica para melhor identificação dos picos. O pico em 1,5 eV apresenta uma translação para 1,4 eV (*redshift*) quando a temperatura aumenta, corroborando mais uma vez a sua associação à energia de *gap* do GaAs. Os picos em 1,2 e 1,35 eV possuem uma análise menos direta devido à superposição existente entre eles. Começando pelo pico em 1,35 eV, se olharmos esta medida juntamente com a medida apresentada na Figura 5.49 e 4.50, podemos concluir que para temperaturas mais baixas o pico apresenta uma intensidade alta que decai com o aumento da temperatura até sumir em temperatura ambiente. O pico em 1,2 eV apresenta uma queda de intensidade com o aumento da temperatura, mas não translada em energia como ocorreu com o pico em 1,5 eV.

O comportamento do pico em 1,35 eV no sentido de decair com o aumento da temperatura até não mais ser observado condiz com resultados encontrados na literatura para sistemas de GaAs crescidas em condições extremas e é associado a emissões por defeitos no cristal [80]. Apesar de termos presenciado maclas nas imagens de MET, este pico não poderia ser explicado como uma emissão de heteroestruturas do tipo ZB-WZ (zinc blende – wurtzite), pois segundo os dados apresentados na seção 2.2.4, a energia de 1,35 eV é menor do que o mínimo possível para essa heteroestrutura (1,43 eV [41], dado pela diferença do fundo da banda de condução do trecho ZB e o topo da banda de valência do trecho WZ).

O pico em 1,2 eV muda pouco em comprimento de onda com a variação da temperatura. Se especularmos que o crescimento do QD-in-NW na realidade gerou um trecho extenso de InGaAs, a emissão dessa estrutura deveria se comportar similarmente à emissão do GaAs (em 1,5 eV) em função da temperatura, *ie*, deveria haver um *redshift* bem acentuado. Além disso, a FWHM do pico para InGaAs não deveria ser tão mais largo do que o pico associado ao GaAs como o experimento mostra. Contudo, a emissão por estados dos QDs é coerente com uma FWHM larga devido à maior influência que inhomogeneidades nas dimensões dos QDs têm sobre o comprimento de onda emitido. Também não é possível concluir que o pico em 1,2 eV é proveniente de defeitos devido ao fato

de haver sinal mesmo a altas temperaturas. Por sua vez, novamente, este comportamento é esperado para emissões do QD.

Se assumirmos, então, que o pico em 1,2 eV provém do QD, convém associá-lo às simulações feitas na seção 3.2.1. Na Figura 5.54 está apresentado um gráfico retirado dos resultados de simulação de altura dos QDs em função da porcentagem de gálio nos quais a emissão do estado fundamental seja em 1200 meV, assumindo que o QD tenha diâmetro de 50 nm (diâmetro do nanofio).

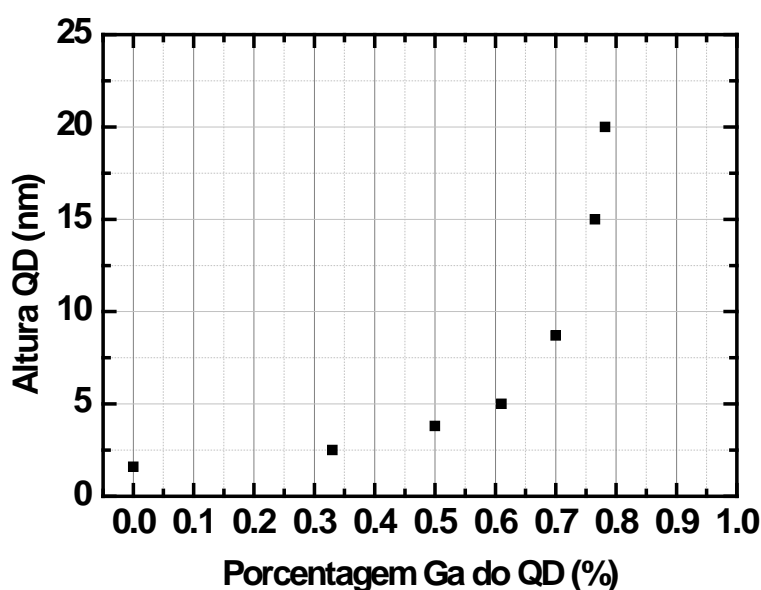


Figura 5.54: Gráfico de altura do QD em função da porcentagem de gálio do QD, assumindo diâmetro do QD igual a 50 nm, para uma emissão em 1200 meV.

Do gráfico é possível ver que se o valor nominal de 70% de Ga for considerado verdadeiro, a altura do QD deveria ser de 8,7 nm para que a emissão seja em 1200 meV. Esta altura está dentro do esperado experimentalmente (5 a 10 nm). Mesmo considerando-se que pode haver interdifusão de In e Ga, pequenas variações de 5% na composição em torno de 70% indicariam que a altura do QD estaria entre 6 e 13 nm.

