

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física ‘Gleb Wataghin’**

**Estudo de Propriedades Elétricas no
Sistema Tensionado InAs/InP**

Klaus Orian Vicaro

Orientadora: Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta

Banca Examinadora

Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz (IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Bernardo Ruegger Almeida Neves (ICEX/UFGW)

Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho (IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Alain André Quivy (IF/USP)

Dissertação apresentada ao Instituto de Física ‘Gleb Wataghin’
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos
à obtenção do título de Mestre em Física

Fevereiro de 2002

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

V66e

Vicaro, Klaus Orian

Estudo de propriedades elétricas no sistema
tensionado InAs/InP / Klaus Orian Vicaro. --
Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientador: Mônica Alonso Cotta.

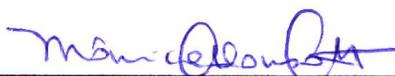
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Microscópio e microscopia. 2. Nanoestrutura.
3. Junções de metais semicondutores. I. Cotta, Mônica
Alonso. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

 UNICAMP	 GRADUAÇÃO	Instituto de Física Gleb Wataghin	C.P. 6165 CEP: 13083-970 Tel. (19) 788-5305 e-mail: secpos@ifi.unicamp.br
--	--	--	--

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **KLAUS ORIAN VICARO – RA 962647** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 28/02/2002.

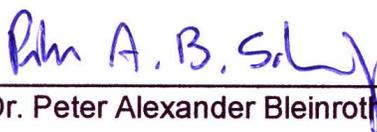
COMISSÃO JULGADORA:



Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta (Orientadora do Candidato)
DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Bernardo Ruegger Almeida Neves – DF/UFMG



Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz – DFMC/IFGW/UNICAMP

*Aos meus pais e a minha esposa
pelo amor, carinho e apoio*

Agradecimentos

À Professora Mônica pela orientação, apoio, paciência e amizade

Aos professores Maurício Urban Kleinke (IFGW/UNICAMP) e Alain André Quivy (IF/USP-SP) pelas sugestões e auxílios durante o desenvolvimento deste trabalho

Aos meus pais e irmãos pelo amor e apoio

À minha esposa Fernanda pelo amor e paciência

Ao pessoal do laboratório: Humberto, Roberto, João Hermes, Luiz Nieto, Vitor e Walter pelas discussões e companheirismo

Aos professores Yakov Kopelevich (IFGW/UNICAMP), João Roberto Moro (USF) e Frank Patrick Missell (IF-USP/SP) pela amostras cedidas e processos realizados

Aos técnicos Claudemir da Of. Eletrônica, Celso e Antônio (Totó) do LPD pelas inúmeras colaborações

À Márcia e ao Eduardo pelos serviços burocráticos

Ao IFGW pela infraestrutura necessária ao desenvolvimento deste projeto

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro deste trabalho

Resumo

Este trabalho teve como objetivo implementar novas técnicas de microscopia por varredura com ponta de prova no equipamento existente no LPD/DFA/UNICAMP e aplicá-las ao estudo de propriedades elétricas de nanoestruturas semicondutoras. Em particular, foi necessário projetar, construir e implementar no microscópio, um circuito eletrônico de medição de corrente com alta sensibilidade para realizar medidas de condutividade local com microscopia por força atômica, utilizando uma ponta condutora. Com a adição de uma placa de aquisição de dados, foi possível obter também medidas de corrente-voltagem com resolução espacial (espectroscopia $I \times V$). As técnicas implementadas foram primeiramente aplicadas em diferentes materiais no sentido de testar seu funcionamento, resolução e limites de utilização. Posteriormente aplicamos as técnicas de caracterização elétrica a filmes semicondutores crescidos por epitaxia de feixe químico, com particular interesse em filmes tensionados que originam nanoestruturas.

O modo de força eletrostática foi utilizado para medidas do potencial de superfície (diferença entre as funções trabalho de dois materiais), com a finalidade de determinar a posição do nível de Fermi das diferentes amostras estudadas. Neste caso, a placa de aquisição de dados foi utilizada para fornecer diretamente o potencial de superfície, semelhante à técnica *Kelvin-Probe*. Embora a técnica não tenha mostrado resolução espacial para identificação das nanoestruturas na superfície da amostra, puderam ser observadas diferenças entre as várias amostras analisadas, interpretadas como resultado da presença do filme tensionado.

Medidas de corrente e espectroscopia $I \times V$, em amostras de InAs/InP, mostraram que a característica elétrica do contato entre a ponta metalizada e um *dot* é do tipo Schottky, devido à oxidação causada pela exposição ao ar. Variações de corrente sobre diferentes regiões de um mesmo *dot* são atribuídas a efeitos de convolução ponta-amostra.

Utilizando o microscópio de força atômica como ferramenta para nanolitografia, foram desenvolvidos os processos iniciais para produção de dispositivos com as nanoestruturas crescidas. Isso permitirá que sejam realizadas medidas de transporte elétrico entre as nanoestruturas, com temperaturas mais baixas que a ambiente.

Abstract

In this work new scanning probe techniques were implemented to the existing atomic force microscope at LPD/DFA/UNICAMP and used to study the electrical properties of semiconductor nanostructures. To achieve this goal, it was necessary to design, build and set up an electronic circuit able to measure currents with high sensitivity, for local conductance measurements with the atomic force microscope using conducting tips. With the addition of a data acquisition board, spatially-resolved current-voltage measurements ($I \times V$ spectroscopy) were obtained. The new techniques were first used with different materials in order to test their functioning, limits and resolution. After that, the electrical characterization techniques were used to study semiconductor samples grown by chemical beam epitaxy, with particular interest in strained films with self-assembled nanostructures.

Electrostatic force microscopy was used for surface potential (difference in the work function of two different materials) measurements in order to determine the Fermi level energy of our samples. In this case the data acquisition board was used to directly provide the surface potential, similarly to the *Kelvin-Probe* technique. Although our results could not spatially resolve the surface nanostructures in our samples, different surface potential values were measured for the different samples, and were interpreted as a result of the presence of the strained film.

Current measurements as well as $I \times V$ spectroscopy for InAs/InP samples have shown a Schottky-type contact for the metalized tip and dot, due to the oxidation of the sample surface caused by exposure to air. Current variations over different regions of the same dot were attributed to the tip-sample convolution.

Using the atomic force microscope as a nanolithography tool, we have developed the initial processing steps to produce devices with the epitaxial nanostructures. This will allow electrical transport experiments at temperatures lower than 300K.

Índice

Capítulo 1	Introdução	1
Capítulo 2	Conceitos em Semicondutores	5
2.1	Crescimento Heteroepitaxial, 5	
2.2	Semicondutores III-V, 6	
Capítulo 3	Técnicas de Microscopia por Varredura com Ponta de Prova (SPM)	11
3.1	Microscopia por Força Atômica (AFM), 12	
3.1.1	Modelo, 13	
3.1.2	Modo Contato (CM-AFM), 14	
3.1.3	Modo Não-Contato (NC-AFM), 15	
3.2	Microscopia por Força Eletrostática (EFM), 16	
3.2.1	Modelo, 16	
3.2.2	Modo Não-Contato, 19	
3.2.3	Modo <i>Kelvin-Probe</i> (Curvas $F_1 \times V_{DC}$), 19	
3.2.4	Modo Contato, 21	
3.3	Microscopia por Força Atômica em Modo Condutivo (C-AFM), 23	
3.3.1	Modo Condutividade-Local, 23	
3.3.2	Modo Espectroscópico (Curvas $I \times V$), 26	
3.4	Microscopia por Detecção por Fase (PDM) e Microscopia por Modulação de Força (FMM), 27	
3.5	Pontas Condutoras, 28	
Capítulo 4	Testes em Amostras Padrão	32
4.1	Testes com EFM, 32	
4.2	Testes com C-AFM, 36	

4.2.1	Circuito de Medição de Corrente, 36	
4.2.2	Ruídos na Corrente Medida, 37	
4.2.3	C-AFM em HOPG, 38	
4.2.4	C-AFM em Semicondutores, 40	
4.3	Testes com FMM e PDM, 44	
4.3.1	Testes em Superfícies com Diferentes Propriedades Elásticas, 44	
Capítulo 5	Nanoestruturas Semicondutoras do Grupo III/V	47
5.1	Medidas de V_S com EFM em Modo <i>Kelvin-Probe</i> , 48	
5.2	Medidas de Condutância Local e Espectroscopia $I \times V$ com C-AFM, 56	
Capítulo 6	Trabalhos Futuros	70
6.1	Nanolitografia com AFM e Medidas de Transporte Elétrico, 70	
6.2	Instrumentação, 76	
6.2.1	Eletrômetro para Correntes $\sim fA$, 76	
6.2.2	Novas Pontas Condutoras, 76	
6.2.3	Medidas C-AFM com V_A positivo, 77	
6.3	Amostras, 77	
Capítulo 7	Conclusões	79
	Referências Bibliográficas	81

Capítulo 1

Introdução

Desde a invenção do transistor bipolar por um grupo de pesquisadores da *Bell Laboratories* em 1947, os dispositivos eletrônicos semicondutores tiveram um grande avanço tecnológico. As dimensões físicas dos transistores diminuíram de alguns milímetros para cerca de nanômetros, devido às melhorias nos processos de crescimentos de filmes finos, litografia e corrosão química, otimização dos óxidos e isolantes, etc. O processo de miniaturização ainda continua e existem previsões de que nesta década as dimensões dos dispositivos comerciais cheguem a escala atômica [1].

Os dispositivos eletrônicos baseados em semicondutores III-V atraíram grande atenção nas últimas décadas devido as suas características óticas, pois sua faixa espectral está dentro daquelas usadas em comunicações com fibras óticas e também para alta frequência de funcionamento (\sim G-THz). Estes dispositivos podem ser produzidos por crescimento epitaxial e em seguida processados ou vice-versa. Dentre as várias técnicas para crescimento epitaxial destacamos a Epitaxia por Feixe Químico (CBE, *Chemical Beam Epitaxy*) [2, 3], pelo excelente controle de espessura do filme (\sim monocamadas), largura reduzida das interfaces entre as camadas crescidas com composições distintas, qualidade morfológica das superfícies e alto controle de dopagem. A técnica CBE baseia-se na pirólise de moléculas sobre um substrato aquecido dentro de uma câmara de ultra alto vácuo. Assim estes precursores chegam ao substrato na condição de fluxo molecular, o que permite um melhor controle das espessuras dos filmes. Dependendo das energias livres interfaciais e do descasamento do parâmetro de rede das ligas III-V, três modos de crescimento epitaxial têm sido observados experimentalmente. Estes modos de crescimento podem ser classificados como: crescimento camada-a-camada em sistemas de mesmo parâmetro de rede (Frank-van der Merwe); crescimento em forma de ilhas (Volmer-

Weber); e crescimento camada-então-ilhas (Stranski-Krastanov) em sistemas com diferentes parâmetros de rede [4].

As técnicas de caracterização destes dispositivos exercem um papel fundamental para o avanço tecnológico. Até os anos 80 as técnicas existentes mediam propriedades elétricas e óticas sem resolução espacial; mesmo assim era possível solucionar e entender problemas de física básica e de caráter tecnológico [5]. Com a invenção da Microscopia de Tunelamento (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*) em 1981 [6] e da Microscopia por Força Atômica (AFM, *Atomic Force Microscope*) em 1986 [7], as propriedades elétricas e morfológicas podem ser analisadas com resolução atômica. Essas técnicas são importantes para o estudo da física das nanoestruturas semicondutoras [8, 9].

O STM e o AFM estimularam o desenvolvimento de muitas novas técnicas de microscopia por varredura (SPM – *Scanning Probe Microscopy*), onde é possível obter medidas de parâmetros físicos, tais como força de atrito lateral, força magnética, força e carga elétricas, capacitância, condutância, etc [10]. Em todas essas técnicas uma ponta de prova, com dimensões ~nm ou menor, interage com a superfície da amostra e um sistema eletrônico externo mantém algum parâmetro físico constante, através de um sistema de realimentação (*feedback loop*). Este mesmo sistema eletrônico ou outros circuitos externos adquirem as propriedades desejadas em cada ponto da superfície da amostra. Em alguns casos é possível realizar medidas sobre superfícies não condutoras (inclusive com aplicações biológicas), em ambientes gasosos ou líquidos, em ultra alto vácuo e em temperaturas diferentes da ambiente. A eletrônica do sistema que controla a varredura entre a ponta e a amostra (*scanner*) pode ter resolução espacial inferior à 1Å nas três direções espaciais, mas a resolução real medida depende fortemente do tipo de ponta utilizada; em geral a resolução lateral é ~nm e vertical ~1Å [11]. A largura da área varrida pode chegar a 150µm, com variação pico-vale de até 8µm na topografia [11].

Na área de nanoestruturas semicondutoras, tem sido bastante estudada a formação espontânea de pontos quânticos ou *quantum dots* (QD's) auto-organizados pelo modo de crescimento Stranski-Krastanov [4] para vários materiais [8], tais como InAs/GaAs [12], Ge/Si [13] e InAs/InP [14]. A natureza quase zero-dimensional destas estruturas e a sua possível aplicação em dispositivos quânticos têm atraído a atenção de pesquisadores. Contudo, a maior parte dos trabalhos na literatura envolvendo QD's relata propriedades estruturais e óticas [12-14], enquanto que as propriedades elétricas são bem menos estudadas [15, 16]. Medidas de condutância local e de corrente-voltagem, utilizando microscopia de força atômica no modo condutivo (C-AFM) em ultra alto vácuo, foram reportadas para o sistema InAs/ n^+ -GaAs(001) [16]. Também foram reportadas medidas de corrente-voltagem com dois terminais através de mesas [17, 18] e medidas de capacitância-voltagem [19, 20], mas os sistemas analisados são em

geral diferentes. Os tamanhos dos dispositivos estão no intervalo de ~ 0.7 a $400\mu\text{m}$. É um fato interessante, contudo, que mesmo quando há um número relativamente grande de QD's na estrutura medida, fenômenos relativos ao tunelamento através de poucos deles são observados.

Em particular, o sistema tensionado InAs/InP não foi tão estudado quanto os sistemas InAs/GaAs e Ge/Si. Podem ocorrer durante o crescimento do InAs a formação de estruturas tipo fios quânticos ou *quantum wires* (QWr's), com emissão ótica na faixa de interesse para aplicações em telecomunicações (entre $1,3$ e $1,5 \mu\text{m}$) [21, 22] e a transição de formas (de *wires* para *dots*) [23, 24]. A origem de nanoestruturas com forma extremamente anisotrópica, como é o caso dos *wires* em InAs/InP, ainda é motivo de controvérsia na literatura [25-27]. Alguns autores [26] sugeriram que o mecanismo de troca As/P na interface do sistema InAs/InP seria fundamental para a formação dos *wires*.

Medidas de condutância local com C-AFM, para caracterização (*breakdown*) de dióxido de silício (SiO_2) [28, 29], para cálculos da espessura de óxidos sobre superfícies metálicas [30, 31] e para caracterização de dopantes em semicondutores [32], têm sido reportadas na literatura. Esta técnica permite que a topografia e as propriedades elétricas da superfície sejam simultaneamente adquiridas, o que não é possível com os microscópios de tunelamento (STM). Tanaka e colaboradores [16] realizaram medidas de condutância local com C-AFM sobre o sistema InAs/ n^+ -GaAs(001) em ultra alto vácuo, onde discutem sobre a estrutura de banda dos QD's de InAs e sobre o transporte através deles, fazendo analogia à contatos tipo diodo Schottky.

O uso da técnica C-AFM em ar é muito restrito devido à oxidação da região na amostra localizada sob a ponta condutora (geralmente feita de metal inerte). Em estudos sobre oxidação de Si [33-35] ou produção de dispositivos semicondutores [36] são usadas sempre voltagens positivas na amostra, considerando a ponta aterrada. Nestes casos a umidade relativa do ar e o modo de operação do AFM são fatores importantes para as características finais das estruturas formadas [33, 37, 38]. Contudo, para voltagens negativas na amostra a oxidação diminui drasticamente devido à direção do campo elétrico entre ponta-amostra. Dessa forma é possível adquirir várias imagens elétricas sobre uma mesma região da amostra, permitindo melhor análise da nanoestrutura de interesse.

Uma outra técnica SPM que complementa os resultados obtidos por C-AFM é o modo de força eletrostática (EFM – *Electrostatic Force Microscopy*). Este modo permite obter informações sobre o potencial de superfície (V_s), densidade de carga superficial (σ), gradiente de capacitância ($\partial C/\partial z$), permissividade elétrica (ϵ), etc. Todas essas propriedades físicas podem ser relacionadas com a morfologia da amostra, pois são obtidas simultaneamente com a topografia.

Por ser uma técnica mais complexa, são poucos os trabalhos publicados em semicondutores [39-41]. Além do mais, existe a mistura de sinais de topografia e elétricos, que em alguns casos pode ser eliminada mudando o modo de operação da aquisição topográfica [42]

O objetivo desta dissertação é, primeiramente, implementar a utilização de novas técnicas de microscopia por varredura com ponta de prova no equipamento existente em nosso laboratório [11]. Algumas dessas técnicas (EFM, FMM e PDM) foram adquiridas junto com a atualização da eletrônica do microscópio realizada no início de 2000. Em particular, a técnica de microscopia por força atômica no modo condutivo (C-AFM) teve sua instrumentação totalmente realizada no laboratório e implementada ao AFM. Estas técnicas foram aplicadas ao estudo das propriedades elétricas do sistema InAs/InP, crescidos pela técnica CBE. Com a finalidade de complementar os resultados foram também estudadas amostras de outros sistemas como InP/InP e InP/InGaP/GaAs. As medidas com C-AFM mostraram que estas propriedades variam em função da espessura da camada *buffer*, da anisotropia das nanoestruturas (QD's e QWr's) e dos diferentes parâmetros geométricos dos QD's. Entretanto, as medidas em modo EFM não foram satisfatórias devido à pequena diferença de V_S entre as nanoestruturas, comparado ao ruído da medida e também aos efeitos da mistura de sinais de topografia e elétricos. Medidas elétricas com estruturas tipo mesa a partir de amostras InP/InAs/InP serão realizadas num trabalho futuro, usando o AFM como ferramenta para nanolitografia.

Esta dissertação está dividida da seguinte maneira. Conceitos básicos em física de semicondutores são apresentados no Capítulo 2, onde descrevemos as definições usadas no decorrer deste trabalho. No Capítulo 3 apresentamos algumas das técnicas de microscopia por varredura por ponta de prova (SPM); os modelos envolvidos, funcionamento e derivações, principais características e limitações são delineadas com ênfase nas medidas em semicondutores. No Capítulo 4, através de testes em amostras de Ouro e HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) verificamos a eficiência e limitações das técnicas descritas no Capítulo 3.

Os resultados experimentais sobre as diversas nanoestruturas semicondutoras do grupo III-V estão no Capítulo 5. Neste capítulo são apresentadas imagens topográficas e elétricas, juntamente com medidas realizadas em determinados pontos em modos C-AFM e EFM. A discussão dos resultados é feita no decorrer da apresentação dos resultados experimentais, deixando para o último capítulo uma conclusão mais geral de todo o trabalho. Alguns trabalhos que podem surgir a partir desta dissertação são discutidos no Capítulo 6, que apresenta ainda alguns testes em estruturas tipo mesas para realização de medidas elétricas. Finalmente o Capítulo 7 é destinado às conclusões do trabalho.

Capítulo 2

Conceitos em Semicondutores

2.1 Crescimento Heteroepitaxial

As amostras analisadas em nosso trabalho contém nanoestruturas auto-formadas, a partir de crescimento heteroepitaxial por CBE, no modo Stranski-Krastanov (S-K) [4]. Este modo se origina da deposição (crescimento) de um filme sobre um substrato com parâmetro de rede diferente, conforme mostra a Figura 2.1(a). Isto faz com que o material crescido apresente uma energia elástica acumulada (pela compressão do parâmetro da sua rede cristalina), que relaxa parcialmente quando as nanoestruturas são formadas. Na Figura 2.1(b) temos um esquema para o modo S-K. Nos primeiros instantes de crescimento aparece uma fina camada tensionada (parte superior na figura). Com o aumento da quantidade de material depositado, a espessura do filme torna-se maior que uma certa “espessura crítica” (parte inferior na figura). Neste ponto, começam a se formar nanoestruturas coerentes (sem deslocções) que coexistem com um filme fino tensionado, comumente chamado de “camada molhante” (ou WL, *wetting layer*). A formação das nanoestruturas permite a relaxação parcial da tensão através da deformação tanto do filme quanto do substrato. As nanoestruturas podem aparecer tanto em forma de ilhas tridimensionais, chamadas de *quantum dots* (QD's), como em formas alongadas. Quando o comprimento na direção de alongamento é muito maior que na direção perpendicular as estruturas são chamadas de *quantum wires* (QW's).

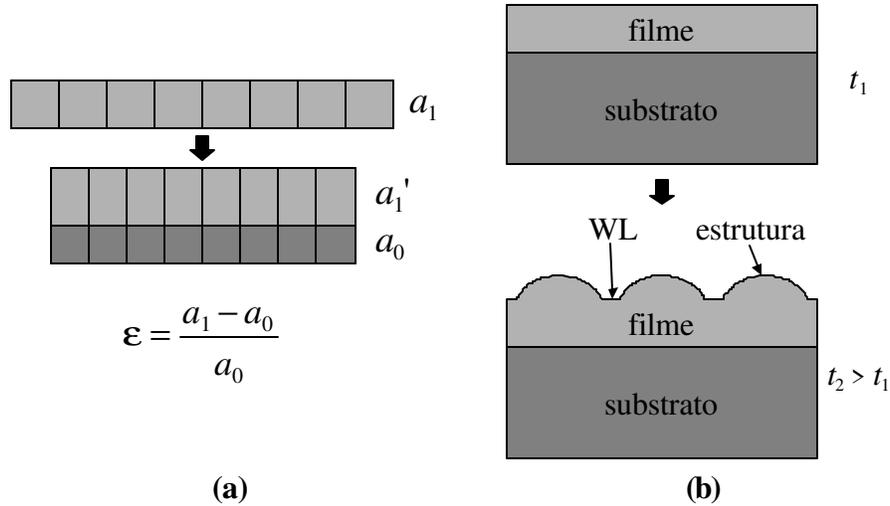


Figura 2.1: (a) Ilustração da compressão do parâmetro da rede cristalina e cálculo do descasamento ϵ , quando crescemos um filme com $a_1 > a_0$. (b) evolução temporal da morfologia do filme crescido em modo Stranski-Krastanov.

A relaxação da tensão na nanoestrutura aumenta com seu tamanho, mas a partir de um determinado ponto, que depende principalmente do valor do descasamento da rede cristalina, ocorrem defeitos que podem eliminar a possibilidade de medida do caráter de confinamento quântico. A tensão na nanoestrutura modifica a estrutura de banda do semiconductor, o qual tem sua energia de *gap* (E_{gap}) aumentada no caso de compressão [43]. Além disso, as dimensões obtidas permitem o confinamento dos portadores em uma, duas ou três dimensões, obtendo-se desta maneira poços, fios ou pontos quânticos, respectivamente [44]. Cada um destes sistemas possui suas próprias características de estrutura eletrônica e de transporte, que podem exibir, por exemplo, quantizações na condutividade elétrica e estruturas eletrônicas parecidas com a dos átomos isolados.

2.2 Semicondutores III-V

Os semicondutores III-V são ligas formadas entre os elementos do grupo III (Ga, In) e do grupo V (P, As), originando os compostos InAs, InP, GaAs e InGaP, por exemplo. A estrutura cristalina é do tipo blenda de zinco, na qual cada sítio apresenta quatro primeiros vizinhos. Nestes semicondutores, existe uma grande densidade de estados superficiais (Q_{SS} , na Figura 2.2), que entram em equilíbrio com o *bulk* [5]. Assim, estes estados superficiais estão ocupados até o nível de Fermi (E_F) e uma região de depleção, de largura W , é formada próxima à superfície.

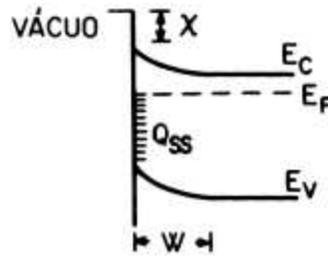


Figura 2.2: Diagrama simplificado de bandas de energia de um semiconductor III-V (tipo n). E_C e E_V são as energias do fundo da banda de condução e do topo da banda de valência, respectivamente. Q_{SS} é a densidade de estados superficiais, E_F a energia do nível de Fermi, χ a afinidade eletrônica do semiconductor e W a largura da região de depleção [5].

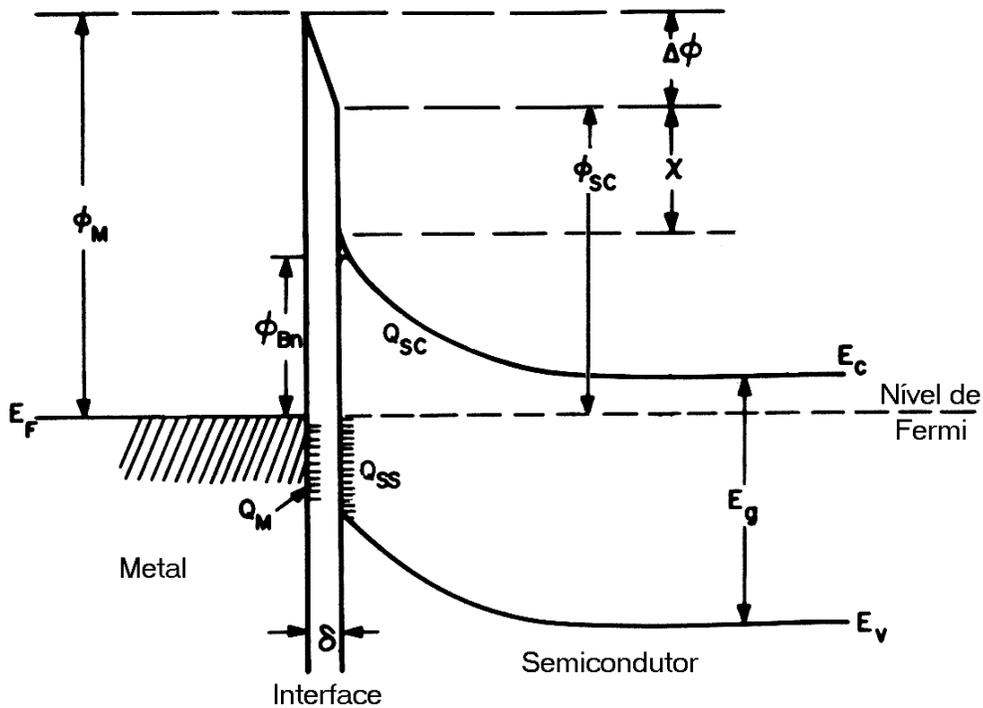


Figura 2.3: Diagrama de bandas de energia de um contato Schottky entre metal e semiconductor III-V (tipo n), com uma interface de espessura δ ($\sim \text{\AA}$) [5]. A diferença entre as funções trabalhos dos dois materiais ($\phi_M - \phi_{SC}$) é dada por $\Delta\phi$ em eV, ou V_S (potencial de superfície, $= \Delta\phi/e$) em Volts. ϕ_{Bn} é a altura da barreira do contato, χ a afinidade eletrônica do semiconductor, Q_{SC} a densidade de carga na região de depleção no semiconductor, Q_M densidade de carga superficial no metal e E_g ($= E_V - E_C$) a energia de *gap* do semiconductor.

Na Figura 2.3 temos um diagrama de bandas de energia para um contato Schottky entre um metal e o semiconductor III-V (tipo n) [5]. Quando o contato é realizado e o equilíbrio térmico atingido, o nível de Fermi do semiconductor diminui de uma quantidade igual à diferença da

função trabalho dos dois materiais, resultando num campo elétrico na pequena separação (δ) entre eles. A grande densidade de estados superficiais (Q_{SS}) acomoda qualquer carga superficial, resultante da diminuição de δ para a formação do contato, sem alterar apreciavelmente a ocupação até o nível de Fermi. Dessa forma, a densidade de carga (Q_{SC}) na região de depleção no semiconductor permanece inalterada. A altura da barreira do contato metal-semiconductor é dada por ϕ_{Bn} , que deve ser *ultrapassada* pelos elétrons fluindo do metal para o semiconductor; a interface, com espessura de poucos angstroms, é essencialmente transparente para eles.

O transporte de corrente através desta barreira, quando aplicamos uma diferença de potencial V através do contato, é geralmente devido aos portadores majoritários [5]. Na Figura 2.4 temos os quatro processos básicos que contribuem para este transporte: (1) transporte de elétrons do semiconductor sobre a barreira de potencial; (2) tunelamento de elétrons através da barreira, (3) recombinação na região de depleção; (4) injeção de buracos (*holes*) do metal para o semiconductor [5]. Para semicondutores com dopagem maior que 10^{15}cm^{-3} o processo de tunelamento torna-se dominante e a corrente elétrica varia exponencialmente com a tensão aplicada através do contato [5], conforme ilustra a Figura 2.5.

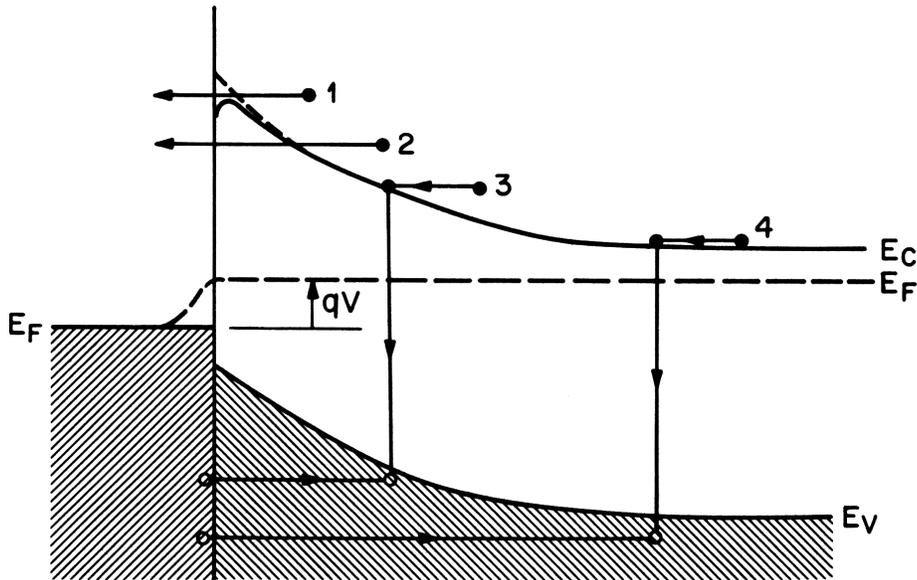


Figura 2.4: Diagrama de bandas de energia de um contato entre metal e semiconductor (tipo n), com polarização direta (*forward bias*), mostrando os quatro processos básicos do transporte elétrico através do contato [5].

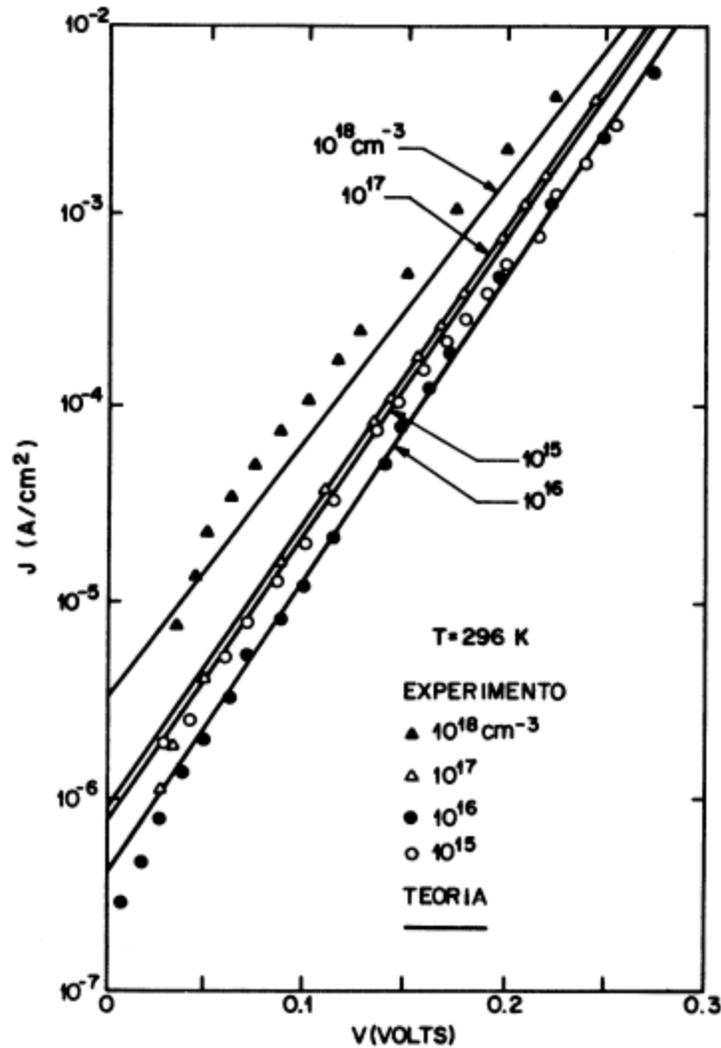


Figura 2.5: Característica típica de corrente (densidade, J) versus tensão para um contato de Au-Si, com diferentes dopagens do semiconductor. As linhas contínuas representam os cálculos teóricos para tunelamento de elétrons (item (2) na Figura 2.4) e os pontos são os dados experimentais [5].

