UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DE TÉCNICAS DE MICROSCOPIA PARA CARACTERIZAÇÃO
ESTRUTURAL DE HETEROESTRUTURAS SEMICONDUTORAS**

OK

Sergio Gasques Rodrigues

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Euclides Marega Júnior

SÃO CARLOS

1997

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

7797

Rodrigues, Sergio Gasques

Estudo de técnicas de microscopia para caracterização
estrutural de Heteroestruturas semicondutoras. —São Carlos, 1997.
105 p.

Tese (Mestrado)—Instituto de Física de São Carlos, 1997

Orientador: Prof. Dr. Euclides Marega Jr.

1. Semicondutores. 2. Microscopia.

I. Título.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

7781

Área Interunidades

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 274-9285

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **SÉRGIO GASQUES RODRIGUES** APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 30/10/1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Euclides Marega Júnior (FCM/IFSC/USP)

Prof. Dr. José Cláudio Galzerani (DF/UFSCar)

Prof. Dr. José Alberto Giacometti (FCM/IFSC/USP)

À minha amiga Patrícia, por me ajudar a
chegar até aqui.

Aos meu pais Paulo e Benedita, por todo
amor e força que me deram.

À memória de meu irmão Fábio.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Euclydes Marega Junior, pela orientação e motivação para desenvolver este trabalho; e também por sua amizade.

Ao pessoal do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFSC, pela realização das imagens MEV e AFM.

Ao Prof. Carlos Alberto Correa do CCDM - UFSCar, pela realização das imagens TEM.

Aos colegas do Grupo de Semicondutores, Marcus, Marco e Gilberto, por me aguentarem todo este tempo.

Aos professores e técnicos do Grupo de Semicondutores, por toda colaboração recebida e pela amizade.

A todos meus colegas de pós-graduação, em especial a Eduarda e o Edísio.

Aos meus colegas de república, Eduardo e Jamilson.

Ao meu amigo Jorge, pela força que me deu.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram com meu trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	III
RESUMO	V
ABSTRACT.....	VI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. INTRODUÇÃO ÀS TÉCNICAS DE MICROSCOPIA.....	3
2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	3
2.1.1 Descrição do Aparelho.....	3
2.1.2 Formação de Imagens	8
2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	9
2.2.1 Descrição do Aparelho.....	9
2.2.2 O sistema projetor - Imagens.....	16
2.2.3 O sistema projetor - Modelos de Difração	16
2.2.4 Difração de Bragg.....	17
2.3 Microscopia de Força Atômica - AFM.....	27
2.3.1 Descrição do Aparelho.....	29
2.3.2 Modos de Operação	40
3. TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	46
3.1 MEV	46
3.1.1 Topografia da Superfície.....	46
3.1.2 Morfologia Estrutural	47
3.2 TEM	48
3.2.1 Preparação do Disco	48
3.2.2 Dimpling.....	49
3.2.3 Ion Milling.....	49
3.3 AFM	50

4. METODOLOGIA.....	52
4.1 Crescimento de amostras	52
4.2 Preparação para Microscopia	54
4.2.1 MEV	54
4.2.2 TEM.....	56
4.2.3 AFM.....	59
4.3 Pós-processamento de Imagens.....	59
5. RESULTADOS	60
5.1 MEV	61
5.2 TEM	79
5.3 AFM	85
5.4 Discussão dos Resultados	99
6. CONCLUSÕES.....	101
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1: Esquema do Canhão de Elétrons de um equipamento MEV.
- Figura 2.2: Esquema de um equipamento de MEV.
- Figura 2.3: Esquema do sistema cátodo-ânodo do canhão de elétrons de um TEM.
- Figura 2.4: Sistema de lentes condensadoras.
- Figura 2.5: Porta-amostra de um equipamento TEM.
- Figura 2.6: Lente objetiva e primeira lente intermediária.
- Figura 2.7: Esquema de um feixe de elétrons incidindo sobre uma amostra cristalina.
- Figura 2.8: Diagrama de raios de um microscópio ótico de dois estágios.
- Figura 2.9: Diagrama mostrando a geometria de formação de um padrão de difração.
- Figura 2.10: Condições de imagem normalmente usadas em TEM.
- Figura 2.11: Esquema de difração para a estrutura diamante no azimute $\langle 011 \rangle$.
- Figura 2.12: Esquema geral de um equipamento AFM.
- Figura 2.13: Movimento do scanner durante a aquisição de dados.
- Figura 2.14: Micrografia de um cantilever.
- Figura 2.15: Definição de resolução lateral usando o critério de Rayleigh.
- Figura 2.16: Interações interatômicas para: (a) STM e (b) AFM.
- Figura 2.17: Somatória das contribuições de cada átomo da ponta durante uma varredura em escala atômica.
- Figura 2.18: Esquema de fabricação de uma ponta de nitreto de silício.
- Figura 2.19: Curva de Van der Waals: Força interatômica vs. Distância.
- Figura 3.1: Esquema de preparação de amostras para TEM.
- Figura 4.1: Esquema de amostras #1 e #2 (InGaAs/GaAs) crescida por MBE.
- Figura 4.2: Esquema de amostras #3 (InAs/GaAs) crescida por MBE.
- Figura 4.3: Profundidade de ataque vs. tempo de ataque para a solução $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$
- Figura 4.4: Orifício produzido pelo processo de ion-milling numa amostra preparada para visualização: (a) cross-section, (b) plane-view.
- Figura 4.5: Ampliação da região de área fina onde é feita a observação no TEM.
- Figura 5.1: Micrografia MEV da amostra #1a (Geral).
- Figura 5.2: Micrografia MEV da amostra #1a (cross-section) - 50.000x.
- Figura 5.3: Micrografia MEV da amostra #1a (cross-section) - 100.000x.

Figura 5.4: Micrografia MEV da amostra #1a (cross-section) - 300.000x.

Figura 5.5: Micrografia MEV da amostra #1b (cross-section) - 10.000x.

Figura 5.6: Micrografia MEV da amostra #1b (cross-section) - 50.000x.

Figura 5.7: Micrografia MEV da amostra #1b (cross-section) - 100.000x.

Figura 5.8: Micrografia MEV de uma amostra #2 antes do ataque químico.

Figura 5.9: Micrografia MEV de uma amostra #2 após o ataque químico.

Figura 5.10: Micrografia MEV de uma amostra #2 feita na região clara da superfície.

Figura 5.11: Micrografia MEV de uma amostra #2 feita na região escura da superfície.

Figura 5.12: Pós-processamento da figura 5.11.

Figura 5.13: Micrografia MEV de uma amostra #3 (topografia).

Figura 5.14: Micrografia MEV de uma amostra #3 (topografia).

Figura 5.15: Microanálise por raio-X da amostra #3.

Figura 5.16: Micrografia TEM de uma amostra #1 (bright field).

Figura 5.17: Imagem pós-processada da figura 5.16.

Figura 5.18: Difrátograma de uma amostra #1.

Figura 5.19: Difrátograma de uma amostra #1, após processamento.

Figura 5.20: Micrografia TEM de uma amostra #1 (dark field).

Figura 5.21: Topografia de uma amostra #3 - vista 2D (5 μ m - modo intermitente).

Figura 5.22: Topografia de uma amostra #3 - vista 3D (5 μ m - modo intermitente).

Figura 5.23: Topografia de uma amostra #3 - vista 2D (1 μ m - modo intermitente).

Figura 5.24: Topografia de uma amostra #3 - vista 3D (1 μ m - modo intermitente).

Figura 5.25: Topografia de uma amostra #3 - vista 2D (0,5 μ m - modo intermitente).

Figura 5.26: Topografia de uma amostra #3 - vista 3D (0,5 μ m - modo intermitente).

Figura 5.27: Topografia de uma amostra #3 - vista 2D (0,1 μ m - modo intermitente).

Figura 5.28: Topografia de uma amostra #3 - vista 3D (0,1 μ m - modo intermitente).

Figura 5.29: Imagem pós-processada da figura 5.23.

Figura 5.30: Imagem pós-processada da figura 5.25.

Figura 5.31: Topografia de uma amostra #3 - vista 2D (5 μ m - modo contato).

Figura 5.32: Topografia de uma amostra #3 - vista 3D (5 μ m - modo contato).

Figura 5.33: Mapa da região das possíveis resoluções e profundidades de trabalho de várias técnicas de microscopias.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo principal, o estudo de técnicas de microscopia para a caracterização estrutural de semicondutores, visando o desenvolvimento das técnicas de preparação de amostras, visto que a caracterização estrutural é de suma importância para a obtenção de melhores resultados no processo de produção de filmes de semicondutores do grupo III-V. Dentre as técnicas mais utilizadas na caracterização estrutural, destacam-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, juntamente com a microscopia de força atômica.

Foram utilizadas amostras semicondutoras de InGaAs/GaAs e InAs/GaAs, crescidas pela técnica de MBE (epitaxia por feixe molecular), contendo pontos quânticos, estruturas estas ricas em detalhes. Tais amostras foram preparadas e caracterizadas em cada uma das técnicas em estudo. A microscopia de varredura e de força atômica apresentam fácil preparação. Os resultados obtidos porém mostram que a técnica de microscopia eletrônica de varredura não oferece resolução suficiente para visualização das heteroestruturas; já a técnica de microscopia de força atômica mostra resultados excelentes da topografia dos pontos quânticos. Para a microscopia de transmissão a preparação de amostras mostra-se muito difícil e demorada, entretanto, o resultado obtido foi muito satisfatório. O processo de preparação passa por etapas de clivagem, "dimpling" e "ion milling". As imagens obtidas revelam com clareza a estrutura de pontos quântico.

Com o estudo realizado, foi possível determinar as principais características de cada técnica, assim como determinar uma metodologia que pode vir a ser aplicada a outros tipos de heteroestruturas semicondutoras.

ABSTRACT

This work has as main objective, the study of microscopy techniques for structural characterization of semiconductors and the development of the techniques of sample preparation, because the structural characterization is of highest importance for the obtaining of better results in the process of production of semiconductors thin films. The techniques more used in the structural characterization, are the techniques of electronic microscopy (Scanning and Transmission), together with the Atomic Force Microscopy.

Samples of InGaAs/GaAs and InAs/GaAs were used, grown by the technique of MBE (Molecular Beam Epitaxy), with quantum dots, structures these rich ones in details. Such samples were prepared and characterized in each one of the techniques in study. The Scanning Microscopy and Atomic Force present easy preparation. The obtained results even so they show that the technique of Scanning Microscopy doesn't offer enough resolution for visualization of the heterostructures; already the technique of Atomic Force shows excellent results of the topography of the quantum dots. For the Transmission Microscopy the preparation of samples is shown very difficult and delayed, however, the obtained result was very satisfactory. The preparation process goes by cutting stages, dimpling and ion milling. The obtained images reveal with clarity the quantum structure of points.

With the accomplished study, it was possible to determine the main characteristics of each technique, as well as determining a methodology that can come to be applied to the other types of semiconductors heterostructures.