Apesar desses resultados apontarem para a obtenção do QD-in-NW com a formação de um QD, um experimento de micro-PL que meça o sinal de apenas uma estrutura seria necessário para garantir a formação do QD. A largura à meia altura (FWHM) da PL nessas condições deverá estar na ordem de μeV e não na ordem de meV como estão as PLs apresentadas nesta seção.

Conclusões

Esta tese teve como objetivo geral o estudo e a fabricação de QDs tanto sobre uma camada bidimensional quanto sobre um nanofio para aplicações futuras em dispositivos optoeletrônicos. O crescimento dos QDs em ambos os casos foi obtido de acordo com os resultados das caracterizações óticas e composicionais das amostras, enquanto que as caracterizações morfológicas e estruturais trouxeram maior entendimento sobre como o crescimento ocorreu. Com relação à resposta ótica de ambas as estruturas, foram levados em conta efeitos de interdifusão, incorporação de impurezas, geração de defeitos. Apesar de todos esses fenômenos alguns picos de emissão puderam ser coerentemente associados às transições dos QDs. Ao mesmo tempo, a presença de picos que foram associados a imperfeições na estrutura indica que há espaço para aperfeiçoamentos.

Devido à natureza distinta dos QDs para IBSC e para QD-in-NW, as condições otimizadas de crescimento tiveram exigências distintas com relação aos fenômenos de superfície necessários. Por isso, nas seções seguintes, serão expostas as conclusões específicas dos estudos feitos sobre as estruturas de QD por S-K e QD-in-NW, respectivamente. Em cada seção também serão apresentadas algumas propostas de melhoria do processo de produção para a aquisição de estruturas mais próximas das ideais.

6.1

QDs por Stranski-Krastanow

A produção de QDs de InAs por S-K não é uma novidade na literatura. Este estudo buscou, no entanto, atingir condições de crescimento otimizadas para a geração de QDs para IBSC (QDs homogêneos, coerentes e óticamente ativos). Especificamente, os trabalhos sobre IBSC encontrados na literatura se concentravam no uso de GaAs como base dos QDs, diferentemente de InAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As explorado neste trabalho.

Os estudos do crescimento dos QDs de InAs sobre $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ indicaram a necessidade da minimização do comprimento de difusão superficial dos adátomos para se atingir QDs pequenos em alta densidade. A conclusão dessa necessidade veio dos resultados obtidos das características dos QDs em função das suas respectivas condições de crescimento.

A temperatura de crescimento (de 650 a 800°C) de uma forma geral agiu no sentido de aumentar o comprimento de difusão com o seu aumento. Contudo, para os precursores usados neste trabalho (TMGa, TMIIn e AsH_3), a redução da temperatura não pode ser muito drástica devido às energias de pirólise, principalmente a da arsina. A forte dependência da pirólise da arsina com a temperatura na faixa estudada cria uma razão V/III efetiva menor que o nominal, no sentido inverso de aumentar o comprimento de difusão, e isto explicaria uma estagnação da otimização para temperaturas em torno de 490 °C. Por este motivo, talvez o uso de outros precursores para o grupo V, tipo TBAs, poderiam ser testados como alternativas.

A taxa de crescimento, no entanto, agiu no sentido de diminuir o comprimento de difusão com o seu aumento. Assim como no caso da temperatura, essa variação apresenta uma estagnação. Esta estagnação pode ser explicada pela coalescência dos QDs (hipótese mais provável de acordo com todos os demais resultados).

A hipótese de coalescência dos QDs foi posta devido ao caráter bimodal apresentado pelos histogramas das dimensões dos QDs. A bimodalidade das amostras não obedecia aos comportamentos apresentados na literatura para sistemas similares de QDs nos quais a bimodalidade era atribuída a nucleações precoces devido a imperfeições ou terraços na superfície. Além disso, a diferença entre as dimensões dos QDs seguiu uma tendência contínua da família de QDs maiores terem em média duas vezes mais material que a família de QDs menores. Para melhor estudar esse fenômeno de coalescência, foram propostas abordagens bem-sucedidas do uso de fatores de forma como circularidade e solidez para criar um parâmetro mensurável de qualidade da amostra com respeito à homogeneidade dos QDs. Além de fatores de forma também foi proposto um método para encontrar os centros de nucleação dos QDs com o objetivo de determinar se um QD na verdade foi gerado pela junção de outros dois. Ambas as propostas

apontaram melhor qualidade dos QDs das amostras otimizadas e podem ser empregadas em análises de amostras futuras.

O estudo do recobrimento dos QDs por GaAs indicou que o uso do método *In-flush* é essencial não apenas para a melhoria da qualidade cristalina da estrutura como um todo, como também para homogeneizar os QDs em termos das suas alturas.