Medidas usando espectroscopia por fotoemissão indicam que a formação da barreira Schottky nos semicondutores III-V é devida aos defeitos formados próximo à interface, pela deposição do metal (ou do oxigênio) [45]. Na Figura 2.6 temos as posições do nível de Fermi obtidas para vários metais (e para o oxigênio) sobre GaAs, GaSb e InP [45]. Podemos notar que a posição do E_F é independente do metal para um dado composto. Também é interessante notar que E_F não se modifica para átomos de oxigênio, isto é, quando a superfície do semiconductor está oxidada. Este *pinning* do Nível de Fermi pode explicar o fato de, para a maioria dos compostos III-V, a altura da barreira ser essencialmente independente da função trabalho do metal utilizado no contato [45].

Capítulo 3

Técnicas de Microscopia por Varredura com Ponta de Prova (SPM)

A microscopia por varredura consiste em realizar medidas seqüenciais sobre diversos pontos de uma determinada área, com o objetivo final de formar uma imagem de sua morfologia unindo todos os pontos adquiridos. No caso de microscópios eletrônicos de varredura, um feixe de elétrons atinge a amostra ponto-a-ponto e um detector (fixo) efetua a medida da intensidade dos elétrons retro-espalhados daquele ponto. Com a união de todos os pontos de intensidade temos a ‘fotografia’ da amostra.

Na microscopia por varredura com ponta de prova a análise da amostra é realizada pela contração ou expansão mecânica de cerâmicas *piezo-elétricas*. Em forma de tubos, as cerâmicas piezo-elétricas podem efetuar movimentos tridimensionais quando aplicamos potenciais elétricos através de eletrodos conectados no tubo. Dependendo do tamanho do tubo, as áreas varridas podem chegar até $\sim 150\mu\text{m}$ de lado e a resolução pode ser sub-atômica. Este sistema de movimentação chamado de *scanner* pode ser instalado tanto na ponta quanto na amostra.

Para a aquisição de propriedades físicas de superfícies ou sub-superfícies são utilizadas pontas com características particulares para cada necessidade envolvida. A ponta ideal para aquisição de topografias possui razão de aspecto (altura/largura) alta, enquanto que para medidas de condutância é interessante que a ponta possua condutividade infinita. Entretanto, essas condições não são encontradas na natureza e pontas com razão de aspecto não ideal podem gerar imagens que não correspondem ao perfil real da amostra. Este artefato é conhecido como *convolução* e as estruturas medidas pela ponta não ideal podem ter seu tamanho aumentado (no caso de ilhas) ou diminuído (no caso de depressões).

Os sistemas de controle, aquisição e detecção das medidas são projetados para que alguma propriedade física permaneça constante durante a varredura da superfície da amostra. Um exemplo simples é o sistema de controle empregado no microscópio de tunelamento, em modo corrente-constante. A corrente entre a ponta condutora e a amostra, devido à diferença de voltagem aplicada, é mantida constante por um sistema de realimentação variando a distância entre elas. Durante a varredura da amostra pela ponta condutora, as variações do *scanner* na direção ponta-amostra geram um mapa que é a topografia da superfície da amostra. A adaptação destes conceitos, conforme a necessidade desejada, se aplica a todos os outros modos de operação de um sistema de varredura com ponta de prova.

A Tabela 3.1 mostra um resumo das técnicas utilizadas neste trabalho e que serão discutidas nas seções seguintes

Tabela 3.1: Resumos das técnicas de SPM utilizadas neste trabalho.

Técnica	Sigla	Medida
Microscopia por Força Atômica	AFM	Topografia ¹
Microscopia por Força Eletrostática	EFM	Potencial de Superfície (V_S)
Microscopia por Força Atômica em Modo Condutivo	C-AFM	Condutância Local e Características $I \times V$
Microscopia por Detecção por Fase e Microscopia por Modulação de Força	PDM e FMM	Propriedades Elásticas

¹ E também litografia sobre resiste (veja Seção 6.1)

3.1 Microscopia por Força Atômica (AFM)

A microscopia por força atômica consiste em analisar a superfície de uma amostra com uma ponta de prova, onde ambas não precisam necessariamente ser condutoras. A ponta é montada sobre uma alavanca com constante de mola conhecida. Quando a ponta está próxima da superfície da amostra as forças de interação defletem a alavanca. A deflexão da alavanca é medida por um sistema de detecção de posição que envia este sinal para o circuito de realimentação do microscópio. Durante a varredura da amostra o circuito realiza mudanças na direção ponta-amostra do *scanner*, formando assim um mapa da topografia da superfície. A gama de amostras que podem ser analisadas com AFM é muito ampla, na qual podemos destacar: amostras isolantes, células biológicas, medidas *in situ* (modo eletroquímico), etc.

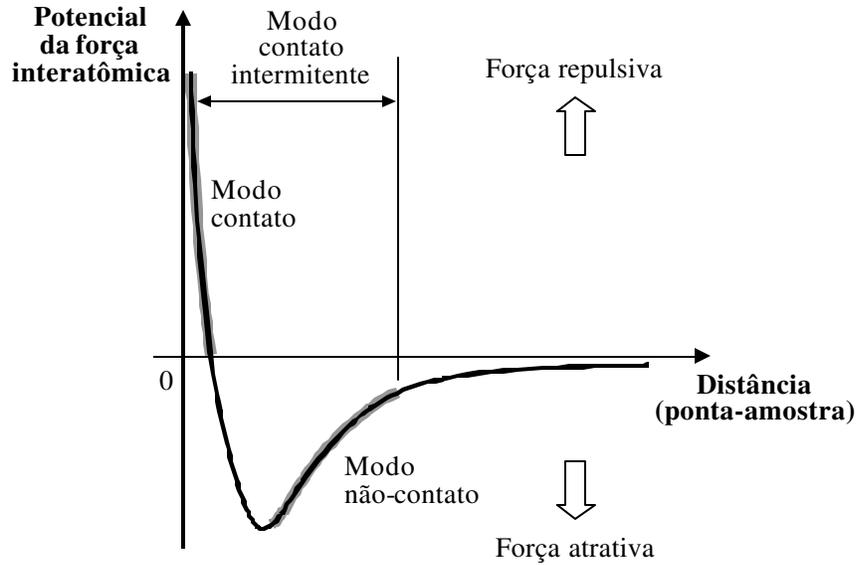


Figura 3.1: Comportamento qualitativo da dependência do potencial da força interatômica com a distância entre a ponta de prova e a superfície da amostra. Dependendo do regime de forças escolhido existem três modos de operação: contato, não-contato e contato-intermitente.

3.1.1 Modelo

A deflexão da alavanca pode ser causada por muitas forças de interação entre a ponta e a superfície da amostra, sendo um problema bastante complicado do ponto de vista teórico. Os modelos mais utilizados consideram a força devido ao potencial de Lennard-Jones [10, 46]. Sua origem é devida principalmente às interações entre distribuições de carga (monopolos, dipolos, etc), forças de polarização (cargas imagens), e forças de origem quântica (Princípio de Exclusão de Pauli) [10]. Na Figura 3.1 temos a dependência qualitativa do potencial da força interatômica com a distância entre a ponta e a amostra. Dependendo do regime de forças escolhido existem três modos de operação para a microscopia por força atômica. No modo contato a força entre ponta-amostra é repulsiva, no modo não-contato o regime é de forças atrativas e no modo contato-intermitente ocorre uma inversão no tempo entre forças atrativas e repulsivas. A seguir apresentaremos somente os detalhes do modo contato e não-contato.

3.1.2 Modo Contato (CM-AFM)

Neste modo de operação, a ponta do AFM exerce um *contato físico* com a superfície da amostra. A intensidade da força envolvida é suficientemente baixa para que não ocorram deformações permanentes na amostra ou na ponta, impedindo a reprodutibilidade e prejudicando a qualidade dos resultados. Em ambientes expostos ao ar existe, freqüentemente, uma fina camada adsorvida (água, por exemplo) [46] sobre a superfície da amostra, que adiciona a força de capilaridade à força devido ao potencial de Lennard-Jones. A intensidade da força de capilaridade depende da distância entre a ponta e a amostra, mas em geral é da ordem de 10^{-8} N. Em ar e com forças repulsivas da ordem de 10^{-8} N, a ponta do AFM não penetra na fina camada de água sobre a superfície, mas no intervalo típico de operação de 10^{-7} até 10^{-6} N a ponta exerce o *contato físico* com a superfície da amostra, depois de perfurar a camada de água.

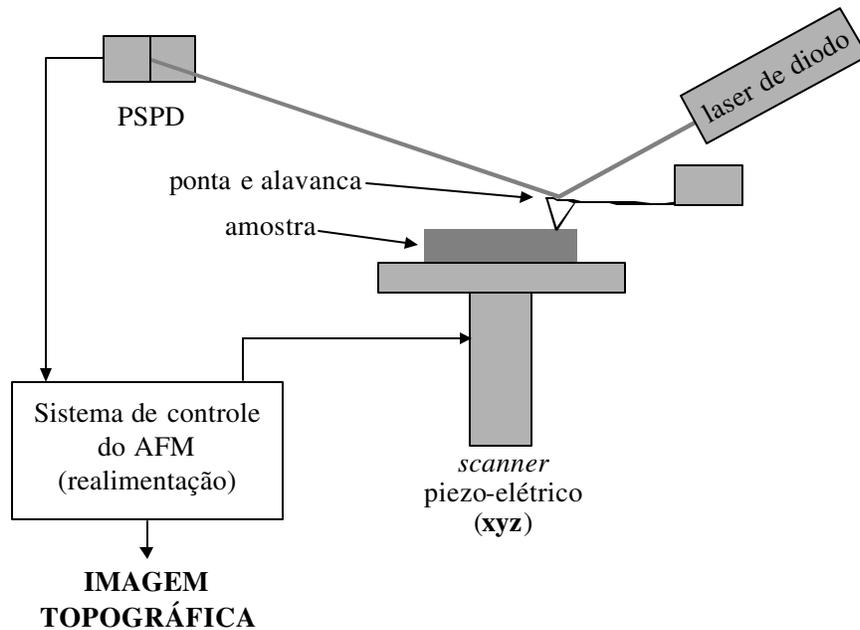


Figura 3.2: Esquema geral da montagem e funcionamento da microscopia por força atômica em modo contato. O feixe de laser incide sobre a alavanca, sua reflexão é detectada por um fotodetector sensível à posição (PSPD), onde é obtida a deflexão da alavanca devido às forças de interação entre ponta-amostra.

A detecção da deflexão da alavanca pode ser feita por vários métodos [10], sendo que os mais utilizados são os sistemas de deflexão ótica. No nosso microscópio de força atômica (modelo Auto Probe CP da Park Scientific Instruments, atualmente Thermo Microscopes – Veeco), a medida da deflexão da alavanca é realizada conforme mostra a Figura 3.2. Um feixe

laser incide sobre a alavanca, na parte oposta onde está montada a ponta, e atinge um fotodetector sensível à posição (PSPD). Quando a alavanca sofre uma deflexão ocorre a mudança da posição do feixe de *laser*, refletido pela alavanca, no fotodetector. Variações menores que 1Å podem ser obtidas dependendo do fator de amplificação do sistema ótico, que é proporcional à razão do caminho ótico entre a alavanca e o detector e o comprimento da alavanca.

O sistema de movimentação tridimensional, *scanner* na Figura 3.2, permite que a amostra realize as varreduras horizontais nas direções **x** e **y**. Durante as varreduras horizontais, a topografia da amostra é medida adquirindo as variações **z** (direção vertical) do *scanner*, produzidas pelo sistema de realimentação para manter a força constante, conforme mostra a Fig. 3.2. Imagens topográficas de alta resolução são adquiridas mantendo fixa a posição vertical do *scanner* e medindo somente as deflexões da alavanca, para o caso de superfícies atômicamente planas.

3.1.3 Modo Não-Contato (NC-AFM)

O regime de forças repulsivas do modo não-contato, que geralmente é em torno de 10^{-11} N [10], pode ser visto na Figura 3.1. Em modo não-contato, um sistema faz a alavanca vibrar numa frequência (f_o^+) um pouco maior que uma de suas frequências de ressonância, f_o (tipicamente de 50 até 400kHz; muito maior que a frequência de realimentação da topografia, <5kHz), com uma amplitude de dezenas de nanômetros. A amplitude do sinal medido pelo fotodetector, na frequência selecionada, é enviada ao sistema de realimentação do microscópio, conforme vemos na Figura 3.3. Na presença do gradiente de força próxima à superfície da amostra, a nova frequência de ressonância f_o' é menor que f_o [10] e, portanto, ocorre diminuição na amplitude de vibração da alavanca. O sistema de realimentação fixa uma certa diminuição nessa amplitude e com isso a distância (média) entre ponta-amostra é mantida constante.

A camada adsorvida sobre as amostras analisadas em ar [46], não é perfurada nesse modo de operação do AFM, pois a força envolvida é muito menor que a necessária para tal. Caso a espessura da camada não seja homogênea sobre toda a área varrida, a imagem topográfica não irá corresponder à superfície real da amostra. Contudo, por ter forças de interação bem pequenas, este modo é bastante utilizado em amostras com superfície muito macias, viabilizando sua utilização no ramo da biologia.

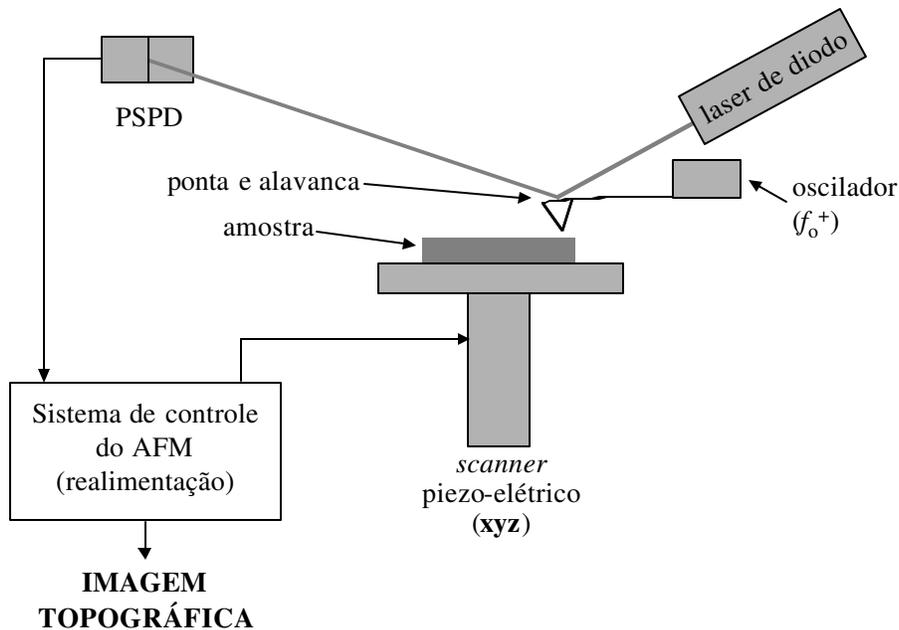


Figura 3.3: Esquema geral da montagem e funcionamento da microscopia por força atômica em modo não-contato. Variações na amplitude da oscilação da alavanca permitem que sejam adquiridas imagens topográficas com forças repulsivas da ordem de 10^{-11} N [10].

3.2 Microscopia por Força Eletrostática (EFM)

O modo de força eletrostática permite correlacionar variações locais de carga na superfície, ou sub-superfície, com a morfologia da amostra [39]. Dependendo da configuração do microscópio (modo *Kelvin-Probe*) é possível medir diretamente o potencial de superfície [41]. O EFM mede as forças derivadas de um campo elétrico entre ponta-amostra [47]. Este campo depende de partículas carregadas na superfície e das propriedades elétricas da amostra. Com o uso da técnica de *lock-in* é possível medir as propriedades elétricas da superfície da amostra simultaneamente com sua topografia.

3.2.1 Modelo

A técnica consiste em aplicar um potencial elétrico constante V_{DC} à amostra e um potencial senoidal, com amplitude V_{AC} e frequência f_{AC} , à ponta do AFM. Então o potencial total aplicado entre a ponta e a amostra é

$$V(t) = V_{DC} - V_S + V_{AC} \text{sen}(2\pi f_{AC}t)$$

onde V_S é o potencial de superfície (= $\Delta\phi/e$, diferença entre as funções trabalho da amostra e da ponta). Como um modelo simples, podemos considerar que a interação elétrica entre a ponta e a amostra é um capacitor de placas paralelas com espaçamento d na direção \mathbf{z} . Desse modo a força eletrostática, $F_{\text{elet}}(\mathbf{r})$, que age entre a ponta e uma posição \mathbf{r} na superfície da amostra é

$$\begin{aligned} F_{\text{elet}}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{2} \frac{\partial C(\mathbf{r})}{\partial z} V(t)^2 = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(\mathbf{r})}{\partial z} [V_{DC} - V_S + V_{AC} \text{sen}(2\pi f_{AC}t)]^2 \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial C(\mathbf{r})}{\partial z} \left[(V_{DC} - V_S)^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \right] - \frac{\partial C(\mathbf{r})}{\partial z} (V_{DC} - V_S) V_{AC} \text{sen}(2\pi f_{AC}t) + \\ &\hspace{20em} + \frac{1}{4} \frac{\partial C(\mathbf{r})}{\partial z} V_{AC}^2 \cos[2\pi(2f_{AC})t] \\ &= F_0 + F_1 \text{sen}(2\pi f_{AC}t) + F_2 \cos[2\pi(2f_{AC})t], \end{aligned}$$

onde F_0 é o termo em DC , F_1 o termo em f_{AC} , F_2 o termo em $2f_{AC}$ e $C(\mathbf{r})$ é a capacitância entre a ponta e uma posição \mathbf{r} da superfície da amostra. Durante a aquisição da topografia da amostra são aplicados os potenciais AC e DC e surgem as três componentes da força eletrostática na alavanca do AFM, juntamente com as outras forças de interação entre a ponta e a amostra. O sinal medido pelo fotodetector é enviado a dois *lock-in's* configurados para adquirir as amplitudes nas frequências f_{AC} e $2f_{AC}$. As amplitudes medidas pelo *lock-in's* são enviadas para dois canais auxiliares do AFM e as imagens dos termos F_1 e F_2 podem ser adquiridas com a topografia da amostra. O termo DC da força eletrostática pode ser medido através de um dos canais do sistema de controle do AFM, caso a medida esteja sendo feita em modo não-contato. Podemos, ainda, obter o potencial de superfície V_S pela divisão dos termos F_1 e F_2 , eliminando assim o gradiente da capacitância

$$|V_{DC} - V_S| = \frac{V_{AC}}{4} \left| \frac{F_1}{F_2} \right|,$$

que é feito com o auxílio de um programa construído para essa finalidade.

Na Figura 3.4 temos a ilustração esquemática da dependência das formas de onda da força eletrostática $F_{\text{elet}}(t)$, entre ponta-amostra com a tensão aplicada $V'(t)$ [40, 41]. A Figura 3.4(a) mostra a tensão aplicada entre ponta-amostra, que é dada por um potencial constante V_{DC} e

um potencial AC com amplitude V_{AC} e frequência f_{AC} . As ilustrações das formas de ondas dos sinais referentes aos termos F_1 (f_{AC}) e F_2 ($2f_{AC}$) da força eletrostática estão na parte inferior da Figura 3.4. Quando temos um V_{DC} menor que o potencial de superfície, surge um sinal em f_{AC} com diferença de fase $\Delta\theta = 180^\circ$ (linha pontilhada) e um sinal em $2f_{AC}$ com $\Delta\theta = 0^\circ$ (linha tracejada) no fotodetector, como mostra a Figura 3.4(b). Se o caso contrário ocorre, $V_{DC} > V_S$, surgem os mesmos sinais, mas a diferença da fase do sinal f_{AC} é igual a zero, Figura 3.4(d). Finalmente a Figura 3.4(c) mostra que o sinal em f_{AC} desaparece quando $V_{DC} = V_S$. Com base nisso podemos prever que nas imagens F_1 ocorrerá inversão de contraste quando o potencial V_{DC} passa de maior que V_S para menor, ou vice-versa. Num rápido exemplo podemos considerar duas estruturas com diferentes potenciais de superfície presentes na amostra, com $V_S^1 < V_S^2$. Nas expressões acima vemos que a intensidade do sinal F_1 depende da diferença entre o potencial DC aplicado e o potencial de superfície. Assim, quando $V_{DC} < V_S^1 < V_S^2$ temos que o sinal elétrico na estrutura '2' será maior do que '1' ($|V_{DC} - V_S^1| < |V_{DC} - V_S^2|$) e quando $V_S^1 < V_S^2 < V_{DC}$ o contrário ocorrerá ($|V_{DC} - V_S^1| > |V_{DC} - V_S^2|$).

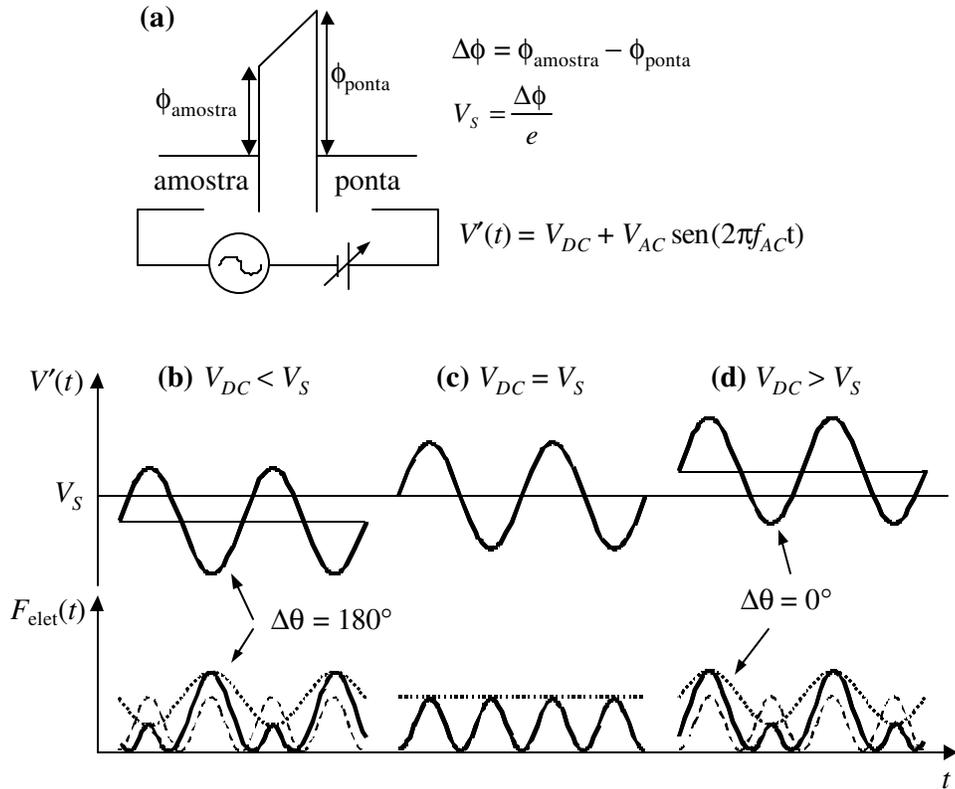


Figura 3.4: Ilustração esquemática da dependência das formas de onda da força eletrostática $F_{\text{elet}}(t)$ (linhas contínuas) com a tensão total $V'(t)$ aplicada entre a ponta e a amostra. As componentes da força eletrostática nas frequências f_{AC} e $2f_{AC}$ são dadas pelas linhas pontilhadas e tracejadas, respectivamente.

3.2.2 Modo Não-Contato

Em modo não-contato a frequência (f_{AC}) do potencial AC aplicado à ponta deve ser diferente da frequência de oscilação da alavanca (f_o^+) e ambos muito maiores que a frequência de realimentação da topografia (<5kHz). Na maioria dos casos $f_o^+ \sim 70\text{kHz}$ e $f_{AC} \sim 17\text{kHz}$. As medidas EFM devem ser realizadas com ponta condutora, podendo também serem utilizadas as pontas originais de silício dopado com boro, com resistividade de $\approx 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$. A amostra e a ponta são isoladas eletricamente dos outros dispositivos do AFM. Na Figura 3.5 temos um esquema completo do EFM em modo não-contato. Esta técnica encontra-se disponível comercialmente e foi adquirida com a atualização da eletrônica do AFM.

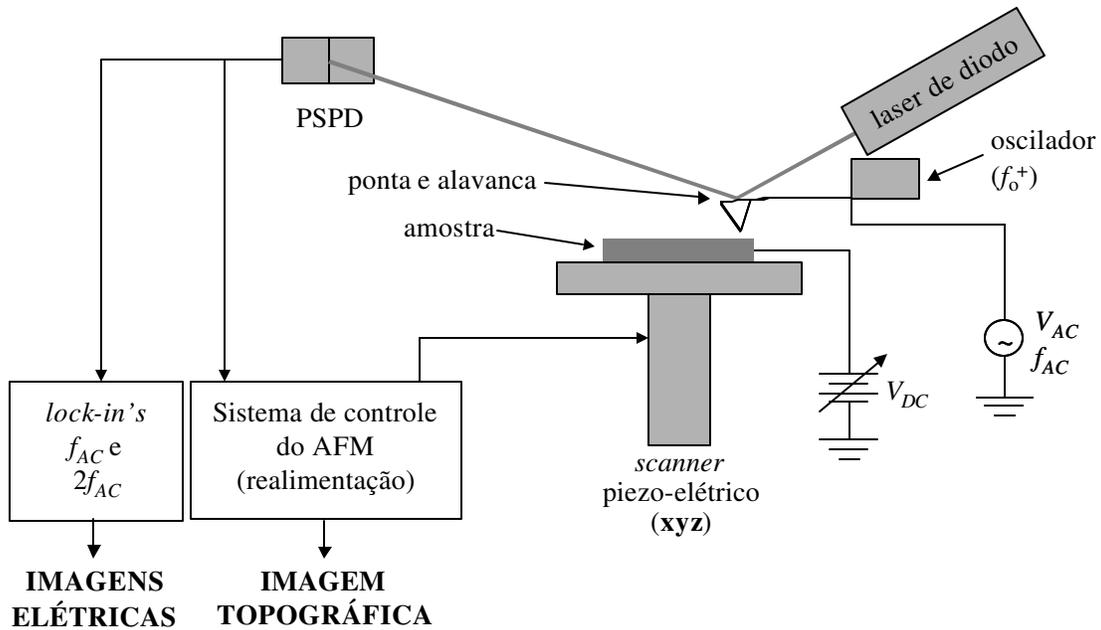


Figura 3.5: Esquema completo da configuração do microscópio para medidas com EFM em modo não-contato. Os potenciais AC e DC aplicados entre ponta-amostra, geram forças elétricas na alavanca que são medidas pelos *lock-in's*, permitindo que sejam investigadas propriedades elétricas da superfície da amostra com resolução espacial.

3.2.3 Modo Kelvin-Probe (Curvas $F_1 \times V_{DC}$)

O termo F_1 nas expressões da Seção 3.2.1 depende de $(V_{DC} - V_S)$. Desse modo, podemos posicionar a ponta do microscópio sobre uma estrutura e procurar o potencial DC que torna nulo (ou minimiza, pois o modelo adotado é muito simples) o termo F_1 medido pelo *lock-in*. O valor

do potencial DC é portanto o potencial de superfície (V_S) entre a ponta e a estrutura da amostra. Esta técnica conhecida como *Kelvin-Probe*, elimina o gradiente da capacitância e também independe do potencial AC aplicado. Em particular, durante a varredura em modo não-contato, pode ser utilizado um sistema de controle por realimentação para minimizar o sinal F_1 e obter uma imagem do V_S em cada ponto da amostra. Contudo, optamos em utilizar uma placa de aquisição de dados para obter a curva $F_1 \times V_{DC}$ sobre uma determinada estrutura da amostra, escolhida após uma imagem topográfica. Na Figura 3.6 temos o esquema para esse modo de operação.

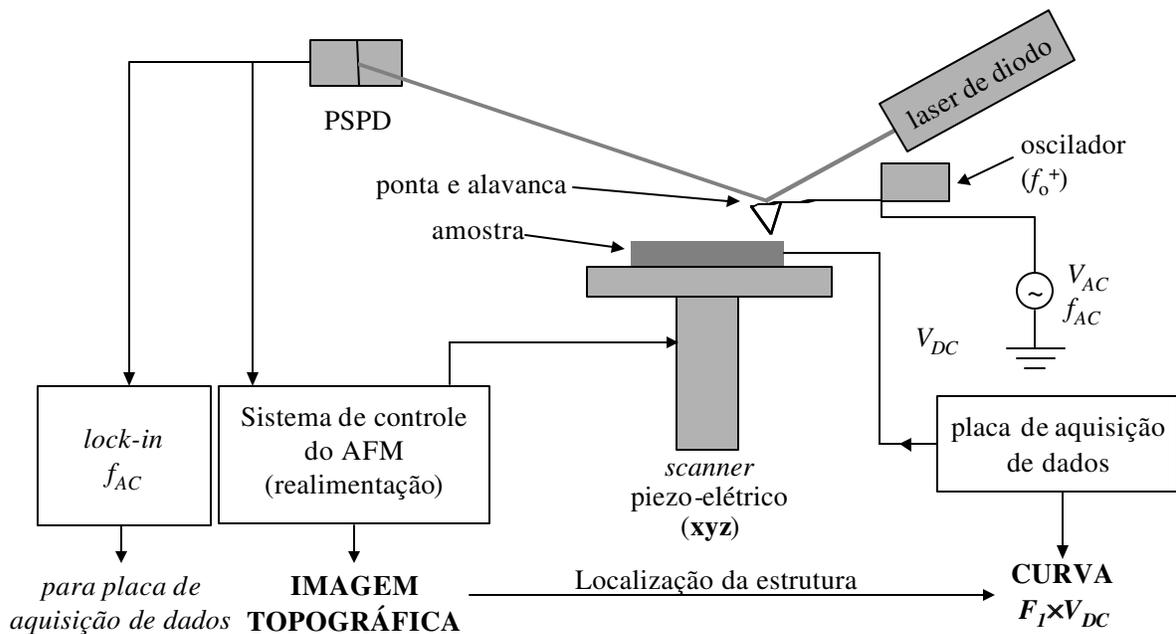


Figura 3.6: Esquema completo da configuração do microscópio para medidas com EFM em modo *Kelvin-probe*, após a localização da estrutura com uma imagem em modo não-contato. A placa de aquisição de dados aplica uma rampa de tensão (V_{DC}) e mede a amplitude e fase do sinal na frequência f_{AC} , produzindo assim uma curva $F_1 \times V_{DC}$.

O circuito que gera as curvas consiste numa interface de aquisição de dados controlada pelo *software* LabView[®]. A placa de aquisição tem 12-bit de resolução, possuindo 2 saídas e 16 entradas analógicas com taxa de aquisição de 10 e 200kSamples/s, respectivamente. Para a aquisição das curvas $F_1 \times V_{DC}$ foi projetada uma aplicação no *software* que divide o intervalo de tensão em várias partes e aplica sucessivamente essas tensões dentro de um intervalo de tempo. Em geral são adquiridas curvas entre 100 e 200 pontos num intervalo de tempo de 2 até 8 segundos. Com a finalidade de facilitar a aquisição e a gravação dos dados, a aplicação realiza

inúmeras medidas das curvas (até que paremos a aplicação) e guarda num arquivo texto a tensão aplicada V_{DC} , o sinal e a fase de F_1 do *lock-in* – juntamente com o tempo relativo entre os pontos adquiridos. O mínimo na curva do sinal ou a mudança de fase de F_1 permite obter a diferença entre as funções trabalho da ponta e a estrutura da amostra, $\Delta\phi = \phi_{amostra} - \phi_{ponta}$.

3.2.4 Modo Contato

O princípio de operação do EFM em modo contato é utilizar a *vibração forçada* da alavanca mesmo com a ponta em contato na amostra [42]. Essa vibração foi confirmada na microscopia por forças interatômicas por Maviald e colaboradores [48]. Dessa forma, mesmo na presença de uma grande força atômica em modo contato, a fraca interação eletrostática entre ponta-amostra pode ser detectada pelos *lock-in*'s. Na Figura 3.7 temos um esquema completo do EFM em modo contato.

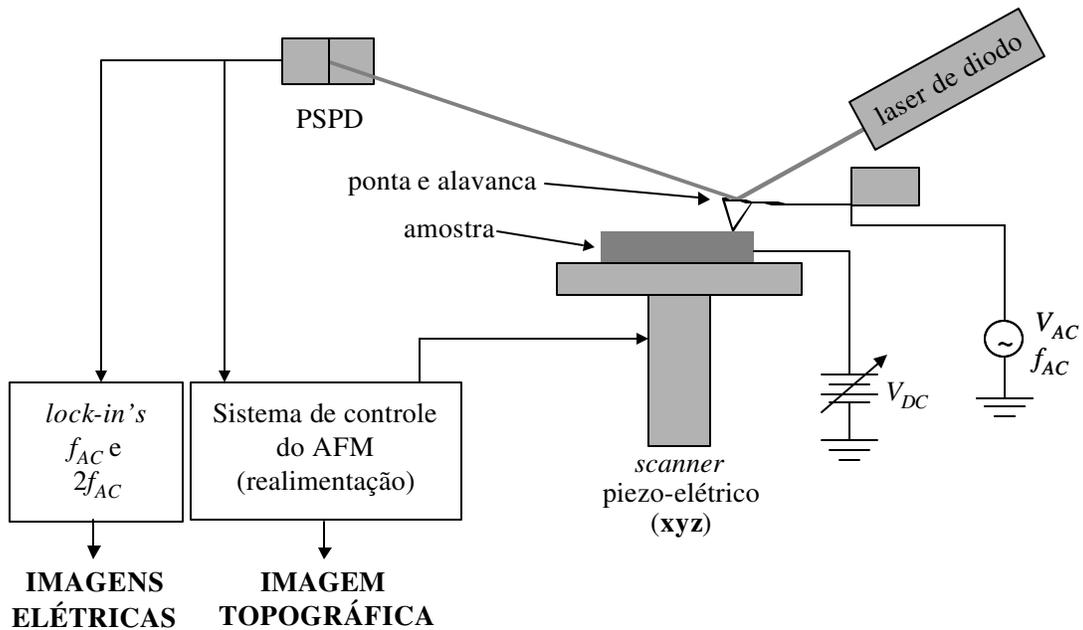


Figura 3.7: Esquema completo da configuração do microscópio para medidas com EFM em modo contato. Os potenciais AC e DC aplicados entre ponta-amostra geram forças elétricas na alavanca, que são medidas pelos *lock-in*'s, devido à *vibração forçada* da alavanca mesmo em modo contato.