1. INTRODUÇÃO

A expectativa da tecnologia de integração que vem sendo desenvolvida nos dias de hoje, é a entrada na produção industrial a partir de 1997 de estruturas CMOS com $0,35\mu\text{m}$ e de 3 a 4 camadas de metal, chegando a $0,25\mu\text{m}$ de gate na estrutura CMOS com 4 a 5 níveis de metalização para alguns milhões de gates por chip em meados de 1998, e finalmente à $0,18\mu\text{m}$ com 5 camadas de metalização e 5 milhões de gates até final de 1999. A pesquisa das próximas gerações será a de otimizar os processos litográficos que permitam a manufatura de estruturas tão minúsculas, a fim de que possam entrar em produção industrial compatível com a demanda de mercado. A miniaturização cada vez maior destas estruturas acaba por revelar a natureza quântica do transporte de cargas entre as junções que as compõem. Cada vez mais a caracterização de tais estruturas, e até mesmo dispositivos, vem ganhando destaque, devido às imposições de qualidade que o mercado consumidor tem tido nesta década.

A caracterização de heteroestruturas semicondutoras, tais como pontos e fios quânticos, poços-quânticos e super-redes, têm-se mostrado muito importante devido ao grande destaque que vem sendo dado à sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Vários trabalhos de caracterização de pontos quânticos (QDs) foram realizados nos últimos anos^[1-8]. Um tipo de caracterização importante é a estrutural^[1,2], que pode ser feita através de métodos de microscopia.

A idéia deste trabalho foi a de fazer um estudo sobre técnicas de microscopia aplicadas à caracterização estrutural de semicondutores e o desenvolvimento das técnicas de preparação de amostras, visto que a caracterização estrutural é de suma importância para a obtenção de resultados melhores no processo de produção de filmes de semicondutores do grupo III-V. Dentre as técnicas mais utilizadas na caracterização estrutural, destacam-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, juntamente com a de microscopia de força atômica.

Para o estudo foram utilizadas amostras semicondutoras de InGaAs/GaAs e InAs/GaAs, crescidas pela técnica de MBE (epitaxia por feixe molecular), contendo pontos quânticos, estruturas estas ricas em detalhes. Tais amostras foram preparadas e caracterizadas em cada uma das técnicas em estudo. A microscopia de varredura e de força atômica apresentam fácil preparação. Os resultados obtidos porém mostram que a técnica de microscopia eletrônica de varredura não oferece resolução suficiente para visualização das heteroestruturas; já a técnica de microscopia de força atômica mostra resultados excelentes da topografia dos pontos quânticos. Para a microscopia de transmissão a preparação de amostras mostra-se muito difícil e demorada, entretanto, o resultado obtido foi muito satisfatório. O processo de preparação passa por etapas de clivagem, “dimpling” e “ion milling”. As imagens obtidas revelam com clareza a estrutura de pontos quânticos.

Com o estudo realizado, foi possível determinar as principais características de cada técnica, assim como determinar uma metodologia que pode vir a ser aplicada a outros tipos de heteroestruturas semicondutoras.

O trabalho está assim dividido:

No capítulo inicial (capítulo 2) é feita uma resenha das principais características das técnicas de microscopia utilizadas, enfatizando também detalhes gerais dos equipamentos utilizados.

No capítulo 3 são descritas técnicas de preparação de amostras características para cada uma das técnicas utilizadas, bem como detalhes essenciais para a sua utilização. No capítulo 4 é descrita brevemente a estrutura das amostras utilizadas, crescidas pela técnica de MBE.

Os resultados obtidos são apresentados no capítulo 5, bem como uma análise das principais características estudadas. As conclusões do trabalho são feitas no capítulo 6.

2. INTRODUÇÃO ÀS TÉCNICAS DE MICROSCOPIA

2.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV*

Todo microscópio eletrônico emprega um feixe de elétrons como princípio de funcionamento; a forma como este feixe é usado para se obter a imagem é o que diferencia o tipo de microscópio^[9]. No microscópio de varredura (MEV ou SEM - Scanning Electron Microscope) o feixe é empregado diretamente sobre a amostra. Desta forma o MEV é usado principalmente para estudos de superfícies, ou estruturas próximas à superfície, enquanto existem outros tipos de microscópios eletrônicos para estudo de estruturas mais internas, como veremos mais adiante.

2.1.1 Descrição do Aparelho

O equipamento de MEV consiste basicamente de duas partes essenciais: o gabinete de comando que fornece acesso a todos os tipos de comandos e ajustes necessários ao funcionamento, e o microscópio em si, onde encontra-se o canhão de elétrons cujo feixe eletrônico é gerado, a câmara de amostras, os detetores e todo sistema de vácuo^[9-11].

A parte que realmente interessa é o microscópio, por isso vamos estudar seus componentes de forma mais detalhada:

- Canhão de elétrons

O canhão de elétrons fornece a fonte de elétrons. Possuindo um filamento de tungstênio (pode ser de hexaboreto de lantânio também) que é aquecido, os elétrons serão emitidos devido ao efeito termo-iônico. Posteriormente, são acelerados pela coluna eletrônica, em direção a câmara de amostras. Este filamento encontra-se imerso num vácuo de 10^{-4} Torr (caso o filamento seja de lantânio, o vácuo deve ser de 10^{-7} Torr). O número de elétrons emitidos é controlado pelo cilindro de Wehnelt, um dispositivo em formato cilíndrico que possui um orifício de $\phi=1\text{mm}$ e fica a 1cm do ânodo.

Entre estes componentes é aplicada uma ddp que varia de 0,5kV a 30kV (usualmente), fazendo com que os elétrons sejam acelerados, formando-se o feixe.

Um esquema do canhão de elétrons é apresentado na figura 2.1.

- Coluna eletrônica

A coluna eletrônica consiste de um tubo de cobre com $\phi_{\text{int}}=1\text{mm}$ (10^{-4} Torr de vácuo). Nesta coluna localiza-se parte do sistema de lentes magnéticas; chamadas lentes condensadoras, que servem para fazer a colimação do feixe eletrônico, chegando a uma resolução mínima de 7nm.

Estas lentes magnéticas constituem-se de bobinas refrigeradas à água (dependendo do fabricante).

Fig. 2.1: Esquema do Canhão de Elétrons de um equipamento MEV^[10].

- Câmara de amostras

A câmara de amostras consiste num espaço evacuado (10^{-4} Torr) localizado abaixo da coluna eletrônica e contém os seguintes componentes:

Lentes de varredura e objetiva: as lentes de varredura servem para movimentar o feixe eletrônico nas direções x e y, enquanto as lentes objetivas fazem a focalização do mesmo. Dentro das lentes objetivas existe um disco de platina com um pequeno orifício ($\sim 100\mu\text{m}$) que serve para limitar a largura angular do feixe, reduzindo-se os efeitos de aberração.

Detetores: existem vários tipos de detetores entre os quais estão o de raio-x, o de elétrons secundários e o de elétrons retroespalhados.

Porta amostras: consiste numa base de formato circular contendo orifícios onde se encaixam as amostras a serem estudadas (a quantidade depende do fabricante).

- Sistema de vácuo

O vácuo é produzido em uma bomba difusora ou turbomolecular de dois estágios (difusora é menos comum nos microscópios mais modernos), apoiado por uma bomba mecânica rotativa. Uma vez que a bomba turbomolecular pode operar somente após um pré-vácuo, usa-se a bomba mecânica para pré-evacuar ou fazer um bombeamento grosseiro na câmara de amostra antes de acionar a bomba turbomolecular.

A figura 2.2 mostra um esquema completo de um equipamento de MEV.

Fig. 2.2: Esquema de um equipamento de MEV (Zeiss DMS 960).

1- Canhão eletrônico.

2- Cilindro de Wehnelt.

3- Ânodo.

4- Bobinas de alinhamento do feixe.

5- Lentes eletromagnéticas (condensadoras).

6- Lente objetiva.

2.1.2 Formação de Imagens

As imagens no MEV são objetos de defeitos que degradam sua qualidade e que vem a ser aparentes em alta amplificação. O primeiro passo a ser feito para obtenção de imagens é localizar um pequeno defeito e focá-lo em alta magnificação. Assim como nas imagens dos microscópios ópticos, após a imagem do MEV ser focada em alta amplificação, ela está em foco para qualquer magnificação mais baixa desde que a posição das lentes objetivas não tenham mudado. Deve ficar claro que podemos gerar imagens com dois sinais diferentes, elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

-Imagem elementar (SE):

No detetor de elétrons secundários (SE), os elétrons são impulsionados em direção a um cintilador, cuja fina camada de alumínio que o recobre possui um potencial de $\sim 10\text{kV}$. Ao se chocarem com o cintilador, produzem luz que será amplificada a partir de uma fotomultiplicadora para criar um sinal elétrico que eventualmente irá modular a intensidade de um tubo de raios catódicos, formando uma imagem.

-Outras imagens:

Assim como no detetor de elétrons secundários existem outro tipo de imagem feita através do detetor de elétrons retroespalhados (BSE).

2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Neste tipo de microscópio, o feixe de elétrons deve atravessar a amostra para que possamos fazer a observação do sinal transmitido^[9]. O microscópio de transmissão (TEM - Transmission Electron Microscope) foi desenvolvido nos anos 30 e se mostra como uma ferramenta muito forte para análises até os dias atuais.

2.2.1 Descrição do Aparelho

Assim como no SEM, vamos considerar as partes do microscópio em si, sem nos prendermos em detalhes do gabinete de comando.

- Canhão de elétrons

O sistema do canhão de elétrons possui um filamento e um cilindro de Wehnelt (figura 2.3). O filamento é aquecido por uma corrente elétrica pequena; isto produz uma emissão de elétrons por efeito termo-iônico, formando uma nuvem de elétrons assim como em qualquer metal aquecido. O conjunto do filamento e cilindro chamam-se cátodo e estão submetidos a um potencial elétrico muito alto: -25kV a -125kV; com isso os elétrons da nuvem eletrônica começam a se mover. Existem microscópios que podem chegar a 400kV, utilizados para a obtenção de imagens com resolução atômica.

Figura 2.3: Esquema do sistema cátodo-ânodo do canhão de elétrons de um TEM.

- O Sistema de Lentes Condensadoras

Abaixo do canhão de elétron existem duas ou mais lentes condensadoras cujas funções principais são: amplificar o sinal do feixe emitido pelo canhão e controlar seu diâmetro e o ângulo de convergência quando este colide com a amostra. Isto possibilita ao operador controlar a área da amostra que é bombardeada pelo feixe e assim, controlar a intensidade de iluminação.

É útil considerar o sistema de iluminação das lentes condensadoras amplamente usadas com mais detalhe. A primeira lente condensadora (C1), geralmente controlada por um botão o qual é denominado **tamanho do ponto**, faz a desmagnificação do cruzamento do feixe. A segunda lente (C2) fornece controle direto do tamanho de ponto na amostra, e do ângulo de convergência α , como mostra a figura 2.4. O tamanho de ponto geralmente não pode ser menor do que o limite imposto pela

difração na abertura das lentes condensadoras e pelas aberrações no sistema condensador^[9].