A resposta ótica das amostras sem o *In-flush* apresentou emissões que podem ser associadas a defeitos cristalinos no GaAs tanto em energias baixas quanto em energias mais altas. Na amostra com *In-flush*, somente um dos picos ainda pode ser associado a defeitos. Ou seja, mesmo que o *In-flush* tenha se mostrado bom para a melhoria da qualidade cristalina, ainda há espaço para aprimoramentos. Assim como no caso dos QDs, o uso de um precursor como TBAs para o crescimento do recobrimento à baixa temperatura pode trazer melhorias. Variar a temperatura do *In-flush* (acima de 630°C) e da camada de GaAs posterior ao recobrimento também podem ser alternativas para minimizar a propagação de defeitos e melhorar a homogeneização.

A fotoluminescência das amostras ainda apresentou picos que só podem ser associados a emissões dos QDs. Na amostra sem *In-flush* a largura do pico na ordem de centenas de meV indica claramente uma variação de dimensões bem maior (alturas até 25 ou 30 nm) do que na amostra com *In-flush*. A posição do pico em mais baixa energia para a amostra sem *In-flush* também indica, em média, que os QDs são maiores que os da amostra com *In-flush*. Para o caso da amostra com *In-flush*, levando-se em conta os efeitos de interdifusão, extraiu-se da PL que os QDs devem apresentar composição em torno de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ se forem consideradas como verdadeiras as hipóteses de que a altura do QD é de 5 nm (devido ao *In-flush*) e o diâmetro da base do QD é de 20 nm (segundo uma média dos diâmetros medidos por MET).

6.2

QD-in-NW

A produção de QD-in-NW se dividiu na otimização de 4 etapas: processamento, crescimento de nanofios, deposição de QDs e recobrimento. As duas primeiras etapas tiveram como objetivo principal maximizar a razão de

aspecto dos nanofios. A etapa de deposição de QDs teve como objetivo inserir o InAs no topo do nanofio enquanto que a etapa de recobrimento visou recobrir os QDs nas três dimensões.

O processamento da máscara para crescimento seletivo foi aprimorado com relação ao trabalho de referência para obtenção de buracos de diâmetros pequenos. Se necessário, há ainda espaço para um aprimoramento maior usando camadas mais finas de PMMA. Contudo, foi visto posteriormente que este procedimento pode estar gerando o crescimento de nanofios com muitas maclas devido a uma corrosão não proposital do substrato expondo outras facetas do substrato de GaAs além do (111) da superfície. Com este resultado, outras formas de corroer o HSQ precisam ser investigadas para não interferir com a superfície do substrato.

O estudo dos nanofios indicou que para se atingir alta razão de aspecto, há a necessidade de se aumentar o comprimento de difusão dos adátomos.

O resultado da variação da razão V/III mostrou que, mantendo o total de material do grupo III constante, a razão de aspecto aumenta com a diminuição da razão V/III. Em comparação com a literatura para sistemas que usam H₂ como gás de carregamento, os valores da razão V/III encontrados para crescimento de nanofios com boa razão de aspecto foram bem inferiores (acima de 500 para H₂ e abaixo de 20 para N₂). Para sistemas com H₂ como gás de carregamento, alguns valores de razão V/III comuns estão na ordem de 200. Para estes valores em um sistema com N₂ como gás de carregamento, observou-se que não há crescimento de nanofios.

Um modelo fenomenológico foi desenvolvido com intuito de observar a influência de parâmetros como *pitch* e diâmetro do buraco no crescimento do nanofio. Foi observado que o *pitch* influi fortemente no crescimento para valores abaixo de 970 nm e decai após esta distância. A queda na influência deve estar ligada ao comprimento de difusão superficial para adátomos no HSQ. Também foi observado que há uma maior eficiência de coleta de adátomos para *pitchs* abaixo de 500 nm que indicam um fenômeno de aprisionamento de precursores entre os nanofios. Já o diâmetro dos buracos apresentou grande influência na homogeneidade dos nanofios, uma vez que a taxa de crescimento axial varia fortemente quando os diâmetros dos nanofios são pequenos.

O crescimento de QDs neste sistema de QD-in-NW exigiu, ao contrário dos QDs por S-K, um aumento do comprimento de difusão dos adátomos. Tanto a temperatura quanto a razão V/III foram exploradas para obter InAs axialmente crescido sobre os nanofios. Análises morfológicas e de composição indicam que para razão V/III baixa e temperatura alta, o InAs incorpora no topo do nanofio.