Neste caso, devemos incluir no modelo o termo da força Coulombiana, $E_S q_{\text{ponta}}$, de interação entre a carga induzida na ponta, q_{ponta} , devido aos potenciais AC e DC aplicados, e a carga na superfície da amostra, que gera o campo elétrico E_S . Assim, a componente na frequência f_{AC} (F_1) torna-se

$$\left[-\frac{\partial C(\mathbf{r})}{\partial z} (V_{DC} - V_S) + E_S C(\mathbf{r}) \right] V_{AC} \sin(2\pi f_{AC} t),$$

que pode fornecer informações sobre V_S ou E_S dependendo da situação experimental (V_S é obtido diretamente fazendo analogia ao modo *Kelvin-Probe*, Seção 3.2.3). Outros termos DC surgem na força elétrica total, mas são pequenos se comparados com a grande força atômica entre ponta-amostra. As imagens obtidas por EFM em modo-contato não possuem mistura de sinais, e as fronteiras de domínios com polaridade invertida são melhores resolvidas, pois a ponta está mais próxima da superfície da amostra [42].

Se existem variações na dureza da amostra, a amplitude de vibração da alavanca devido às forças eletrostáticas pode variar. Podemos escrever a relação entre a dureza e a amplitude de vibração relativa da alavanca como

$$F_{\text{elet}}(\mathbf{r}, \omega) = k_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \omega) z(\mathbf{r}, \omega),$$

onde $z(\mathbf{r}, \omega)$ é a amplitude de vibração relativa da alavanca na posição \mathbf{r} da amostra causada pela força eletrostática $F_{\text{elet}}(\mathbf{r}, \omega)$ e $\omega = 2\pi f_{AC}$. Então podemos medir com o *lock-in* a variação da *dureza mecânica efetiva*, k_{eff} , medindo a vibração da alavanca na frequência ω , bem como sua fase com relação ao sinal AC aplicado, que é dado por

$$k_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{F_{\text{elet}}(\mathbf{r}, \omega)}{z(\mathbf{r}, \omega)}.$$

A vantagem em utilizar a microscopia por força eletrostática para medidas de dureza mecânica comparado a técnica por modulação de força (FMM e PDM), é que no EFM os problemas encontrados nessa técnica são eliminados (esses problemas são discutidos na Seção 4.3). Em situações onde a variação na dureza mecânica da amostra é indesejável, pode-se aplicar uma fina camada de algum material para tornar a dureza da superfície uniforme.

3.3 Microscopia por Força Atômica em Modo Condutivo (C-AFM)

Neste modo de operação a ponta de prova e as amostras devem ser condutoras. Para facilitar a interpretação dos resultados é utilizada, geralmente, uma ponta feita com metal inerte, tais como ouro (Au), platina (Pt), cobalto (Co), níquel (Ni), etc ou ligas envolvendo esses elementos. A ponta metalizada é instalada no microscópio em modo-contato (CM-AFM) e durante a aquisição da topografia é medida a corrente entre a ponta e a amostra, devido a um potencial externo aplicado entre elas. O sinal de corrente é enviado a uma entrada auxiliar do sistema de controle do AFM e as duas imagens são adquiridas simultaneamente. Também é possível realizar medidas de curvas $I \times V$ em determinados pontos da amostra, chamado de modo espectroscópico. Em C-AFM a ponta realiza um contato elétrico com uma pequena região da superfície da amostra; o potencial externo modifica a estrutura de banda local e permite a investigação do transporte elétrico através do contato. Entretanto, se utilizamos o modo não-contato, onde não é feito um contato elétrico entre ponta-amostra, é possível investigar o tunelamento entre os materiais, semelhante ao STM.

3.3.1 Modo Condutividade-Local

Conforme descrito na Seção 3.3, este modo de operação mede a corrente entre ponta-amostra durante a aquisição da topografia em modo-contato. Para isso foi necessário realizar algumas implementações no AFM para que fosse possível medir a corrente, devido à diferença de potencial aplicado entre a ponta metalizada e a amostra. O intervalo típico de correntes envolvidas varia desde μA até dezenas de fA . O circuito capaz de medir com boa precisão correntes deste nível é o eletrômetro [49], que consiste num amplificador operacional AD549LH (da Analog Devices) com corrente de polarização muito baixa, entre 40 e 60 fA , montado como conversor de corrente em tensão. Esta conversão é feita através de um resistor de 100 ou 500 $\text{M}\Omega$ com 1% de precisão e de baixo ruído (da Meggitt CGS). Na saída do eletrômetro existe um outro amplificador de tensão, também construído com um amplificador operacional de alta precisão OPA29GP (da Burr-Brown), onde é possível escolher manualmente ampliações de 1X, 10X e 100X. Na Figura 3.8 temos o esquema elétrico simplificado do eletrômetro e amplificador, onde não foram desenhados os capacitores de estabilização, fonte de alimentação e conectores. O

aterramento do pino ‘+’ faz com que o pino ‘-’ seja um *terra virtual* (pela propriedade do amplificador operacional) e com a ponta “aterrada” a diferença de potencial entre ela e a amostra é aquela imposta pela fonte externa (V_{DC}). Para melhor funcionamento do circuito foi construída uma fonte de alimentação de baixo ruído, montada com reguladores de tensão do tipo *low dropout* (LM2940 e LM2990 da National Semiconductors), que foi acondicionada junto com o amplificador numa caixa blindada. O circuito do eletrômetro também foi acondicionado numa outra caixa blindada de pequeno tamanho para que ficasse o mais próximo possível da ponta, reduzindo o comprimento e as capacitâncias dos cabos de alta isolação por onde passa a corrente entre ponta-amostra. Com a finalidade de reduzir os ruídos eletromagnéticos no sinal de corrente (geralmente em 60Hz e seus harmônicos), a campânula do AFM, que minimiza ruídos mecânicos, foi recoberta com folhas de alumínio e aterrada eletricamente. Em alguns casos é necessário realizar ainda um processamento por *software* nas imagens de corrente para eliminar os ruídos remanescentes com frequência bem definida.

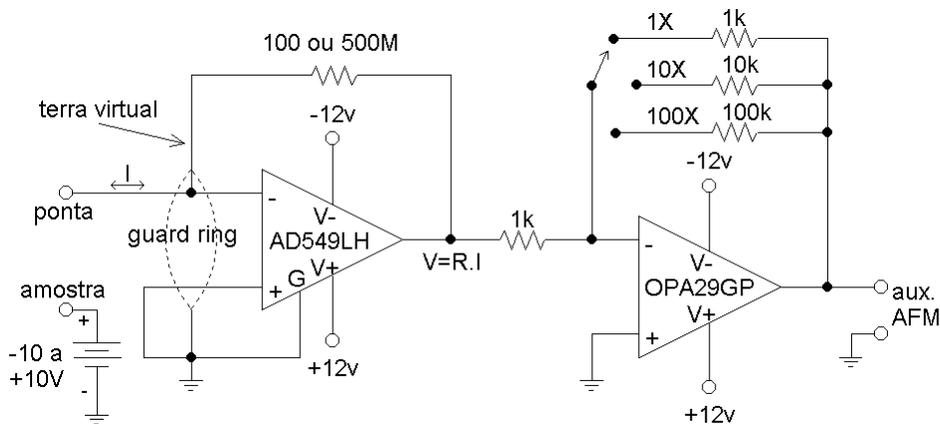


Figura 3.8: Esquema elétrico simplificado do eletrômetro e amplificador. O potencial aplicado à amostra faz uma corrente fluir entre esta e a ponta. Em seguida, a corrente é convertida em tensão pelo resistor de 100 ou 500M Ω , amplificada pelo OPA29GP e enviada ao canal de aquisição auxiliar do AFM.

Circuitos com altas impedâncias e baixas correntes são muito delicados e sensíveis, portanto uma série de medidas devem ser tomadas [49], tais como soldagem do circuito com estação de solda aterrada para não danificar as entradas ‘+’ e ‘-’ do amplificador operacional (impedância $\sim 10^{14}\Omega$); eliminar qualquer tipo de ruído eletromagnético introduzindo cabos blindados e anti-ruído triboelétrico; limpar fluidos de solda e resíduos de gordura nos conectores de alta resistência elétrica e na placa de circuito impresso; instalação de *guard ring*, que consiste em cercar com uma trilha condutora os contatos elétricos de alta impedância na placa de circuito, para tentar reduzir a corrente parasita que pode fluir pela placa. A compactação do circuito na

placa reduz as oscilações na alimentação do amplificador operacional, pois os capacitores de estabilização ficam bem próximos dele.

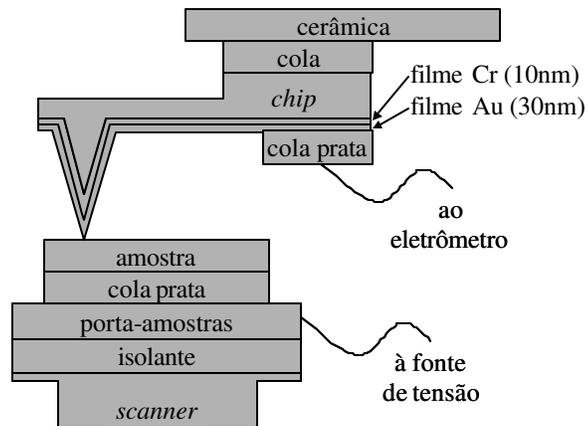


Figura 3.9: Esquema da preparação da ponta e da amostra para medidas com C-AFM. O *chip* metalizado é colado no suporte de cerâmica, o fio para medição da corrente e a amostra são fixados com cola-prata. A fonte de tensão é ligada no porta-amostras (que está isolado eletricamente do *scanner*) para polarizar a amostra.

As pontas utilizadas em nosso laboratório são de silício dopado com boro, possuindo resistividade de $\cong 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Seu formato é cônico, o raio nominal de curvatura do ápice é de 5-10nm e o comprimento é $\sim 3 \mu\text{m}$. As alavancas que suportam as pontas de silício têm constante de mola variando entre 0,26N/m e 17N/m e são montadas sobre *chips*, do mesmo material, com área total de alguns milímetros quadrados. Para garantir melhor condutividade da ponta é feita uma evaporação convencional sobre todo o *chip*, que deposita um filme de ouro (30nm) sobre um outro de cromo (10nm). O cromo, neste caso, melhora a adesão do ouro à ponta de silício. O *chip* metalizado é colado em um suporte de cerâmica (de alta resistência elétrica); um cabo blindado é fixado com cola-prata sobre o filme de ouro e conectado à entrada do eletrômetro. As amostras são fixadas em porta-amostras metálicos com cola-prata, que está isolado eletricamente do *scanner* por um filme plástico isolante. Um outro cabo blindado é soldado no porta-amostras e conectado à fonte externa de tensão, conforme mostra a Figura 3.9.

O nosso microscópio permite que seja aplicado um potencial no porta-amostras através do programa de aquisição. Porém, observamos nos diagramas elétricos que o fio que aplica este potencial fica próximo aos fios de alta tensão – que alimentam o *scanner* piezo-elétrico. O *efeito antena* dos fios de alta tensão sobre aquele fio gera ruído branco¹ da ordem de 100mV pico-a-pico. Para amostras pouco resistivas (como o grafite) o uso deste recurso não permite que sejam adquiridas imagens de corrente estáveis.

¹ Distribuído homogeneamente em todas as frequências

Na Figura 3.10 temos o esquema completo da configuração do microscópio para medidas com C-AFM em modo condutância-local, onde foram omitidos alguns dos detalhes apresentados na Figura 3.9 para simplificação do desenho.

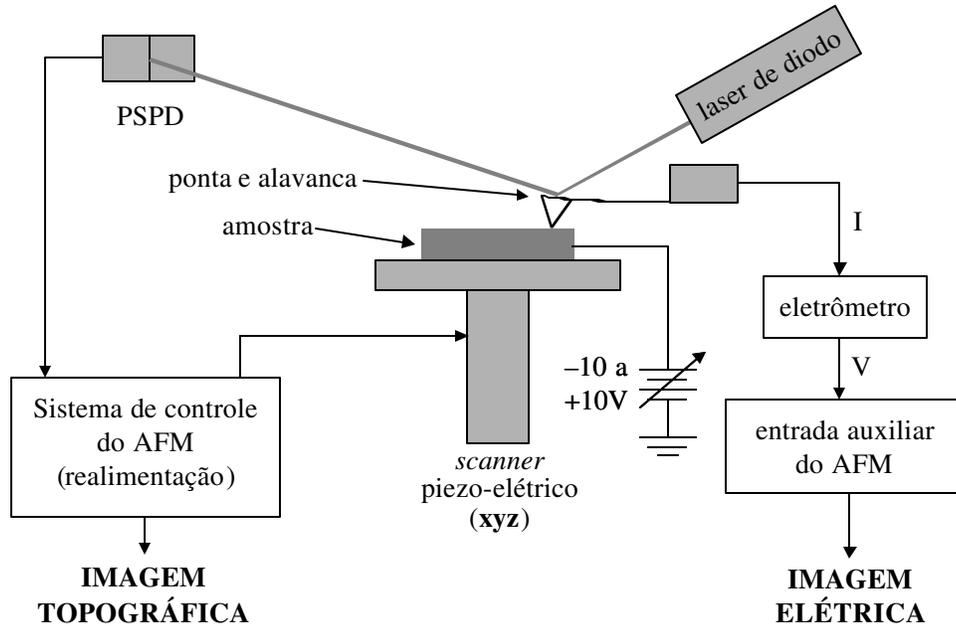


Figura 3.10: Esquema da configuração do microscópio para medidas de corrente com C-AFM em modo condutância-local. A corrente entre ponta-amostra, devido ao potencial externo aplicado, é convertida em tensão pelo eletrômetro e enviada à entrada auxiliar do AFM. Desse modo, é possível obter imagens de topografia e da condutividade local simultaneamente.

3.3.2 Modo Espectroscópico (Curvas $I \times V$)

O modo espectroscópico consiste em obter a característica corrente-tensão de uma determinada estrutura na superfície da amostra. Primeiramente, é realizada uma imagem topográfica da amostra e desligada a varredura do *scanner*. Através do *software* de controle do microscópio a ponta pode ser posicionada sobre a estrutura desejada. Então, a placa de aquisição de dados aplica uma rampa de tensão entre ponta-amostra e o eletrômetro envia um sinal proporcional à corrente para a placa, que por sua vez produz a curva $I \times V$. O esquema completo da configuração do microscópio para medidas em modo espectroscópico pode ser visto na Figura 3.11. A análise das curvas $I \times V$ permite investigar a característica elétrica do sistema estrutural.

ponta, que pode gerar resultados sobre o transporte elétrico, tensão de limiar e resistência do contato elétrico, por exemplo.

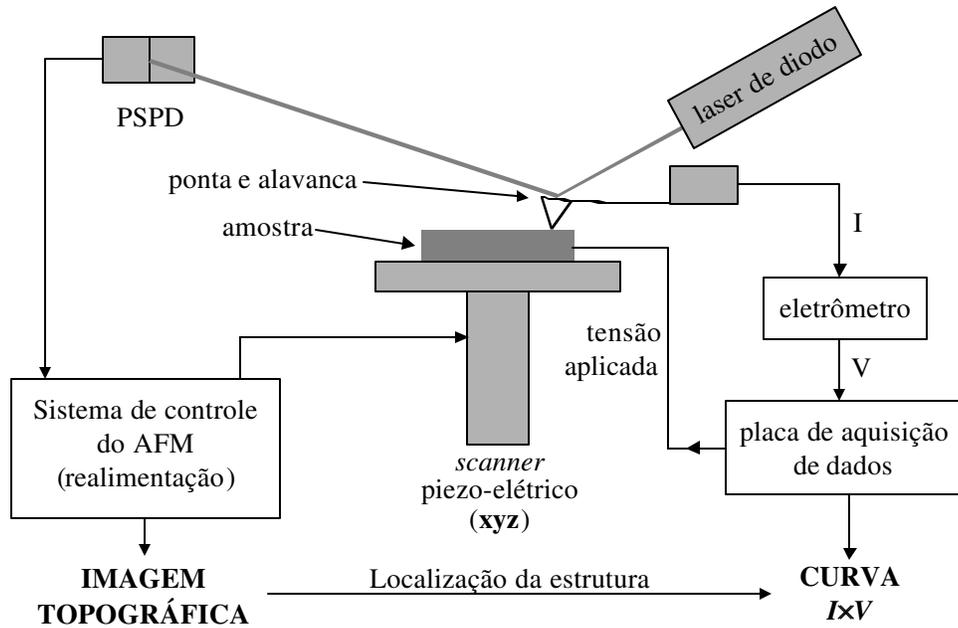


Figura 3.11: Esquema completo da configuração do microscópio para medidas de curvas $I \times V$ com C-AFM. Após o posicionamento da ponta sobre a estrutura desejada, um circuito externo aplica a rampa de tensão e adquire a tensão proporcional a corrente entre ponta-amostra, enviada pelo eletrômetro.

3.4 Microscopia por Detecção por Fase (PDM) e Microscopia por Modulação de Força (FMM)

As técnicas PDM e FMM proporcionam informações sobre as propriedades elásticas da superfície analisada, tais como, viscoelasticidade, elasticidade, fricção ou adesão (PDM) e elasticidade ou dureza (FMM). Um sinal elétrico é aplicado num oscilador posicionado sob a amostra, produzindo uma oscilação mecânica na mesma. A amplitude da modulação da alavanca (FMM) e a diferença de fase (PDM), resultante deste sinal mecânico, são monitoradas durante uma imagem CM-AFM. A frequência do sinal aplicado é da ordem de dezenas ou centenas de kHz, maiores que a frequência de realimentação da topografia. Assim, a informação de topografia pode ser separada de variações locais nas propriedades elásticas da amostra, e as três imagens podem ser adquiridas simultaneamente, veja Figura 3.12. Esta técnica também não foi desenvolvida no laboratório, pois foi adquirida junto com o EFM.

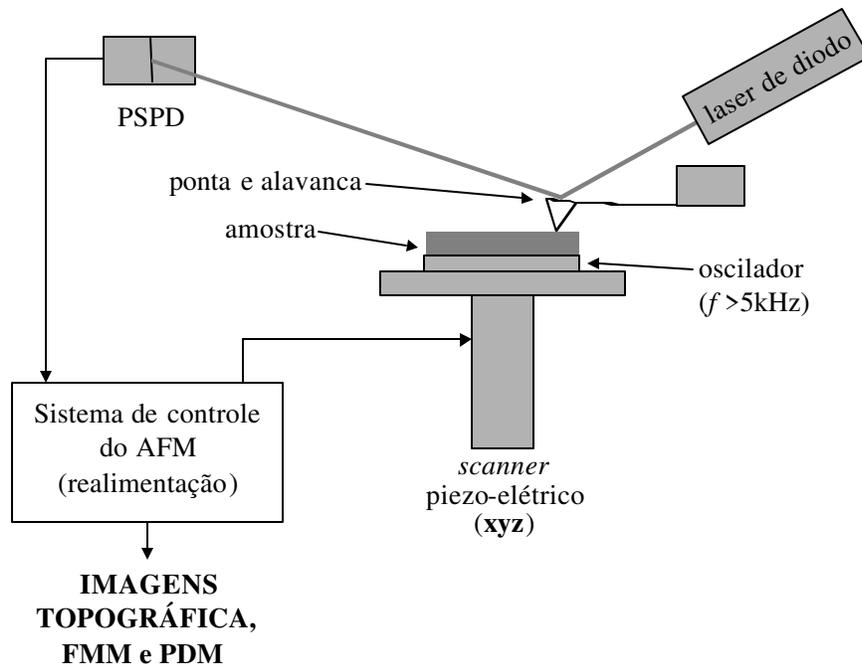


Figura 3.12: Esquema completo da configuração do microscópio para medidas com FMM e PDM em modo contato. A amplitude da modulação (FMM) e a diferença de fase (PDM) resultantes na alavanca devido à oscilação mecânica da amostra, variam de acordo com as propriedades elásticas da superfície analisada.

3.5 Pontas Condutoras

Nesta seção descreveremos os processos realizados e problemas encontrados na produção de pontas metalizadas para medidas em modo C-AFM e EFM. Foi descrita uma pequena introdução nesse assunto na Seção 3.3.1, onde comentamos sobre as dimensões e propriedades da ponta, da alavanca e do *chip* que as suporta. Essas pontas podem ser utilizadas no modo EFM, mas para medidas de corrente elétrica é necessária uma ponta com resistividade menor e feita de um material inerte (metal nobre, por exemplo). Pontas com estas propriedades são obtidas, a partir das pontas comerciais existentes no laboratório, por evaporação térmica do metal sobre os *chips*, produzindo um filme fino e condutor. Os filmes devem ter espessura adequada, pois filmes muito espessos podem aumentar o raio de curvatura do ápice da ponta desnecessariamente e assim reduzir a resolução espacial das medidas AFM. Porém, se sua espessura for muito pequena pode ocorrer perda de homogeneidade e a condutividade ficaria comprometida. O ouro é um material bastante usado em evaporações térmicas e tem resistividade igual a $2,2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, cerca de três ordens de grandeza menos resistivo que o silício dopado.

Foram realizadas evaporações térmicas depositando primeiramente um filme de 10nm de cromo e em seguida mais 30nm de ouro sobre pontas de silício. O cromo tem a finalidade de melhorar a adesão do filme de ouro na ponta, evitando que seja removido com facilidade quando a ponta entra em contato com a amostra. Os metais são depositados sobre o *chip*, alavanca e ponta, formando um filme que recobre todo um lado do conjunto. No lado oposto há também um filme fino de ouro (original de fábrica) para melhorar a reflexão do feixe de *laser*. Os filmes metálicos depositados por evaporações térmicas, em geral, ficam estressados e não são muito homogêneos, o que dificulta a adesão ao material da ponta e um total recobrimento da área desejada. O atrito lateral da ponta com a superfície da amostra, durante as medidas, pode remover os filmes e prejudicar a condutividade no ápice da ponta. Contudo, por ser uma técnica disponível em laboratório do nosso grupo, resolvemos utilizá-la inicialmente. No capítulo 5 mostramos que, respeitados alguns limites (expostos na Seção 4.2.4), estas pontas podem ser utilizadas com sucesso para o C-AFM.

Os *chips* metalizados que possuem alavancas com constante de mola, k , inferior a 2N/m não permitem que o feixe de *laser* do AFM seja corretamente alinhado, pois os estresses dos filmes foram transferidos para a alavanca, deformando-a significativamente. Contudo, aquelas com $k > 2\text{N/m}$ podem ser alinhadas normalmente com feixe de *laser*. Notamos que durante as aquisições das imagens em amostras de HOPG em modo C-AFM, o intervalo de corrente diminuiu, sugerindo que os filmes foram continuamente sendo arrancados da ponta, causando a perda da sua condutividade. Para determinarmos se houve a remoção do filme no ápice da ponta, fizemos algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura² das pontas utilizadas em amostras de HOPG e em amostras semicondutoras do grupo III/V. As imagens da Figura 3.13(a) mostram que os filmes metálicos são realmente removidos; isso pode ser devido a fraca adesão dos filmes ao material da ponta e também pela grande intensidade das forças de atrito lateral. Além da remoção do filme, a alta densidade de corrente entre ponta-amostra pode deformar completamente o ápice da ponta. Com uma corrente superior a μA , foi observada a deformação da ponta, Figura 3.13(b), que causou também perda de resolução espacial nas imagens de topografia.

² Realizadas no LME/LNLS

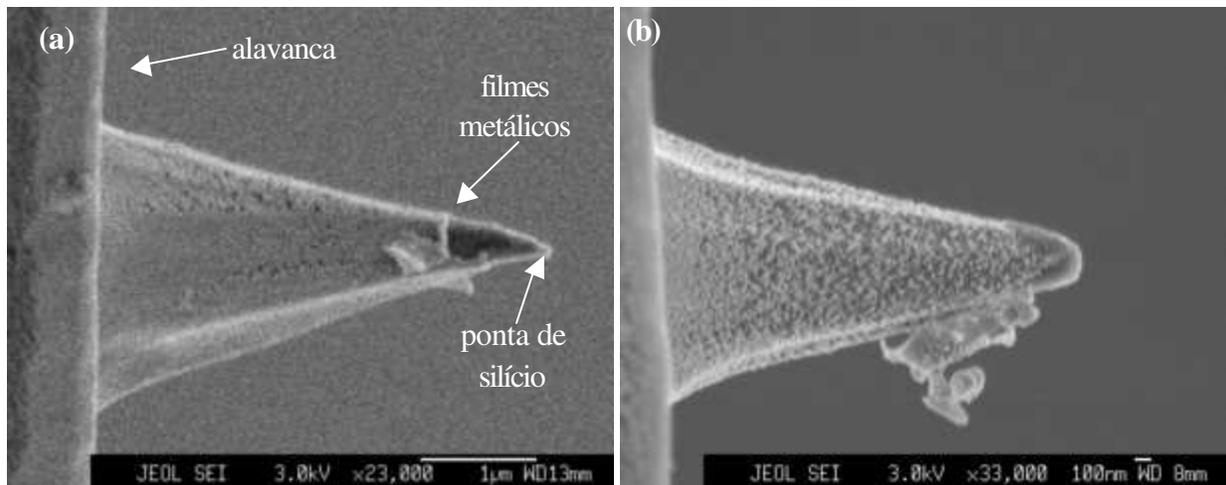


Figura 3.13: Imagens de microscopia eletrônica por varredura de pontas AFM recobertas com filmes de cromo (10nm) e de ouro (30nm). (a) ponta com os filmes no ápice removidos; a causa mais provável é a força de atrito lateral com a amostra. (b) ponta com ápice deformado devido, provavelmente, à alta densidade de corrente observada entre ela e a amostra.

O tempo de vida de uma ponta metalizada com ouro/cromo depende fortemente da intensidade da força entre a ponta e a amostra, mas não do intervalo de corrente utilizado, desde que fique bem abaixo de μA . Conseguimos aumentar o tempo de vida dos filmes simplesmente reduzindo a intensidade da força aplicada para até cerca de 30% do seu valor. Abaixo desse limite a medida AFM pode ficar comprometida, pois a deflexão da alavanca seria pequena e a relação sinal-ruído diminuiria. Trabalhos similares foram reportados na literatura por Houzé e colaboradores [30] onde foi realizado um estudo sobre a durabilidade de diversos filmes metálicos depositados em dois tipos de ponta para AFM. Eles concluíram que, dentre os dois tipos de pontas estudadas, aquela que possui um tempo de vida do filme mais prolongado é a que tem o raio do ápice maior (20-50nm) e constante de mola menor (0,12N/m). Entretanto, notamos que a resolução espacial nas imagens topográficas é menor quando utilizamos pontas de silício metalizadas, sugerindo que o raio de curvatura do seu ápice aumenta consideravelmente. Esta necessidade e também a dificuldade de produzir filmes metálicos não estressados por evaporação, impede que utilizemos as pontas de raio maior, que são feitas de nitreto de silício (Si_3N_4) e possuem constante de mola entre 0,01N/m e 0,50N/m. Realizamos também um teste com evaporação tipo *electron-beam*, pois esta técnica utiliza taxas de deposição muito baixas e isso poderia diminuir os estresses dos filmes. O teste com um filme de 40nm de titânio evaporado com taxa de deposição de $2\text{\AA}/\text{s}$, sobre alavancas com $k < 2\text{N}/\text{m}$, também causou deformações que impediam o alinhamento do feixe de *laser*.

Obtivemos ainda filmes de cobalto através de colaboração com o IF/USP³ e filmes de diamante dopado (com boro) com um grupo da Universidade São Francisco (USF)⁴. A dificuldade encontrada em depositar esses tipos de filmes é a otimização dos parâmetros de deposição, pois necessitamos de um filme fino, homogêneo e com boa adesão ao material da ponta. A primeira tentativa na deposição do diamante gerou pequenos grãos cristalinos sobre o filme, Figura 3.14(a). Sua ocorrência praticamente aleatória atingiu as alavancas e pontas, impedindo que fossem utilizadas para medidas AFM. Para o filme de cobalto também foram observados pequenos grãos de material sobre o filme, como podemos ver na Figura 3.14(b), que estão principalmente sobre os ápices das pontas. Contudo, apenas alguns poucos testes foram realizados, e as condições de deposição ainda podem ser otimizadas.

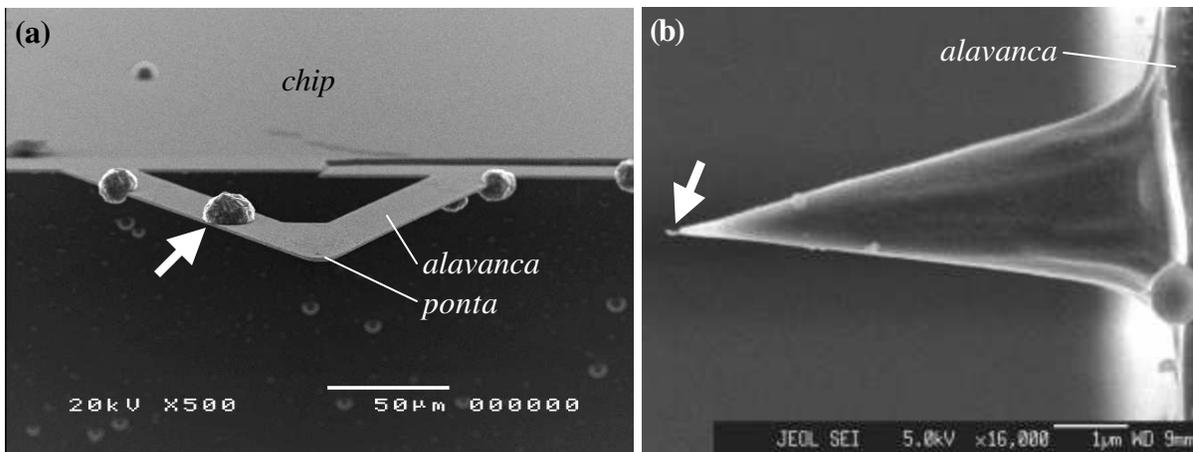


Figura 3.14: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de pontas recobertas com filmes condutores. (a) diamante dopado com boro, onde se formaram grãos cristalinos (seta branca) sobre o filme. (b) melhor resultado obtido para cobalto onde também ocorreu a formação de grãos (seta branca) sobre o filme, principalmente no ápice da ponta.

³ Prof. F. P. Missell, Instituto de Física da USP, São Paulo

⁴ Prof. J. R. Moro, Universidade São Francisco, Itatiba, SP

Capítulo 4

Testes em Amostras Padrão

Apresentaremos aqui os testes realizados com os equipamentos e as técnicas descritas no Capítulo 3. Foram realizados testes nos circuitos construídos utilizando amostras padrão, tais como ouro, resistor integrado e *mesas* de resiste sobre InP, para facilitar a compreensão dos resultados. Veremos a seguir que foram encontrados vários problemas durante os testes. Alguns foram solucionados e outros, mesmo existindo, permitem que sejam obtidas imagens de boa qualidade e reprodutíveis.

4.1 Testes com EFM

Testamos o modo de força eletrostática (EFM) utilizando uma amostra padrão fornecida pelo fabricante do AFM, que consiste num resistor integrado em um substrato isolante. Neste teste, pudemos notar a diminuição da força eletrostática ao longo do resistor devido à polarização utilizada.

Contudo, observamos que as imagens elétricas (F_1) obtidas em modo não-contato não tinham seu contraste invertido, conforme previsto na Seção 3.2.1, quando o potencial V_{DC} era maior ou menor que o potencial de superfície, V_S . Na Figura 4.1 temos imagens EFM realizadas sobre uma amostra de InAs/GaAs não dopado, crescida por MBE (epitaxia por feixe molecular)⁵. A Figura 4.1(a) mostra a topografia, em (b) temos o sinal F_1 e em (c) o sinal F_2 que foram obtidos com $V_{DC} = 0,5V$, $V_{AC} = 0,5V$, $f_{AC} = 17kHz$. O V_S médio é $\sim -850mV$ em todos os pontos

⁵ Cedida pelo Prof. Dr. Alain A. Quivy do IF/USP-SP

medidos em diferentes regiões da amostra. Assim, com um $V_{DC} < -0,85V$ deveríamos obter a inversão de contraste na imagem do sinal F_1 e nenhuma mudança na imagem do sinal F_2 , pois F_2 não depende de V_{DC} . Na Figura 4.1(d) temos a topografia (em outra região da amostra), em (e) o sinal F_1 e em (f) o sinal F_2 , com $V_{DC} = -2,2V$, onde podemos notar nitidamente que não houve inversão de contraste em F_1 e também que o contraste na imagem F_2 permaneceu inalterado. Observamos também que o valor da fase do sinal F_1 era de $\sim -10^\circ$ na primeira medida e de $\sim 170^\circ$ na segunda, conforme previsto. Acreditamos que essa diferença de 10° pode ser devido a atrasos dos circuitos eletrônicos envolvidos na medida.