Figura 2.4: Sistema de lentes condensadoras. C1 e C2: lentes condensadoras. O tamanho do ponto S_1 no canhão é desmagnificado para S_2 por C1. A lente C2 é usada para focar o tamanho do ponto sobre a amostra e controlar o ângulo de convergência α : isto pode se feito mudando-se o tamanho de ponto S_3 ^[9].

- A Câmara de Amostra

Abaixo das lentes condensadoras encontra-se a câmara da amostra, a qual é uma das partes mais cruciais do microscópio. Uma amostra muito pequena deve ser mantida precisamente na posição correta mas deve também ser capaz de ser movimentada e inclinada em grandes quantidades. Adicionalmente raios-x devem ser permitidos para sair da área se o microscópio é para ser usado de um modo analítico. Estas limitações são geralmente eliminadas por uma vara de amostra com entrada lateral (figura 2.5) que mantém uma amostra de diâmetro de 3 mm (ou uma amostra menor numa grade suporte de 3 mm) entre os pólos da lente objetiva. A haste da amostra entra na coluna através de uma entrada denominada "airlock", e pode ser geralmente movimentada em aproximadamente 2 mm em cada das direções x e y, a fim de localizar a região de interesse, e por uma fração de um milímetro na direção z a fim de trazê-lo ao plano objeto das lentes. A inclinação da amostra pode ser feita ao longo do eixo do prendedor rodando-se o próprio prendedor. Uma inclinação sobre um eixo perpendicular a este é também muito desejável, mas dificilmente é atingido. O mecanismo que fornece todos estes movimentos e inclinações deve garantir que quando a posição apropriada da amostra tenha sido selecionada, a mesma não se mova por mais do que aproximadamente 0,1nm enquanto a micrografia é exposta. Um movimento de 0,1nm em 1 segundo é equivalente à 1mm em quatro meses - a posição da amostra deve ser extremamente estável^[9].

Figura 2.5: Porta-amostra de um equipamento TEM. Vemos na parte inferior da figura os tipos de movimentos que se pode executar no mesmo^[9].

- Lentes intermediária e objetiva

A lente objetiva é tão firme que a amostra situa-se entre seus pólos. O papel da objetiva é de formar a primeira imagem imediata ou modelo de difração, a qual é magnificada pelas lentes projetoras subsequentes e posteriormente gerada na tela.

O esquema óptico das objetivas é mostrado na figura 2.6. A primeira lente do projetor (geralmente chamada de lente intermediária) pode geralmente ser chaveada entre duas montagens, mostrada na figura 2.6(a) e (b). No modo imagem ela é focada no plano da imagem da objetiva (figura 2.6a). A magnificação da imagem final na tela do microscópio é então controlada pela intensidade das lentes projetoras restantes (não mostrado nesta figura). No modo difração a lente intermediária é focada no plano focal da objetiva (figura 2.6b) e o modelo de difração é projetado na tela de visão. A magnificação do modelo de difração é obviamente controlada pelas lentes do projetor e é geralmente descrita em termos do **comprimento da câmara efetiva** do sistema.

Uma característica essencial do sistema de objetiva é o fixador de abertura a qual possibilita alguma das três ou quatro aberturas para serem inseridas à coluna no plano focal de retorno. A abertura da objetiva define claramente a variação angular dos elétrons espalhados que podem viajar, além disso, abaixo da coluna e contribuem para a imagem. Seu diâmetro portanto controla o último conjunto de resolução pela equação 2.1 e para alta resolução uma grande abertura será precisa. Um microscópio moderno de 200kV, com um coeficiente de aberração esférico, C_s , de somente 1,2mm, poderia mostrar uma resolução de $r = 0,2\text{nm}$ com uma abertura de meio-ângulo de $\alpha = 4,5 \times 10^{-3}$ rad (aproximadamente 1/4 de um grau).

$$r = \frac{0.61\lambda}{\alpha} \quad 2.1$$

No entanto para muitos objetivos a resolução mais alta não é precisa e a abertura da objetiva serve como uma função mais importante no controle do contraste a qual será visto na imagem.

Fig. 2.6: Lente objetiva e primeira lente intermediária. A lente objetiva OL é focada na amostra e forma uma imagem intermediária como mostrado em (a). No modo imagem a lente intermediária IL magnifica esta imagem que passará pelo sistema projetor e depois pelo monitor. No modo difração, a lente intermediária é focada no plano focal BFP da lente objetiva e o modelo de difração é repassado para o sistema projetor, como mostra (b)^[9].

2.2.2 O sistema projetor - Imagens

A primeira imagem produzida pela objetiva geralmente tem uma magnificação de 50-100 vezes. Isto é aumentado adicionalmente por uma série de lentes intermediárias e de projetor e é finalmente projetada na tela fluorescente. Pelo uso de três ou quatro lentes, cada uma fornecendo uma magnificação acima de 20 vezes, uma magnificação total acima de um milhão é facilmente atingida. Geralmente não é necessário usar todas as lentes para atingir uma baixa magnificação e neste caso uma ou mais lentes de projetor podem ser desligadas.

2.2.3 O sistema projetor - Modelos de Difração

É geralmente útil examinar ou gravar o modelo de difração de uma área selecionada da amostra. Na técnica de microdifração alternativa o feixe é condensado para um ponto pequeno de tal forma que o modelo de difração vem da área iluminada (pequena) total. Neste caso o diâmetro selecionado é o mesmo do feixe na amostra, o qual é controlado pelo sistema de lente do condensador. Num microscópio moderno pode ser possível alcançar tamanhos de ponto (e consequentemente áreas selecionadas) abaixo de poucos nanômetros.^[9,11,12]

A fim de entendermos melhor este processo, será feita a seguir uma discussão sobre a difração de elétrons.

2.2.4 Difração de Bragg

Vamos considerar a interação de um feixe de elétrons com um cristal perfeito na qual todos os átomos encontram-se numa rede cúbica. Consideremos uma seção transversal de amostra muito fina d como mostrado na figura 2.7. Um feixe de elétrons incidente nesta amostra é elasticamente espalhado por alguns dos átomos constituintes como aqueles marcados em A e B na figura. Podemos pensar os elétrons como uma onda e aplicar um argumento semelhante àquele usado para explicar a difração de raios-x.

Figura 2.7: Esquema de um feixe de elétrons incidindo (I) sobre uma amostra cristalina. Feixes intensos podem emergir do outro lado da amostra, sem desvio (T) ou difratado pelos planos atômicos de espaçamento d (D). Em outras direções feixes de baixa intensidade podem ser formados.

O feixe de elétrons incidente é coerente; em outras palavras, todas as ondas de elétrons estão em fase, como mostrado no diagrama na parte superior da figura 2.7. Algumas ondas espalhadas que estão em fase com outras, contribuem para formação de um feixe intenso de elétrons, enquanto algumas ondas espalhadas que estão fora de fase não contribuirão. As ondas espalhadas em D estarão em fase se o comprimento do caminho de I para D é o mesmo para ambas ondas espalhadas (isto é se nenhuma onda é espalhada, feixe transmitido T) ou, se os comprimentos do caminho diferem por um número inteiro de comprimentos de ondas. A condição para que isto aconteça é: $CB + BE = n\lambda$ onde n é um inteiro. No entanto, pode ser visto da figura 2.7 que $BE = CB = d\sin\theta$, e consequentemente a condição para interferência construtiva é:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$

Esta relação é conhecida como a Lei de Bragg e é amplamente aplicada à difração de raios-x assim como à difração de elétrons.

Precisamos considerar o significado de d , n e θ . Como pode ser visto na figura, d é o espaçamento entre os átomos nos quais os elétrons são espalhados. Num arranjo cristalino, d é portanto o espaçamento das linhas dos átomos, ou num cristal tridimensional, o espaçamento dos planos de átomos - o espaçamento interplanar. Em algum cristal haverá outros planos que podemos definir, cada qual terá seu espaçamento interplanar particular.

A fim de interpretar modelos de difração real precisamos de um sistema formal de definição de planos e direções no cristal, e nós usaremos a notação de índices de Miller. Usando esta notação para um cristal cúbico por exemplo, o espaçamento interplanar de planos do tipo (hkl) é dado por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (2.3)$$

O inteiro n na equação 2.2 é a ordem de difração, e para um plano particular, difração ocorre quando $n = 1, 2, 3, \dots$ etc. No entanto, numa difração de elétron é relevante considerar a primeira ordem de difração isto é $n = 1$, e para lidar com ordens maiores usando os múltiplos correspondentes dos índices de Miller. Desta forma quando lidamos com a difração de segunda ordem de um plano (131), chamamos este a difração de primeira ordem de um plano (262). A equação é então escrita como:

$$\lambda = 2.d.\sin\theta \quad (2.4)$$

Agora vamos considerar o significado do ângulo θ , o ângulo de Bragg. Devido ao comprimento de onda pequeno dos elétrons usados em microscopia eletrônica podemos simplificar a equação acima. Se substituirmos valores típicos de λ e d na equação, digamos $\lambda = 0,0037$ nm (o valor para elétrons com 100 keV) e $d = 0,4$ nm (o espaçamento de alguns planos comumente usados em cristais de alumínio), achamos que $\sin\theta = 0,0046$ e $\theta = 0,0046$ rad ($0,26^\circ$). Para tal ângulo pequeno, o qual é típico de difração de elétron, podemos escrever $\sin\theta = \theta$, e consequentemente a equação torna-se:

$$\lambda = 2.d.\theta \quad (2.5)$$

Desde que θ é muito pequeno, é óbvio que exageramos os ângulos da figura e que na prática, um feixe de elétrons será somente fortemente difratado nos planos de átomos, os quais estão quase paralelos ao feixe de elétrons. Este fator faz a geometria dos modelos de difração de elétron muito mais simples do que aqueles modelos de difração de raio-x para qual θ pode ser grande^[12].

-Difração no TEM

Além de imagens magnificadas, o equipamento de TEM pode colher informações das amostras através dos padrões de difração. Podemos verificar a formação de imagens e padrões de difração examinando a ótica de um microscópio óptico simples.

A figura 2.8 mostra dois conjuntos de raios paralelos saindo da amostra AA' em direção ao sistema projetor do microscópio. Antes de formar a primeira imagem em BB' os raios paralelos indicados com uma seta cruzam-se em D' e os indicados por duas setas cruzam-se em D. O conjunto todo de raios paralelos vindo da amostra terá seu ponto correspondente no plano DD'. Similarmente, se considerarmos o caminho dos raios através da segunda lente, teremos uma nova formação no plano EE'. Se colocarmos um visualizador ou um filme fotográfico em EE' ao invés de CC', estaremos vendo o padrão de difração em vez da imagem.

Figura 2.8: Diagrama de raios de um microscópio óptico de dois estágios mostrando as posições das imagens (BB' e CC') e dos padrões de difração (DD' e EE').

Afim de entendermos a geometria da difração de elétrons, vamos considerar uma diagrama mais simples, ignorando o sistema de lentes, figura 2.9.

Figura 2.9: Diagrama mostrando a geometria de formação de um padrão de difração.

