
*Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”*

***Propriedades eletrônicas e processos de transporte em
materiais semicondutores nano-estruturados***

Pablo Roberto Fernández Siles

*Tese de doutorado apresentada no Instituto de Física
“Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campi-
nas, para a obtenção do título de Doutor em Ciências*

Este exemplar corresponde à redação final
da Tese de Doutorado defendida pelo aluno
Pablo Roberto Fernández Siles e aprovada
pela comissão julgadora.
Campinas, 16 de setembro de 2010.

Orientador
Dr. Gilberto Medeiros Ribeiro

Coorientadora
Dra. Mônica Alonso Cotta

Campinas, São Paulo
Agosto, 2010

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

F391p Fernández Siles, Pablo Roberto
Propriedades eletrônicas e processos de transporte em materiais semicondutores nano-estruturados / Pablo Roberto Fernández Siles. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.

Orientador: Gilberto Medeiros Ribeiro.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Pontos quânticos. 2. Transporte eletrônico. 3. Transporte iônico. 4. Óxidos metálicos. 5. Oxidação anódica local. 6. Memristores. I. Ribeiro, Gilberto Medeiros. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Electronic properties and transport processes in nano-structured semiconductor materials
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Quantum dots
 2. Electronic transport
 3. Ionic transport
 4. Metal oxides
 5. Local anodic oxidation
 6. Memristors
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca Examinadora:**

Prof. Gilberto Medeiros Ribeiro
Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves
Prof. Ângelo Malachias de Souza
Prof. Luiz Eduardo Moreira Carvalho de Oliveira
Prof. Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo
- **Data da Defesa:** 16-08-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **PABLO ROBERTO FERNÁNDEZ SILES – RA 029478**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 16/08/2010.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Gilberto de Medeiros Ribeiro – LNLS
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Luiz Eduardo Moreira Carvalho de Oliveira – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo - DFMC/IFGW/UNICAMP

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

Prof. Dr. Ângelo Malachias de Souza – LNLS

Resumo

Os mecanismos de confinamento e transporte em escala nanométrica continuam a ser um desafio em Física do Estado Sólido, uma vez que tanto a dimensionalidade quanto o tamanho dos dispositivos continuam a ser reduzidos. Desta forma, o estudo e entendimento do transporte em materiais amorfos e nano-cristalinos, que apresentam acoplamento de processos de transporte eletrônico e iônico é de grande relevância atualmente. Neste sentido, aplicações tecnológicas que incluem desde o desenvolvimento de sensores (TiO_2) até a fabricação de novos dispositivos de memórias com características não voláteis – dispositivos memorístores – podem ser citadas.

Esta tese consiste no estudo de propriedades de transporte em nanoestruturas semicondutoras. Dois tipos de estruturas são investigados: *i*) pontos quânticos autoformados de *InAs* sobre substratos de *GaAs*, e *ii*) dispositivos memorístores produzidos por meio de litografia por oxidação anódica local (*LAO*), considerando estruturas do tipo *Ti-TiO₂-Ti*.

Técnicas de Espectroscopia de Capacitância, considerando fatores de tipo estrutural (barreira de tunelamento) e experimental (temperatura, frequência e voltagem), podem ser utilizadas para a determinação dos mecanismos de transporte, densidades de estados, concentração de impurezas etc, no caso do sistema III-V *InAs/GaAs*. No caso do TiO_2 , crescido por meio de *Sputtering DC*, processos de caracterização permitem apontar características ópticas, por meio de Elipsometria, características estruturais, por Microscopia de Força Atômica (*AFM*) e Difração de Raio-X (*XRD*), e a composição química, por Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X (*XPS*) e Retro-Espalhamento Rutherford (*RBS*). Finalmente, a litografia por oxidação anódica local por meio de *AFM* permite desenhar as estruturas do tipo metal-óxido-metal, que apresentam características elétricas de chaveamento entre estados de alta e baixa condutividade, dependentes da frequência – sinais típicos do comportamento memorístico.