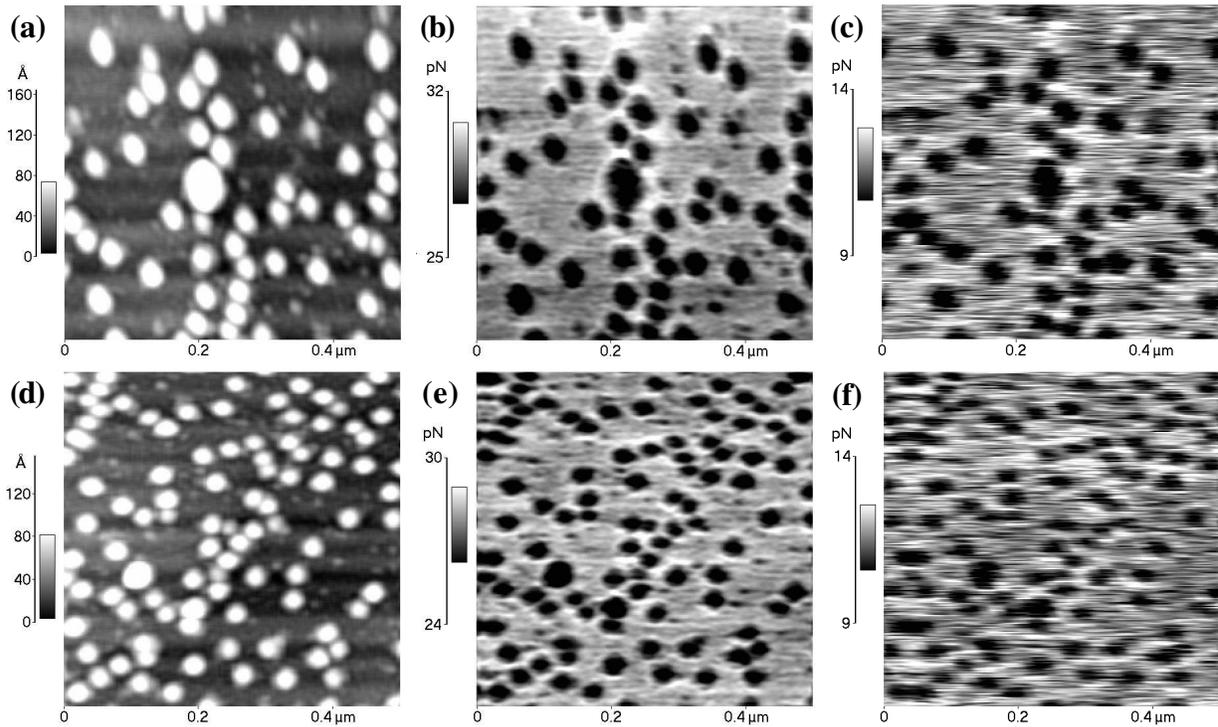


Figura 4.1: Imagens EFM em modo não-contato de uma amostra de InAs/GaAs com $V_{AC} = 0,5V$, $f_{AC} = 17kHz$ e $f_o^+ \sim 70kHz$. (a) topografia, (b) sinal F_1 e (c) sinal F_2 com $V_{DC} = 0,5V$. (d) topografia, (e) sinal F_1 e (f) sinal F_2 com $V_{DC} = -2,2V$. A inversão de contraste nas imagens F_1 (b) e (e), previsto teoricamente, não ocorreu neste caso. Imagens adquiridas em 8,5min.

Obtivemos a inversão de contraste nessa amostra quando utilizamos valores altos em V_{AC} ($\sim 5V$). Porém observamos que o V_S medido a partir dessas imagens, dividindo F_1 por F_2 conforme mostrado na Seção 3.2.1, não correspondiam aos obtidos posteriormente em modo *Kelvin-Probe* (veja Seção 3.2.3).

Para entendermos o problema acima, fizemos imagens EFM sobre um filme de $1\mu\text{m}$ de ouro depositado por evaporação térmica sobre um substrato de InP. Nas imagens de topografia do filme observamos grãos espalhados aleatoriamente pela superfície. Realizamos medidas em modo *Kelvin-Probe* com uma ponta metalizada com ouro sobre os grãos e fora deles. Confirmamos que todas as estruturas observadas na topografia eram feitas de ouro, pois os valores dos V_S 's medidos estavam no intervalo de -1 até 17mV ⁶, conforme mostra a Figura 4.2. Em seguida fizemos em modo não-contato medidas EFM, onde observamos que as imagens F_1 apresentavam mudanças significativas de propriedades elétricas sobre os grãos, como podemos observar na Figura 4.3.

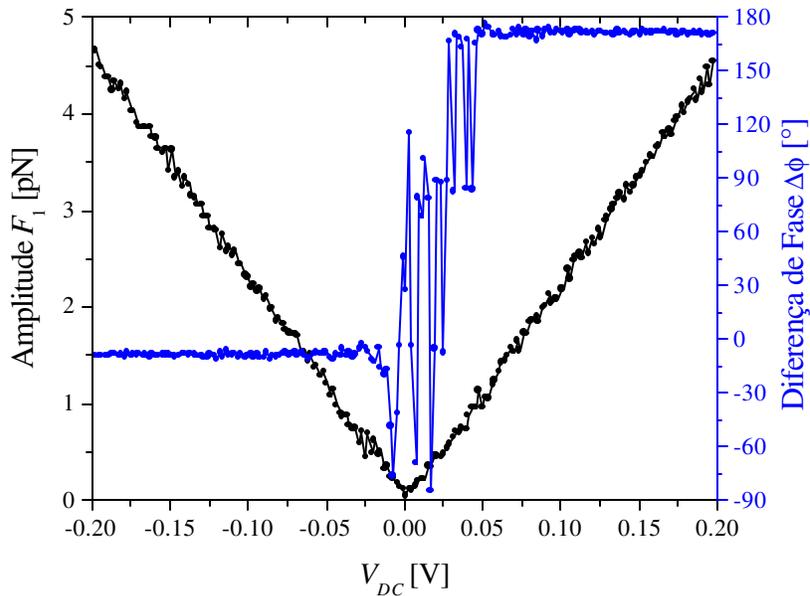


Figura 4.2: Curva da amplitude e da fase do sinal de força eletrostática F_1 realizada sobre um grão de ouro. Essa característica $F_1 \times V_{DC}$, obtida com EFM em modo *Kelvin-Probe* com uma ponta metalizada com ouro, apresenta potencial de superfície, V_S , aproximadamente igual a 0V.

⁶ Veremos no Capítulo 5 que a medida EFM em modo *Kelvin-Probe* possui margem de erro que permite essa faixa de variação.

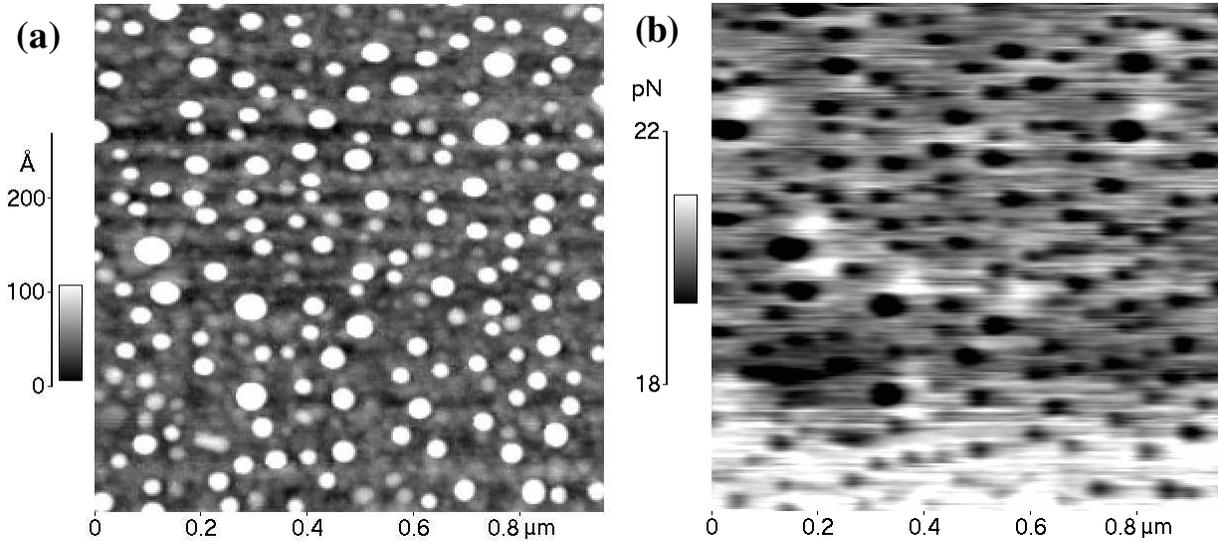


Figura 4.3: Imagens EFM em modo não-contato sobre um filme de $1\mu\text{m}$ de ouro. (a) topografia e (b) sinal F_1 . Em (b) não deveríamos observar a mudança nas propriedades elétricas sobre os grãos de ouro. $V_{DC} = 0,5\text{V}$, $V_{AC} = 1\text{V}$, $f_{AC} = 17\text{kHz}$ e $f_o^+ \sim 70\text{kHz}$. Tempo de aquisição igual a 4,2min.

Uma explicação para este efeito seria a mistura do sinal de topografia *invertido* com o sinal F_1 . Para valores baixos de V_{AC} ($\sim 0,5\text{V}$) esse sinal é superior ao sinal real de F_1 , então jamais conseguiremos que a inversão de contraste ocorra. Quando o sinal real de F_1 é superior ao sinal de topografia *invertida*, temos a mudança de contraste, mas os valores de V_S obtidos através das imagens não corresponderão ao seu valor real porque os valores medidos para F_1 não são reais. O cancelamento do sinal F_1 para um determinado V_{DC} , comentada anteriormente, é devido ao fato que os sinais são muito próximos e de sinal oposto, ou seja, o sinal F_1 é eliminado pelo sinal de topografia *invertida*. Hong e colaboradores [42] observaram, por outro lado, que o sinal F_1 se mistura com a topografia, produzindo assim artefatos nas imagens topográficas obtidas junto com o EFM em modo não-contato. Esse fato pode ser explicado porque ocorre uma mudança na frequência de ressonância da alavanca na presença de um gradiente de força elétrica, que é encontrado quando existe mudança nas propriedades elétricas na superfície da amostra. Hong propõe que seja utilizada a microscopia por força eletrostática em modo contato, pois neste caso a medida da topografia não é mais feita através da mudança da frequência de ressonância da alavanca.

Uma explicação para que a mistura de sinais ocorra considera a capacitância parasita medida pela alavanca que suporta a ponta. Embora esteja longe da amostra ($\sim 4\mu\text{m}$) sua grande área ($\sim 10^4\mu\text{m}^2$) contribui significativamente para a capacitância total medida. Quando uma ilha

de Au é encontrada, a distância média entre alavanca-amostra aumenta. Isso produz uma diminuição na capacitância total do sistema e portanto no sinal F_1 [54].

Contudo, realizamos algumas imagens EFM em modo contato, utilizando o resistor integrado, mas a relação sinal ruído nas imagens F_1 e F_2 é muito baixa para que possamos medir mudanças nas propriedades elétricas das nanoestruturas estudadas neste trabalho. Uma diferença de apenas 0,2mV foi medida no sinal F_1 nas extremidades do resistor integrado polarizado. Mas acreditamos que são necessárias ainda algumas otimizações dos parâmetros de medidas, para que possamos concluir definitivamente que em nosso equipamento não é possível realizar medidas EFM em modo contato sobre as nanoestruturas crescidas.

Na literatura têm sido reportados [39, 40, 41, 50, 51] trabalhos interessantes com EFM sobre diversos sistemas utilizando tanto o modo contato quanto o não-contato. Alguns desses trabalhos também mostram medidas em modo *Kelvin-Probe* durante a varredura da imagem, nestes dois modos de operação do microscópio de força atômica. Contudo, em nenhum desses trabalhos, com exceção do reportado por Hong e colaboradores [42], encontramos explicações sobre uma possível mistura de sinais, sua causa ou como solucioná-las.

4.2 Testes com C-AFM

4.2.1 Circuito de Medição de Corrente

Toda a instrumentação para medição da corrente entre ponta-amostra foi desenvolvida e construída no laboratório. Dessa forma, os circuitos podem ser alterados e otimizados para satisfazer as necessidades de cada medida. O eletrômetro pode ter resistência de conversão de 100 ou 500M Ω , todas de alta precisão, enquanto que o amplificador de tensão pode ser ajustado em três ampliações diferentes, 1X, 10X e 100X. No caso do eletrômetro, a troca de resistências exige que a antiga seja removida da placa e a resistência escolhida soldada novamente, tarefa que deve ser executada com muito cuidado, pois o amplificador operacional já está soldado na placa. A implementação do eletrômetro no AFM não prejudicou seu funcionamento. O fio que polariza a amostra, que está sobre o *scanner*, tem bitola igual ao utilizado em modo FMM/PDM (para alimentar o oscilador mecânico) que foi desenvolvido pelo fabricante do equipamento.

Todo o circuito de medição de corrente, eletrômetro e o amplificador de tensão, formam um circuito passa-baixa, ou seja, acima de uma certa frequência de corte, f_c , a amplitude do sinal na saída do circuito é menor que o ganho esperado, $V = R.I$. Nestes circuitos, quando aumentamos o ganho da conversão ou amplificação estamos diminuindo a frequência de corte, f_c . Primeiramente determinamos qual a menor frequência de corte exigida pelo AFM na aquisição de uma imagem em modo C-AFM. A maior resolução das imagens é de 512 pontos e a frequência típica de varredura é de 2 linhas por segundo, portanto o tempo de aquisição em cada ponto é $\sim 1\text{ms}$ e a menor frequência de corte exigida é então $\sim 1\text{kHz}$. A frequência de corte medida com resistência de $100\text{M}\Omega$ e amplificação de 100X foi de $\sim 9\text{kHz}$, bem maior que a exigida pelo AFM. Além do mais, acreditamos que o uso da resistência de $500\text{M}\Omega$, com a mesma amplificação, apresente f_c um pouco maior que 1kHz . Portanto, a frequência de corte exigida pelo AFM é menor que aquela com máxima amplificação possível. Em modo espectroscópico a análise é similar. Entretanto, o agente limitador é o sistema operacional (Windows 98[®]), onde são executadas as aplicações em LabView[®], que realiza operações com intervalo de tempo $<10\text{ms}$. Para não sobrecarregar o microcomputador, que também controla o AFM, é utilizado intervalo $>20\text{ms}$.

A linearidade da conversão realizada pelos circuitos foi testada em modo espectroscópico, onde foi possível verificar as características $I \times V$ de resistores de precisão e de diodos retificadores.

4.2.2 Ruídos na Corrente Medida

Os canais de entrada auxiliar do AFM, usados em modo C-AFM e EFM, possuem ruído da ordem de 20mV pico-a-pico. Contudo, é possível aplicar um filtro digital passa-baixa, através do *software* de aquisição, neste canais. Os valores da frequência de corte deste filtro dependem basicamente da taxa de aquisição e da resolução da imagem. Seu valor é escolhido de tal forma que o ruído fique da ordem de $0,5\text{mV}$, que é a resolução do conversor analógico-digital da entrada auxiliar, o que não prejudica os resultados adquiridos se as varreduras forem de até 2 linhas/s. Os ruídos de alta frequência gerados pelo eletrômetro e amplificador também são eliminados pelo filtro digital do AFM. Entretanto, ruídos em 60Hz e seus harmônicos continuam existindo devido a sua alta intensidade, mas podem ser eliminados manualmente com o filtro FFT do programa de processamento de imagens do AFM. Escolhendo corretamente o filtro digital e processando a imagem elétrica é possível obter correntes de $\sim 0,5\text{pA}$.

Em modo espectroscópico o sinal de corrente é medido pela placa de aquisição de dados, que não tem nenhum filtro. Dessa forma, as correntes medidas nas curvas $I \times V$ possuem ruídos, em alta frequência, de $\sim 100\text{pA}$ pico-a-pico.

4.2.3 C-AFM em HOPG

Realizamos os testes do C-AFM em modo condutância-local utilizando uma amostra de grafite HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) que mostrou caráter supercondutor (efeito Meissner)⁷. As Figuras 4.4 e 4.5 mostram as imagens de topografia (a) e de corrente (b) obtidas simultaneamente com tensão (V_A) aplicada na amostra (com a ponta condutora num potencial nulo). Comparando as imagens topográficas com as de corrente podemos notar que nos degraus há um aumento significativo da corrente medida, em ambas as polarizações. Este mesmo resultado foi verificado em medidas com STM nesta amostra (fornecidas pelo Prof. Yakov), sugerindo que o aumento da corrente nos degraus esteja relacionado com o aumento da densidade de estados eletrônicos locais.

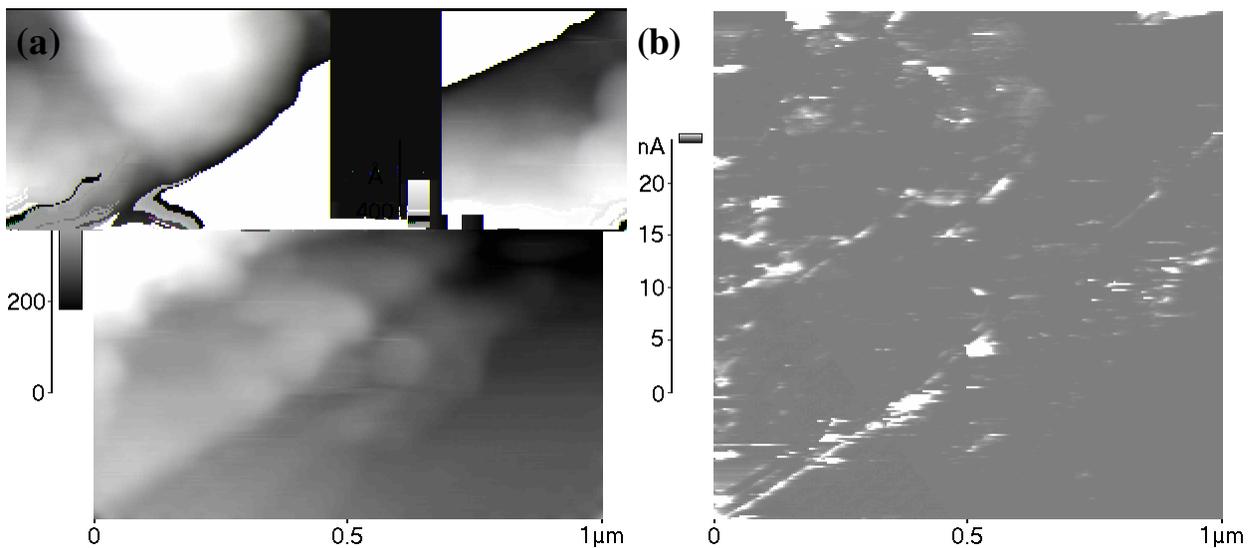


Figura 4.4: Imagens obtidas com C-AFM em modo condutância-local sobre uma amostra de HOPG com caráter supercondutor (efeito Meissner). Topografia (a) e corrente da amostra para a ponta (b) para $V_A = 376\text{mV}$. Força ponta-amostra de 100nN e tempo de aquisição das imagens igual a $2,1\text{min}$.

⁷ Cedida pelo Prof. Dr. Yakov Kopelevich do IFGW/UNICAMP

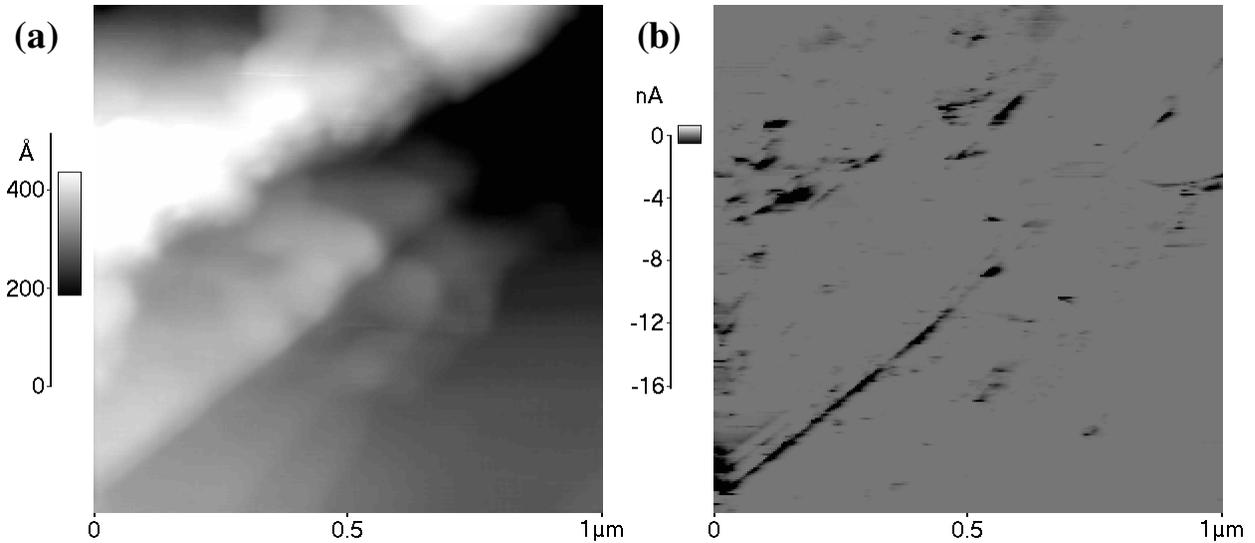


Figura 4.5: Imagens obtidas com C-AFM em modo condutância-local sobre uma amostra de HOPG com caráter supercondutor (efeito Meissner). Topografia (a) e corrente da ponta para a amostra (b) para $V_A = -224\text{mV}$, realizadas sobre a mesma região da Figura 4.4. Força ponta-amostra de 100nN e tempo de aquisição das imagens igual a 2,1min.

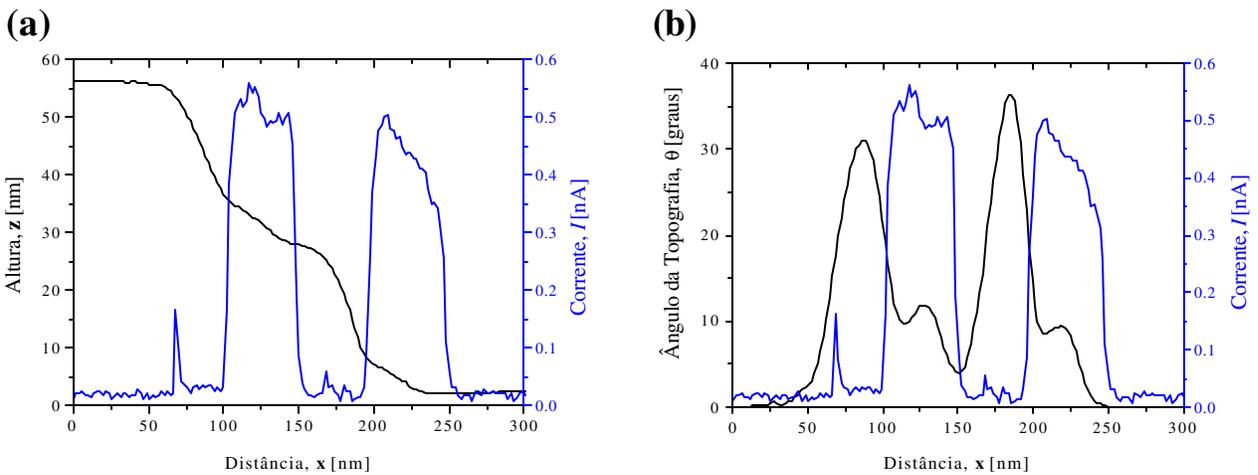


Figura 4.6: (a) seção transversal da topografia e da corrente nas imagens C-AFM da Figura 4.7. Em (b) temos o ângulo da topografia de (a) apresentada junto com a sua corrente.

Contudo, em nossas medidas tal aumento também pode estar relacionado à convolução da ponta com os degraus da amostra. Na Figura 4.6(a) temos uma seção transversal da topografia e da corrente obtidas das imagens C-AFM da Figura 4.7. No perfil da topografia temos três terraços com altura de 28nm e 25nm; um aumento de corrente ocorre junto com a elevação na topografia (encontro da ponta com o degrau), na distância de aproximadamente 130nm e 240nm,

respectivamente. A Figura 4.6(b) mostra o ângulo da inclinação dessa topografia e a corrente, onde podemos verificar que o aumento da corrente medida é proporcional ao ângulo da topografia. Quanto maior o ângulo *melhor* é a convolução com o degrau, que aumenta a área de contato entre ponta-amostra. Isso diminui a resistência elétrica, aumentando, portanto, a corrente medida. A defasagem nas distâncias entre os ‘picos’ de corrente e do ângulo, na Figura 4.6(b), é devido ao raio finito da ponta do AFM, que neste caso foi estimado em $\sim 40\text{nm}$ medindo-se tal defasagem.

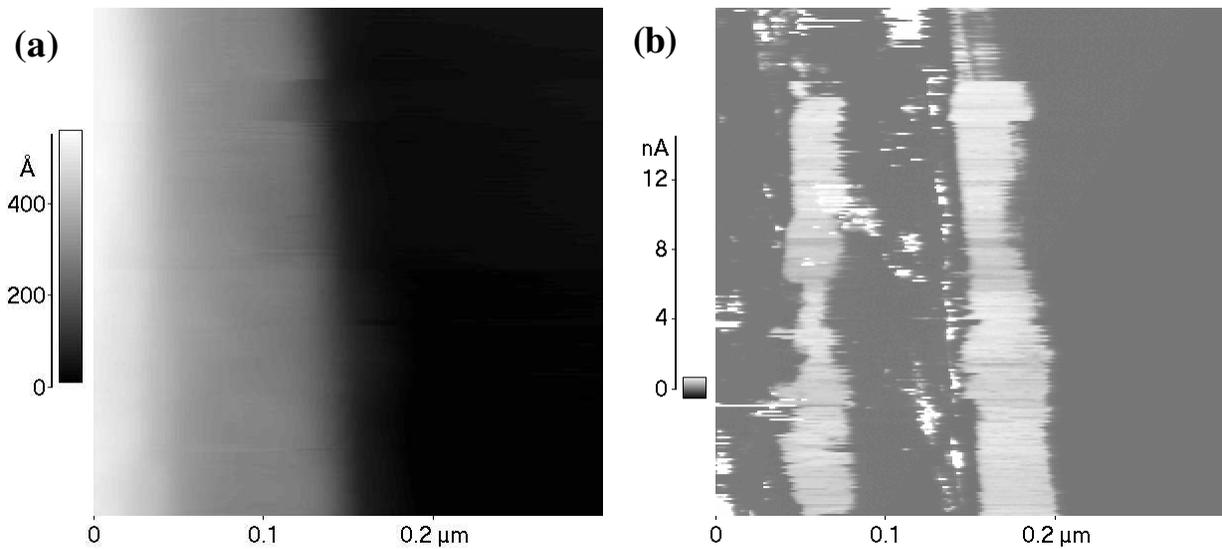


Figura 4.7: Imagens obtidas com C-AFM em modo condutância-local sobre uma amostra de HOPG com caráter supercondutor (efeito Meissner). Topografia (a) e corrente da amostra para a ponta (b) para $V_A = 176\text{mV}$. Força ponta-amostra de 100nN e tempo de aquisição das imagens igual a $2,1\text{min}$.

4.2.4 C-AFM em Semicondutores

Na Figura 4.8 temos três seqüências de imagens, topografia e corrente entre ponta-amostra, obtidas simultaneamente por C-AFM em modo condutância-local sobre uma amostra de InAs/InP, em que o filme de 5ML de InAs foi crescido sobre o substrato de InP a 490°C (amostra CBE#1462). Como o substrato é semi-isolante foi feito um contato elétrico com índio sobre o filme de InAs, mas verificamos posteriormente que o espalhamento de um pouco de cola-prata sobre o filme já é suficiente para garantir um contato elétrico. As Figuras 4.8(a) (topografia) e 4.8(b) (corrente) foram obtidas simultaneamente com a direção de aquisição vertical (lenta) de baixo para cima, com alavanca de $k = 3,2\text{N/m}$ e a força entre ponta-amostra de

154nN. A tensão, V_A , aplicada à amostra (com ponta aterrada) foi iniciada em 0V e aumentada continuamente, durante a aquisição, até que um sinal de corrente entre ponta-amostra fosse obtido, que ocorreu com tensão de 6V, como podemos ver na Figura 4.8(b). A imagem topográfica, Figura 4.8(a), não possui boa resolução espacial (~40nm) devido ao aumento do raio do ápice da ponta condutora, pela deposição do filme metálico. Contudo, as imagens de corrente mostraram uma resolução espacial de ~20nm, que é comparável às melhores imagens obtidas com pontas sem o filme metálico. O aumento da resolução espacial para as imagens elétricas pode ser explicado fazendo uma analogia com a microscopia por corrente de tunelamento (STM), onde quase a totalidade da corrente elétrica é conduzida pelos átomos pertencentes ao extremo do ápice da ponta.

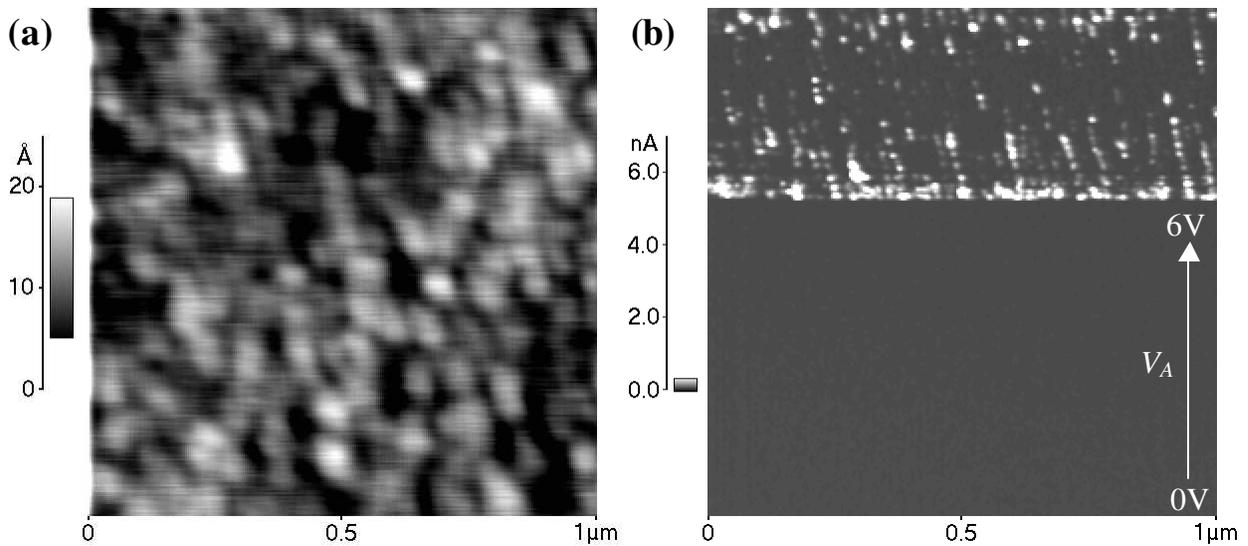


Figura 4.8: Imagens obtidas com C-AFM em modo condutância-local sobre uma amostra de InAs/InP (CBE#1462). (a) topografia e (b) corrente entre ponta-amostra com tensão V_A variando desde 0 até 6V. Força ponta-amostra igual a 154nN. Imagens adquiridas em 2,1min.

As imagens da topografia da Figura 4.9(a) e de corrente da Figura 4.9(b) mostram uma outra região da amostra obtida com a mesma ponta, onde a varredura na vertical (lenta) foi de cima para baixo. No início da imagem a tensão também foi iniciada em 0V e aumentada até 6V para que houvesse sinal de corrente. O intervalo de corrente medido nesta região é menor que o da região anterior. Supondo que a amostra é homogênea, isso pode ser explicado pela perda da condutividade da ponta devido à remoção do filme condutor pelas forças de atrito entre ponta-amostra. Sobre esta mesma região realizamos mais uma aquisição com $V_A = 6V$, onde a topografia pode ser vista na Figura 4.9(c) e a imagem de corrente na Figura 4.9(d). Podemos

observar na corrente medida, que a região anteriormente analisada com $V_A = 6V$ foi oxidada o suficiente para não mais conduzir corrente com a mesma tensão. Entretanto, na região onde a tensão foi aumentada continuamente a fina camada de óxido criada permite que seja medida uma pequena corrente.