Um feixe de elétron incide sobre uma amostra cristalina. Alguns dos elétrons passam através da amostra sem nenhuma interação e chegam ao filme que está a uma distância L da amostra, em O . Outros elétrons são difratados com um ângulo θ pelos planos do cristal de espaçamento d , e atingem o filme em A ; que está a uma distância r de O . Nesta geometria vemos que para pequenos ângulos de difração:

$$\frac{r}{L} = 2\theta \quad (2.6)$$

Combinando com a equação 2.5, teremos:

$$\frac{r}{L} = \frac{\lambda}{d} \quad \text{ou} \quad r \cdot d = L \cdot \lambda \quad (2.7)$$

Como o comprimento L e o comprimento de onda λ são independentes da amostra, e são uma constante para o instrumento, chamamos o produto $L\lambda$ de **constante da câmera**. É possível ver que a distância de um ponto difratado de um não difratado, r , é inversamente proporcional ao espaçamento d dos planos cristalinos. Se conhecermos a constante da câmera para o equipamento que usamos então é possível determinar d simplesmente medindo r no padrão. Num microscópio real, por causa das lentes entre a amostra e a imagem, L não é uma distância física entre amostra e imagem, mas é uma noção de distância, a qual pode ser ajustada pelo microscopista.

Contraste de difração

Considerando uma amostra cristalina, temos para a técnica de TEM um mecanismo adicional para análise, a formação de padrões de difração. Os planos cristalográficos desta amostra difratam o feixe de elétrons incidente de maneira a gerar uma imagem de difração. Este padrão gerado consiste numa figura com pontos de diferentes intensidades e igualmente espaçados, como veremos adiante.

A figura 2.10 ilustra as condições de imagem que são freqüentemente usadas. Em imagens de “**bright field**” (campo claro) a abertura da objetiva é usada para reter todos os feixes difratados e permitir somente a passagem de elétrons não difratados que contribuem na formação da imagem (figura 2.10b). Se a abertura for deslocada, ela pode ser usada para selecionar um feixe difratado particular, como mostra a figura 2.10c.

Isto é conhecido como “**dark field**” (campo escuro) visto que na ausência de uma amostra o fundo apareceria escuro. Entretanto se uma imagem de dark field é criada por um deslocamento muito grande da abertura da lente, aberrações esféricas aparecem devido a grande distância do eixo óptico. O melhor método para imagens de dark field de alta resolução é inclinar o feixe primário de forma que o feixe difratado escolhido passe através da abertura central da lente (figura 2.10d). Esta é uma técnica simples mas o microscopista deve ter familiaridade e um bom conhecimento da geometria de difração para orientar feixe e amostra de forma apropriada.

Difração em semicondutores.

Todo microscópio eletrônico de transmissão possui um sistema de inclinação da amostra, localizado no porta-amostra. Tal sistema permite ao microscopista fazer o alinhamento do feixe de elétrons em qualquer direção cristalográfica. Para as heteroestruturas em estudo, procura-se alinhar o feixe com a direção cristalográfica $\langle 011 \rangle$ de forma a obter uma imagem de difração característica (esquematizada na figura 2.11). Como vimos anteriormente, a abertura da objetiva será focalizada então em uma destas direções, obtendo-se imagens magnificadas em “bright” ou “dark field” (ver figura 2.10).

Figura 2.10: Condições de imagem normalmente usadas em TEM: (a) padrão de difração centrado no eixo óptico do microscópio (indicado pela cruz); (b) abertura da objetiva centrada sobre o feixe central para criar imagens de bright field; (c) a abertura é deslocada para permitir que feixes difratados passem, criando uma imagem de dark field de baixa resolução; (d) inclinação do feixe de modo que o feixe difratado fique sobre o eixo óptico e passe através do centro da abertura da objetiva, criando imagem de dark field de alta resolução.

Figura 2.11: Imagem de difração esquematizada para a estrutura diamante no azimute $\langle 011 \rangle$. O símbolo (*) indica uma reflexão inexistente para um cristal monoatômico.

Como foi citado anteriormente, cada ponto do padrão possui uma intensidade diferente (não mostrado na figura 2.11); isto é devido ao fato de que cada plano difrata de uma maneira diferente. Esta intensidade é proporcional ao quadrado do fator de estrutura (F) da amostra em estudo. Para as amostras usadas neste trabalho, compostas de materiais do grupo III-V, o fator de estrutura é dado pela seguinte expressão ^[13]:

$$F(hkl) = \{1 + e^{[i\pi(h+k)]} + e^{[i\pi(k+l)]} + e^{[i\pi(l+h)]}\} \cdot \{f_{III} + f_V e^{[2i\pi(h+k+l)/4]}\} \quad (2.8)$$

onde f_{III} e f_V são, respectivamente, os fatores de forma atômicos dos elementos III e V.

Tomando-se como exemplo o material GaAs, teremos que as intensidades serão dadas pelo quadrado do fator de estrutura da equação (2.8), como mostra a tabela abaixo :

2.3 Microscopia de Força Atômica - AFM

O AFM (Atomic Force Microscope) foi criado por Binnig, Guerber e Quate em 1986^[14]. Depois do enorme sucesso do STM (Scanning Tunneling Microscope)^[15], eles desenvolveram um mecanismo que pudesse ser suficientemente sensível para responder às forças interatômicas, e que pudesse criar diferentes espécies de SPM (Scanning Probe Microscope)^[16]. No lugar da corrente de tunelamento entre a ponta e a amostra, usa-se agora a força atômica entre eles como sinal de resposta de controle do microscópio. Todas as partes restantes são essencialmente as mesmas que as do STM (vide figura 2.12).

As forças entre a ponta e a superfície da amostra fazem o cantilever curvar-se ou defletir-se. Um detetor (fotodiodo) mede a deflexão do cantilever com a ponta que varreu acima da superfície. A medida da deflexão do mesmo permite ao computador gerar o mapa topográfico da amostra, produzindo imagens tridimensionais que simbolizam profundidades e alturas características, as quais podem ser quantificadas com alta precisão.

Algumas aplicações^[17,18]:

- Imagens e medidas (por ex.: perfis , aspereza) da superfície topográfica de várias amostras (metais, minerais, filmes finos, semicondutores, meios registradores, superfícies polidas, polímeros, meios biológicos).
- Medidas de superfície características, fricções e campos magnéticos.

Figura 2.12: Esquema geral de um equipamento AFM^[16].

Desde que o AFM explora as forças atômicas no lugar da corrente de tunelamento, têm-se então um instrumento que não ficou limitado à condutividade da amostra. Realmente não há limitação para espécies de amostra que possamos imaginar; podendo operar também em fluídos assim como em gases. Consequentemente, o AFM surge como uma das mais importantes ferramentas de pesquisa principalmente na Biologia, onde a maioria das amostras não são condutoras e requerem um meio-ambiente natural como a água^[17], e na Química^[18].

2.3.1 Descrição do Aparelho

- Scanner

Em todos os microscópios do tipo SPM, um scanner piezoelétrico é usado como estágio de posicionamento extremamente fino para mover a ponta de prova acima da amostra (ou a amostra abaixo da ponta de prova)^[14-18].

O scanner move-se ao longo de uma primeira linha da varredura e volta, só então movimentar-se na direção perpendicular à segunda linha de varredura; move-se ao longo dela e volta, então passa para a terceira linha, e assim por diante (vide figura 2.13). O caminho diferencia-se de um modelo de rastreamento tradicional na qual as linhas alternadas de dados não são tomadas em direções opostas. Dados de SPM são coletados em uma única direção (comumente chamado a direção de varredura-rápida) para minimizar erros de registro linha-a-linha. A direção perpendicular, na qual o scanner passa de linha-a-linha é chamada a direção de varredura lenta.

Figura 2.13: Movimento do scanner durante a aquisição de dados.

Enquanto o scanner está se movendo ao longo de uma linha de varredura, os dados da imagem são digitalizados em intervalos igualmente espaçados. Os dados

são a altura do scanner em z para modo de força constante (AFM) ou modo de corrente constante (STM). Para o modo de altura constante, os dados são a deflexão do cantilever (AFM) ou corrente de tunelamento (STM).

O espaçamento entre os pontos de dados é chamado o tamanho de passo. O tamanho de passo é determinado pelo tamanho de varredura total e o número de pontos de dado por linha. Num SPM típico, tamanhos de varredura vão de dezenas de ângstrons até mais de 100 microns, e de 64 a 512 pontos de dados por linha. (Alguns sistemas oferecem 1024 pontos de dados por linha). O número de linhas num conjunto de dados geralmente equivale ao número de pontos por linha. Assim, o conjunto de dados ideal está compreendido de uma grade quadrada, densa de medidas.

- Cantilever

Os cantilevers e suas pontas de prova são componentes críticos de um AFM porque eles determinam a força aplicada sobre uma amostra e a resolução lateral do microscópio. A figura 2.14 mostra uma imagem típica de um cantilever.

Estes componentes podem ser fabricados de silício ou nitreto de silício usando técnicas de foto-litografia. Cantilevers em forma de V são os mais populares, fornecendo baixa resistência mecânica à deflexão vertical e alta resistência à torção lateral. Seu comprimento fica em torno de 100 a 200 μm , largura de 10 a 40 μm e 0,3 a 2 μm em espessura^[16].

Figura 2.14: Micrografia de um cantilever^[16].

Propriedades dos Cantilevers :

AFMs não exigem somente pontas agudas, mas também cantilevers com constantes de mola otimizadas - mais baixa do que as constantes de mola entre átomos num sólido, que são da ordem de 10 N/m . A constante de mola do cantilever depende da sua forma, dimensões, e o material da qual ele é fabricado. Os mais curtos e mais espessos tendem a ser mais duros e têm frequências ressonantes maiores. As constantes de mola dos cantilevers comercialmente disponíveis variam acima de 4 ordens de grandeza de $10^4 - 10 \text{ N/m}$. Frequências ressonantes variam entre $1 \text{ kHz} - 100 \text{ kHz}$ fornecendo respostas de alta velocidade e permitindo para operação do AFM no modo não contato^[16].

Como selecionar um Cantilever :

As propriedades desejáveis para um cantilever dependem do modo da imagem e da aplicação. No modo de contato, os cantilevers leves são preferíveis devido ao seu desvio, sem deformação da superfície da amostra. No modo de não contato, cantilevers rígidos com altas frequências ressonantes resultam em ótimos resultados.

- Ponta (Tip)

A resolução lateral de uma imagem AFM é determinada por dois fatores: o tamanho do passo da imagem e o raio mínimo da ponta^[15]. Considere uma imagem tomada com 512 por 512 pontos. Tal varredura de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ teria um tamanho de passo (e resolução lateral) de aproximadamente de $20\text{\AA}$ ($1\mu\text{m} \div 512 = 20\text{\AA}$).

As pontas mais agudas disponíveis comercialmente podem ter um raio menor que $50\text{\AA}$. Devido a área de interação entre a ponta e a amostra ser uma fração do raio da ponta, estas pontas tipicamente fornecem uma resolução lateral entre 10 e $20\text{\AA}$. Assim, a resolução das imagens AFM maior do que $100.000\times$ ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) é geralmente determinada não pela ponta mas pelo tamanho do passo da imagem. A melhor resolução citada de um AFM, no entanto, depende de como a resolução é definida.