O estudo dos pontos quânticos permite calibrar os mecanismos de transporte por meio de Espectroscopia de Capacitância. Já os dispositivos memorístores, conformados por estruturas planares, e fabricados neste trabalho por meio de litografia por oxidação local, permitem identificar importantes características elétricas retificadoras que apresentam um comportamento elétrico não volátil. Estas características memorísticas são promissoras, pois possibilitam avançar no entendimento e fabricação de um novo tipo de dispositivos com o potencial de se tornar uma nova geração de dispositivos de memória não voláteis.

Abstract

As the dimension and size of electronic devices continue to be reduced, confinement and transport mechanisms at nanometric scale remains nowadays as a great challenge in Solid State Physics. Thus, the study and understanding of transport processes in amorphous and nanocrystalline materials – characterized by the coupling of electronic and ionic behavior – becomes highly relevant currently. Technological applications comprise for example the development of sensors (TiO_2) and the fabrication of new memory devices with non volatile characteristics – memristor devices.

This thesis is intended to study transport properties in semiconducting nanostructures. Two different kinds of structures are investigated: *i*) self-assembled *InAs* quantum dots grown on *GaAs* substrates and *ii*) memristor devices produced by means *AFM* Local Anodic Oxidation Lithography (*LAO*), considering planar *Ti-TiO₂-Ti* structures.

Considering structural (tunneling barrier) as well as experimental factors (temperature, frequency and gate bias), Capacitance Spectroscopy is implemented here. This technique supplies information for the determination of transport mechanisms, density of states, concentration of impurities etc, considering the III-V system (*InAs/GaAs*). In the case of the TiO_2 thin films are prepared by means of *Sputtering DC*. A characterization process permits to point out optical properties, by means of Elipsometry, structural properties, by means of Atomic Force Microscopy and X-Ray Diffraction, and chemical characteristics, by means of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (*XPS*) and Rutherford Backscattering (*RBS*). Finally, an *AFM* Local Anodic Oxidation lithography technique permits to design metal-oxide-metal structures. These structures are characterized by frequency-dependent conductive switching states – typical signature of memristive behavior.

Quantum dots studies permit to perform a calibration of transport mechanisms by means of Capacitance Spectroscopy. On the other hand, the planar memristor devices fabricated in this work by means of Local Anodic Oxidation present important rectifying electrical characteristics with non volatile behavior. This memristor approach permits to put forward in the understanding and fabrication of a new family of devices with the potential to become a new generation of non volatile memory devices.

Agradecimentos!

Tanto na Ciência quanto na vida, um caminho irremediavelmente leva a outro, e os objetivos traçados são atingidos, na maioria das vezes, por caminhos e meios originalmente impensáveis. Nestes caminhos certamente nos encontramos com situações na maioria das ocasiões desafiadoras, mas que uma vez contornadas ou superadas, nos tornam profissionais e seres humanos cada vez mais capazes. Não entanto, o mais positivo e importante de tudo isto é que ao longo destes caminhos sempre iremos encontrar pessoas que, sem dúvida, não somente tornam nossa jornada mais simples e proveitosa, mas também, fazem com que esta seja possível de acontecer.

Esta Tese de Doutorado é o resultado do trabalho desenvolvido no grupo de Microscopia de Tunelamento e Força Atômica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, sob a orientação do Gilberto Medeiros Ribeiro, a quem agradeço a confiança depositada no meu trabalho – o que fez possível a minha vinda ao Brasil.

Uma Tese de Doutorado resulta impossível de ser realizada de forma individual. No meu caso, o resultado do meu trabalho é o fruto de esforços conjuntos, da orientação e imensurável colaboração de diversas pessoas que ao longo destes últimos quatro anos me ajudaram, não somente a crescer como pessoa, mas também a tornar esta meta uma realidade. Em primeiro lugar quero agradecer à minha família, a quem dedico todo meu trabalho, especialmente aos meus pais, Roberto e Maria Soledad, e minhas irmãs Melissa, Mariana e Marisol. Apesar da enorme distância, todo o carinho, apoio e confiança que recebi representaram uma importantíssima fonte de motivação para superar qualquer tipo de dificuldade. À vocês, dedico com orgulho e enorme carinho, todos os meus logros atingidos e metas ainda por conquistar. Agradeço à Cinthia, que se tornou um sólido suporte para superar os momentos difíceis e a melhor companhia para celebrar os bons momentos, com você tudo isto se tornou possível e muito mais significativo para mim.