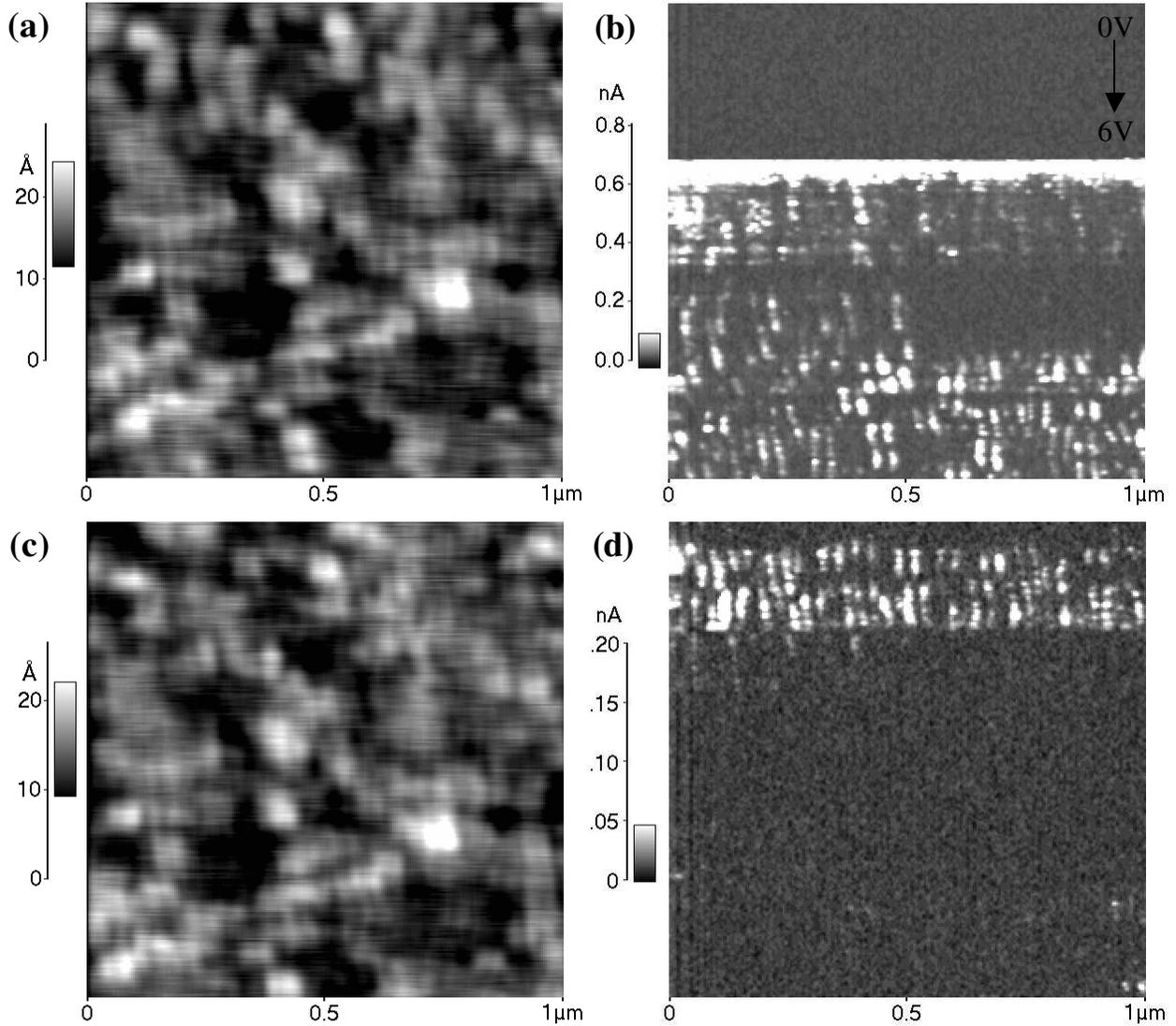


Figura 4.9: Imagens obtidas com C-AFM em modo condutância-local sobre uma amostra de InAs/InP (CBE#1462). (a) topografia e (b) corrente entre ponta-amostra com tensão V_A variando desde 0 até 6V. (c) topografia e (d) corrente, sobre a mesma região, com $V_A = 6V$. Força ponta-amostra igual a 154nN. Imagens adquiridas em 2,1min.

A oxidação da região analisada é causada pelo campo elétrico, da ordem de $1V/\text{Å}$, localizado nas vizinhanças entre a ponta e amostra, pois a medida está sendo realizada em ar. Subseqüentemente, com esta mesma ponta, não foi medido sinal de corrente em imagens

realizadas sobre outras regiões, o que indica a remoção total do filme condutor. Portanto, a perda da condutividade entre ponta-amostra está relacionada com a oxidação da superfície, que impede a reprodutibilidade dos resultados, e também a remoção dos filmes condutores da ponta.

Entretanto, realizamos algumas imagens sobre a mesma amostra com uma alavanca metalizada com $k = 0,26\text{N/m}$ e força entre ponta-amostra $10,4\text{nN}$. Essa alavanca, embora estivesse um pouco deformada, foi a única com $k < 2\text{N/m}$ que permitiu o alinhamento do *laser* do AFM. Neste caso foi possível observar condução com tensão ligeiramente menor diminuindo a oxidação da amostra e permitindo a realização de mais de uma imagem sobre a mesma região. O tempo de vida do filme condutor aumentou consideravelmente, pois conseguimos realizar várias imagens com a mesma ponta. Como a intensidade da força entre ponta-amostra sofreu redução de uma ordem de grandeza, aproximadamente, podemos concluir que a força aplicada é o fator mais relevante para a remoção dos filmes. Por esse motivo é necessário que sejam escolhidos materiais mais apropriados para tornar a ponta condutora, como vimos na Seção 3.5.

Contudo, observamos que ao aplicarmos tensões negativas na amostra a superfície analisada praticamente não sofria oxidação. Os trabalhos publicados da literatura [33-35] sobre anodização (ou oxidação) de superfícies produzidas por microscopia por varredura com ponta de prova, utilizam sempre tensão positiva na amostra (com ponta aterrada). Em particular, os mecanismos dessa anodização foram publicados por Gordon e colaboradores [34]. Sob forte campo elétrico a molécula de água é dissociada em dois íons, H^+ e OH^- , que interagem com esse campo elétrico e se movimentam em direção à ponta ou à amostra, dependendo da direção do campo. O íon OH^- é o responsável pela oxidação da superfície que está sob a ponta, devido a sua alta eletronegatividade. Na presença de um campo elétrico com sentido da amostra para ponta, que é produzido quando aplicamos tensão positiva na amostra, o íon OH^- é direcionado para a superfície da amostra, causando sua oxidação. No caso oposto, quando o campo elétrico tem sentido da ponta para amostra, esse íon é direcionado para a ponta condutora, que sendo feita de Au não sofre oxidação.

Utilizando todas estas soluções, associadas à realização de imagens com áreas reduzidas ($< 0,5\mu\text{m}$) para aumentar o tempo de vida do filme, obtivemos várias imagens sobre a mesma superfície da amostra e em alguns casos a característica $I \times V$ de uma nanoestrutura, selecionada após uma imagem com C-AFM. Esses resultados serão vistos mais adiante no Capítulo 5.

4.3 Testes com FMM e PDM

4.3.1 Testes em Superfícies com Diferentes Propriedades Elásticas

Existe uma grande diferença nas propriedades elásticas entre o resiste (que é um polímero macio) e um substrato de InP (semicondutor), permitindo que com o uso do PDM e FMM possamos distinguir com facilidade os dois materiais. Para isso utilizamos uma amostra de InP com diversas *mesas* de resiste SPR3012, com espessura da ordem de 100nm e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de área, feitas com fotolitografia convencional. Este resiste é utilizado em nosso laboratório para nanolitografia com o AFM.

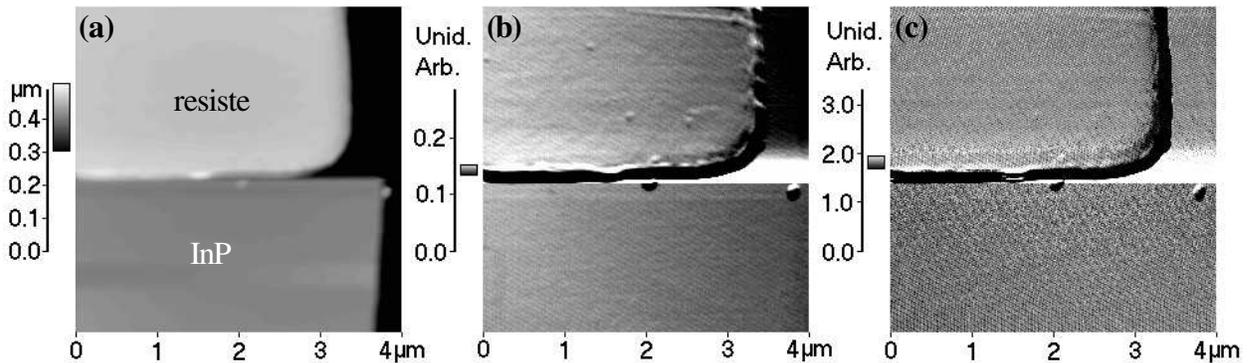


Figura 4.10: Mesas de resiste SPR3012 (feitas com fotolitografia convencional) sobre substrato de InP. (a) topografia, (b) FMM e (c) PDM. As diferenças de cores, nas imagens (b) e (c), entre a mesa e o substrato, não definem precisamente mudanças nas propriedades elásticas dos dois materiais. Alavanca com $k = 0,24\text{N/m}$.

A Figura 4.10(a) mostra a *mesa* de resiste sobre o InP e em (b) e (c) temos, respectivamente, as imagens FMM e PDM, que foram adquiridas usando alavanca com constante de mola $k = 0,25\text{N/m}$. A diferença nas propriedades elásticas, prevista anteriormente, não pode ser observada nas imagens FMM e PDM. Por outro lado, as imagens da Figura 4.11 foram realizadas com uma alavanca de constante de mola maior, $k = 18\text{N/m}$. Neste caso, podemos observar um contraste entre os dois materiais, que é mais acentuado no sinal FMM.

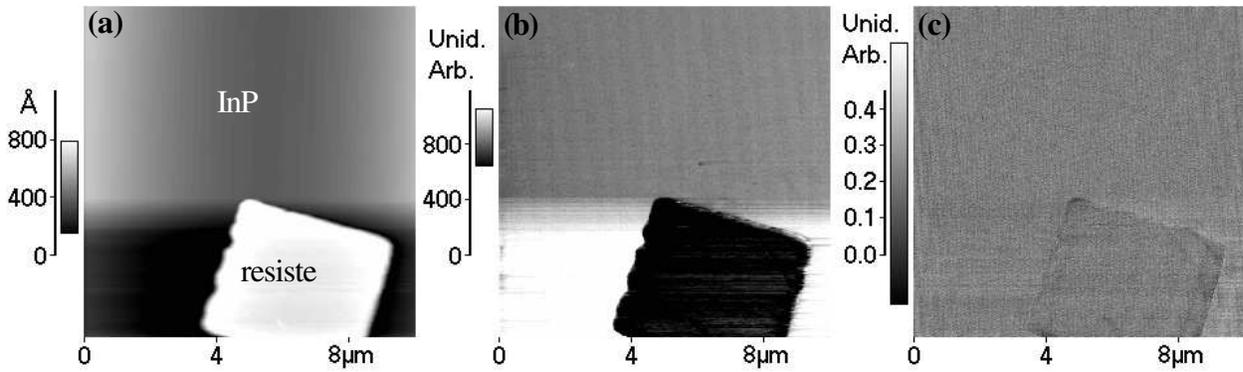


Figura 4.11: Imagens semelhantes as da Figura 4.10. (a) topografia, (b) FMM e (c) PDM realizadas com uma alavanca de $k = 18\text{N/m}$. As diferenças de cores, nas imagens (b) e (c), indicam nitidamente mudanças nas propriedades elásticas dos dois materiais.

A intensidade do contraste nas imagens adquiridas por esse modo depende da constante de mola da alavanca utilizada, como reportado por Lin e colaboradores [52]. Seus resultados sugerem que a constante de mola usada no FMM deveria ser comparável (ou maior) que o gradiente da força de interação entre a ponta e a amostra. Isso evita que haja uma mudança no contraste da imagem FMM quando variamos a frequência da oscilação mecânica na amostra. Além do mais, verificamos que a escolha do tipo de alavanca também compromete os resultados relativos às imagens PDM. Na Figura 4.12 temos duas seqüências de imagens (topografia, FMM e PDM), com diferentes frequências para as oscilações mecânicas ($f_1 \neq f_2$), onde os aglomerados de resiste sobre a *mesa* têm diferentes propriedades elásticas nas imagens PDM (indicados pelas setas brancas), devido à inversão de tonalidade.

Para a análise de amostras com resíduos de resiste, alavancas com constante de mola muito alta (13-18N/m) provocam arraste de material na superfície varrida pela ponta, impedindo a aquisição real da topografia da amostra e sua reprodutibilidade. A diminuição da força de interação entre ponta-amostra, nestes tipos de alavancas, evita o arraste de resiste, mas também diminui a relação sinal-ruído, prejudicando a qualidade das imagens PDM. Melhores imagens podem ser obtidas com o uso de alavancas de constante de mola intermediária (1,1-2,8N/m), diminuindo a força de interação entre ponta-amostra e aumentando a amplitude das oscilações mecânicas. Estes resultados serão aplicados em trabalhos futuros que estão descritos na Seção 6.1.

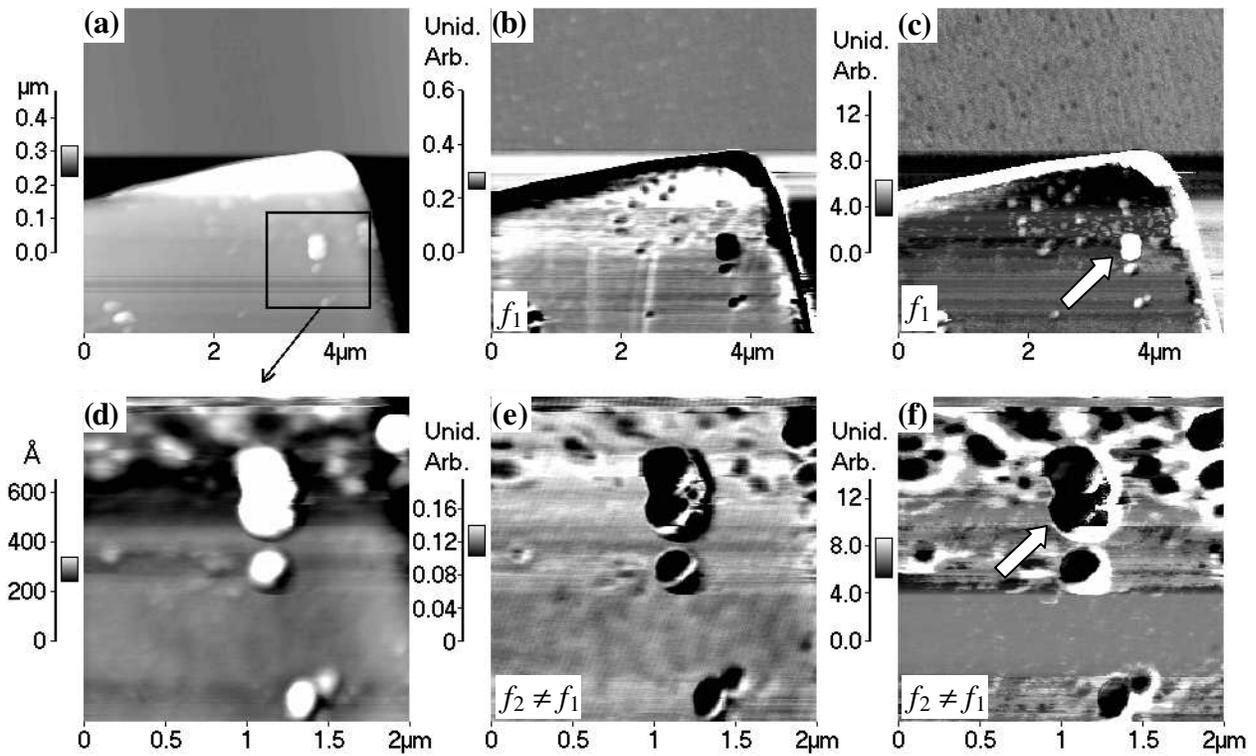


Figura 4.12: Aglomerados de resiste sobre mesa de resiste SPR3012 em substrato de InP. (a) topografia, (b) FMM e (c) PDM com frequência de oscilação mecânica f_1 . (d) topografia, (e) FMM e (f) PDM com frequência $f_1 \neq f_2$. A inversão de tonalidade nas imagens (d) e (f) indica falsas mudanças nas propriedades elásticas dos aglomerados de resiste (indicados pelas setas brancas), quando mudamos a frequência das oscilações mecânicas. Alavanca com $k = 0,24\text{N/m}$.

Capítulo 5

Nanoestruturas Semicondutoras do Grupo III/V

Os materiais analisados neste capítulo são ligas semicondutoras formadas por elementos do grupo III (Ga, In) e do grupo V (P, As). O sistema InAs/InP consiste num filme de arseneto de índio (InAs) sobre uma camada *buffer* de fosfeto de índio (InP), onde tanto o filme quanto a camada foram crescidos por CBE (*Chemical Beam Epitaxy*) [2, 3] sobre um substrato de InP (001) semi-isolante (SI). Estudamos também os sistemas InP/InP e InP/InGaP/GaAs, para complementar as discussões sobre os resultados obtidos. Na Tabela 5.1 temos um resumo das características morfológicas e os parâmetros de crescimento para todas as amostras estudadas. As amostras não foram dopadas propositalmente, mas existe uma concentração residual de portadores (tipo *n*) de aproximadamente 10^{15}cm^{-3} nas camadas *buffers* e nos filmes crescidos.

Analisamos três amostras de InAs/InP. Na amostra de InAs(*wires*)/InP, temos nanofios auto-formados após a deposição de 3 monocamadas de InAs. A amostra de InAs(*dots*)/InP foi crescida da mesma maneira que a anterior, sofrendo porém um processo de recozimento após a deposição do filme. A temperatura de crescimento foi mantida constante enquanto a superfície da amostra era exposta a uma atmosfera de As₂. Desse modo, *dots* (ilhas 3D) são formadas sobre os fios. Entretanto, na amostra InAs(*troca*)/InP foi realizado somente o crescimento da camada *buffer* de InP; em seguida esta superfície foi exposta à atmosfera de As₂, para que ocorresse a *troca* entre os elementos do grupo V, ou seja, substituindo o fósforo (P) pelo arsênio (As) com o propósito de produzir uma fina camada de InAs (ou InAsP). As demais amostras da Tabela 5.1 foram usadas para complementar a interpretação dos resultados do modo *Kelvin-Probe* e serão discutidas no decorrer deste capítulo.

Tabela 5.1: Parâmetros de crescimento e características morfológicas das amostras crescidas por CBE, que foram analisadas usando microscopia por força eletrostática (EFM) e microscopia por força atômica em modo condutivo (C-AFM). As amostras não foram dopadas propositalmente e apresentam dopagem residual $n \cong 10^{15} \text{cm}^{-3}$.

Amostra	Crescimento CBE Nº	Espessura do filme ¹	T _{crescimento do filme}	Tempo de recoz. ²	Temperatura de recoz..	Tipo de nano-estrutura
InP/InP	#1095	240Å	460°C	-	-	-
InP/InP	#994	0,12µm	490°C	-	-	-
InP/InP	#1058	4,3µm	490°C	-	-	-
InP/InGaP/GaAs	#1667	2ML	540°C	-	-	<i>Dots + WL</i>
InAs _(troca) /InP	#1590	-	-	8 min	490°C	<i>Dots + WL</i>
InAs _(wires) /InP	#1547	3ML	490°C	-	-	Wires
InAs _(dots) /InP	#1548	3ML	490°C	1min	490°C	Dots

¹ Espessura nominal depositada para o filme mais próximo à superfície crescida

² Exposição da superfície da amostra à atmosfera de As₂

Nas medidas elétricas (EFM e C-AFM) o contato elétrico, para polarização das amostras, foi feito espalhando-se um pouco de cola-prata desde a superfície até o porta-amostras, pois o substrato é semi-isolante.

5.1 Medidas de V_S com EFM em Modo *Kelvin-Probe*

Com as medidas por EFM podemos obter informações diretas sobre o a posição do nível de Fermi (E_F) das estruturas, visto que o potencial de superfície (V_S) é dado pela diferença entre as funções trabalho da ponta (ϕ_{ponta}) e da região analisada sobre a amostra (ϕ_{amostra}), $V_S = \phi_{\text{amostra}} - \phi_{\text{ponta}}$. Vimos no capítulo destinado aos testes dos novos modos (Seção 4.1) que as imagens elétricas do sinal F_1 , obtidas por EFM em modo não-contato, apresentam uma mistura com os sinais de topografia. Dessa forma, não podemos determinar corretamente o potencial de superfície através das imagens de EFM dos sinais F_1 e F_2 . Portanto, utilizamos o modo *Kelvin-Probe* para medir esse potencial em determinadas estruturas sobre a amostra, escolhidas após uma imagem topográfica. Inicialmente consultamos na literatura [53] os valores das funções

trabalho do ouro e do silício (p)^{*}, que estão na Tabela 5.2, onde podemos ver que existe uma certa discrepância nos valores devido as diferentes técnicas de medida e da qualidade da limpeza da superfície.

Tabela 5.2: Intervalo de valores da função trabalho (ϕ) para o ouro e o silício dopado (tipo p) obtidos na referência [53].

Material	$\Phi_{literatura}$ [eV]
Au	5,1 – 5,47
Si(p)	4,60 – 4,91

Tabela 5.3: Potencial de superfície (V_S) medidos em modo *Kelvin-Probe* com diferentes pontas sobre uma amostra de ouro (veja Seção 4.1).

Ponta	V_S medido [V]
Au _(30nm) /Si(p ⁺)	-0,001 – +0,017
Si(p ⁺)	+0,13 – +0,17

Utilizamos a amostra de ouro da Seção 4.1, uma ponta de silício e outra metalizada com filme de cromo/ouro (que são usadas em C-AFM, veja Seção 3.5) para verificarmos se o V_S medido está dentro daquele obtido na literatura — de +0,19 até +0,87V. Os resultados estão na Tabela 5.3, onde podemos ver que o V_S médio obtido com a ponta de silício está ligeiramente fora do previsto, mas devemos lembrar que a ponta apresenta dopagem p^+ ($\rho \cong 10^{-3}\Omega.cm$). Os intervalos dos valores de V_S da Tabela 5.3 foram obtidos em várias medidas realizadas em dias diferentes. Essas variações, de 18mV para a ponta de ouro e de 40mV para a de silício, podem ser devidas às mudanças nas condições das diferentes medidas. Nos dois casos a umidade relativa do ar pode alterar as propriedades da camada de contaminação da superfície da amostra e assim provocar as variações no V_S medido. Um outro fator que poderia estar ocorrendo nas medidas com a ponta de silício é a sua oxidação, devido aos campos elétricos gerados pelos potenciais AC e DC. Foi observado que o V_S medido estabiliza em torno de +0,17V depois de um tempo relativamente longo da aquisição das curvas (~0,5h), pois saturamos a espessura do óxido criado sobre o silício da ponta. Além do mais, em determinados casos foi verificada uma pequena dependência de V_S com o potencial AC aplicado, que não é prevista no modelo, mas pode estar relacionada com esta oxidação. Com base nestes resultados podemos estimar que a variação máxima entre as medidas de V_S , realizadas em dias diferentes, é de aproximadamente $\pm 50mV$.

As pontas de cromo/ouro, que não apresentariam oxidação, geram imagens topográficas com baixa resolução espacial para as nanoestruturas estudadas. Assim, optamos em analisar as amostras semicondutoras utilizando as pontas de silício. Com isso, adotaremos o valor de 4,9eV

* Para o caso de utilização da ponta não metalizada (dopada com Boro)

para a função trabalho do silício (p^+) e, para eliminar uma possível dependência do V_S com o potencial AC , realizamos todas as medidas *Kelvin-Probe* com $V_{AC} = 3V$ e $f_{AC} = 17kHz$.

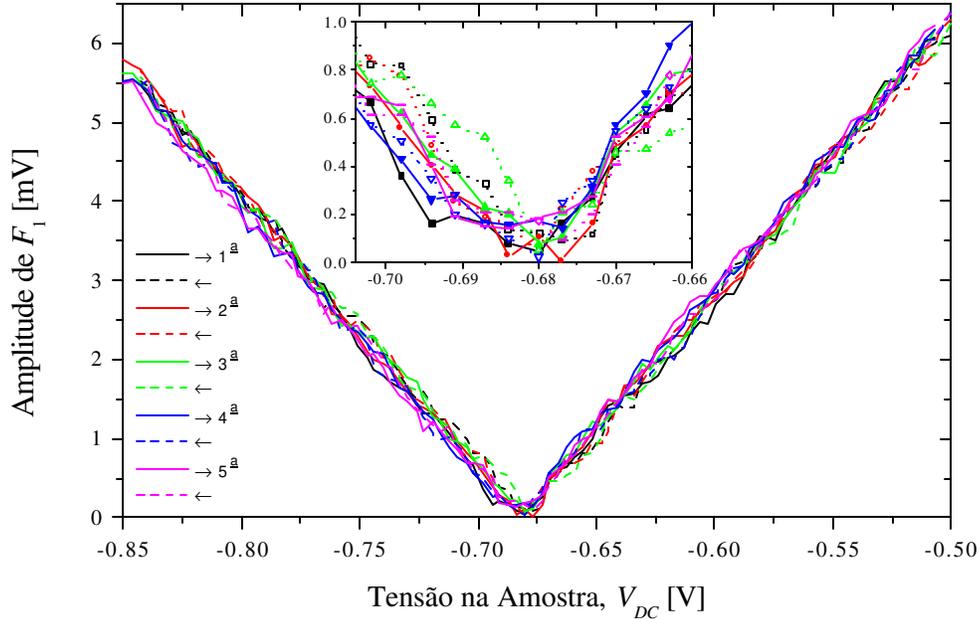


Figura 5.1: Curva da amplitude F_1 da força eletrostática realizada sobre a amostra de InP/InP (#1095). No gráfico menor temos uma ampliação das curvas próximas ao seu mínimo. Somente neste caso utilizamos uma ponta de silício metalizado com ouro.

Na Figura 5.1 temos cinco curvas $F_1 \times V_{DC}$, obtidas sequencialmente (uma após a outra) sobre um mesmo ponto da amostra de InP/InP (#1095). Neste caso somente, utilizamos uma ponta de silício metalizada com ouro. As setas indicam o sentido que a rampa de tensão foi aplicada, ou seja, a rampa com sentido da menor tensão para a maior tensão é indicada pela seta “→” e o caso contrário pela seta “←”. Podemos notar que as curvas são próximas e que o potencial de superfície médio é de $\cong -0,680V$, com um erro (estimado) na determinação do mínimo das curvas de $\pm 5mV$ (gráfico menor da Figura 5.1). Embora os erros das medidas realizadas em dias diferentes sejam de no máximo $\pm 50mV$, verificamos que as variações do V_S não são superiores a $\pm 5mV$ para medidas realizadas num curto intervalo de tempo.

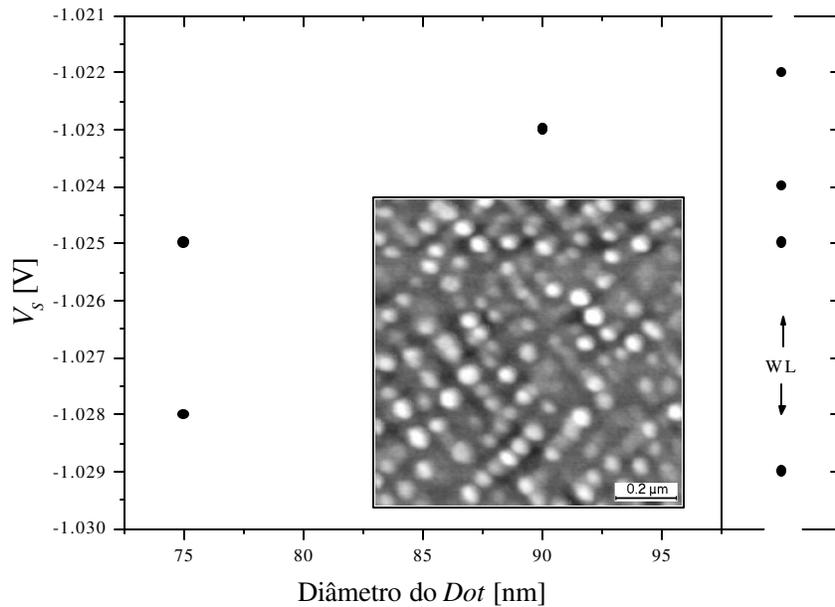


Figura 5.2: Potencial de superfície (V_S) em função do diâmetro dos *dots* da amostra de InP/InGaP/GaAs (CBE#1667). Na extrema direita do gráfico apresentamos também os valores dos potenciais medidos sobre a WL (*wetting layer*), que é a região localizada entre os *dots*. No interior do gráfico (*inset*) temos uma imagem topográfica, realizada com a mesma ponta usada nas medidas elétricas, para visualizar o tipo de nanoestrutura analisada.

As medidas de V_S com resolução espacial sobre as nanoestruturas semicondutoras não forneceram informações sobre o nível de Fermi das nanoestruturas individualmente, como mostrado a seguir. Foram realizadas primeiramente na amostra de InP/InGaP/GaAs, onde temos uma densidade e distribuição espacial dos *dots* mais adequadas (comparadas às amostras de InAs/InP) para que a ponta, ao ser localizada sobre a WL (*wetting layer*), fique suficientemente longe deles. Na Figura 5.2 temos um gráfico do V_S medido em função do diâmetro dos *dots*, onde apresentamos também os valores em relação à WL. No interior deste gráfico (*inset*) temos uma imagem topográfica da amostra, obtida com a mesma ponta usada nas medidas elétricas. Na figura podemos verificar que não existe nenhuma dependência clara entre o tamanho do *dot* e o seu potencial de superfície, e também que existem diferentes valores de V_S medidos sobre a mesma estrutura — *dot* de 75nm e WL. Contudo, devemos lembrar que o erro para estas medidas é da ordem de ± 5 mV (pois estamos adquirindo-as num curto intervalo e tempo) e que a escala do V_S na figura é de apenas 9mV. Portanto as variações na posição do nível de Fermi para as nanoestruturas dessa amostra são da ordem do erro das nossas medidas.

Na Figura 5.3 temos um gráfico, semelhante ao apresentado anteriormente, obtido sobre a amostra de $\text{InAs}_{(dots)}/\text{InP}$ (CBE#1548), e no seu interior (*inset*) temos uma imagem topográfica obtida através de uma ponta especial — de nanotubo de carbono, que aumenta consideravelmente a resolução espacial. Neste caso a ponta de silício não consegue definir com precisão a WL e, portanto, as medidas nessa região foram realizadas *entre* os *dots*. Novamente não é observada nenhuma dependência entre V_S e as nanoestruturas, pois a variação do potencial medido, de apenas 4mV, é inferior ao erro estimado de $\pm 5\text{mV}$ para este caso.

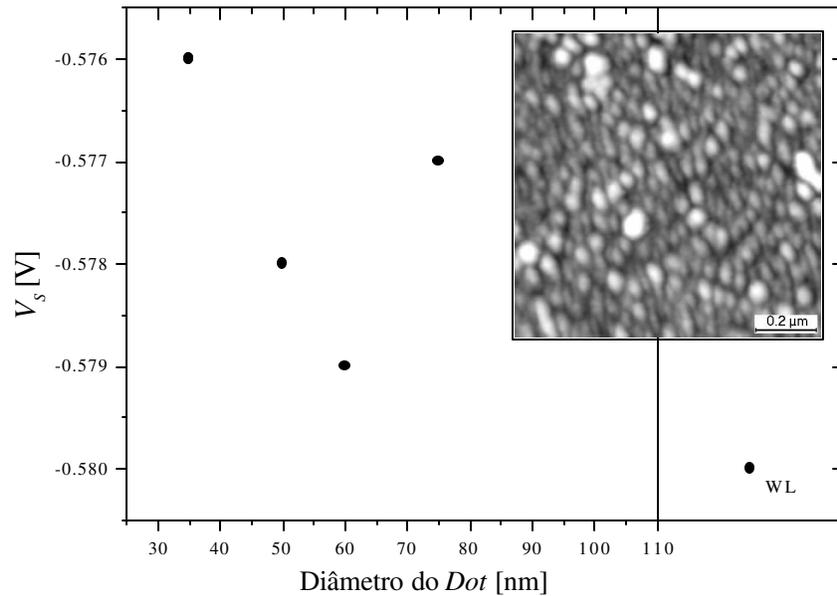


Figura 5.3: Potencial de superfície (V_S) em função do diâmetro dos *dots* para a amostra de $\text{InAs}_{(dots)}/\text{InP}$ (CBE#1548). Na extrema direita do gráfico apresentamos também os valores dos potenciais medidos *entre* os *dots* (WL). No interior do gráfico (*inset*) temos uma imagem topográfica realizada com uma ponta de nanotubo de carbono, que permite obter uma melhor resolução espacial.

No trabalho realizado por Hochwitz e colaboradores [54] foi verificado, através de simulações numéricas, que as medidas elétricas com EFM podem ser influenciadas pelo tamanho da área da alavanca que contém a ponta. Na simulação foi calculada a derivada espacial da capacitância ($\partial C/\partial z$) devido à área do ápice da ponta e também devido a área da alavanca que está sobre a amostra. Embora a alavanca esteja distante da amostra ($\sim 3\mu\text{m}$, que é o comprimento da ponta), sua área extremamente grande ($\sim 10^4\mu\text{m}^2$) pode influenciar muito nas medidas dependendo da área do ápice da ponta. Estes autores determinaram que para pontas com raio de

~400nm sua contribuição na derivada da capacitância (e, portanto, no sinal F_1) é maior que 99%, mas para pontas com raio ~20nm esse valor cai para aproximadamente 63%. Contudo, em nossas medidas utilizamos pontas de alta razão de aspecto, com raio ~5-10nm, que faz a razão das derivadas cair abaixo de 50%, segundo resultados de Hochwitz [54]. Dessa forma, podemos concluir que, em nossas medidas, a alavanca realiza uma média do V_S (que depende diretamente da derivada da capacitância) na região localizada abaixo dela, independente do tipo de nanoestrutura onde se localiza a ponta. Para que a medida do V_S seja precisa, necessitaríamos de uma ponta que é cerca de 10 vezes maior que o tamanho das estruturas encontradas em nossas amostras, o que dificultaria a medida da topografia. Outra alternativa seria tentar trabalhar com seções transversais das amostras. Uma dificuldade neste caso seria o baixo número de estruturas disponíveis para análise.