Na comunidade da microscopia, duas asperezas (picos) são consideradas resolvidas se a imagem satisfaz o critério de Rayleigh^[16]. Nesta aplicação, critério de Rayleigh exige que a altura da imagem diminua em pelo menos 19% entre os picos, como ilustrado na figura 2.15.

Figura 2.15: Definição de resolução lateral usando o critério de Rayleigh^[16].

Para determinar a resolução lateral de um SPM experimentalmente, os picos são trazidos mais próximos e juntos até que a imagem maior diminua em 19% entre os picos. A separação mínima entre asperezas resolvidas determina a melhor resolução lateral do sistema. Usando esta definição, a resolução lateral de um AFM com as pontas mais agudas comercialmente disponíveis está entre 10 a 20 Å.

Em primeira análise a figura de resolução entre 10 e 20 Å parece conflitar com as imagens das redes atômicas nos folhetos AFM. A distinção entre as características de imagem de escala atômica com precisão do espaçamento da rede e simetria, e resolução atômica real tem alguma explicação^[16].

Um STM dá resolução atômica real. Devido a dependência da corrente de tunelamento na separação ponta-amostra ser exponencial, somente o átomo mais próximo de uma boa ponta de STM interage com o átomo mais próximo da amostra, como mostrado na figura 2.16a. Para AFMs, a dependência da deflexão do cantilever

na separação ponta-amostra é mais fraca. O resultado é que vários átomos na ponta interagem simultaneamente com vários átomos na amostra (vide figura 2.16b).

Para AFMs, cada átomo da ponta que participa na imagem (cada átomo sombreado na figura 2.16b) "vê" a amostra como uma rede periódica. Mas devido aos átomos da ponta estarem em posições laterais diferentes, a rede que cada átomo vê é diferente da rede vista pelo seus vizinhos, como mostrado na figura 2.17.

Cada átomo na ponta está também numa altura diferente com respeito a amostra. A intensidade do sinal visto por cada átomo de ponta enfraquece com sua distância da amostra. Quando as contribuições de todos os átomos participantes na ponta são combinados em cada instante no tempo, o resultado é somado sob o tempo quando a ponta é varrida ao longo da superfície periódica, a imagem final é periódica com a simetria correta e espaçamentos. No entanto, se um átomo estivesse ausente, o buraco deixado atrás não seria detectado porque a imagem representa uma superposição de muitas imagens (ver figura 2.17).

Figura 2.16: Interações interatômicas para: (a) STM e (b) AFM.^[16]

Figura 2.17: Somatória das contribuições de cada átomo da ponta durante uma varredura em escala atômica.^[16]

Para a resolução atômica real, um único átomo ausente deveria ser detectável; assim, gerando uma imagem em escala atômica de uma rede periódica, a qual é possível usando contato AFM, não implicará que a resolução atômica real tenha sido alcançada.

Para ambas imagens de contato e não-contato, deve-se escolher uma ponta que seja mais aguda do que as características menores de sua amostra. Visto que essas pontas são mais caras e podem ser menos duráveis, é conveniente usá-las somente quando exigida uma melhor resolução.

As pontas são geralmente microfabricadas em três geometrias: piramidal, tetraédrica e cônica^[16]. Pontas cônicas podem ser feitas agudas, com razões de faces altas (a razão do comprimento da ponta pela largura da ponta). Raios de ponta bem menores do que 50 Å têm sido observados. Pontas piramidais têm razões de face mais baixas e raios nominais de umas poucas centenas de ângstrons, mas eles são mais duráveis. Estas são fabricadas de silício e nitreto de silício. O processo de fabricação é diferente para os dois materiais. As características das pontas feitas de cada material são governadas pelo processo de fabricação bem como as propriedades do material.

Pontas cônicas de silício são feitas pela deposição do silício ao redor de uma tampa de dióxido de silício. A alta razão de face das pontas cônicas faz-lhes disponível para profundidade de imagem, características limitadas tais como buracos, mas eles podem se quebrar mais facilmente do que as geometrias tetraédricas e piramidais, como descrita acima. Silício também tem a vantagem de poder ser dopado, de tal forma que as pontas podem conduzir eletricamente. Pontas de

condução são úteis para controlar a indução entre a ponta e a amostra, ou para prevenção de sobrecarga indesejada na ponta.

Pontas de nitreto de silício são fabricadas depositando uma camada de nitreto de silício sobre um buraco criado numa superfície de silício cristalino, como ilustrado na figura 2.18. Este método produz a geometria de ponta tetraédrica ou piramidal. A razão da face de uma ponta de nitreto de silício é desta forma limitada pela estrutura cristalográfica do material de buraco depositado. As pontas são mais largas do que as pontas de silício cônicas, fazendo-as mais fortes mas menos disponíveis para profundidade de imagem, características limitadas. Nitreto de silício é um material mais duro do que o silício, a qual faz das pontas de nitreto de silício mais duráveis do que as pontas de silício.

Filmes de nitreto de silício, no entanto, contém tensões residuais que os fazem deformar quando a espessura do filme aumenta. Por esta razão, aplicações que necessitam de cantilevers espessos (ou cantilevers com altas frequências ressonantes) usam-se os de silício. As espessuras dos cantilevers de nitreto de silício são geralmente menores que $1\mu\text{m}$, ao passo que cantilevers de silício podem variar de até vários microns de espessura.

Figura 2.18: Esquema de fabricação de uma ponta de nitreto de silício.^[15]

2.3.2 Modos de Operação

O AFM possui vários modos de operação^[16,17]:

- modo contato,
- modo intermitente,
- modo não-contato.

A figura 2.19 nos mostra a região de atuação de cada modo de operação. Entre estes modos, o de contato é o mais usado.

No lado direito da curva os átomos estão separados por uma distância grande. Como os átomos são conduzidos em conjunto, eles primeiramente atraem-se fracamente entre si. Esta atração aumenta até os átomos estarem tão próximos em conjunto que suas nuvens de elétrons começam a se repelir entre si eletrostaticamente. Esta repulsão eletrostática progressivamente enfraquece a força atrativa à medida que a separação interatômica continua a diminuir. A força vai a zero quando a distância entre os átomos atinge alguns ângstrons, aproximadamente o comprimento de uma ligação química. Quando a força de Van der Waals total torna-se positiva (repulsiva), os átomos estão em contato.

Figura 2.19: Curva de Van der Waals: Força interatômica vs. Distância.^[16]

- Modo Contato

No modo de contato, também conhecido como modo repulsivo, a ponta faz um contato físico com a superfície da amostra. O cantilever possui uma constante de mola baixa, mais baixa do que a constante de mola efetiva que mantém os átomos juntos. Quando o scanner varre a amostra, a ponta segue exatamente o contorno da superfície da amostra.

A inclinação da curva de Van der Waals (figura 2.19) é muito saturada no regime de contato. Como resultado, a força de Van der Waals repulsiva se anula com quase qualquer força que tenta empurrar os átomos mais próximos. Em AFM isto significa que quando o cantilever empurra a ponta contra a amostra, ele sentirá uma força contrária que o mantém a uma distância interatômica constante sobre a

superfície durante a varredura. Ainda que se projete um cantilever muito rígido para exercer forças maiores na amostra, é improvável diminuir muito a separação interatômica entre a ponta e átomos da amostra; antes disso, a superfície da amostra provavelmente se deformará^[16].

Em adição à força de Van der Waals repulsiva descrita acima, duas outras forças estão geralmente presentes durante a operação do contato AFM: uma força capilar exercida pela camada fina de água geralmente presente no meio ambiente, e a força exercida pelo próprio cantilever. A força capilar surge quando há água ao redor da ponta, aplicando uma forte força atrativa (aproximadamente 10^{-8} N) que mantém a ponta em contato com a superfície. A magnitude da força capilar depende da separação da ponta até amostra. A força exercida pelo cantilever é a mesma que a força de uma mola comprimida. A magnitude e sinal (repulsiva ou atrativa) desta força depende da deflexão do cantilever e de sua constante de mola.

Enquanto a ponta está em contato com a amostra, a força capilar deveria ser constante devido sua distância entre a ponta e a amostra ser realmente incompressível. É também assumido que a camada de água é razoavelmente homogênea. A força variável no contato AFM é a força exercida pelo cantilever. A força total que a ponta exerce na amostra é a soma do capilar mais as forças do cantilever, e deve ser balanceada pela força de Van der Waals repulsiva para contato AFM. A magnitude da força total exercida na amostra varia de 10^{-8} N (com o cantilever puxando para fora da amostra com intensidade de força quase idêntica a que a água esteja puxando a ponta para baixo) para a faixa de operação mais típica de 10^{-7} a 10^{-6} N.

A maioria dos AFM presentes no mercado detectam a posição do cantilever com técnicas óticas. Um feixe de laser incide sobre o cantilever e é refletido em direção a um detetor sensível a posição (PSPD). Quando o cantilever curva-se, a posição do feixe do laser no detetor desloca-se. O próprio PSPD mede deslocamentos da luz menores do que $10 \text{ \AA}$. A razão do comprimento do caminho entre o cantilever e o detetor para o comprimento do próprio cantilever produz uma amplificação mecânica. Como resultado, o sistema pode detectar movimentos verticais, da ordem de sub-ângstrons, da ponta do cantilever.

Outros métodos de detecção da deflexão do cantilever contam com interferência ótica, ou ainda mesmo uma ponta de microscópio de tunelamento de varredura (STM) para ler a deflexão do cantilever. Uma técnica particularmente elegante é fabricar o cantilever de um material piezoresistivo de tal forma que sua deflexão pode ser detectada eletricamente (em materiais piezoresistivos uma deformação mecânica causa uma mudança na resistividade do material). Para detecção piezoresistiva, um feixe de laser e um PSPD não são necessárias.

Logo que o AFM detectou a deflexão do cantilever, ele pode gerar o conjunto de dados topográficos pela operação em um dos dois modos - modo de força constante ou altura constante.^[16,17]

No modo de altura constante, a variação espacial da deflexão do cantilever pode ser usada diretamente para gerar o conjunto de dados topográficos devido a altura do scanner ser fixo quando ele varre.

No modo de força constante, a deflexão do cantilever pode ser usada como entrada para um circuito de realimentação que move o scanner para cima e para baixo em z, respondendo à topografia pela conservação da deflexão do cantilever constante.

Neste caso, a imagem é gerada a partir do movimento do scanner. Com a deflexão do cantilever mantido constante, a força total aplicada à amostra é constante. A velocidade de varredura é limitada pelo tempo de resposta do circuito de realimentação, mas a força total exercida na amostra pela ponta é bem controlada. Geralmente este é o modo preferido para a maioria das aplicações.

O modo de altura constante é geralmente usado para tomadas de imagens em escala atômica de superfícies atômicamente planas, onde as deflexões de cantilever e variações na força aplicada são pequenas.

- Modo Não-contato (NC-AFM)

O modo de não contato é um das várias técnicas de cantilever vibrante na qual este oscila próximo à superfície da amostra. O espaçamento entre a ponta e a amostra varia da ordem de dezenas a centenas de ângstrons. Este espaçamento está indicado na figura 2.19 como regime de não contato.