A resposta ótica da estrutura de QD-in-NW apresentou dois picos em mais baixa energia que o *gap* do GaAs. O pico em 1,35 eV, similar ao encontrado nas amostras de QD por S-K, foi associado à emissão oriunda de impurezas ou defeitos rasos no GaAs. O pico em 1,2 eV não apresenta características de emissão por impureza ou defeito, e também não apresenta características de emissão por InGaAs maciço. A sua associação a emissões oriundas do QD leva a características do QD dentro dos valores esperados de dimensões (5 a 10 nm de altura) e composição (entre 50% e 70% de Ga). Contudo, a FWHM desse pico indica que há ainda uma grande inomogeneidade dessas características entre as estruturas. Também contribui para essa largura da emissão o fato de que a amostra medida tem, teoricamente, 5 empilhamentos de QDs, que por si só não devem ser homogêneos entre si. Ainda assim, os resultados condizem com sistemas similares encontrados na literatura, e este é a primeira estrutura de QD-in-NW crescida por um MOVPE com N₂ como gás de carregamento que apresenta condições de crescimento bastante distintas aos necessários em equipamentos convencionais de H₂.

Para uma confirmação categórica de que um QD foi realmente produzido, uma medida de micro-PL de uma única estrutura de QD-in-NW com apenas um QD crescido é necessária. Nestas condições, a largura da emissão do QD deve ser da ordem de dezenas ou centenas de μeV em vez de centenas de meV obtidos neste trabalho.

Referências bibliográficas

- [1] <http://www.nobelprize.org/>
- [2] D.N. Micha. **Estudo de alternativas para minimização de perdas em dispositivos fotovoltaicos de GaAs**. Tese de Doutorado, Instituto de Física, UFRJ, (2015).
- [3] S. Rich, B. Gellman. **NSA seeks to build quantum computer that could crack most types of encryption**. Washington Post. (02 de Janeiro de 2014). (http://www.washingtonpost.com/world/national-security/nsa-seeks-to-build-quantum-computer-that-could-crack-most-types-of-encryption/2014/01/02/8fff297e-7195-11e3-8def-a33011492df2_story.html)
- [4] M. Moore. **China builds computer network impenetrable to hackers**. The Telegraph. (07 de Novembro de 2014). (<http://www.telegraph.co.uk/news/worldnews/asia/china/11216766/China-builds-computer-network-impenetrable-to-hackers.html>)
- [5] H. Neven. **Launching the Quantum Artificial Intelligence Lab**. (2013). (<http://googleresearch.blogspot.co.uk/2013/05/launching-quantum-artificial.html>)
- [6] Marketsandmarkets. **High Performance Computing Market [Server, Storage, Networking, Software (Middleware, Cluster & Fabric Management, Performance Optimization), Professional Services, Deployment Models, Price Bands] - Global Market Forecasts & Analysis (2013 - 2018)**. (Janeiro de 2014).
- [7] Market Research Media. **Quantum Computing Market Forecast 2015-2020**. (02 de Abril de 2014).
- [8] J. Hilton. D-Wave. **Breaking through 1000 Qubits**. (22 de Junho de 2015).
- [9] R.K. Jones, J.H. Ermer, C.M. Fetzer, R.R. King. **Evolution of Multijunction Solar Cell Technology for Concentrating Photovoltaics**. Jpn. J. Appl. Phys. 51, 10ND01 (2012).
- [10] F. Dimroth. **New world record for solar cell efficiency at 46% French-German cooperation confirms competitive advantage of European photovoltaic industry**. (01 de Dezembro de 2014). (<http://www.ise.fraunhofer.de/en/press-and-media/press-releases/press-releases-2014/new-world-record-for-solar-cell-efficiency-at-46-percent>)
- [11] A. Luque, A. Martí. **Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels**. Physical Review Letters 78, 26, 5014 (1997).