Contudo, verificamos que as medidas realizadas nas diferentes amostras estudadas tinham uma variação superior ao erro estimado ($\pm 50\text{mV}$) e, portanto, podem fornecer informações sobre os materiais na sua superfície. Para isso tomamos a média dos valores de V_S medidos no decorrer deste trabalho com o mesmo tipo de alavanca — UL20B (UltraleversTM) — que são utilizadas em modo não-contato por terem frequência de ressonância ~70kHz ($> 2f_{AC} = 34\text{kHz}$). No esquema ilustrativo da Figura 5.4 apresentamos os valores das funções trabalho (Φ) calculadas a partir das médias dos V_S medidos em amostras da Tabela 5.1. Um fato interessante que podemos observar no diagrama é que todos os níveis de Fermi medidos (barras pretas) das amostras estão dentro da banda de condução dos seus respectivos materiais na configuração de *bulk*.

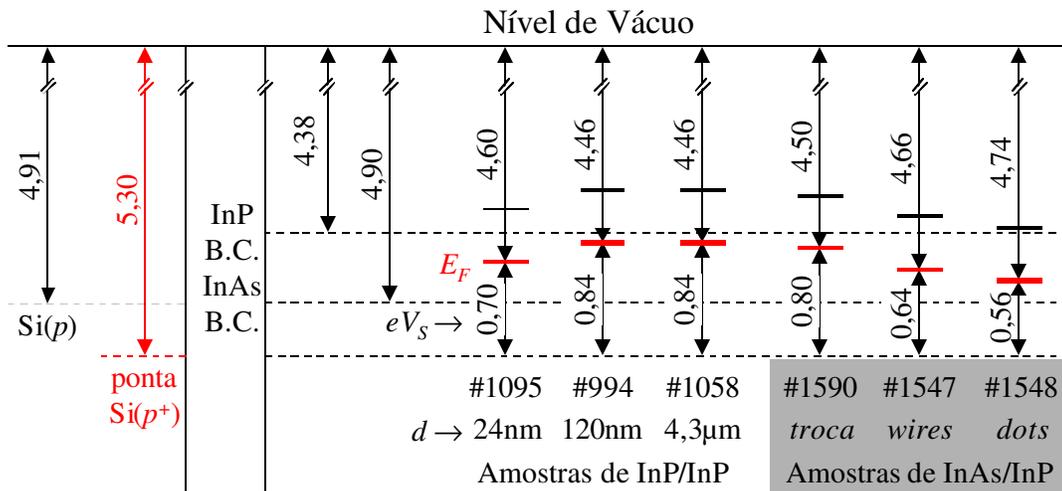


Figura 5.4: Esquema ilustrativo das posições dos níveis de Fermi (E_F), em vermelho, calculados a partir das médias dos V_S medidos nas amostras apresentadas da Tabela 5.1. A função trabalho da ponta de $\text{Si}(p^+)$ foi estimada em 5,3eV. Os valores de energia referentes ao fundo da banda de condução (B.C.) — ou afinidade eletrônica — dos compostos III-V, InP e InAs foram obtidos em diversos trabalhos da literatura. (Unidades em eV).

As amostras de InP/InP serviram para fazer uma calibração na medida, além de fornecer informações sobre a camada *buffer* de InP nas amostras de InAs/InP. Em particular, esperávamos que nas amostras de InP/InP #994 e #1058, onde temos uma estrutura que não está tensionada, suas energias de Fermi fossem relativamente próximas as das bandas de condução (B.C.) dos respectivos materiais *bulk*, devido à dopagem residual tipo *n*. Entretanto, se considerarmos que a função trabalho da ponta de silício é maior que o valor utilizado nos cálculos (4,9eV), teremos uma mudança em todos os valores medidos, que são mostrados em vermelho na Figura 5.4. Verificamos então que os níveis de Fermi para estas amostras estão todos um pouco abaixo dos fundos da banda de condução (B.C.) dos respectivos compostos. O valor mais adequado da função trabalho do Si(p^+) ($\phi = 5,3\text{eV}$) pode ser obtido considerando a função trabalho do Au igual a 5,47eV (ainda dentro dos valores reportados na literatura – veja Tabela 5.2) e o potencial de superfície para a ponta de Si(p^+) e a amostra de Au igual a 0,17V (veja Tabela 5.3).

A comparação das diferentes amostras de InP/InP proporciona informações interessantes. A amostra #1095 apresenta V_S substancialmente menor que as duas outras, #994 e #1058, que têm valores de V_S exatamente iguais. A amostra #1095 tem uma espessura de 24nm, muito menor que as demais, que foram crescidas nas mesmas condições, porém com diferentes espessuras. Esperaríamos que, pelo fato do filme de InP/InP na amostra #1095 ser fino, o nível de Fermi superficial fosse determinado principalmente pelo substrato de InP semi-isolante. De fato, o valor de V_S encontrado para esta amostra coloca o nível de Fermi mais próximo do meio do *gap* do InP que nas demais amostras. Como os valores de V_S nas amostras com 0,12 e 4,3 μm são exatamente iguais, e próximos ao valor da B.C. do InP (se considerarmos o *offset* nas medidas da Figura 5.4), concluímos que a região de depleção próxima à superfície da amostra tem largura menor que 0,12 μm , que é a espessura aproximada das camadas *buffer* de InP nas amostras de InAs/InP. Assim, esperaríamos que a posição do nível de Fermi da camada *buffer* de InP fosse o fator determinante nas medidas em modo *Kelvin-Probe* nas amostras de InAs/InP.

Analisando o conjunto de três amostras de InAs/InP, observamos que a amostra com a camada mais fina de InAs (*troca*), tem V_S próximo ao do InP/InP *buffer* (#994). Por outro lado, as amostras de InAs(*wires*)/InP (#1547) e InAs(*dots*)/InP (#1548), que têm um maior volume de material depositado e apresentam estruturas com E_{gap} (em termos da diferença entre os estados fundamentais das bandas de condução e valência) menor em comparação com a amostra obtida pelo processo de *troca* [55, 56], apresentam V_S menor, tendendo em direção ao valor esperado do InAs *bulk*. Apesar das espessuras das camadas de InAs permitirem supor inicialmente que estas se encontram dentro da região de depleção da superfície, vemos que as medidas *Kelvin-Probe* são sensíveis a sua presença. Ou seja, o nível de Fermi é afetado pela existência do filme de InAs

e pelas nanoestruturas presentes na superfície das amostras, mesmo que isto não seja indicado nas medidas resolvidas espacialmente.

Takahashi e colaboradores [40, 41, 47], analisaram amostras de InAs/GaAs(n) com microscopia de força atômica em modo contato, com ponta condutora e uma voltagem AC aplicada entre ponta e amostra. As imagens de força eletrostática (na frequência aplicada f e $2f$), neste caso, sugeriram que a largura da região de depleção é praticamente eliminada na região onde os *dots* se encontram, possivelmente devido à acumulação de elétrons nos *dots* de InAs. Esta interpretação dos resultados também concorda com medidas STM do mesmo grupo [57] em amostras irradiadas por *laser*, onde se observou que a intensidade de efeitos fotovoltaicos superficiais era menor em áreas da amostra onde se encontravam *dots*. Em trabalho posterior, contudo, estes autores [40, 41] mediram a posição do nível de Fermi utilizando microscopia de força eletrostática no modo *Kelvin-Probe*, com ponta metalizada com Au, no mesmo tipo de amostras do trabalho anterior. Os resultados colocam o nível de Fermi do filme fino de InAs $\sim 0,5$ eV acima da B.C. do InAs, e uma diferença de apenas 4meV entre o potencial de superfície do *dot* e da WL (nenhum comentário a respeito da precisão desta medida foi feito pelos autores). Quando a mesma medida é feita em amostras espessas (~ 200 ML) de InAs, valores de $V_s \sim 0,45$ V são obtidos (colocando o nível de Fermi dentro da B.C. do InAs), mas pequenas flutuações (alguns meV) são observadas em função da topografia da amostra.

Em nossas amostras, a espessura do InAs depositado é de apenas algumas monocamadas de material. Apesar de algumas discrepâncias na discussão feita nas referências mencionadas no parágrafo anterior, os valores do nível de Fermi de nossas amostras também sugerem a influência da nanoestrutura na medida realizada, como nos resultados obtidos por Takahashi e Kawamukai [40, 41]. Além disso, a variação observada na posição do nível de Fermi entre as três amostras corresponde qualitativamente à variação estimada do *gap* para *wetting layer*, *wires* e *dots* medidas por fotoluminescência [55, 56], sugerindo que o filme de InAs está efetivamente contribuindo para a medida do nível de Fermi nas amostras. Contudo, para podermos elucidar melhor este aspecto devemos analisar um maior número de amostras no sistema InAs/InP, variando a espessura do material depositado, ou, como discutido na Seção 6.3 mais adiante, analisando amostras onde camadas dopadas são incluídas na estrutura.

5.2 Medidas de Condutância Local e Espectroscopia $I \times V$ com C-AFM

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos com o C-AFM em modo contato, utilizando as pontas condutoras com filme de cromo/ouro (veja Seção 3.5), para as três amostras com filme de InAs apresentadas na Tabela 5.1. Nestas amostras, as nanoestruturas estão tensionadas (comprimidas) devido à diferença do parâmetro de rede entre o InAs e o InP. Vimos no Capítulo 2 que a compressão da rede cristalina de um semiconductor causa o aumento da sua energia de *gap* (E_{gap}) e também que a relaxação dessa compressão varia com o tamanho das nanoestruturas.

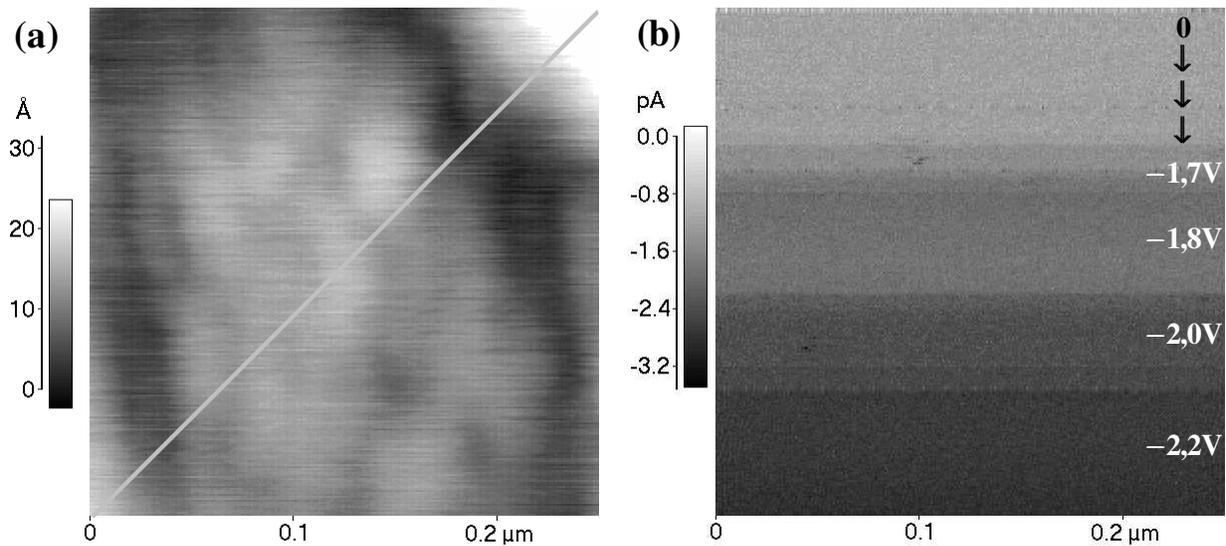


Figura 5.5: Imagem obtidas simultaneamente com CAFM sobre a amostra de $\text{InAs}_{(troca)}/\text{InP}$ da Tabela 5.1. (a) topografia e (b) corrente da ponta para a amostra devido aos potenciais externos aplicados à amostra (indicados na imagem elétrica). Força entre ponta-amostra igual a 40nN e tempo de aquisição de 4,3min.

Na Figura 5.5(a) temos a imagem topográfica e na Figura 5.5(b) a imagem elétrica (corrente) obtidas simultaneamente sobre a amostra de $\text{InAs}_{(troca)}/\text{InP}$ com tensão V_A , aplicada na amostra, variando desde 0 até $-2,2\text{V}$ conforme mostra a figura. A alavanca usada tinha $k = 2,1\text{N/m}$ e a força entre ponta-amostra foi igual a 40nN — cerca de 32% do valor padrão utilizado pelo AFM, minimizando bastante a remoção dos filmes condutores. A varredura na direção lenta foi realizada na vertical e de cima para baixo e a tensão aplicada foi sendo continuamente aumentada.

A imagem topográfica da Figura 5.6(a) foi obtida sobre esta mesma amostra usando uma ponta de silício não metalizada, onde podemos ver com maior nitidez pequenas variações (1 a 2ML de altura e 10-20nm de diâmetro) no filme de InAs sobre as ondulações do InP da camada *buffer*. Existem também *dots* de tamanho elevado, ~100nm, que se formaram preferencialmente *entre* as ondulações. Na Figura 5.6(b) temos uma seção transversal referente à linha cinza na imagem topográfica da Figura 5.5(a), onde podemos observar uma única ondulação da camada *buffer* de InP (maior período) e as pequenas variações no filme de InAs sobre ele. A imagem elétrica da Figura 5.5(b) mostra apenas uma dependência com a tensão aplicada, ou seja, uma corrente homogênea em toda área analisada que não varia com a topografia.

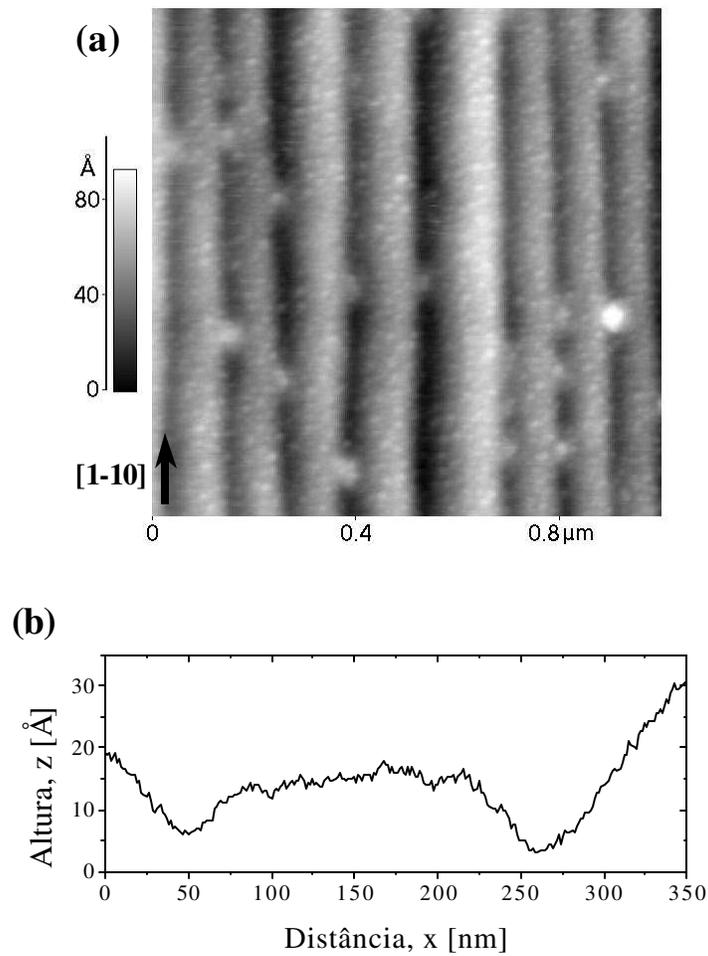


Figura 5.6: (a) topografia realizada com uma ponta de silício sem metalização para melhor resolução espacial. (b) seção transversal referente à linha cinza na imagem topográfica representada pela Figura 5.5(a).

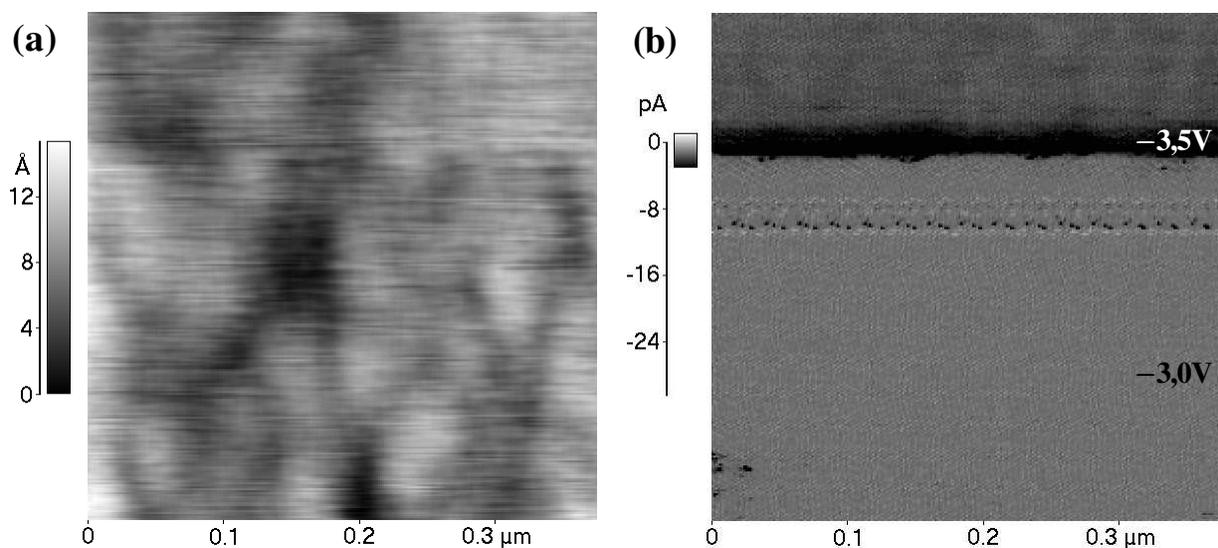


Figura 5.7: Imagem obtidas simultaneamente com CAFM sobre a amostra de $\text{InAs}_{(wires)}/\text{InP}$ da Tabela 5.1. (a) topografia e (b) corrente da ponta para a amostra devido as tensões $V_A = -3,0$ e $-3,5\text{V}$. Força entre ponta-amostra igual a 80nN e tempo de aquisição de $4,3\text{min}$.

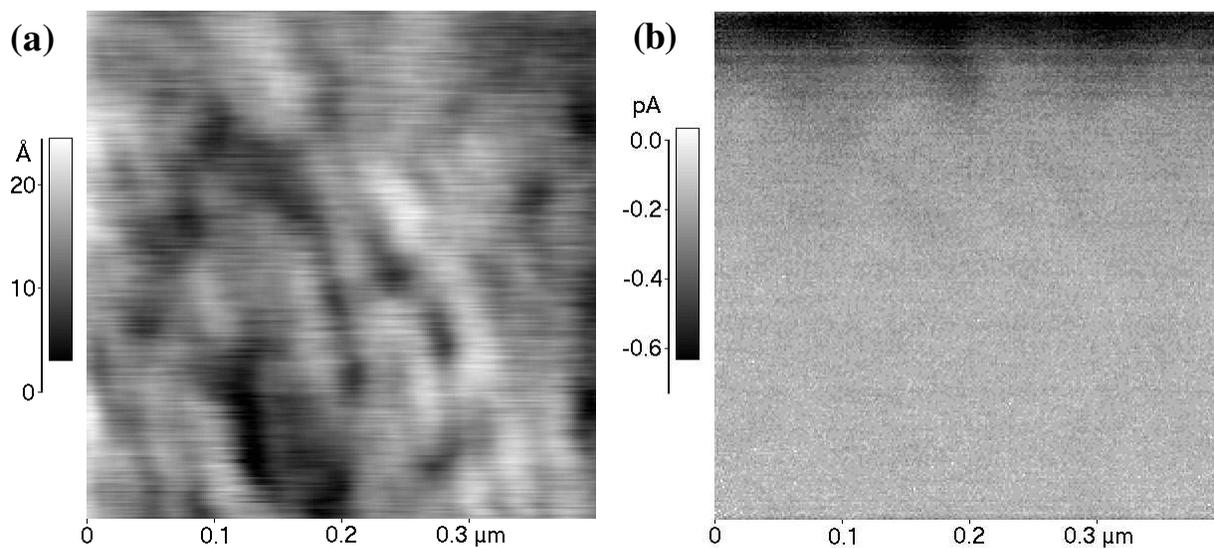


Figura 5.8: Imagem obtidas simultaneamente com CAFM sobre a amostra de $\text{InAs}_{(wires)}/\text{InP}$ da Tabela 5.1. (a) topografia e (b) corrente da ponta para a amostra com $V_A = -4,5\text{V}$. Força entre ponta-amostra igual a 80nN e tempo de aquisição de $4,3\text{min}$.

Na amostra de $\text{InAs}_{(wires)}/\text{InP}$ também verificamos que as imagens elétricas não possuem uma clara dependência com a topografia, como podemos ver nos dois grupos de imagens obtidas por C-AFM nas Figuras 5.7 e 5.8. Na Figura 5.7 temos em (a) a topografia e em (b) a imagem de

corrente obtidas sob as mesmas condições utilizadas na amostra de $\text{InAs}_{(troca)}/\text{InP}$, com tensão inicial de $-3,0\text{V}$ na metade inferior da imagem elétrica e que depois foi aumentada para $-3,5\text{V}$ (a varredura na direção lenta foi na vertical e de baixo para cima). Quando a tensão foi aumentada observamos uma corrente homogênea de aproximadamente 30pA , que depois ficou instável e diminuiu para menos de 1pA . Sobre uma outra região da mesma amostra realizamos as medidas apresentadas na Figura 5.8, onde em (a) temos a topografia e em (b) sua respectiva imagem de corrente elétrica, adquiridas com varredura vertical de cima para baixo. A tensão foi aumentada para $-4,5\text{V}$ e novamente observamos no início da aquisição um sinal na corrente que não corresponde às variações na topografia. No restante da imagem a corrente também ficou instável e se anulou. É interessante notarmos que o intervalo de corrente medido na Figura 5.8(b) é cerca de 40 vezes menor em relação à imagem elétrica da Figura 5.7(b), embora tivéssemos um aumento da tensão aplicada. Isso poderia estar relacionado com a remoção dos filmes condutores, pois o intervalo de tensão é relativamente alto e a força entre ponta-amostra é o dobro das utilizadas nas medidas sobre a amostra com processo de *troca*. Além do mais, as medidas subsequentes, com tensão aumentando até $V_A = -6,0\text{V}$, também não apresentaram sinal estável na corrente medida. Este comportamento se repetiu para diferentes pontas metalizadas usadas nas tentativas de medir corrente nesta amostra.

Nas medidas do potencial de superfície para as amostras estudadas neste trabalho (Seção 5.1), verificamos que existe uma diferença de $\cong 160\text{mV}$ entre os níveis de Fermi para as amostras de $\text{InAs}_{(troca)}/\text{InP}$ e de $\text{InAs}_{(wires)}/\text{InP}$. Entretanto, a diferença de voltagem aplicada em G-AFM, para que fosse possível retirar portadores nessas duas amostras, foi $>1\text{V}$. Dessa forma, podemos associar tal diferença a uma maior espessura do óxido ou a um maior número de estados localizados na interface metal-semicondutor, na amostra com estruturas tipo *wires*. Na Figura 5.9(a) temos a topografia da amostra obtida com uma ponta de nanotubo de carbono para melhor resolução espacial e na Figura 5.9(b) uma ilustração geométrica da forma dos *wires* encontrados na amostra. Vemos que a área superficial de InAs neste caso é maior do que na amostra obtida com o processo de *troca*. Além disso, não ocorre um bom contato entre a ponta metalizada (raio $\gg 5\text{-}10\text{nm}$) e as laterais dos *wires* de InAs . Outro aspecto que pode acarretar diferenças na corrente medida, entre estas duas amostras, é a presença de facetas $\{411\}$ formando os *wires*, pois a oxidação de uma superfície depende da sua orientação cristalográfica.

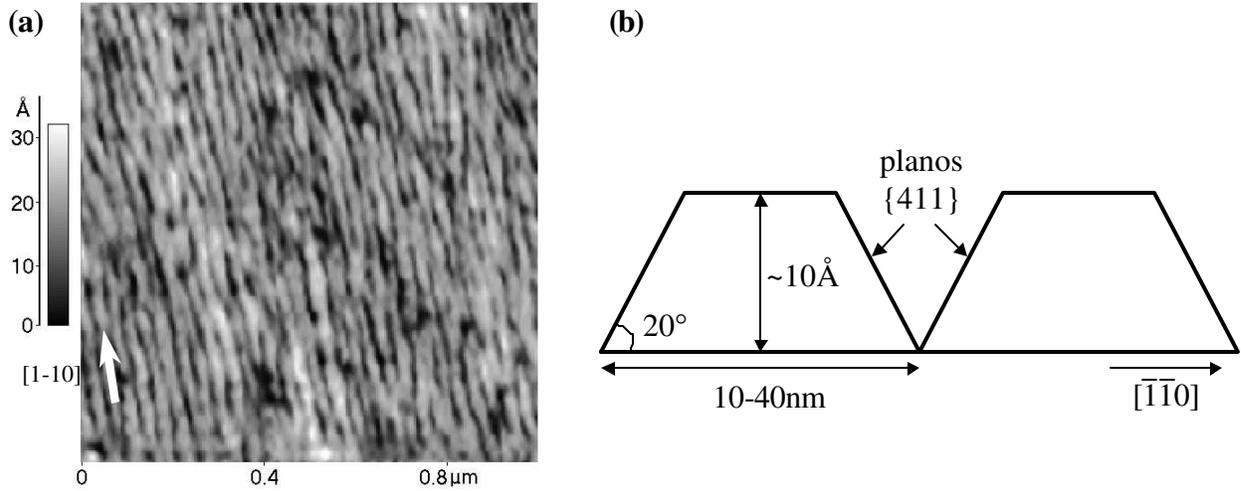


Figura 5.9: (a) topografia realizada com uma ponta de nanotubo de carbono (para melhor resolução espacial) sobre a amostra de $\text{InAs}_{(\text{wires})}/\text{InP}$ da Tabela 5.1. (b) ilustração geométrica da seção transversal dos *wires*, com suas respectivas medidas. O ângulo de 20° está relacionado à formação de planos $\{411\}$ nas laterais dos *wires*.

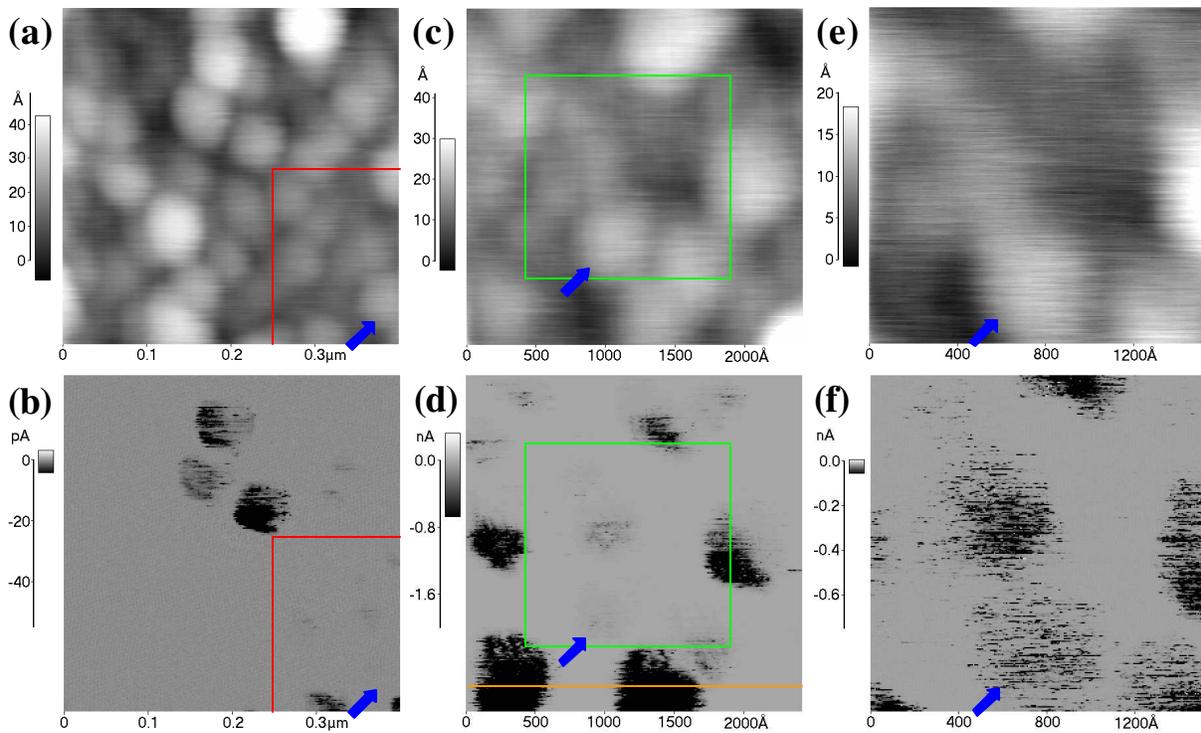


Figura 5.10: Imagens obtidas com C-AFM sobre a amostra de $\text{InAs}_{(\text{dots})}/\text{InP}$ da Tabela 5.1. Topografia (a) e corrente da ponta para a amostra (b) com $V_A = -0,6\text{V}$. Topografia (c) e corrente (d) com $V_A = -1,4\text{V}$; ampliação da região em vermelho nas figuras (a) e (b). Topografia (e) e corrente (f) com $V_A = -2,0\text{V}$; ampliação de região em verde nas imagens (c) e (d). As setas em azul indicam o mesmo *dot* nos três pares de imagens. Força entre ponta-amostra igual a 40nN e tempo de aquisição de $4,3\text{min}$.

Na amostra de $\text{InAs}_{(dots)}/\text{InP}$, observamos que os *dots* apresentam grandes diferenças de condutividade entre si e também com relação às regiões localizadas entre eles. Na Figura 5.10 vemos três pares de imagens de topografia [(a), (c) e (e)] e corrente [(b), (d) e (f)] obtidas com $V_A = -0,6, -1,4$ e $-2,0\text{V}$, respectivamente, onde foi realizada uma ampliação dos *dots* que possuem baixa condutividade, como por exemplo aquele indicado pelas setas azuis. Nas imagens topográficas existem *dots* que apresentam diferentes valores de corrente, embora possuam aproximadamente o mesmo tamanho. A Figura 5.11(a) mostra uma topografia com melhor resolução espacial, onde vemos que os *dots* estão alinhados na mesma direção que os *wires* da amostra de $\text{InAs}_{(wires)}/\text{InP}$ e que a WL é uma região muito pequena localizada *entre* os *dots*, ou entre as regiões remanescentes dos *wires* [25]. Devido às irregularidades da amostra, o contato elétrico com a ponta pode variar mesmo para *dots* do mesmo tamanho. Contudo, quando aumentamos o potencial aplicado é possível transferir uma pequena corrente mesmo através dos *dots* que fazem um contato elétrico não muito eficiente com a ponta.

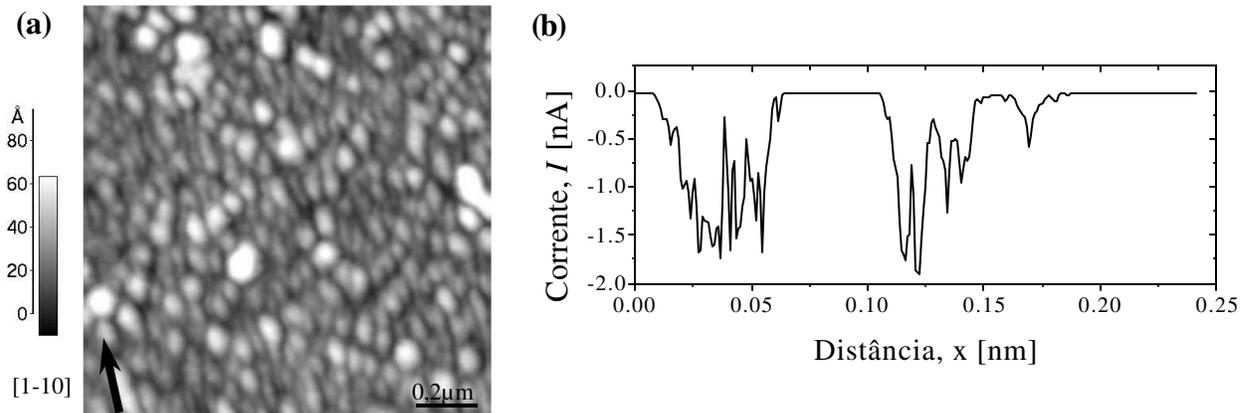


Figura 5.11: (a) Imagem AFM da topografia da amostra de $\text{InAs}_{(dots)}/\text{InP}$ realizada com uma ponta de nanotubo de carbono para melhor resolução espacial. Neste tipo de amostra existe uma grande variação do tamanho médio dos *dots*. (b) seção transversal referente à linha alaranjada na imagem da Figura 5.10(d).

Nos *dots* com maior corrente verificamos que ocorrem flutuações na corrente medida. A Figura 5.11(b) mostra uma seção transversal referente à linha alaranjada na imagem elétrica da Figura 5.10(d), na qual vemos que podem ocorrer, na corrente medida, flutuações maiores que 1nA sobre um mesmo *dot*. Estas flutuações podem estar relacionadas com mudanças no contato elétrico *sobre* o *dot*, durante a varredura da imagem. Entretanto, veremos mais adiante que tais variações na condutância se restringem a pequenas regiões *sobre* os *dots*. Veremos também, que

resultados semelhantes foram encontrados na literatura para amostras de InAs/GaAs com medidas de C-AFM em ultra alto vácuo (UHV).