Este modo de operação é desejável devido ao fato de fornecer um meio para medição de topografia com pouco ou nenhum contato entre a ponta e amostra.

- Modo Intermitente ou Tapping (IC-AFM)

Microscopia de força atômica de contato intermitente (IC-AFM) é semelhante ao NC-AFM, exceto que para IC-AFM a ponta de cantilever vibrante é trazida para mais próximo da amostra de tal forma que durante a varredura ele apenas encosta levemente ou “intercepta” a amostra. A região de operação do IC-AFM é indicada na curva de Van der Waals na figura 2.19. Como para NC-AFM, para IC-AFM a amplitude de oscilação do “cantilever” muda na resposta para o espaçamento ponta-

amostra. Uma imagem representando a topografia da superfície é obtida monitorando estas mudanças.

Algumas amostras são melhores manuseadas usando IC-AFM ao invés do AFM de contato ou do NC-AFM. IC-AFM é usada para não danificar a amostra, ao contrario do AFM de contato, devido à eliminação das forças laterais (fricção ou arraste) entre a ponta e a amostra. Em geral, tem sido encontrado na literatura que IC-AFM é mais efetivo do que NC-AFM para tamanhos maiores de varreduras de imagem que podem incluir grande variação na topografia da amostra. IC-AFM torna-se uma importante técnica AFM desde que ela supere algumas das limitações tanto do AFM de contato quanto do NC-AFM.

3. TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

3.1 MEV

Dependendo do tipo de material e do tipo de observação, teremos um método diferente de preparação para cada caso; em nosso trabalho o interesse é o da preparação de amostras semicondutoras para observações da topografia da superfície e da morfologia estrutural^[10].

3.1.1 Topografia da Superfície

Este é o tipo de preparação mais simples, o princípio básico é assegurar que a amostra esteja limpa e não danificada.

Primeiramente cortamos as amostras de forma a se acomodarem no porta-amostras, estas devem então ser limpas com algum tipo de solvente, tomando-se o cuidado de que o mesmo não comprometerá a integridade da amostra. A amostra deve ser montada sobre o porta-amostra mecanicamente, usando-se cola para vácuo ou tinta condutora. Para se assegurar um bom contato elétrico, passa-se um traço de tinta condutora desde a amostra até o porta-amostra.

O próximo passo é secar a amostra numa estufa limpa em baixa temperatura, ~75°C. Caso a amostra em questão não seja condutora, deve-se recobri-la com uma fina camada de material condutor, por exemplo, ouro.

3.1.2 Morfologia Estrutural

Neste tipo de observação o princípio básico é atacar a amostra afim de revelar a estrutura a ser analisada^[10].

O fato de se atacar a superfície do material serve para revelar a estrutura da fase a ser analisada, este ataque normalmente é feito empregando-se soluções altamente corrosivas, inflamáveis ou explosivos; portanto, deve-se tomar certas medidas de segurança ao manuseá-las.

Os detalhes a serem analisados nestas amostras podem ser tão pequenos quanto poucas dezenas de nanômetros, por isso o grau de ataque químico deve ser bem estudado afim de não danificar tais estruturas (detalhes)^[19]. Para nossas amostras semicondutoras usamos como atacante a mistura H_2O/NH_4OH .

Após ter sido realizado o ataque, a amostra deve ser limpa e então colada no porta-amostra com tinta prata condutora.

3.2 TEM

De maneira geral, podemos dividir a preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão em três etapas^[20]:

- Preparação do disco;
- "Dimpling";
- "Ion Milling".

Para amostras semicondutoras o "dimpling" pode ser substituído pela preparação manual. Como as amostras semicondutoras são geralmente frágeis, este procedimento pode ser adotado.

3.2.1 Preparação do Disco

Depende do tipo de observação que se pretende ter, "plane-view" ou "cross-section":

a) Plane-view: o material deve ser cortado em formato cilíndrico ou clivado em formato quadrado, tendo uma espessura inicial de $\sim 500\mu\text{m}$. O diâmetro do mesmo deve ser de no máximo 3mm (no caso do quadrado, lados de 3mm), que é o tamanho padrão do porta-amostras do TEM.

Deve-se agora, fazer uma decapagem mecânica no material de forma a deixá-lo com $\sim 100\mu\text{m}$ de espessura. Isso pode ser feito com o auxílio de lixas especiais.

b) Cross-section: para este tipo de observação, devemos primeiramente cortar o

material em placas retangulares, tomando o cuidado de não danificar a seção transversal do mesmo. Estas placas devem ser coladas lado a lado com uma cola epoxy, deve-se observar um certo tempo para que a colagem seja total.

Agora já pode ser feito o corte em formato cilíndrico, afim de produzir um disco conforme as etapas descritas acima, no item (a).

3.2.2 Dimpling

Esta etapa consiste em fazer uma cavidade esférica na amostra, no centro dela, afim de tornar esta região mais fina que as demais.

O aparelho que faz esta cavidade, o Dimpler, consiste num disco diamantado que ao girar, desgasta o material. A base na qual o material está também gira, afim de obter o formato esférico. Existe um micrômetro que serve para calibrar e medir a profundidade da cavidade.

A relação entre o diâmetro do disco (D), o diâmetro da cavidade ($2r$) e a profundidade da cavidade (d) é dada pela aproximação:

$$d = r^2 / D \quad 3.1$$

Esta etapa é essencial para que ao se aplicar o ion milling, gaste-se o menor tempo possível e também para garantir que a área mais fina fique no centro da amostra.

3.2.3 Ion Milling

O ion milling é um processo caro e lento, daí a necessidade de através do dimpling, deixar amostra a mais fina possível. Entretanto, este processo se destaca por ser seco, usando-se normalmente um gás inerte, e também pode ser muito bem controlado, o que justifica seu uso.

Nesta etapa, a amostra é colocada dentro de uma câmara do aparelho de íon milling e então bombardeada por dois feixes de íons. Estes feixes removem átomos da superfície (processo de "Sputtering"), desgastando o material. Na região central da amostra, aparecerão pequenos orifícios; isto significará que a amostra possui uma área extremamente fina nesta região. Com isso, a amostra estará pronta para ser observada no TEM. Deve-se observar que no processo de ion milling, pode-se controlar desde o ângulo de incidência dos feixes, até a potência dos mesmos.

A figura 3.1 mostra um esquema da preparação de amostras para TEM.

3.3 AFM

De modo geral, a preparação de amostras para microscopia de força atômica segue o mesmo modelo que para o MEV; caso a estrutura a ser analisada esteja no meio do material, deve-se fazer um ataque químico para que a estrutura a ser analisada seja revelada.

Uma maneira de facilitar o trabalho é preparar amostras cujas estruturas para análise estejam sobre a superfície, já expostas.

Preparação inicial: a) disco, b) placa quadrada.

Esquema do dimpling.

Esquema do ion milling.

Figura 3.1: Esquema de preparação de amostras para TEM.

4. METODOLOGIA

4.1 *Crescimento de amostras*

Para a caracterização das heteroestruturas foram usadas amostras de InGaAs/GaAs (amostras #1) e amostras de InAs/GaAs (amostras #2 e #3), conforme esquema representado pelas figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

As amostras foram crescidas pela técnica de MBE (Molecular Beam Epitaxy - Epitaxia por feixe molecular). A técnica de MBE é uma técnica de crescimento de materiais que surgiu nos anos 70; com ela é possível realizar o crescimento cristalino átomo por átomo^[8]. Esta técnica apresenta algumas vantagens em relação a outras técnicas de epitaxia, para a produção de heteroestruturas constituídas de camadas finas de semicondutores. Velocidades de crescimento baixas ($0,1\mu\text{m/h}$) aliadas à rápida interrupção dos fluxos, permite um excelente controle de espessuras^[8].

Uma das principais características destas amostras são os detalhes que podem chegar a 20nm ou menos, dependendo das características do crescimento. Não foi objetivo fazer uma análise das características morfológicas e estruturais, e relacioná-las à fatores ligados ao crescimento

Figura 4.1: Esquema de amostra #1 (InGaAs/GaAs) crescida por MBE.

Figura 4.2: Esquema de amostras #2 (InAs/GaAs) crescida por MBE.

Figura 4.3: Esquema de amostras #3 (InAs/GaAs) crescida por MBE.

4.2 Preparação para Microscopia

Como foi explicado nos capítulos anteriores, para cada método de microscopia existe um tipo de preparação de amostra.

4.2.1 MEV

Amostras #2 foram preparadas através da técnica de ataque químico conforme descrito na seção 3.1.2. A substância usada para o ataque foi uma solução de H_2O_2 tamponada com NH_4OH ($\text{pH} = 7$)^[18]. A taxa de ataque como função do tempo de ataque é mostrada na figura 4.4, para uma temperatura de ataque de 21°C . Com este ataque é possível remover a camada de GaAs e revelar os QDs presentes.

Para cada um dos diferentes componentes semicondutores da amostra, há uma taxa de ataque diferenciada, para o GaAs é de 74nm/min enquanto que para o InGaAs é de $6,7\text{nm/min}$. O tempo de ataque para nossa amostra foi em torno de 41s,

visto que temos que atacar o cap layer que tem 50nm e também cerca de mais 1nm para que a estrutura seja totalmente revelada. Este processo foi realizado sob agitação da amostra dentro do recipiente contendo a solução de ataque.

Após o ataque as amostras foram imediatamente submetidas a uma limpeza com tricloroetileno. As amostras foram então colada em porta-amostras próprios para microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um pouco de tinta prata condutora. Não é necessário fazer a deposição de ouro sobre a amostra visto que se trata de material semi-isolante.

Amostras preparadas para TEM (amostras #1), também foram usadas para fazer imagens no MEV afim de uma comparação entre ambas imagens.

Figura 4.4: Gráfico- Profundidade de ataque vs. tempo de ataque para a solução H_2O_2/NH_4OH . Círculos cheio: InGaAs, círculos vazios: GaAs.^[18]

4.2.2 TEM

Preparamos amostras para TEM (amostras #1) seguindo a técnica mostrada na seção 3.2. Em primeiro lugar clivamos as amostras em pequenos pedaços com aproximadamente 3mm de lado. Este é o tamanho máximo que se pode ter para que as amostras caibam no porta-amostras do TEM; caso as amostras sejam muito pequenas, pode-se colá-las em pequenos disco com $\varnothing=3\text{mm}$.

Com o auxílio de lixas especiais, foi feita uma decapagem nas amostras afim de reduzir sua espessura entre 100 e 50 μm . Para a amostra de cross-section é feita primeiramente a colagem das placas ($\sim 12\text{h}$).

Passamos agora ao processo de "dimpling", cuja função é decapar o centro da amostra, deixando uma espessura muito pequena ($\sim 10\mu\text{m}$) para que o processo de "ion-milling" seja rápido; isto é interessante pois esta técnica é cara e demorada. Entretanto, o processo de dimpling pode causar quebras na amostras por ser um processo mecânico cujo um disco metálico vai decapando a amostra. Uma alternativa pode vir e ser um ataque químico afim de substituir o processo de dimpling.