- [12] S.A. Blokhin, A.V. Sakharov, A.M. Nadtochy, A.S. Pauysov, M.V. Maximov, N.N. Ledentsov, A.R. Kovsh, S.S. Mikhlin, V.M. Lantratov, S.A. Mintairov, N.A. Kaluzhnyi, M.Z. Shvarts. **AlGaAs/GaAs photovoltaic cells with an array of InGaAs QDs**. Semiconductors 43, 4, 514-518 (2009).
- [13] C.G. Bailey, D.V. Forbes, S.J. Polly, Z.S. Bittner, Y. Dai, C. Mackos, R.P. Raffaele, S.M. Hubbard. **Open-Circuit Voltage Improvement of InAs/GaAs Quantum-Dot Solar Cells Using Reduced InAs Coverage**. IEEE Journal of Photovoltaics 2, 3, 269 (2012).
- [14] K. Sablon, Y. Li, N. Vagidov, V. Mitin, J. W. Little, H. Hier, A. Sergeev. **GaAs quantum dot solar cell under concentrated radiation**. Appl. Phys. Lett. 107, 073901, (2015).
- [15] B. Zhang, G.S. Solomon, M. Pelton, J. Plant, C. Santori, J. Vuckovic, Y. Yamamoto. **Fabrication of InAs quantum dots in AlAs/GaAs DBR pillar microcavities for single photon sources**. J. Appl. Phys. 97, 073507, (2005).
- [16] M. Heiss, E. Riedlberger, D. Spirkoska, M. Bichler, G. Abstreiter, A. Fontcuberta i Morral. **Growth mechanisms and optical properties of GaAs-based semiconductor microstructures by selective area epitaxy**. Journal of Crystal Growth 310, 1049–1056, (2008).
- [17] K. Tateno, G. Zhang, H. Gotoh, T. Sogawa. **VLS Growth of Alternating InAsP/InP Heterostructure Nanowires for Multiple-Quantum-Dot Structures**. Nano Lett., 12, 2888–2893, (2012).
- [18] P. Kratzer, S. Sakong, V. Pankoke. **Catalytic Role of Gold Nanoparticle in GaAs Nanowire Growth: A Density Functional Theory Study**. Nano Lett. 12 (2), 943–948, (2012).
- [19] M. Akabori, K. Sladek, H. Hardtdegen, Th. Schäpers, D. Grützmacher. **Influence of growth temperature on the selective area MOVPE of InAs nanowires on GaAs (111)B using N₂ carrier gas**. Journal of Crystal Growth, 311, 3813–3816, (2009).
- [20] P. Mohan, J. Motohisa, T. Fukui. **Fabrication of InP/InAs/InP core-multishell heterostructure nanowires by selective area metalorganic vapor phase epitaxy**. Appl. Phys. Lett. 88, 133105, (2006).
- [21] P. Martyniuk, A. Rogalski. **Quantum-dot infrared photodetectors: Status and outlook**. Progress in Quantum Electronics 32, (2008).
- [22] J. Motohisa, J. Noborisaka, J. Takeda, M. Inari, T. Fukui. **Catalyst-free selective-area MOVPE of semiconductor nanowires on (111)B oriented substrates**. J. Crystal Growth 272, 180, (2004).
- [23] S.M. Rezende. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2ª Ed., Livraria da Física (2004).

- [24] U.W. Pohl. **Epitaxy of Semiconductors: Introduction to Physical Principles**. Springer (2013).
- [25] A.V. Barve, S.J. Lee, S.K. Noh, S. Krishna. **Review of current progress in quantum dot infrared photodetectors**. Laser & Photon Rev., 1-13, (2009).
- [26] G.B. Stringfellow. **Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice**. 2nd ed., Academic Press (1999).
- [27] Praxair. **Arsine/Phosphine Safety Data Sheet**. SDS P4565/4643. (2009).
- [28] Air Products. **Product Data Sheet Arsine/Phosphine MegabitII Grade**. (2013).
- [29] BOC. **Safety Data Sheet Arsine/Phosphine**. (2005).
- [30] H. Haken. **Synergetics – An Introduction**. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1977).
- [31] M. Pristovsek. **Fundamental Growth Processes on Different Gallium Arsenide Surfaces in Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy**. Dipl-Phys, Technischen Universität Berlin, (2000).
- [32] J.S. Blakemore. **Gallium Arsenide**. Nº 1, American Institut of Physics New York, (1987).
- [33] C. Ghosh, R.L. Layman. **Selective area growth of gallium arsenide by metalorganic vapor phase epitaxy**. Appl. Phys. Lett. 45, 1229, (1984).
- [34] H.-j. Oha, M. Sugiyama, Y. Nakanod, Y. Shimogaki. **The effect of group V precursor on selective area MOVPE of InP/GaAs-related materials**. Journal of Crystal Growth 261, 419-426, (2004).
- [35] T. Gotschke, T. Schumann, F. Limbach, T. Stoica, R. Calarco. **Influence of the adatom diffusion on selective growth of GaN nanowire regular arrays**. Appl. Phys. Lett. 98, 103102, (2011).
- [36] N. Waki, T. Nakano, M. Sugiyama, Y. Nakano, Y. Shimogaki. **Role of surface diffusion during selective area MOVPE growth of InP**. Thin Solid Films 498, 163 – 166, (2006).
- [37] K.P. Sladek. **Realisierung und Optimierung modulationsdotierter GaAs/AlGaAs Core-Shell Nanodrähte**. Diplomarbeit, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen, (2009).
- [38] K.P. Sladek. **Realization of III-V semiconductor nanostructures towards more efficient (opto-)electronic devices**. Diplom-Physiker. Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen, (2013).
- [39] K. Tomioka, K. Ikejiri, T. Tanaka, J. Motohisa, S. Hara, K. Hiruma, T. Fukui. **Selective-area growth of III-V nanowires and their applications**. Mater. Res., Vol. 26, No. 17, (Sep 14, 2011).

[40] F. Haas. **Selective-Area MOVPE von GaAs/InAs – Core/Shell – Nanodrähten unter Verwedung von Nanoimprint – Lithographie.** Diplomarbeit, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen, (2011).