Na Tabela 5.4 temos os diâmetros de alguns dos *dots*, medidos a partir das imagens topográfica e elétrica das Figuras 5.10(c) e 5.10(d), respectivamente. Os diâmetros medidos a partir da imagem elétrica são menores ou iguais aos respectivos diâmetros da topografia dos *dots*, que estão dentro do intervalo de variação de tamanhos observados na Fig. 5.11(a).

Tabela 5.4: Parâmetros geométricos, nas imagens de topografia e de corrente, dos *dots* das Figuras 5.10(c) e 5.10(d).

Diâmetro na topografia	Altura na topografia	Diâmetro na imagem elétrica
40nm	5Å	41,5nm
≅55nm	5,8Å	35nm
60nm	5-12Å	34nm
65nm	7,7Å	66nm
83nm	20Å	41nm

Para estudarmos melhor as flutuações na corrente medida *sobre* os *dots* da amostra de InAs(*dots*)/InP, realizamos imagens com o dobro da resolução lateral* usada nas aquisições anteriores. Com isso, podemos garantir que as variações na corrente medida fiquem compreendidas numa faixa de dezenas de pontos de aquisição e assim eliminar uma possível variação aleatória entre pontos adjacentes. Na Figura 5.12(a) temos uma topografia sobre esta amostra, onde verificamos que somente o *dot* de maior altura (20Å) e largura (≅90nm) possui condutividade para uma tensão $V_A = -1,0V$ — veja Figura 5.12(b). Entretanto, existem regiões sobre esse *dot* que apresentam um aumento significativo da corrente medida. Para melhor visualização destas regiões temos uma amplificação, realizada com o programa de processamento de imagens do AFM, na imagem situada no interior da Figura 5.12(b). As regiões mais escuras possuem largura de ~50Å, equivalente à cerca de 13 pontos de aquisição, confirmando, portanto, que tais flutuações na corrente *sobre* os *dots* se restringem a regiões isoladas.

* As imagens AFM mostradas aqui, em geral, têm 256 pontos de resolução nas direções x e y.

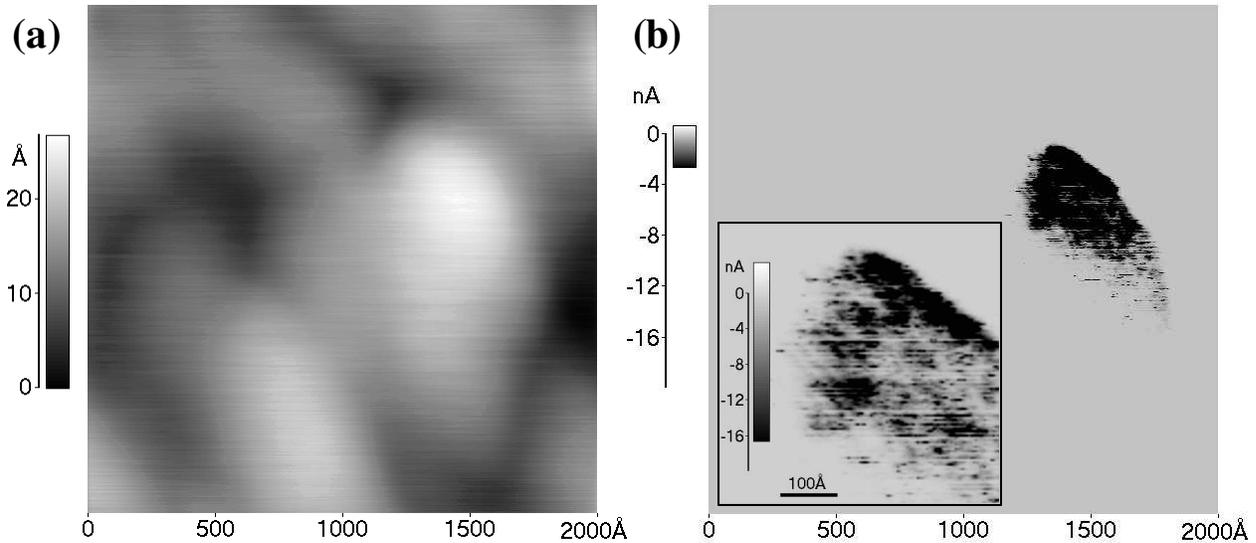


Figura 5.12: Imagens obtidas simultaneamente com GAFM sobre a amostra de $\text{InAs}_{(dots)}/\text{InP}$ da Tabela 5.1. Topografia (a) e corrente da ponta para a amostra (b) adquiridas com $V_A = -1,0\text{V}$. Uma amplificação (realizada com o programa de processamento de imagens do AFM) da região mais condutora pode ser vista no interior da figura (b).

Após a aquisição das imagens da Figura 5.12 posicionamos a ponta condutora do AFM sobre aquele *dot* e realizamos algumas medidas da sua característica $I \times V$. Na Figura 5.13 temos uma das curvas adquiridas com a ponta posicionada inicialmente em uma região sobre o *dot* (pos. 1, na Figura 5.13). Em seguida realizamos um pequeno movimento da ponta sobre o *dot*, que foi de $\sim 80\text{\AA}$ em torno da posição inicial (pos. 1)*. Após a mudança, verificamos que a característica $I \times V$ nesta nova posição (pos. 2, na Figura 5.13) mudou substancialmente. Inicialmente, o ‘ponto’ sobre o *dot* analisado pelo microscópio localizava-se numa região pouco condutora na Figura 5.12(b). Com a troca de posição atingimos, provavelmente, um outro ‘ponto’ dentro de uma região de maior condutividade.

As características das curvas obtidas são referentes a um contato Schottky, na qual o metal equivale à ponta condutora (ouro), o semiconductor é a nanoestrutura tipo *dot* (InAs) e o óxido nativo na superfície do InAs é a fina camada isolante entre os dois materiais. Nas estruturas Schottky, o comportamento da curva da característica $I \times V$ (e sua curvatura, para processos de tunelamento) está relacionada com a qualidade da interface que define o transporte de portadores entre os dois eletrodos [5]. Comparando as duas curvas da Figura 5.13 vemos que a primeira (pos. 1) não tem um caráter exponencial bem definido, o que ocorre com a segunda (pos. 2). Isto está de acordo com as proposições anteriores de que o aumento da corrente em

* Infelizmente não temos condições de posicionar a ponta condutora com precisão, devido aos problemas de relaxação do sistema de varredura do microscópio.

determinadas regiões sobre o *dot* é devido as mudanças no contato elétrico entre ele e a ponta do AFM.

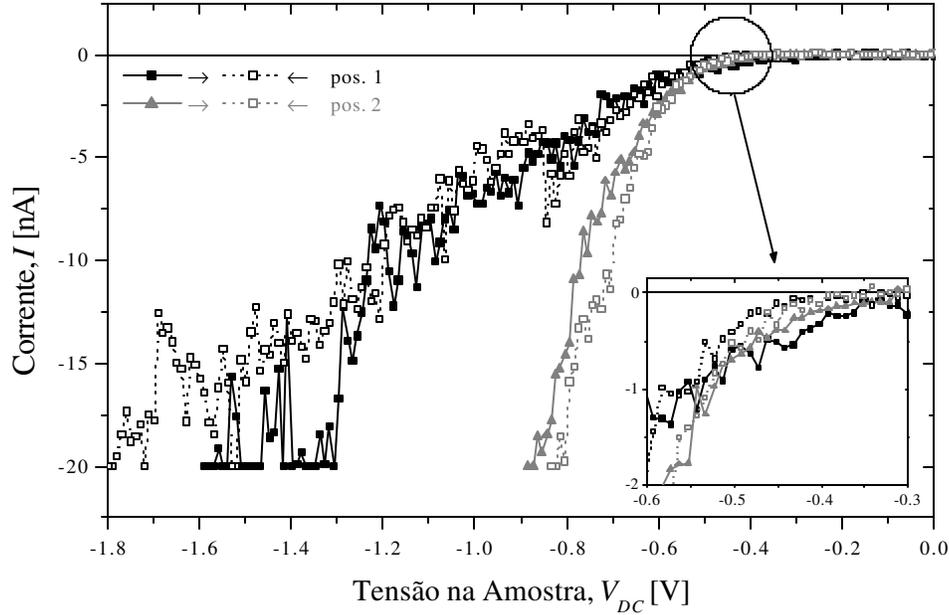


Figura 5.13: Curvas $I \times V$ (polarização direta) obtidas com C-AFM sobre o *dot* com sinal de corrente na Figura 5.12. A curva em cinza (pos. 2) foi obtida quando realizamos um pequeno movimento ($\sim 80\text{\AA}$) da ponta condutora sobre o *dot*, depois da aquisição da curvas em preto (pos. 1). No interior do gráfico (*inset*) temos uma ampliação das curvas, mostrando que as tensões de limiar são semelhantes. As setas indicam o sentido em que a rampa de tensão foi aplicada, semelhante ao visto nos resultados com EFM em modo *Kelvin-Probe*.

O gráfico no interior da Figura 5.13 mostra um aumento da região das curvas próximas ao ‘cotovelo’. Podemos notar, agora com mais precisão, que as tensões de limiar são similares para as duas curvas obtidas nas diferentes regiões sobre o *dot* da Figura 5.12. Isso indica que não houve mudanças no tipo de material (E_{gap} do semiconductor, por exemplo) ou nas propriedades eletrônicas nas duas regiões medidas. Seria possível (e tentador) interpretar este resultado em função de mudanças espaciais na densidade de probabilidade (distribuição eletrônica) associada aos níveis de energia do *dot*. Contudo, isto só seria possível se artefatos provenientes da convolução entre ponta-amostra e a conseqüente variação na qualidade dos contatos metálicos pudessem ser completamente excluídos.

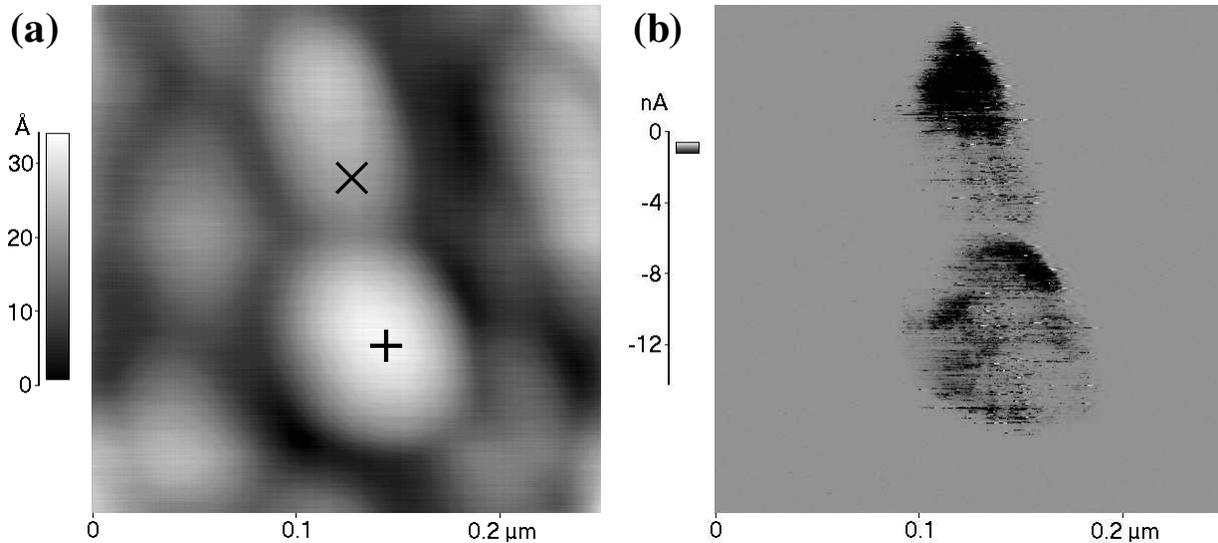


Figura 5.14: Imagens obtidas simultaneamente com GAFM sobre a amostra de $\text{InAs}_{(dots)}/\text{InP}$ da Tabela 5.1. Topografia (a) e corrente da ponta para a amostra (b) com $V_A = -0,7\text{V}$. As características $I \times V$ dos dois *dots* indicados pelos símbolos 'x' e '+' estão na Figura 5.15.

Para analisar este problema, utilizamos os resultados mostrados na Figura 5.14, onde imagens obtidas por C-AFM sobre uma outra região da amostra de $\text{InAs}_{(dots)}/\text{InP}$ são apresentadas. Nas imagens desta figura podemos ver que somente os dois maiores *dots* apresentam uma corrente significativa para $V_A = -1,0\text{V}$. Observamos, neste caso, que também existem regiões *sobre* os *dots* onde ocorrem variações na corrente medida. O *dot* indicado pelo símbolo 'x' apresenta largura* de 80nm e altura de 20Å, enquanto que o outro (+) apresenta 100nm de largura com uma altura de 28Å. Enquanto o *dot* (x) apresenta duas regiões bem definidas, de maior e menor corrente, o *dot* (+) apresenta maior corrente em algumas regiões da sua borda, analogamente ao observado no HOPG (veja Seção 4.2.3). Medidas realizadas nas duas direções de varredura, sobre os dois maiores *dots* nesta figura, não mostraram mudanças significativas das regiões com diferentes condutividades. Entretanto, estas regiões podem estar relacionadas à diferença no gradiente da topografia observada nos dois *dots*.

Sasaki e colaboradores [58] calcularam a distorção das imagens AFM devido ao tamanho finito do raio da ponta. Um ângulo crítico, $\alpha_0 = 2 \cdot \arctan[k/(1-k)]^{1/2}$, onde k é a razão entre a altura da estrutura a ser medida e o diâmetro da ponta, foi definido neste trabalho. Distorções substanciais foram observadas para estruturas cujas laterais apresentam inclinações maiores que este ângulo crítico. As distorções não afetam a altura das estruturas medidas, apenas sua largura, e o aumento da largura depende tanto da altura quanto do ângulo da lateral da

* Perpendicular ao eixo na direção mais alongada do *dot*.

estrutura [58]. No nosso caso, medidas complementares (microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons *in-situ* durante o crescimento) mostram que o ângulo das faces laterais dos *dots* é o mesmo ângulo dos *wires* na direção [-1-10] [25]. Assim, aplicando este resultado aos cálculos feitos por Sasaki e colaboradores [58], podemos concluir que o *dot* de menor altura da Figura 5.14 apresenta menor convolução com a ponta (isto é, menor distorção). Como este *dot* não exhibe variações significativas na região de maior corrente [Figura 5.14(b)] (associada à variação na topografia), concluímos que efeitos de convolução ponta-amostra são importantes e não devem ser desprezados na análise dos resultados.

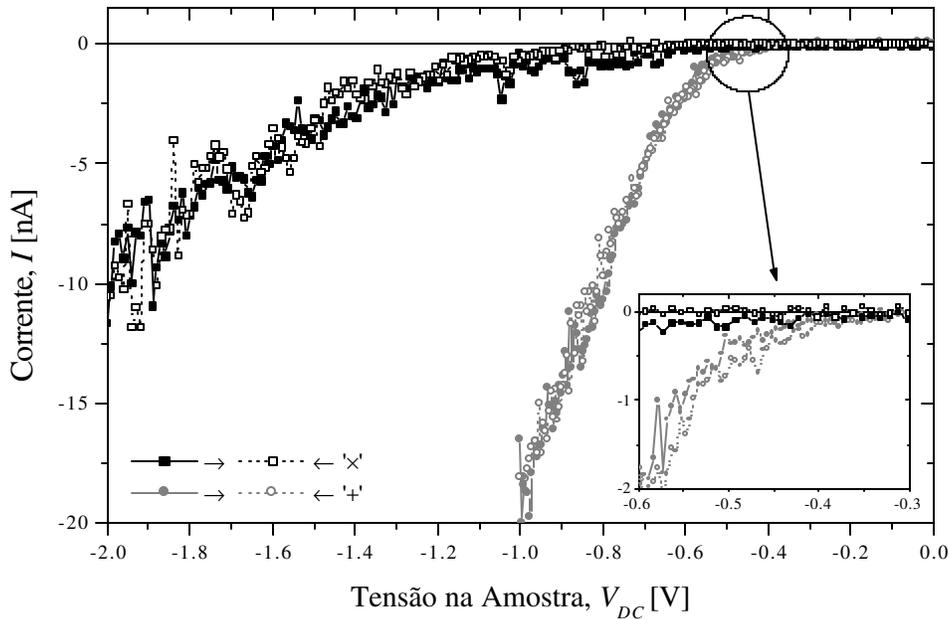


Figura 5.15: Curvas $I \times V$ (polarização direta) obtidas com C-AFM sobre os *dots* com sinal de corrente na Figura 5.14. A curva cinza corresponde ao *dot* de 100nm de diâmetro (símbolo '+'), e a curva preta a região indicada pelo símbolo 'x' na Figura 5.14.

Na Figura 5.15 temos duas curvas $I \times V$ realizadas nas regiões indicadas pelos símbolos 'x' e '+' na imagem topográfica da Figura 5.14. As curvas $I \times V$ mostram que no *dot* de 80nm de largura, a tensão de limiar é maior (em módulo) que o de 100nm, mas a medida foi realizada numa região onde a nanoestrutura apresentava pouca corrente [veja Figura 5.14(b)]. Entretanto, nesta amostra, os *dots* são formados a partir da transferência de material dos *wires* durante o

processo de recozimento [25]. Os *dots* estão ainda interconectados por regiões dos *wires* e, portanto, a morfologia da superfície continua exibindo uma anisotropia de forma como vemos na Figura 5.11. Podemos então identificar a região medida sobre o *dot* de 80nm como uma pequena região remanescente do *wire* que o formou. Na Figura 5.9 vemos que o período dos *wires* é de até 40nm e as nanoestruturas descritas acima podem ter sido formadas pela união de dois *wires*, proporcionada pela presença do *dot*, aumentando a relaxação da tensão, diminuindo a E_{gap} e, portanto, melhorando o contato elétrico com a ponta metalizada. Observamos, também, que o *dot* de 100nm tem tensão de limiar semelhante aquele de ≈ 90 nm da Figura 5.12, como podemos ver nas respectivas ampliações (*inset*) apresentadas nos gráficos da Figura 5.15 e Figura 5.13.

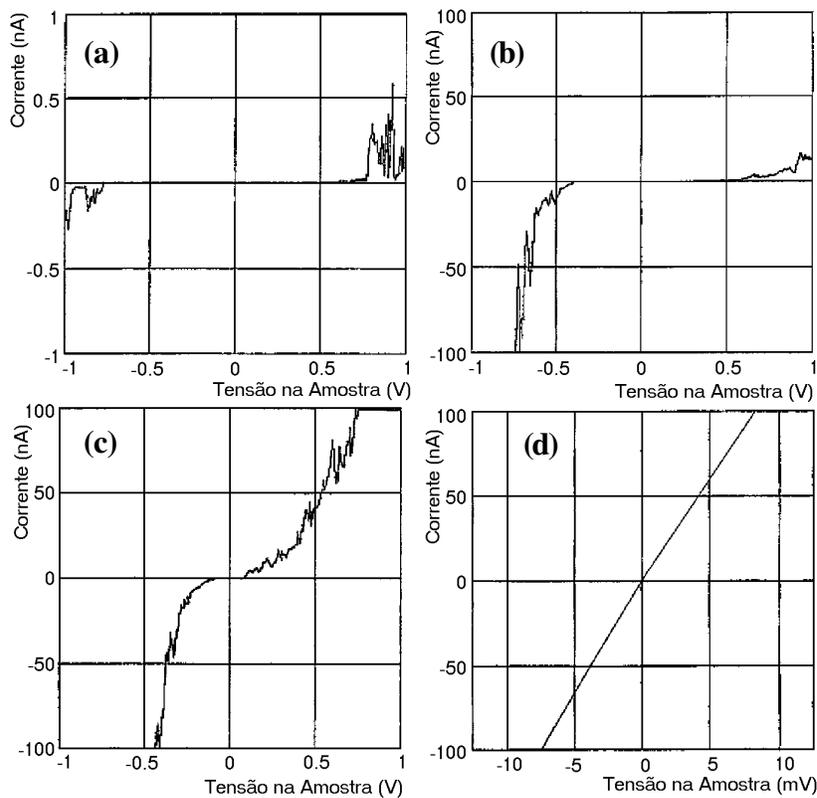


Figura 5.16: Curvas $I \times V$ obtidas com CAFM em ultra alto vácuo (UHV) sobre amostra de InAs/GaAs(n^+), realizadas por Tanaka e colaboradores [16]. (a) *wetting layer* (WL), (b) *dot* com diâmetro de 20, (c) 50 e (d) 100nm.

Tanaka e colaboradores [16] observaram no sistema InAs/GaAs(n^+), através de medidas C-AFM em ultra alto vácuo (UHV), que o contato elétrico entre os *dots* de InAs e a ponta metalizada também é do tipo Schottky*, com tensão de limiar diminuindo (em módulo) com o

* Durante a transferência da amostra da câmara de crescimento para o AFM, foi aplicado um fluxo de nitrogênio seco para minimizar a oxidação.

aumento do tamanho da nanoestrutura [veja Figura 5.16(b) e 5.16 (c)]. Entretanto, seus resultados mostraram que *dots* com diâmetro de 100nm possuem caráter ôhmico, com resistência de $\sim 80\text{k}\Omega$, como vemos na Figura 5.16(d); na WL — completamente oxidada na interpretação dos autores — a resistência medida foi de até $10\text{G}\Omega$ para tensões entre $-0,8$ e $0,5\text{V}$, que equivale a uma corrente menor que 10pA [Figura 5.16(a)]. Segundo os autores, o comportamento ôhmico observado no *dot* de 100nm pode estar relacionado com defeitos da rede cristalina dentro dele, embora tais defeitos não sejam esperados.

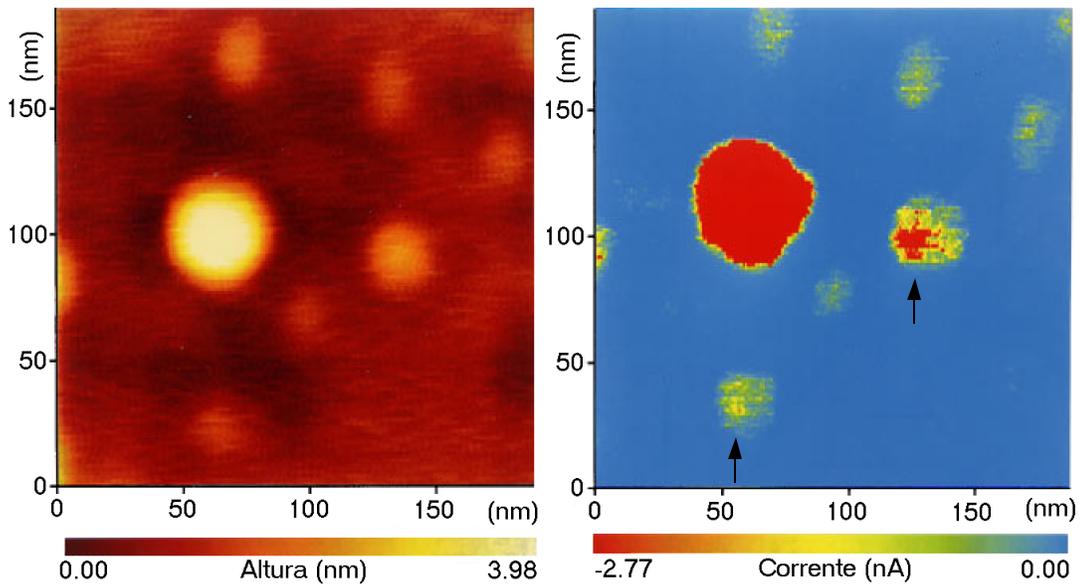


Figura 5.17: Imagens obtidas com C-AFM em ultra alto vácuo (UHV) sobre amostra de $\text{InAs}/\text{GaAs}(n^+)$ polarizada com $-0,6\text{V}$, realizadas por Tanaka e colaboradores [16].

Nossos resultados, sobre a amostra de *dots*, são semelhantes aos observados por Tanaka, em vários aspectos. Em geral, os *dots* de maior tamanho, que estão mais relaxados e, portanto, têm menor E_{gap} , fazem melhor contato elétrico com a ponta metalizada, possuindo tensão de limiar menor. Na região *entre* os *dots* também não observamos corrente até o limite de nosso equipamento ($\sim 0,5\text{pA}$), com tensões na amostra de até $-2,0\text{V}$. As flutuações (*spikes*) nas curvas $I \times V$ medidas sobre os *dots*, e mostradas nas Figuras 5.13 e 5.15, são semelhantes às encontradas nas medidas em UHV, Figura 5.16, e podem indicar a assinatura de contatos pontuais de condutância [8], que deverão ser estudados com maior atenção no futuro. Por outro lado, as flutuações da corrente *sobre* os *dots* observadas em nossas amostras nas imagens elétricas, podem ser vistas também na amostra de $\text{InAs}/\text{GaAs}(n^+)$ da Figura 5.17 e não foram comentadas pelos autores do trabalho. Os *dots* indicados pelas setas nesta figura apresentam topografias

regulares, mas as regiões localizadas à esquerda da imagem elétrica apresentam maiores valores de corrente. Por fim, verificamos que no InAs/GaAs(n^+) os diâmetros dos *dots* medidos através da imagem elétrica são pouco maiores que os respectivos diâmetros geométricos. Nestas amostras, onde a superfície *entre* os *dots* é relativamente plana, temos um melhor contato da ponta com as laterais dos *dots*, aumentando o diâmetro medido através das imagens elétricas. Este resultado é oposto ao observado nos *dots* de InAs/InP. Em nossas amostras, a alta densidade de nanoestruturas com baixa altura, relativas a amostra de InAs/GaAs(n^+), torna a convolução da ponta na lateral do *dot* menos significativa.

Por outro lado, as regiões com maior condutividade *sobre* os *dots* de InAs/InP, poderiam estar relacionadas com deslocções da rede cristalina. No entanto, medidas com microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) não apresentaram defeitos em nanoestruturas de pequeno tamanho (<100nm), a amostra apresentou boa fotoluminescência (sem *cap layer* espessa) e as medidas $I \times V$ não mostraram comportamento ôhmico nestas regiões. Com isso, podemos associar os melhores contatos elétricos nas imagens obtidas com medidas C-AFM à convolução da ponta metalizada (raio >5-10nm) com as nanoestruturas semicondutoras encontradas na amostra de InAs(*dots*)/InP.

Capítulo 6

Trabalhos Futuros

Descreveremos neste capítulo os resultados obtidos usando o AFM como ferramenta de nanolitografia para a fabricação de contatos elétricos nanométricos, com o intuito de estudar o transporte elétrico entre as nanoestruturas vistas no Capítulo 5. Apresentaremos também algumas mudanças que podem ser feitas na instrumentação para melhorar a qualidade e reprodutibilidade na aquisição de imagens e curvas elétricas com o AFM, e algumas amostras que também podem ser analisadas com as técnicas implementadas e elucidar aspectos não completamente resolvidos neste trabalho.

6.1 Nanolitografia com AFM e Medidas de Transporte Elétrico

O microscópio de força atômica (AFM) é uma ferramenta bastante versátil para a manipulação de estruturas nanométricas. Recentemente, o AFM em modo não-contato foi utilizado para alinhar um nanotubo de carbono sobre dois eletrodos com a finalidade de estudar seu transporte elétrico [59]. Um resumo completo sobre as técnicas de nanolitografia com microscopia por varredura com ponta de prova (SPM) pode ser encontrado na referência [35]. Alguns tipos de nanolitografia com SPM são o *modo arraste* [60, 61], no qual a ponta do AFM penetra num polímero macio (resiste) removendo-o fisicamente. No nosso caso não é utilizada a realimentação para manter a força constante; apenas é definida uma distância fixa que a ponta penetrará no resiste. No *modo tensão* [33, 36] uma diferença de tensão é aplicada entre ponta-

amostra de maneira que a corrente produzida sensibilize o resiste (tipo PMMA – Poli-Metil-Metacrilato); após a revelação do resiste obtém-se o padrão escrito sobre a amostra. Melhorias significativas na qualidade dos padrões produzidos com estas técnicas são obtidas através de pequenas modificações nos processos realizados. Em *modo arraste* a deposição de um fino metal sobre o resiste (método multi-camadas [62]) permite que a largura da linha produzida tenha dimensões de ~60nm. Entretanto, em *modo tensão* padrões mais homogêneos podem ser produzidos com o AFM em modo não-contato [37] ou em modo contato intermitente [38], pois as forças de atrito entre ponta-amostra são muito pequenas comparadas com aquelas com o AFM em modo contato.

As técnicas implementadas com este trabalho permitirão a caracterização elétrica “por amostragem” das diferentes nanoestruturas presentes em uma amostra. No entanto, propriedades de transporte entre algumas destas nanoestruturas devem ser estudadas também em função da temperatura. Para isso, pretendemos utilizar a litografia por AFM para a fabricação de contatos metálicos nanométricos nas amostras previamente analisadas por EFM e C-AFM.

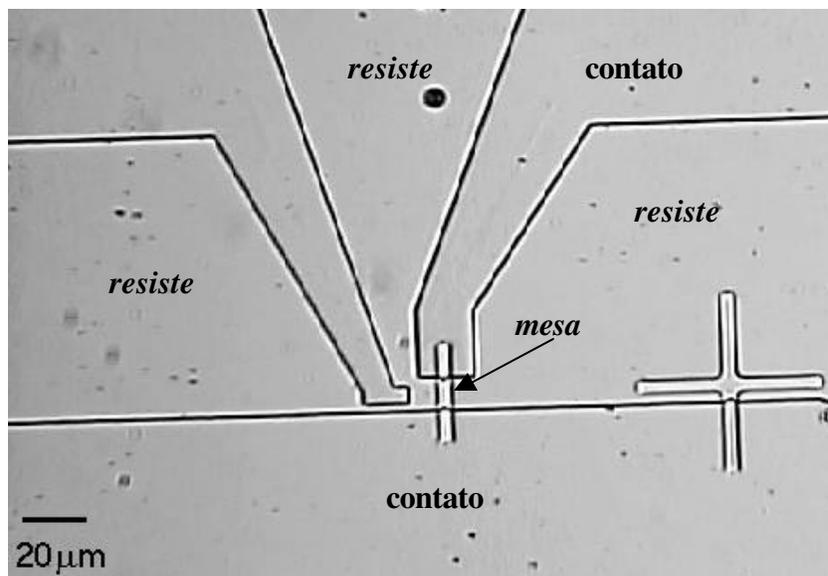


Figura 6.1: Fotografia em microscópio óptico dos padrões (*mesa* e contatos) produzidos pelo conjunto de máscaras para fotolitografia convencional. As nanoestruturas crescidas estão somente sobre a *mesa*, enquanto que no *resiste* para nanolitografia por AFM temos os padrões para os contatos metálicos (regiões abertas pela fotolitografia), que receberão posteriormente o filme metálico por evaporação.

A primeira etapa na fabricação é um processo de litografia convencional que define estruturas tipo *mesas* com dimensões de alguns microns, onde estão as nanoestruturas a serem medidas. Após a gravação das *mesas* de resiste sobre a amostra, é realizada uma corrosão

química que remove as nanoestruturas das regiões onde serão depositados os contatos metálicos. Um conjunto de máscaras para fotolitografia foi aproveitado de outro projeto; a máscara de mesas produz estruturas retangulares com 2, 3, 5 e 10 μm de largura e os contatos metálicos, que são definidos pela outra máscara do conjunto, distam alguns microns das *mesas*, como podemos ver na Figura 6.1. Realizamos primeiramente testes com substratos de InP para otimizarmos os parâmetros de corrosão química e do espalhamento do resiste para nanolitografia com AFM.

As *mesas* foram produzidas com resiste AZ5214, que foi espalhado sobre a amostra usando um *spinner* a 4000rpm por 40s. Em seguida realizamos um tratamento térmico, numa temperatura de 118°C por 60s, para melhorar a adesão do resiste à amostra. A exposição do *resiste* à luz ultravioleta ($\lambda = 400\text{nm}$), numa potência de 10mW/cm² por 12s, sensibiliza as regiões externas às *mesas* desejadas, que são removidas na revelação do resiste com AZ400 e H₂O na proporção de 1:3 por 17s. Para garantir a boa remoção do resiste realizamos um plasma de O₂ (tipo barril) por 120s com fluxo de 50sccm e 100W de potência, que remove cerca de 20nm de *resiste*. A corrosão do InP foi realizada com uma mistura de H₃PO₄ e HCl na proporção de 3:1, que possui taxa de corrosão de 750nm/min à 300K. Para podermos observar as *mesas* no microscópio ótico e alinhar a segunda máscara é necessária a sua altura seja >50nm. Nas amostras com *dots* e *wires* a superfície inicial é composta por algumas monocamadas de InAs, que são removidas completamente durante o início da corrosão, expondo o InP e dando continuidade à reação até o final da corrosão. O *resiste* sobre as *mesas* que contém as nanoestruturas é retirado com acetona e a amostra é secada com jatos de nitrogênio gasoso. Caso sobrevivam resíduos de *resiste*, um processo de limpeza com solvente no ultra-som ou um plasma de O₂ podem ser utilizados.

Uma vez produzidas as *mesas* com as nanoestruturas crescidas espalhamos um outro tipo de *resiste*, que foi muito estudado em trabalhos anteriores sobre nanolitografia por AFM realizados no laboratório [63, 64] e caracterizado por FMM e PDM. Este *resiste* consiste na mistura de SPR3012 e *thinner* com proporção de 1:2,5. Numa velocidade de 9000rpm no *spinner* por 40s a espessura fica em torno de 120nm. Novamente realizamos um tratamento térmico (118°C por 60s) após o espalhamento do resiste; a fotolitografia com a máscara de contatos metálicos e sua revelação foram realizadas com os parâmetros da produção das *mesas*. Para diminuir a espessura do *resiste* e garantir uma boa limpeza da região dos contatos, realizamos um plasma de O₂ com os mesmos parâmetros utilizados anteriormente, deixando o *resiste* com aproximadamente 100nm de espessura.