Após o processo de ion milling, obtivemos amostras com boas regiões de área fina onde foram, posteriormente, realizadas as observações. Podemos ver estas regiões nas figuras 4.5 e 4.6 abaixo.

(a)

(b)

Figura 4.5: Orifício produzido pelo processo de ion-milling numa amostra preparada para visualização: (a) cross-section, (b) plane-view.

Figura 4.6: Ampliação da região de área fina onde é feita a observação no TEM.

4.2.3 AFM

Para realização das imagens por AFM usamos as amostras #3 (InAs/GaAs). Este tipo de amostras, com a estrutura já a mostra, não necessitaram de nenhum tipo de preparação especial. O cuidado foi somente o de garantir a limpeza da superfície para que não fosse recoberta por impurezas.

4.3 Pós-processamento de Imagens.

Um recurso muito importante e muito útil após ter-se feitos imagens em qualquer uma das técnicas descritas é o pós-processamento destas imagens. O próprio instrumento de análise possui recursos para isso; normalmente pode-se variar o brilho e o contraste, o sinal gamma, etc.

Existem também vários softwares específicos para tratamento de imagens. Os recursos são muito variados e com isso podemos melhorar muito a qualidade da imagem feita por microscopia. A partir de agora será mostrado imagens sem processamento e pós-processadas afim de mostrar o quão importante estas ferramentas são aliadas às técnicas de caracterização.

5. RESULTADOS

Os resultados são apresentados neste capítulo segundo a técnica utilizada. Uma mesma amostra foi submetida a diferentes técnicas de forma que se tenha uma melhor comparação entre as mesmas. Desta forma podemos ter ao final uma idéia de qual delas é mais indicada para caracterização de heteroestruturas semicondutoras e relacioná-las às propriedades que se deseja estudar.

O importante em nossos resultados é, a princípio, a qualidade das imagens; sem a qual fica impossibilitada qualquer análise a respeito dos QDs (densidade, dimensões, etc). Tendo-se conseguido imagens bem resolvidas a análise torna-se mais fácil, obtendo-se resultados mais precisos.

O pós-processamento de imagens é mostrado junto aos resultados, demonstrando que uma imagem pode ser muito bem melhorada após ter sido gerada pelo equipamento.

Seguiremos a ordem de apresentação: MEV, TEM e AFM para mostrar os resultados obtidos.

5.1 MEV

A primeira caracterização feita em MEV foi na amostra #1a, preparada para visualização "cross-section" em TEM. O microscópio utilizado foi um Zeiss DMS 960.

Usando uma magnificação de 140x, fizemos primeiramente a visualização geral da amostra para determinar a melhor região para análise, figura 5.1. Esta imagem foi feita usando-se o detetor de BSE. A linha que aparece na imagem é onde existe a cola. A estrutura está próxima a esta linha.

As figuras 5.2a e 5.2b mostram onde está localizada a estrutura que contém os QDs. Não é possível distinguir as camadas de QDs desta estrutura nesta imagem, apenas é vista uma linha em contraste ao resto da amostra. A figura 5.2a foi feita em BSE e a figura 5.2b em SE.

Aumentando-se a magnificação para 100.000x e 300.000x, figuras 5.3 e 5.4 respectivamente, ainda vemos o contraste dessa região, mas devido ao baixo poder de resolução do equipamento fica cada vez mais difusa a imagem. Em nenhuma imagem é possível visualizar a estrutura de forma definida. Estas imagens foram feitas com detetor BSE. Mais algumas imagens foram feitas em outra amostra (#1b), figuras 5.5, 5.6 e 5.7, mas o resultado é inferior, não conseguimos ver agora a linha da estrutura, apenas a linha da rede de alumínio. Como estas estruturas apresentam baixa dimensionalidade (~20nm), o equipamento deveria ter um melhor poder de resolução para que pudéssemos caracterizar tais estruturas. Todas estas imagens também foram feitas usando o detetor BSE.

Figura 5.1: Micrografia MEV da amostra #1a (Geral).

→ Magnificação = 140x.

→ Intensidade do feixe = 25kV.

→ Corrente do feixe = 80 μ A.

→ Detetor = BSE.

Figura 5.2: Micrografia MEV da amostra #1a (cross-section).

(a) Detetor de SE, (b) Detetor de BSE

→ Magnificação = 50.000x.

→ Intensidade do feixe = 25kV.

→ Corrente do feixe = 80 μ A.

Figura 5.3: Micrografia MEV da amostra #1a (cross-section).

→ Magnificação = 100.000x.

→ Intensidade do feixe = 25kV.

→ Corrente do feixe = 80 μ A.

→ Detetor = BSE

Figura 5.4: Micrografia MEV da amostra #1a (cross-section).

→ Magnificação = 300.000x.

→ Intensidade do feixe = 25kV.

→ Corrente do feixe = 80 μ A.

→ Detetor = BSE.

Figura 5.5: Micrografia MEV da amostra #1b (cross-section).

→ Magnificação = 10.000x.

→ Intensidade do feixe = 25kV.

→ Corrente do feixe = 80 μ A.

→ Detetor = BSE.

Figura 5.6: Micrografia MEV da amostra #1b (cross-section).

→ Magnificação = 50.000x.

→ Intensidade do feixe = 25kV.

→ Corrente do feixe = 80 μ A.

→ Detetor = BSE.

Figura 5.7: Micrografia MEV da amostra #1b (cross-section).

→ Magnificação = 100.000x.

→ Intensidade do feixe = 25kV.

→ Corrente do feixe = 80 μ A.

→ Detetor = BSE.

Passando-se agora para a amostra #2, de mesmo material que #1, a qual foi submetida a um ataque químico para revelar a estrutura (ver capítulo 3) veremos outro tipo de visualização, a topográfica.

Fizemos várias imagens em regiões diversas da amostra. As figuras 5.8 e 5.9 mostram a amostra antes e depois do ataque, respectivamente. Podemos ver que o ataque não foi homogêneo, criando este contraste visto.

Nas regiões claras a estrutura não chegou a ser revelada, obtendo-se uma imagem onde não se nota nenhum tipo de contraste, figura 5.10, demonstrando tratar-se de um material homogêneo (camada de cap-layer, ver figura 4.2). Nas regiões escuras o ataque revelou a estrutura de forma prevista; a figura 5.11, com magnificação de 100.000x mostra os contornos dos QDs. A visualização é difícil pois como já foi dito, a resolução do equipamento não é adequada ao material em estudo.

Com o pós-processamento dessa imagem através de software apropriado, foi possível melhorar muito a qualidade da mesma. Os contornos dos QDs ficaram mais visíveis, mas fica difícil fazer uma análise mais aprofundada quanto as suas dimensões, figura 5.12.

Figura 5.8: Micrografia MEV de uma amostra #2 antes do ataque químico.

→ Magnificação = 50.000x.

→ Intensidade do feixe = 20kV.

→ Corrente do feixe = 80 μ A.

→ Detetor = SE.

Figura 5.9: Micrografia MEV de uma amostra #2 após o ataque químico.

→ Magnificação = 5.000x.

→ Intensidade do feixe = 20kV.

→ Corrente do feixe = 80 μ A.

→ Detetor = SE.

Figura 5.10: Micrografia MEV de uma amostra #2 feita na região clara da superfície.

→ Magnificação = 50.000x.

→ Intensidade do feixe = 20kV.

→ Corrente do feixe = 80 μ A.

→ Detetor = SE.

Figura 5.11: Micrografia MEV de uma amostra #2 feita na região escura da superfície

→ Magnificação = 50.000x.

→ Intensidade do feixe = 20kV.

→ Corrente do feixe = 80 μ A.

→ Detetor = SE.

Figura 5.12: Pós-processamento da figura 5.11.

Uma outra amostra preparada exclusivamente para visualização topográfica, composta de InAs/GaAs, amostra #3, foi usada para fazer imagens repetindo-se o procedimento da anterior.

As figuras 5.13 e 5.14 mostram resultados inferiores comparados aos anteriores. Não se vê nenhum tipo de contraste. A figura 5.13 foi feita com o detetor de BSE e a outra em SE. Um pós-processamento também foi feito afim de melhorar a qualidade das imagens mas nenhum tipo de melhoria foi registrado. Isto pode ter acontecido pelo fato desta amostra apresentar uma alta densidade de QDs, comprovada pela caracterização em AFM, e pela baixa resolução do equipamento.

Para esta amostra foi usado também um recurso diferente presente neste tipo de equipamento, a microanálise por raio-X. A figura 5.15 da análise feita mostra os tipos de elementos contidos na amostra em forma de picos. Vê-se uma grande quantidade de Ga e As, que é a base da amostra; e um pequeno pico de In, pois existe apenas um finíssimo filme de InAs sobre a base de GaAs.

Figura 5.13: Micrografia MEV de uma amostra #3 (topografia).

→ Magnificação = 100.000x.

→ Intensidade do feixe = 20kV.

→ Corrente do feixe = 80 μ A.

→ Detetor = BSE.

Figura 5.14: Micrografia MEV de uma amostra #3 (topografia).

→ Magnificação = 100.000x.

→ Intensidade do feixe = 20kV.

→ Corrente do feixe = 80 μ A.

→ Detetor = BSE.

Figura 5.15: Microanálise por raio-X da amostra #3.

5.2 TEM

As amostras que foram preparadas segundo a técnica descrita no capítulo 3.2 para visualização de "cross-section" (amostras #1), mostraram que esta preparação foi feita com êxito, em todas as imagens podemos ver claramente a estrutura de QDs.

A figura 5.16 mostra uma imagem feita em "bright field" com magnificação de 1000.000x. Embora não esteja tão nítida, podemos distinguir com clareza os QDs alinhados verticalmente até a 4^a camada de InGaAs. Esta imagem poderia ser mais nítida e com um melhor contraste caso fosse gerada em um microscópio de maior potência. O utilizado em nosso trabalho era de 120kV mas apresentava um problema de superaquecimento; com isso, ficamos limitados a tensão de aceleração de 100kV (Zeiss 912B com filtro omega).

Esta imagem foi pós-processada de forma a melhorar a visualização da estrutura. Com um ajuste de contraste, alguns filtros e outros ajustes a imagem ficou mais nítida, como mostra a figura 5.17. Vemos mais claramente os QDs e como a figura foi rotacionada para que as camadas ficassem horizontais tem-se um melhor aspecto.

Usando-se agora o modo de geração de padrões de difração, geramos uma imagem do padrão desta amostra., difratograma da figura 5.18. Esta imagem está em acordo com a teoria mostrada no capítulo 2.2.3. Após feito um processamento na imagem, afim de melhorar o contraste, rotacionar a figura e traçar as linhas (figura 5.19), podemos ver claramente a semelhança com a figura 2.11.

Figura 5.16: Micrografia TEM de uma amostra #1 (bright field).

→ Magnificação = 100.000x

→ Intensidade do feixe = 100kV

Figura 5.17: Imagem pós-processada da figura 5.16.

Figura 5.18: Difratoograma de uma amostra #1.