[41] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M.H. Gass, A.L. Bleloch, S. Estrade, M. Kaniber, J. Rossler, F. Peiro, J.R. Morante, G. Abstreiter, L. Samuelson, A. Fontcuberta i Morral. **Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures.** Phys. Ver. B 80, 245325 (2009).

[42] J. Johansson, K.A. Dick. **Recent advances in semiconductor nanowire heterostructures.** CrystEngComm 13, 7175, (2011).

[43] M.E. Messing, J. Wong-Leung, Z. Zanolli, H.J. Joyce, H.H. Tan, Q. Gao, L.R. Wallenberg, J. Johansson, C. Jagadish. **Growth of Straight InAs-on-GaAs Nanowire Heterostructures.** Nano Lett. 11, 3899-3905, (2011).

[44] G.-W. Zha, Z.-C. Niu, Y. Yu, X.-J. Shang, J.-X. Xu, S.-H. Wei, L.-J. Wang, H.-Q. Ni. **Self-assembled Low Density Quantum Dot and Quantum Dot-in-nanowire Structures for Quantum Photonics.** Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings, Guangzhou, China, (Aug. 25-28, 2014).

[45] Y. Yu, X.-M. Dou, B. Wei, G.-W. Zha, X.-J. Shang, L. Wang, D. Su, J.-X. Xu, H.-Y. Wang, H.-Q. Ni, B.-Q. Sun, Y. Ji, X.-D. Han, Z.-C. Niu. **Self-Assembled Quantum Dot Structures in a Hexagonal Nanowire for Quantum Photonics.** Adv. Mater. 26, 2710-2717, (2014).

[46] M. Heiss, Y. Fontana, A. Gustafsson, G. Wüst, C. Magen, D.D. O'Regan, J.W. Luo, B. Ketterer, S. Conesa-Boj, A.V. Kuhlmann, J. Houel, E. Russo-Averchi, J.R. Morante, M. Cantoni, N. Marzari, J. Arbiol, A. Zunger, R. J. Warburton, A. Fontcuberta i Morral. **Self-assembled quantum dots in a nanowire system for quantum photonics.** Nature Materials, vol. 12, (May 2013).

[47] R. Engelhardt. **MOCVD reactors. Different orientations and geometries.** Ph.D. Thesis. Technischen Universität Berlin, (2000).

[48] M.L. Hitchman, K.F. Jensen. **Chemical vapor deposition – Principles and applications.** Academic Press London, (1993).

[49] D.A. Allwood, S. Cox, N.J. Mason, R. Palmer, R. Young, P.J. Walker. **Monitoring epiready semiconductor wafers.** Thin Solid Films 412, 76-83, (2002).

[50] B. Mandl, J. Stangl, E. Hilner, A.A. Zakharov, K. Hillerich, A.W. Dey, L. Samuelson, G. Bauer, K. Deppert, A. Mikkelsen. **Growth Mechanism of Self-Catalyzed Group III-V Nanowires.** Nano Lett. 10, 4443-4449, (2010).

[51] K. Seshan. **Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applicatios.** 2nd ed., (2001).

- [52] G. Astromskas, L.E. Wernersson. **Heterogeneous integration of InAs on W/GaAs by MOVPE**. Journal of Physics: Conference Series 100, 042043, (2008).
- [53] P. Komninou, P. Gladkov, T. Karakostas, J. Pangrác, O. Pacheroová, J. Vaniš, E. Hulicius. **Structural and photoluminescent properties of low temperature InAs buffer layer grown by MOVPE on GaAs substrates**. Journal of Crystal Growth 396, 54-60, (2014).
- [54] A. Datas, E. López, I. Ramiro, E. Antolín, A. Martí, A. Luque, R. Tamaki, Y. Shoji, T. Sogabe, Y. Okada. **Intermediate Band Solar Cell with Extreme Broadband Spectrum Quantum Efficiency**. Phys. Ver. Lett. 114, 157701 (2015).
- [55] N. Nuntawong, J. Tatebayashi, P. S. Wong, Y. C. Xin, C. P. Hains, S. Huang, L. F. Lester, D. L. Huffaker. **Strain-compensation in closely-stacked quantum dot active regions grown by metal organic chemical vapor deposition**. Proc. SPIE 6129, Quantum Dots, Particles, and Nanoclusters III, 61290E, (February 07, 2006).
- [56] A. Al-Ahmadi. **Quantum Dots - A Variety of New Applications**. Intech, (2012).
- [57] J.H. Marsh, **Quantum well intermixing**. Semic. Sc. Technol. 8, 1136, (1993).
- [58] M.H. Degani and M.Z. Maialle. **Numerical Calculations of the Quantum States in Semiconductor Nanostructures**. J. Comput. Theor. Nanosci. 7, 454, (2010).
- [59] C.-C. Yang, W.-C. Chen. **The structures and properties of hydrogen silsesquioxane (HSQ) films produced by thermal curing**. J. Mater. Chem., 12, 1138–1141, (2002).
- [60] M. Stepanova, S. Dew. **Nano-fabrication: Techniques and Principles**. Springer-Verlag/Wien, (2012).
- [61] M.H. Jeon, S-K. Kang, J.Y. Park. **Characteristics of SiO₂ Etching with a C₄F₈/Ar/CHF₃/O₂ Gas Mixture in 60-MHz/2-MHz Dual-frequency Capacitively Coupled Plasmas**. Journal of the Korean Physical Society, Vol. 59, No. 5, pp. 3024-3030, November (2011).
- [62] A. Skrobis, X. Xiong. **Etching of SiO₂ in BOE**. EE527, Spring, (1999).
- [63] H. Hardtdegen, P. Giannoules. **An outstanding innovation in LP-MOVPE: use of nitrogen as the carrier gas**. III-Vs Review 3, vol. 8, (1995).
- [64] F.M. Davidson, D.C. Lee, D.D. Fanfair, B.A. Korgel. **Lamellar Twinning in Semiconductor Nanowires**. J. Phys. Chem. C 111, 2929-2935, (2007).