Terminados os processos de fotolitografia convencional na amostra, a nanolitografia por AFM abriu um canal no *resiste* depositado sobre a *mesa* para produzir dois eletrodos metálicos com distância de centenas de nm, conforme mostra a ilustração da Figura 6.2. Contudo, nas amostras com as nanoestruturas, a condição de corrosão utilizada deixou as *mesas* muito altas ($\cong 600\text{nm}$), de maneira que o *resiste* para nanolitografia não ficou uniformemente depositado sobre ela. Na Figura 6.3 temos uma comparação através de imagens AFM entre uma *mesa* de uma das amostras teste (substrato de InP) com altura de 100nm (a) e a amostra com *dots* (b). Podemos ver que o filme de *resiste* da amostra teste recobre continuamente a *mesa*, enquanto que na amostra de nanoestruturas existem apenas alguns resíduos do *resiste* sobre a *mesa*. Dessa forma optamos por realizar os testes com a nanolitografia nesta última amostra sobre regiões do *resiste* fora das *mesas*, pois a nanolitografia nessa área é equivalente àquela sobre a *mesa*.

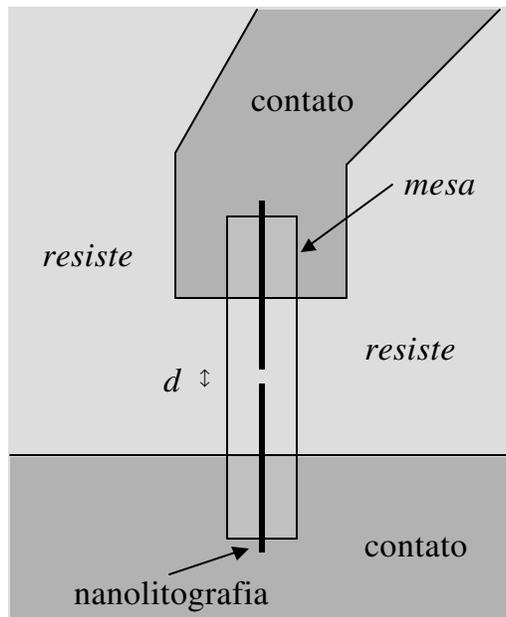


Figura 6.2: Esquema ilustrativo da *mesa* com as nanoestruturas crescidas (retângulo no centro), contatos metálicos (regiões cinza escuras) e resiste para nanolitografia por AFM (região cinza claro entre os contatos). As linhas pretas e grossas na vertical exemplificam a nanolitografia para polarização de uma pequena quantidade das nanoestruturas, que estão localizadas numa região de tamanho d .

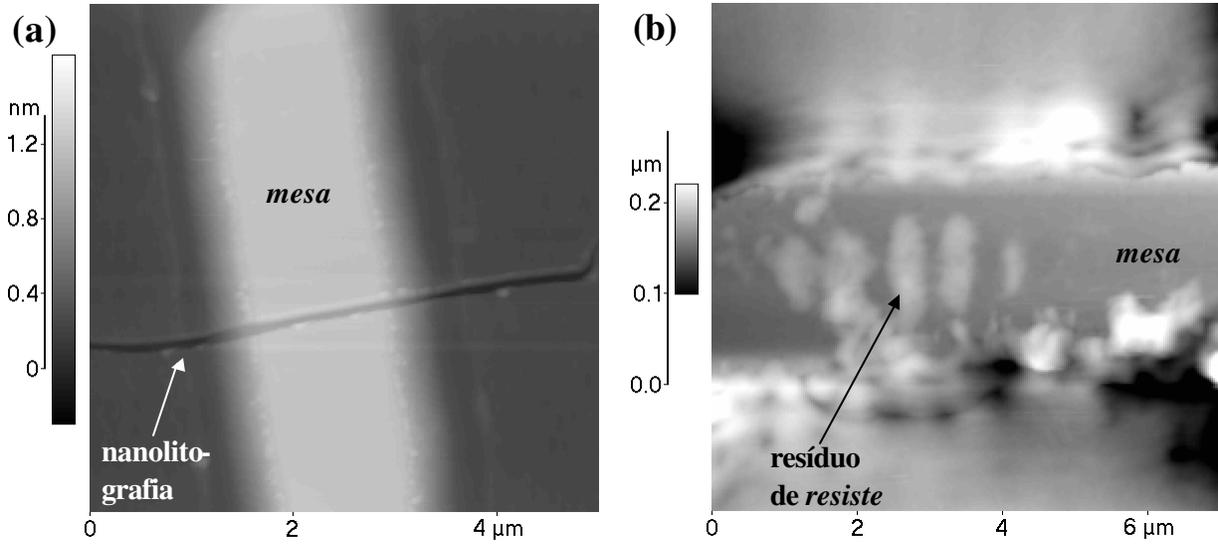


Figura 6.3: Imagens AFM de uma amostra teste (a) e de uma amostra com nanoestruturas (b). Em (a) a *mesa* possui altura de 100nm, enquanto que em (b) sua altura é de 600nm. Essa grande diferença na altura impediu que o filme de *resiste* ficasse uniformemente distribuído sobre a *mesa* em (b).

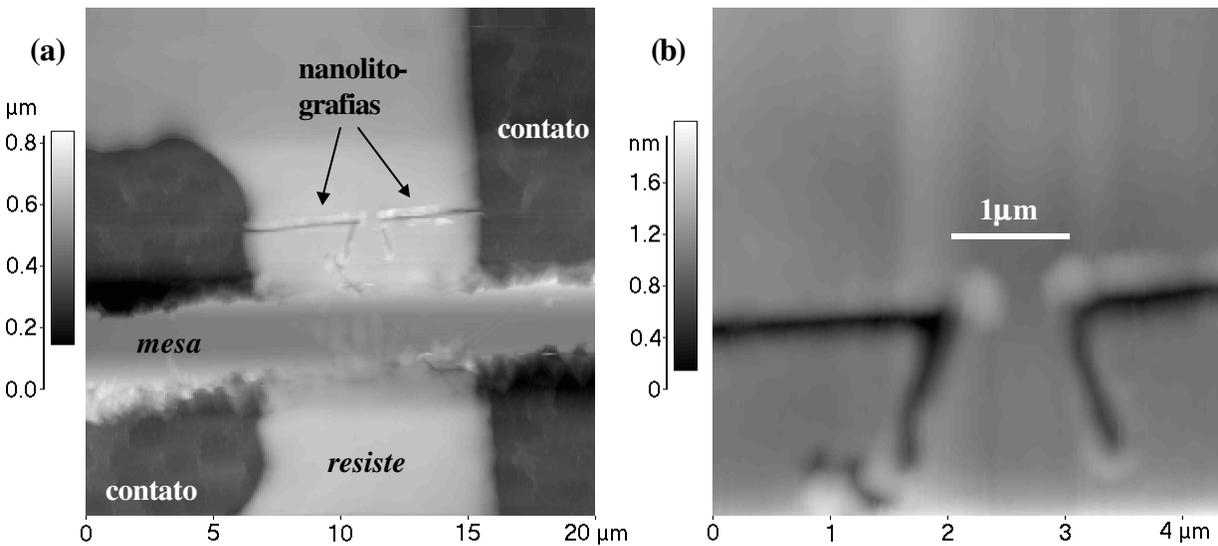


Figura 6.4: Imagens AFM depois da nanolitografia que deixou um padrão de duas linhas horizontais. Em (a) temos as duas regiões para os contatos elétricos que serão posteriormente metalizados, a *mesa* que possui apenas resíduos de *resiste* e as nanolitografias sobre o *resiste* próximo à *mesa* com as nanoestruturas crescidas. Em (b) temos uma ampliação da região central do *resiste* onde estão as extremidades das linhas horizontais, que possuem uma distância de $\cong 1\mu\text{m}$.

Para realizarmos a nanolitografia adquirimos primeiramente uma imagem AFM de $20\mu\text{m}^2$ (menor tamanho possível) sobre a *mesa* e contatos com uma alavanca de $k = 13\text{N/m}$. Através da imagem obtida definimos no *software* de litografia do AFM duas linhas que partem do centro da região próxima a *mesa*, com uma determinada distância d entre elas, e terminam nas regiões dos contatos, já que eles são bem maiores que as *mesas*. A nanolitografia foi realizada com a mesma ponta e alavanca, utilizada para a aquisição da imagem, onde a força entre ponta-amostra foi da ordem de vários μN e a velocidade de escrita igual a $1\mu\text{m/s}$. Em seguida realizamos algumas imagens, também com a mesma ponta, sobre o padrão escrito para verificar suas dimensões e qualidade, que podem ser vistas na Figura 6.4.

Nesta mesma amostra conseguimos escrever linhas com distâncias $\sim 0,5\mu\text{m}$, mas o deslocamento de material quando a ponta perfura o *resiste* cria um aglomerado na região entre as duas linhas. Contudo, após a nanolitografia pode ser realizado um plasma de O_2 que tem o objetivo de limpar o canal cavado pela ponta, melhorando sua homogeneidade, diminuindo a distância entre as duas linhas e podendo remover parte desse aglomerado. Uma vez realizadas as nanolitografias sobre as *mesas*, um filme de ouro-germânio-níquel com espessura adequada metalizaria os contatos e as linhas escritas pelo AFM. Com a técnica de *lift-off* as partes do filme depositadas sobre o *resiste* seriam removidas, permanecendo somente os contatos desejados [65]. Com isso finalizaríamos os processos sobre a amostra, podendo iniciar as medidas elétricas nas nanoestruturas contidas na região entre as duas linhas metalizadas. Estas medidas seriam realizadas fora do microscópio de força atômica, permitindo assim a variação da temperatura. Isso permitiria a observação de variações na condutância do sistema que possam ser atribuídas a efeitos quânticos. Estes resultados poderiam fornecer uma série de informações sobre as propriedades elétricas das nanoestruturas, como por exemplo, o acoplamento entre os *dots*, ou o transporte de portadores entre estruturas de diferentes dimensionalidades (*dots* e *wires*)

As técnicas de Microscopia por Detecção por Fase (PDM) e Microscopia por Modulação de Força (FMM) descritas no Capítulo 3, permitiriam a caracterização do *resiste* nas mesas e nos canais cavados pela ponta do AFM. As informações obtidas por estas técnicas poderiam melhorar a uniformidade dos padrões escritos, evitando problemas nas etapas de metalização dos contatos.

6.2 Instrumentação

6.2.1 Eletrômetro para Correntes \sim fA

Podemos fazer uma breve análise da resolução da corrente adquirida em modo condutância-local, verificando a resolução dos conversores da entrada auxiliar do AFM e os fatores de conversão de corrente em tensão. A resolução da entrada auxiliar do AFM é de 0,5mV. Configurando o eletrômetro com o resistor de 500M Ω e o amplificador com 100X, temos um ganho total de 20fA/V e portanto uma resolução na corrente medida de 0,01fA! Contudo, devemos lembrar que a corrente de polarização das entradas inversora (pino ‘-’) e não-inversora (pino ‘+’) do amplificador operacional do eletrômetro é de no máximo 0,06pA. Isto é, uma parte da corrente entre ponta-amostra é utilizada para polarizar o amplificador operacional. Caso a corrente a ser medida for inferior a 0,6pA, uma parte significativa dela será utilizada para polarizar o operacional. Com isso, o erro na medida da corrente pode ser maior que 10%, comprometendo os resultados.

Entretanto, podemos encontrar na literatura [49, 66] determinados circuitos não muito complicados com componentes que minimizam esses efeitos. Desse modo, o intervalo de corrente pode chegar na faixa de fA. A largura de banda do sinal adquirido diminui com o aumento do ganho de conversão ou de amplificação, conforme visto na Seção 4.1. Nesses circuitos a largura de banda pode chegar a dezenas de Hz e a taxa de varredura da imagem deve ser diminuída drasticamente, de modo que a relaxação do *scanner* pode produzir grandes distorções na topografia adquirida.

6.2.2 Novas Pontas Condutoras

O principal problema encontrado na técnica de Microscopia por Força Atômica – Condutiva (C-AFM) foi a remoção dos filmes condutores (Cromo/Ouro) durante as medidas elétricas. Na Seção 3.5 vimos que, para os filmes de diamante dopado e de cobalto, os parâmetros de deposição precisam ser otimizados para que desapareçam as granulações de material sobre eles. Acreditamos que bons resultados ainda possam ser obtidos e que tais pontas, principalmente as de diamante, sejam mais eficazes nas medidas com C-AFM. Podemos ainda

explorar a deposição de filmes metálicos por *electron-beam* com outros metais disponíveis em nosso grupo, tais como: ouro, níquel, cromo e platina. Com o uso do laboratório de microscopia eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) podemos verificar a continuidade dos filmes no ápice da ponta em função da espessura depositada.

Recentemente implementamos em nosso laboratório um sistema para colagem de nanotubos de carbono nas pontas do AFM. Vários métodos foram estudados para aperfeiçoar a técnica. Dentre esses métodos temos o uso de uma cola condutora para fixar o nanotubo (tipo *multi-wall*, que é um semiconductor com E_{gap} nula [67]) em uma ponta metalizada, isso possibilitaria a aplicação de tais pontas em C-AFM. Contudo, verificamos que o nanotubo é arrancado quando utilizamos tais pontas em modo contato. Dessa forma, devemos realizar as medidas em modo não-contato, considerando então o tunelamento da corrente pelo ar compreendido entre a ponta e a amostra. Neste caso, o eletrômetro descrito na seção anterior seria necessário para a medida.

6.2.3 Medidas C-AFM com V_A positivo

Durante os testes realizados nas técnicas implementadas no microscópio, vimos que a superfície analisada por C-AFM sofre oxidação quando o potencial aplicado na amostra (V_A) é positivo. Os resultados apresentados no Capítulo 5 foram obtidos sempre com V_A negativo, com relação à ponta que está num potencial nulo. Esse problema impede a obtenção da parte positiva (*reverse bias*, para amostras dopadas tipo *n*) da característica $I \times V$ das nanoestruturas. Para resolver o problema podemos optar por duas soluções relativamente simples. Uma delas é a passivação química da superfície da amostra, que remove o óxido nativo da superfície e introduz um composto que reduz bastante a taxa da oxidação na superfície passivada. Uma segunda solução consiste em introduzir a parte do AFM que realiza as medidas elétricas (cabeça de medida) em um sistema com atmosfera controlada. Esta segunda alternativa deverá ser implementada no futuro próximo em nosso laboratório.

6.3 Amostras

Grande parte das amostras analisadas neste trabalho possui, na camada *buffer* e no filme crescidos, uma dopagem residual tipo *n* com portadores $\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$, e os substratos são semi-

isolantes. Podemos crescer amostras com camadas intermediárias dopadas, para aumentar o número de portadores nas nanoestruturas, e também realizar sua passivação química, para evitarmos o *pinning* do nível de Fermi nos semicondutores III-V.

Em nosso grupo têm sido estudadas amostras em sistemas de multicamadas InAs/InP, onde as nanoestruturas de InAs estão enterradas pelas camadas de InP. Neste caso, ocorre o alinhamento vertical das nanoestruturas [56]; efeitos de tunelamento ressonante têm sido observados por outros grupos de pesquisa [68] nesse tipo de estrutura multi-camadas. Tais amostras deverão ser analisadas com C-AFM para estudarmos esse tunelamento com resolução espacial.

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho, implementamos no microscópio de força atômica (AFM) do LPD/IFGW várias técnicas para caracterização de propriedades mecânicas e elétricas de amostras. Em particular, foi feita a instrumentação de um sistema para medição de corrente entre ponta condutora e amostra. Com isso, foi possível realizar medidas de condutância local (C-AFM) e também de espectroscopia $I \times V$, usando a resolução espacial do AFM. O circuito para medição da corrente entre ponta-amostra foi projetado e construído no laboratório, e uma placa de aquisição de dados foi instalada para que fosse possível obter as curvas $I \times V$ no modo espectroscópico. A implementação destes equipamentos não interfere no funcionamento do AFM em modo topográfico, sendo possível obter simultaneamente imagens topográficas e elétricas.

Para a construção do circuito de medição de corrente, foi necessário obter conhecimentos sobre medidas de alta sensibilidade e as principais fontes de ruído tanto do circuito quanto do AFM. As pontas condutoras, para as medidas de condutividade, foram obtidas pela deposição de um metal (cromo/ouro) sobre pontas convencionais de silício (p^+). Entretanto, exploramos preliminarmente outras maneiras para a obtenção destas pontas, pois os filmes de cromo/ouro, depositados por evaporação térmica, são geralmente removidos durante as medidas.

Amostras padrão foram utilizadas para testar as técnicas implementadas, no sentido de determinar suas resoluções e limitações. Na microscopia por força eletrostática (EFM) em modo não-contato, foi verificado que as medidas do potencial de superfície (V_S) são comprometidas devido a uma mistura da topografia com os sinais elétricos. No entanto, com a placa de aquisição de dados, foi possível utilizar o EFM em modo *Kelvin-Probe*, que se mostrou eficaz na determinação da posição do nível de Fermi entre diferentes amostras semicondutoras. No modo C-AFM, medidas sobre uma amostra de HOPG mostraram efeitos de convolução da ponta com

as estruturas, que foram considerados na interpretação dos resultados sobre as nanoestruturas semicondutoras.

Analisamos três amostras do sistema InAs/InP crescidas por CBE, que tinham diferentes tipos de nanoestruturas (*quantum dots* e *quantum wires*). As medidas com EFM em modo *Kelvin-Probe* mostraram que a posição do nível de Fermi é afetada pela existência do filme de InAs e pelas nanoestruturas presentes na superfície das amostras, mesmo que isto não seja indicado nas medidas resolvidas espacialmente. Em C-AFM, as medidas mostraram que a característica elétrica do contato entre a ponta metalizada e um *dot* é do tipo Schottky, devido à oxidação causada pela exposição ao ar. Interpretamos as variações de corrente sobre diferentes regiões de um mesmo *dot*, como sendo efeitos de convolução da ponta com a amostra (observados inicialmente em HOPG). Entretanto, para uma possível interpretação destes resultados em função de mudanças espaciais na densidade de probabilidade (distribuição eletrônica) associada aos níveis de energia do *dot*, seria necessário que esses efeitos de convolução e a conseqüente variação na qualidade dos contatos entre ponta-amostra pudessem ser completamente excluídos. Apesar disso, pudemos observar, nas características $I \times V$ obtidas sobre os *dots*, que o comportamento da curva, como forma, curvatura e tensão de limiar, variam com as formas geométricas da nanoestrutura.

Por fim, iniciamos os processos de nanolitografia por AFM, para produção de dispositivos, que permitirão realizar medidas de transporte elétrico entre as nanoestruturas. Na parte de instrumentação, foram delineados alguns aspectos que podem ser utilizados para resolver problemas remanescentes, devido às medidas estarem sendo feitas em ar.

Estes resultados, em conjunto, mostram a viabilidade das técnicas implementadas, respeitados os limites de utilização e resolução – aqui discutidos – na interpretação dos resultados. A possibilidade de realizar medidas nas diferentes técnicas abordadas neste trabalho abre a perspectiva de novos projetos de pesquisa, não somente em semicondutores, para o laboratório de SPM do LPD/DFA/IFGW.

Referências Bibliográficas

- [1] George M. Whitesides, J. Christopher Love, *Nanofabrication: The Art of Building Small*, Sci. Am. **285**(3), 38 (Sep. 2001)
- [2] Yu-Min Houng, *Chemical Beam Epitaxy*, Critical Rev. in Sol. State and Mat. Sci. **17**, 277 (1992)
- [3] T. Martin, C. R. Whitehouse and P. A. Lane, *Growth mechanism studies in CBE, MOMBE*, J. Cryst. Growth **107**, 969 (1991)
- [4] R. Nötzel, *Self-organized growth of quantum-dot structures*, Semicond. Sci. Technol. **11**, 1365 (1996)
- [5] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1981) Second Edition
- [6] G. Binnig and H. Rohrer, *Scanning Tunneling Microscopy*, Helv. Phys. Acta **55**, 726 (1982)
- [7] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986)
- [8] Claude Weisbuch and Borge Vinter, *Quantum Semiconductor Structures* (Academic Press, San Diego, 1991)
- [9] L. Bányai and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots* (World Scientific, Singapore, 1993)
- [10] Dror Sarid, *Scanning Force Microscopy; With Application to Electric, Magnetic, and Atomic Forces* (Oxford Series on Optical Sciences, Oxford University Press, Oxford, 1991)
- [11] Microscópio de Força Atômica (AFM) Modelo Auto Probe CP da Park Scientific Instruments
- [12] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N. P. Kobayashi, *Vertically Self-Organized InAs Quantum Box Islands on GaAs(100)*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2542 (1995)
- [13] D. J. Eaglesham, F. C. Unterwald and D. C. Jacobson, *Growth Morphology and the Equilibrium Shape: The Role of "Surfactants" in Ge/Si Island Formation*, Phys. Rev. Lett. **70**, 966 (1993)

- [14] C. A. C. Mendonça, E. Laureto, M. J. S. P. Brasil, M. A. Cotta, M. M. G. Carvalho and E. A. Meneses, *On the optical properties of InAs/InP systems: The role of two-dimensional structures and three-dimensional islands*, Appl. Phys. Lett. **72**(9), 1015 (1998)
- [15] C. Walther, B. Herrmann, I. Hähnert, W. Neumann, W. T. Masselink, *Electrical transport in superlattices containing InAs quantum dots in GaAs and InP*, Superlattices and Microstructures **25**(1/2), 53 (1999)
- [16] I. Tanaka, I. Kamiya, H. Sakaki, N. Qureshi, S. J. Allen Jr. and P. M. Petroff, *Imaging and probing electronic properties of self-assembled InAs quantum dots by atomic force microscopy with conductive tip*, Appl. Phys. Lett. **74**, 844 (1999)
- [17] M. Narihiro, G. Yusa, Y. Nakamura, T. Noda and H. Sakaki, *Resonant tunneling of electrons via 20 nm scale InAs quantum dot and magnetotunneling spectroscopy of its electronic states*, Appl. Phys. Lett. **70**, 105 (1996)
- [18] I. E. Itskevich, T. Ihn, P. C. Main, L. Eaves, K. A. Benedict and M. Henini, *Resonant magnetotunneling through individual self-assembled InAs quantum dots*, Phys. Rev. B **54**, 16401 (1996)
- [19] G. Medeiros-Ribeiro, D. Leonard and P. M. Petroff, *Electron and hole energy levels in InAs self-assembled quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **66**, 1767 (1995)
- [20] B. T. Miller, W. Hansen, S. Manus, R. J. Luyken, A. Lorke, J. P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro and P. M. Petroff, *Fine structure in the spectrum of the few-electron ground states of self-assembled quantum dots*, Physica B **249-251**, 257 (1998)
- [21] Y. F. Li, X. L. Ye, B. Xu, F. Q. Liu, D. Ding, W. H. Jiang, Z. Z. Sun, Y. C. Zhang, H.Y. Liu and Z. G. Wang, *Room temperature 1.55 μm emission from InAs quantum dots grown on (001)InP substrate by molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth **218**, 451 (2000)
- [22] Xiaodong D. Mu, Ioulia B. Zotova, Yujie J. Ding, Haeyeon Yang and Gregory J. Salamo, *Observation of an anomalously large blueshift of the photoluminescence peak and evidence of band-gap renormalization in InP/InAs/InP quantum wires*, Appl. Phys. Lett. **79**, 1091 (2001)
- [23] Y. Berhane, M. O. Manasreha, H. Yang, and G. J. Salamo, *Thermal annealing effect on the intersublevel transitions in InAs quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **78**(15), 2196 (2001)
- [24] H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, M. M. G de Carvalho, *Faceting evolution during self-assembling of InAs/InP quantum wires*, Appl.Phys.Lett. **79**(23), 3854 (2001)
- [25] H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, M. M. G de Carvalho, *Shape Transition in Self-Organized InAs/InP Nanostructures*, MRS, Fall Meeting, Boston, Massachusetts, Nov/2001
- [26] L. Gonzalez, J. M. Garcia, R. Garcia, F. Briones, J. Martinez-Pastor and C. Ballesteros, *Influence of buffer-layer surface morphology on the self-organized growth of InAs on InP(001) nanostructures*, Appl. Phys. Lett. **76**, 1104 (2000);

- [27] C. Walther, W. Hoerstel, H. Niehus, J. Erxmeyer and W. T. Masselink, *Growth, structural, and electrical investigation of self-assembled InAs quantum wires on (001)InP*, J. Cryst. Growth, **209**, 572 (2000)
- [28] T. G. Ruskell, R. K. Workman, D. Chen, D. Sarid, S. Dahl and S. Gilbert, *High resolution Fowler-Nordheim field emission maps of thin silicon oxide layers*, Appl. Phys. Lett. **68**(1), 93 (1996)
- [29] A. Olbrich, B. Ebersberger, C. Boit, J. Vancea, H. Hoffmann, H. Altmann, G. Gieres and J. Wecker, *Oxide thickness mapping of ultrathin Al₂O₃ at nanometer scale with conducting force microscopy*, Appl. Phys. Lett. **78**(19), 2934 (2001)
- [30] F. Houzé, R. Meyer, O. Schneegans and L. Boyer, *Imaging the local electrical properties of metal surfaces by atomic force microscopy with conducting probes*, Appl. Phys. Lett. **69**(13), 1975 (1993)
- [31] S. Morita, T. Ishizaka, Y. Sugawara, T. Okada, S. Mishima, S. Imai and N. Mikoshiba, *Surface Conductance of Metal Surfaces in Air Studied with a Force Microscope*, Jap. J. Appl. Phys. **28**(9), L1634 (1989)
- [32] C. Shafai, D. j. Thomson, M. Simard-Normandin, G. Mattiussi and P. J. Scanlon, *Delineation of semiconductor doping by scanning resistance microscopy*, Appl. Phys. Lett. **64**(3), 342 (1994)
- [33] Phaedon Avouris, Tobias Hertel e Richard Martel, *Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics mechanism, and nanofabrication*, Appl. Phys. Lett. **71**(2), 285 (1997)
- [34] A. E. Gordon, R. T. Fayfield, D. D. Litfin and T. K. Higman, *Mechanisms of surface anodization produced by scanning probe microscopes*, J. Vac. Sci. Technol. B **13**(6), 2805 (1995)
- [35] H. T. Soh, K. W. Guarini, and C. F. Quate, *Scanning Probe Lithography* (Kluwer Academic Publishers, 2001)
- [36] R. Held, S. Lüscher, T. Heinzel, K. Ensslin and W. Wegscheider, *Fabricating tunable semiconductor with an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. **75**(8), 1134 (1999)
- [37] K. Wilder, C. F. Quate, D. Adderton, R. Bernstein and V. Elings, *Noncontact nanolithography using the atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. **73**(17), 2527 (1998)
- [38] J. Servat, P. Gorostiza, F. Sanz, F. Pérez-Murano, N. Narniol, G. Abadal and X. Aymerich, *Nanometer scale lithography of silicon (100) surfaces using tapping mode atomic force microscope*, J. Vac. Sci. Technol. A **14**(3), 1208 (1996)
- [39] Q. Xu and J. W. P. Hsu, *Direct Measurement of Surface Defect Level Distribution Associated with GaAs Antiphase Boundaries*, Phys. Rev. Lett. **82**(3), 612 (1998)

- [40] T. Takahashi, T. Kawamukai and I. Kamiya, *Electrostatic force characterization on InAs dot-covered n-type (001) GaAs surface by contact-mode atomic force microscopy with a conductive tip*, Appl. Phys. Lett. **75**(4), 510 (1999)
- [41] T. Takahashi and T. Kawamukai, *Phase detection of electrostatic force by AFM with q conductive tip*, Ultramicroscopy **82**, 63 (2000)
- [42] J. W. Hong, Sang-il Park and Z. G. Khim, *Measurement of hardness, surface potential, and charge distribution with dynamic contact mode electrostatic force microscope*, Rev. Sci. Inst. **70**(3), 1735 (1999)
- [43] Jacques I. Pankove, *Optical Process in Semiconductors*, (Dover Pub., New York, 1971)
- [44] M. Asada, Y. Miyamoto and Y. Suematsu, *Gain and the Threshold of 3-Dimensional Quantum-Box Lasers*, IEEE J. Quantum Electronics **22** (9), 1915 (1996)
- [45] W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, C. Y. Su, and P. Chye, *Unified Mechanism for Schottky-Barrier Formation and III-V Oxide Interface States*, Phys. Rev. Lett. **44**(6), 420 (1980)
- [46] Andrew Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge Univ. Press, 1988)
- [47] T. Takahashi, T. Kawamukai, and I. Kamiya, *Characterization of InAs Dots on n-GaAs by AFM with a Conductive Tip*, Surf. Interface Anal. **27**, 547 (1999)
- [48] P. Maivald, H. J. Butt, S. A. C. Gould, C. B. Prater, B. Drake, J. A. Gurley, V. B. Elings and P. K. Hansma, *Using force modulation to image surface elasticities with the Atomic Force Microscope*, Nanotechnology **2**, 103 (1991)
- [49] *Low Level Measurement – For Effective Low Current Voltage and High Impedance Measurements*, Keithley Instruments, Inc (1984).
- [50] Ravi Viswanathan and M. B. Heaney, *Direct Imaging of the Percolation Network in a Tree-Dimensional Disordered Conductor-Insulator Composite*, Phys. Rev. Lett. **75**(24), 4433 (1995)
- [51] P. M Bridger, Z. Z. Bandia, E. C. Piquette and T. C. McGill, *Measurement of induced surface charges, contact potentials, and surface states in GaN by electric force microscopy*, Appl. Phys., Lett. **74**(23), 3522 (1999)
- [52] Heh-Nan Lin, Tien-Tsan Hung, En-Chung Chang, and Show-An Chen, *Force modulation microscopy study of phase separation on blend polymer films*, Applied Physics Letters **74**, 2785 (1999).
- [53] *Handbook of Chemistry and Physics*, Edited by Robert C. Weast (69th ed., Imprenta Boca Raton - CRC, 1988)
- [54] T. Hochwitz, A. K. Hennign, C. Levey, C. Daghljan and J. Slinkman, *Capacitance effects on quantitative dopant profiling with scanned electrostatic force microscopes*, J. Vac. Sci. Technol. B **14**(1), 457 (1996)

- [55] C. A. C. Mendonça, E. Laureto, M. J. S. P. Brasil, M. A. Cotta, M. M. G. de Carvalho, and E. A. Meneses, *On the optical properties of InAs/InP systems: The role of two-dimensional structures and three-dimensional islands*, Appl. Phys. Lett. **72**, 1015 (1998)
- [56] H. R. Gutiérrez, *Nanoestruturas e Efeitos de Tamanho na Epitaxia de Compostos III-V*, Tese de Doutorado pelo IFGW/UNICAMP (2001)
- [57] T. Takahashi, M. Yoshita, I. Kamiya and H. Sakaki, *Tunneling spectroscopic study of InAs-covered GaAs under laser irradiation*, Appl. Phys. A **66**, S1055 (1998)
- [58] R. M. Sasaki, R. A. Douglas, M. U. Kleinke, and O. Teschke, *Structure imaging by atomic force microscopy and transmission electron microscopy of different light emitting species of porous silicon*, J. Vac. Sci. Technol. B **14**(4), 2432 (1996)
- [59] L. Roschier, J. Penttilä, M. Martin, P. Hakoren and M. Paalanen, *Single-electron transistor made of multiwalled carbon nanotube using scanning probe manipulation*, Appl. Phys. Lett. **75**(5), 728 (1999)
- [60] M. Wendel, B. Irmer, J. Cortes, R. Kaiser, H. Lorentz, J. P. Kotthaus, A. Lorke, and E. Williams, *Nanolithography with an atomic force microscope*, Superlattices and Microstructures **20**(3), 349 (1996)
- [61] R. Magno, and B. R. Bennett, *Nanostructure patterns written in III-V semiconductors by an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett **70**(14), 185 (1997)
- [62] S. Hu, S. Altmeyer, A. Hamidi, B. Spangenberg, and H. Kurz, *Novel approach to atomic force lithography*, J. Vac. Sci. Technol. B **16**(4), 1983 (1998)
- [63] K. O. Vicaro e M. A. Cotta, *Estudo da resolução lateral na escrita litográfica utilizando microscopia de força atômica*, Relatórios de Iniciação Científica (1998), Biblioteca do IFGW - UNICAMP
- [64] K. O. Vicaro e M. A. Cotta, *Otimização da Nanolitografia com Microscópio de Força Atômica em Compostos do Grupo III/V*, Relatórios de Iniciação Científica (1999), Biblioteca do IFGW - UNICAMP
- [65] R. R. Panepucci, J. Bettini, M. A. Cotta e M. M. G. de Carvalho, *Field Effect Transistor with 170 nm Gate Fabricated by Atomic Force Lithography*, International Microwave and Optoelectronics Conference, Rio de Janeiro/RJ, 09-12 August (1999)
- [66] *Operational Amplifier AD549 - Ultralow Input Bias Current*, Analog Devices
- [67] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim and C. M. Lieber, *Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. B **104**, 2794 (2000)
- [68] M. Borgstrom, T. Bryllert, T. Sass, B. Gustafson, L.-E. Wernersson, W. Seifert, and L. Samuelson, *High peak-to-valley ratios observed in InAs/InP resonant tunneling quantum dot stacks*, Appl. Phys. Lett. **78**(21), 3232 (2001)