Figura 5.19: Difratoograma após processamento. Linhas cruzadas indicam os planos cristalinos. Na direção 400 tem-se o melhor contraste para imagens em DF.

Selecionando a reflexão (400) do padrão de difração, fizemos uma imagem em "dark field", figura 5.20. Esta imagem apresenta um melhor contraste da estrutura. Os QDs são vistos de forma clara, demonstrando que a técnica está correta. Um único problema foi encontrado nesta imagem, a foto está fora de foco. Este problema foi causado pela falta de um monitor de vídeo no instrumento afim de que antes de capturar a área a ser analisada, pudesse ver o resultado final, modificando-o de acordo com os ajustes feitos no equipamento.

Figura 5.20: Micrografia TEM de uma amostra #2 (dark field).

→ Magnificação = 100.000x.

→ Intensidade do feixe = 100kV.

5.3 RESULTADOS - AFM

Usando uma amostra #3, fizemos a caracterização em um equipamento AFM de marca Digital. Operamos primeiramente em modo intermitente (ou tapping), conseguindo ótimos resultados.

As figuras 5.21 a 5.28 mostram a topografia da amostra em diferentes magnificações. Isto se dá diminuindo o tamanho da área varrida pela ponta do equipamento, variamos de $5\mu\text{m}$ a $0,1\mu\text{m}$.

Estas imagens foram geradas no modo intermitente (ou tapping) e mostram uma resolução muito boa da estrutura de QDs; podemos ver que a densidade destes pontos é alta. Este instrumento pode gerar as imagens também em 3D, facilitando a visualização da estrutura.

O equipamento de AFM possui recursos para processar a imagem após ela ter sido gerada. As figuras 5.24 e 5.26 não foram processadas, podemos ver que elas apresentam muito sinais de ruído e interferência. As figuras 5.29 e 5.30 mostram estas imagens após o processamento por filtros especiais.

Figura 5.21: Topografia de uma amostra #3 - vista 2D.

- AFM modo intermitente (tapping)
- Área varrida = $5\mu\text{m}$

Figura 5.22: Topografia de uma amostra #3 - vista 3D.

- AFM modo intermitente (tapping)
- Área varrida = 5 μm

Figura 5.23: Topografia de uma amostra #3 - vista 2D.

- AFM modo intermitente (tapping)
- Área varrida = $1\mu\text{m}$

Figura 5.24: Topografia de uma amostra #3 - vista 3D.

- AFM modo intermitente (tapping)
- Área varrida = 1 μm

Figura 5.25: Topografia de uma amostra #3 - vista 2D.

- AFM modo intermitente (tapping)
- Área varrida = $0,5\mu\text{m}$

Figura 5.26: Topografia de uma amostra #3 - vista 3D.

- AFM modo intermitente (tapping)
- Área varrida = $0,5\mu\text{m}$

Figura 5.27: Topografia de uma amostra #3 - vista 2D.

- AFM modo intermitente (tapping)
- Área varrida = $0,1\mu\text{m}$

Figura 5.28: Topografia de uma amostra #3 - vista 3D.

- AFM modo intermitente (tapping)
- Área varrida = $0,1\mu\text{m}$

Figura 5.29: Imagem pós-processada da figura 5.24.

Figura 5.30: Imagem pós-processada da figura 5.26.

Um detalhe a acrescentar, a escala do eixo z pode ser ampliada afim de destacar a topografia encontrada na amostra. Isso pode ser visto nas figuras 5.24 e 5.26. A primeira apresenta picos mais altos do que a segunda imagem, embora a última tenha uma maior magnificação.

Usando-se a mesma amostra fizemos uma varredura no modo contato, o resultado é mostrado nas figuras 5.31 e 5.32. A definição de imagem conseguida neste modo de operação foi muito parecida com a do modo intermitente; mas a aquisição da imagem foi mais difícil, pois a ponta trabalha muito próxima a amostra e uma pequena sujeira compromete a geração desta imagem. A garantia de uma superfície limpa é importante para obter bons resultados. Além disso, no modo contato tem sempre a possibilidade de quebra da ponta devido a um degrau muito grande na amostra. Existe também a possibilidade de que ponta acabe estragando a amostra pelo fato de trabalhar muito próxima.

De maneira geral o AFM mostra resultados nítidos e gerados até com certa facilidade em comparação às outras técnicas estudadas.

Este equipamento mostrou-se muito eficiente para caracterizar este tipo de estrutura.

Figura 5.31: Topografia de uma amostra #3 - vista 2D.

- AFM modo contato
- Área varrida = $5\mu\text{m}$

Figura 5.32: Topografia de uma amostra #3 - vista 3D.

- AFM modo contato
- Área varrida = 5 μm

5.4 *Discussão dos Resultados*

De maneira geral os nossos resultados foram muito satisfatórios. Pudemos ver que a caracterização por MEV não é indicada para heteroestruturas com pouca definição na morfologia. O equipamento possui uma resolução baixa para estas estruturas em estudo. Este resultado é importante para que não se perca muito tempo e investimento em futuras caracterizações com outros tipos de heteroestruturas semicondutoras.

Comparando-se os resultado obtido em MEV com os obtidos em TEM, é desnecessário um comentário maior. As imagens mostram que em TEM as estruturas ficam bem nítidas enquanto que em MEV mal se pode ver a interface entre o “buffer” e as multicamadas de QDs.

A técnica de AFM parece ser a mais promissora para caracterização estrutural. Comparando as figuras 5.13 e 5.14 feitas pela técnica de MEV com as figuras 5.20 a 5.21 feitas em AFM vemos a grande vantagem que o AFM apresenta sobre o MEV; melhores resultados e condições de trabalho mais fáceis, visto que no AFM não necessitamos de um sistema de vácuo. Devemos, entretanto, deixar claro que em termos de microanálise o MEV possui um sistema muito bom, detectando até pequenas quantidades de qualquer material, como o caso do filme de InAs presente nas amostras #3 (figura 5.15).

Em comparação com o TEM, o AFM apresenta inúmeras vantagens: fácil preparação de amostras e inexistência de um sistema de vácuo. A caracterização por TEM se mostra muito difícil, principalmente a preparação de amostras. Durante a preparação perde-se muitas amostras por quebra e ainda tem-se o problema de que é

necessário um cuidado especial para não destruir a estrutura durante este processo. Isto aconteceu com as amostras que foram preparadas para “plane-view”. Em contraponto a tudo que foi dito, o TEM apresenta a vantagem de se poder fazer imagens de “cross-section”, o que não é possível no AFM.

Com estes resultados vemos que as técnicas apresentam vantagem e desvantagem em relação uma a outra, mas sabendo o que queremos, podemos decidir qual a mais indicada para cada caso. Isto é importante visto que algumas das técnicas são caras e demoradas, como no caso do TEM.

Estes resultados já poderiam ter sido previstos, visto a região de atuação de cada equipamento. A figura 5.33 nos dá uma idéia da resolução de cada técnica de microscopia; o AFM atua numa região praticamente igual à do STM. Podemos ver que o MEV possui uma resolução lateral e uma profundidade de alcance menores que as outras técnicas estudadas neste trabalho.

Figura 5.33: Mapa da região das possíveis resoluções e profundidades de trabalho de várias técnicas de microscopias.

6. CONCLUSÕES

O objetivo principal do trabalho desenvolvido foi o estudo e a aplicação de técnicas de microscopia, para caracterização estrutural de heteroestruturas semicondutoras. Este foi atingido plenamente. Foi possível a partir de estruturas formadas por pontos quânticos de InGaAs/GaAs e InAs/GaAs, determinar uma metodologia adequada de preparação e observação a partir das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica. Estas amostras são ricas em detalhes (diâmetro médio de um ponto quântico gira em torno de 20nm) e foram utilizadas como padrão para aferição do procedimento de preparação e das técnicas propostas para o estudo. Não foi objetivo deste trabalho estudar características morfológicas das heteroestruturas e relacioná-las a características e propriedades do crescimento.

A microscopia eletrônica de varredura e de força atômica apresentaram propriedades bem simplificadas, relacionada a sua preparação. Os resultados obtidos porém, mostraram que a técnica de microscopia eletrônica de varredura não oferece resolução suficiente acima de 60.000x, além de pouco contraste para detalhes morfológicos. Já a técnica de microscopia de força atômica mostrou-se bastante

promissora, apresentando resultados topográficos de excelente qualidade para magnificações da ordem de 100.000x ou mais.

Para a microscopia de transmissão, a preparação da amostra é basicamente o que determina o sucesso do estudo, além do que, esta mostrou-se muito difícil e demorada. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios para resoluções da ordem de 120.000x.

Com este estudo, foi possível determinar as principais características de cada técnica, assim como determinar uma metodologia adequada de preparação e observação, que pode vir a ser aplicada a outros tipos de heteroestruturas semicondutoras. Não é possível determinar a técnica mais indicada para a caracterização de heteroestruturas semicondutoras. Todas as técnicas estudadas têm características próprias e devem ser aplicadas de acordo com o objetivo específico a ser estudado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ruvimov, S. *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 14766 (1995).
 - [2] Ruvimov, S. and Scheerschmidt, K., Phys. Stat. Sol. (a) **150**, 471 (1995).
 - [3] Xie, Q. *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2542 (1995).
 - [4] Solomon, G. S. *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 952 (1996).
 - [5] Polimeni, A. *et al.*, Phys. Rev. B **53**, R4213 (1996).
 - [6] Grundmann, M. *et al.*, Phys. Stat. Sol. (b) **188**, 249 (1995).
 - [7] Leon, R. *et al.*, Science **267**, (1995) 1966.
 - [8] Ceschin, Artemis Marti *Crescimento e Caracterização de heteroestruturas tensionadas de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$* . São Paulo, 1992. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
 - [9] Goodhew, P. J. Humphreys, F. J., *Electron Microscopy and Analysis*. 2.ed. London, Taylor & Francis, 1988.
 - [10] Goldstein, J. I. *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: a text for biologist, materials scientists, and geologists*. 2.ed. New York, Plenum, 1992.
 - [11] Bethge, H. and Heydenreich, J., *Electron Microscopy in Solid State Physics*. Elsevier, 1987. (Materials science Monographs, v.40)
-

- [12] Amelinckx, S.; Gevers, R.; Van Landuyt, J., *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science* v.1: Electron Microscopy. North-holland, 1978.
- [13] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. John Willey & Sons, Inc. (1996).
- [14] Binnig, G. Quate, C. F. and Gerber, Ch., *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [15] Binnig, G. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [16] Park Scientific Instruments, *A Pratical Guide to Scanning Probe Microscopy*. 1996.
- [17] Hansma, P. K. *et al.*, *Science* **242**, 209 (1988).
- [18] Kaupp, G. *et al.*, *AFM for elucidation of solid state syntheses which avoid wastes*. (WWW page) University of Oldenburg, Germany, 1996.
- [19] Gréus, Ch. *Et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 2882 (1991).
- [20] *TEM Specimen Preparation School* In: Internacional Congress on Electron Microscopy, 3. & Meeting of the brazillian Society of Electron Microscopy, 15., Caxambu, 1995. *Workshop*. Gatan Inc., 1995.