- [65] R.T. Mourão. **Crescimento e caracterização de materiais e nanoestruturas semicondutores para aplicação em células solares**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UFRJ, (2013).
- [66] L. Song, Z. Hong-Liang, P. Jiao-Qing, W. Wei. **Dependence of bimodal size distribution on temperature and optical properties of InAs quantum dots grown on vicinal GaAs (100) substrates by using MOCVD**. Chinese Physics, Volume 15, Number 5, (2006).
- [67] C.A. Duarte, E.C.F. da Silva, A.A. Quivy, M.J. da Silva, S. Martini, J.R. Leite, E.A. Meneses, and E. Lauretto. **Influence of the temperature on the carrier capture into self-assembled InAs/GaAs quantum dots**. Journal of Applied Physics 93, 6279, (2003).
- [68] Y. Wang, P. Ruterana, S. Kret, J. Chen, S. El Kazzi, L. Desplanque, X. Wallart. **Mechanism of formation of the misfit dislocations at the cubic materials interfaces**. Applied Physics Letters 100, 262110, (2012).
- [69] F. Kroupa. **Dislocation dipoles and dislocation loops**. Journal de Physique Colloques, 27 (C3), pp.C3-154-C3-167, (1966).
- [70] K.-H. Goetz; D. Bimberg; H. Juergensen; J. Selders; A.V. Solomonov; G.F. Gliniskii; M. Razeghi. **Optical and crystallographic properties and impurity incorporation of Ga(x)In(1-x)As (0.44 less than x less than 0.49) grown by liquid phase epitaxy, vapor phase epitaxy and metal organic chemical vapor deposition**. Journal of Applied Physics, 54, 8, 4543-4552, (1983).
- [71] A.G. Milnes. **Deep Impurities in Semiconductors**. John Wiley and Sons, N.Y., (1973).
- [72] G. Torelly, R. Jakomin, L.D. Pinto, M.P. Pires, J. Ruiz, P.G. Caldas, R. Prioli, H. Xie, F.A. Ponce, P.L. Souza. **Early stages of low density InAs quantum dots nucleation on GaAs by MOVPE**. Submetido ao Journal of Crystal Growth, (2015).
- [73] S.J. Xu, H. Wang, Q. Li, M.H. Xie, X.C. Wang, W.J. Fan, S.L. Feng. **X-ray diffraction and optical characterization of interdiffusion in self-assembled InAs/GaAs quantum-dot superlattices**. Applied Physics Letters, v. 77 n. 14, p. 2130-2132, (2000).
- [74] T. Raz, N. Shuall, G. Bahir, D. Rittner, D. Gershoni, S. N. G. Chu. **Gallium diffusion into self-assembled InAs quantum dots grown on indium phosphide substrates**. Appl. Phys. Lett., Vol. 85, No. 16, (2004).
- [75] G. Meurant. **Advances in Electronics and Electron Physics**. Vol 58. Academic Press, (1982).
- [76] F. Heinrichsdorff, A. Krost, D. Bimberg, A. O. Kosogov, P. Werner. **Self organized defect free InAs/GaAs and InAs/InGaAs/GaAs quantum dots with high lateral density grown by MOCVD**. Applied Surface Science 123/124, 725-728, (1998).

- [77] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu. B. Samsonenko, V.M. Ustinov. **Diffusion-induced growth of GaAs nanowhiskers during molecular beam epitaxy: Theory and experiment.** Physical Review B 71, 205325, (2005).
- [78] V. Ruth, J.P. Hirth. **Kinetics of Diffusion-Controlled Whisker Growth.** The Journal of Chemical Physics 41, 3139, (1964).
- [79] T. Walther, A.B. Krysa. **Twinning in GaAs nanowires on patterned GaAs(111)B.** Cryst. Res. Technol. 50, No. 1, 62–68, (2015).
- [80] A. Čerškus, J. Kundrotas, V. Nargelienė, A. Sužiedėlis, S. Ašmontas, J. Gradauskas, A. Johannessen, E. Johannessen. **Photoluminescence Characterisation of GaAs/AlGaAs Structures Designed for Microwave and Terahertz Detectors.** Lithuanian Journal of Physics, Vol. 51, No. 4, pp. 330–334, (2011).

Anexo – Trabalhos vinculados

J.R. Mialichi, L.A.M. Barea, P.L. Souza, R.M.S. Kawabata, M. P. Pires, N. C. Frateschi. **Resonance Modes in InAs/InGaAlAs/InP Quantum Dot Microdisk Resonators**. 25th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, ECS Transactions, Vol. 31, Issue 1, p. 289, (2010).

D. Alvarenga, C.A. Parra-Murillo, T. Gebhard, G.M. Penello, R.M.S. Kawabata, P.L. Souza, P. S. S. Guimarães, M. P. Pires, K. Unterrainer. **Dual Sign Photocurrent in Quantum Dot Structures for Infrared Photodetection**. 25th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, ECS Transactions, Vol. 31, Issue 1, p. 289, (2010).

D. Alvarenga, C.A. Parra-Murillo, R.M.S. Kawabata, P.S.S. Guimarães, K. Unterrainer, M.P. Pires, G.S. Vieira, J.M. Villas-Boas, M.Z. Maialle, M.H. Degani, P.F. Farinas, N. Studart, P.L. Souza. **Exceptionally Narrow-Band Quantum Dot Infrared Photodetector**. IEEE Journal of Quantum Electronics, v. 48, p. 1360-1366, (2012).

R.M.S. Kawabata, P.L. Souza, M.P. Pires, S. Paciornik, P.I. Ponton, N. M. Habran. **Image analysis of self-assembled quantum dots**. Proceedings of SBPMat 2012 - XI Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, (2012).

D. Alvarenga, C.A. Parra-Murillo, G.M. Penello, R.M.S. Kawabata, W.N. Rodrigues, D.R. Miquita, W. Schmidt, P.S.S. Guimarães, M.P. Pires, K. Unterrainer, P.L. Souza. **Simultaneous positive and negative photocurrent response in asymmetric quantum dot infrared photodetectors**. Journal of Applied Physics, v. 113, p. 043721, (2013).

R.T. Mourao, M.P. Pires, R. Jakomin, D.N. Micha, R.M.S. Kawabata, P.L. Souza. **Quantum dot optimization for Intermediate Band Solar Cells**. Proceedings of EWMOVPE 2013 – 15th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, (2013).

D.N. Micha, R. Jakomin, R. Kawabata, R. Mourao, M.P. Pires, H. Xie, A. Fischer, F. Ponce, P.L. Souza. **InAs quantum dot growth on Al_{1-x}Ga_xAs by MOVPE for intermediate band solar cells**. Proceedings of the Seventeenth International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, (2014). Journal of Crystal Growth, Volume 414, Pages 1-262, (15 Março 2015).

R. Jakomin, R.M.S. Kawabata, R.T. Mourão, D.N. Micha, M.P. Pires, H. Xie, A.M. Fischer, F.A. Ponce, P.L. Souza. **InAs quantum dot growth on Al_{1-x}Ga_{1-x}As by metalorganic vapor phase epitaxy for intermediate band solar cells**. Journal of Applied Physics 116, 093511, (2014).

R.M.S. Kawabata, J. Jin, M.P. Pires, P.L. Souza, D. Grützmacher, B. KardynaŁ, H. Hardtdegen. **Process calibration of HSQ mask for selective area growth (SAG) of InAs/GaAs QD-in-NW for single photon emitters.** Proceedings of BWSP 2015 – 17th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, (2015).

D.N. Micha, R. Jakomin, R.M.S. Kawabata, R. Mourao, M.P. Pires, H. Xie, A. Fischer, F. Ponce, P.L. Souza. **Study of the growth parameters of InAs quantum dots on (Al)GaAs for intermediate band solar cells.** Proceedings of BWSP 2015 – 17th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, (2015).

R.M.S. Kawabata, J. Jin, M.P. Pires, P.L. Souza, D. Grützmacher, B. KardynaŁ, H. Hardtdegen. **Selective area growth (SAG) of InAs/GaAs quantum-dot-in-wire with N₂ as carrier gas in MOCVD.** Proceedings of EWMOVPE 2015 – 16th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, (2015).

D.N. Micha, E. Weiner, R. Jakomin, R.M.S. Kawabata, R. Mourao, M.P. Pires, P.L. Souza. **InAs quantum dots on (Al)GaAs for intermediate band solar cells.** Proceedings of Chip in Bahia 2015 – 30th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, (2015).