Durante esta etapa, tive o privilégio de conhecer e trabalhar em importantes instituições e centros de pesquisa. Agradeço de forma especial ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e ao Instituto de Física da UNICAMP, instituições que me abriram as portas e me permitiram levar a cabo meu Doutorado.

No LNLS, agradeço de forma muito especial ao Vínicius, cuja ajuda em diversos momentos do meu Doutorado, resultou fundamental para poder realizar os diferentes experimentos, além de procurar criar sempre um ambiente agradável para trabalhar. Ao Angelo Gobbi e a Maria Helena, do grupo de Microfabricação, pela importante ajuda com a preparação de filmes de TiO_2 e processamento de amostras, respectivamente. Ao Fábio Zambello, que me ensinou tudo que sei

sobre medidas de *XPS* e sempre esteve disposto a colaborar. Agradeço ao Angelo Malachias, pela enorme ajuda com as medidas e ensinamentos sobre medidas de Difração de Raio-X, assim como também pelos conselhos e sugestões para melhorar meu trabalho.

Durante o tempo que compartilhamos no laboratório e pela amizade que irá continuar, agradeço ao Giovanni, o Félix e o Thiago. As diversas conversas, assim como os conselhos e ajuda no meu trabalho sem dúvida foram muito importantes para mim.

No IFGW da Unicamp, meu sincero agradecimento à professora Mônica Cotta, que sempre esteve disposta para dar sugestões sobre meu trabalho. Agradeço também aos professores Carlos Giles Antunez e Luiz Eduardo Oliveira, todos seus comentários e sugestões foram certamente muito valiosos para melhorar meu trabalho e crescer como profissional.

Na UFRGS agradeço ao Cláudio Radtke e o Rafael Pezzi pela sua disposição para colaborar, assim como pelos ensinamentos sobre medidas de *RBS*.

Na UFMG agradeço ao professor Bernardo Neves, que sempre se mostrou disposto a aportar da sua experiência para melhorar meu trabalho e me brindou a oportunidade de realizar importantes colaborações.

Tive também a extraordinária oportunidade de visitar, compartilhar e aprender com pesquisadores fora do Brasil. Agradeço ao pessoal da NT-MDT, na Rússia, em especial ao Stanislav e o Evgeniev. As nossas longas conversas e inúmeras tentativas para fazer funcionar o sistema Solver Pro, me permitiram criar a coragem necessária para montar e desmontar o *AFM*, o que me forneceu uma oportunidade inigualável de aprender sobre o funcionamento deste equipamento e das técnicas de Microscopia de Força Atômica em geral.

Agradeço também ao professor Jeremy Levy (*University of Pittsburgh, US*) que me brindou a oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa o que originou importantes colaborações. Agradeço a todos os membros do *LevyLab*, em especial ao Patrick Irvin, Guanglei Cheng, Dongyue Yang, Feng Bi, Cheng Cen e Daniela Bogorin. Embora temporária, a minha estada lá foi um enorme aprendizado pessoal e científico. Da mesma forma, agradeço ao pessoal do *HP Labs*, na Califórnia, em especial ao Jianhua Yang, Feng Miao, Julien Borghetti e John Paul Strachan.

Finalmente gostaria de agradecer às instituições de financiamento que fizeram tudo isto acontecer. Este trabalho foi realizado graças ao apoio financeiro do CNPq, FAPESP e HP Brasil.

*À minha família,
pelo apoio incondicional ao longo de toda minha vida.*

Sumário

Lista de símbolos	xvii
Introdução	1
1 Transporte em semicondutores	7
1.1 Introdução	7
1.2 Física de semicondutores: descrição geral de semicondutores	8
1.2.1 Níveis de energia profundos ou armadilhas de portadores de carga	8
1.2.2 Captura e emissão de portadores	8
1.2.3 Situação sob condições de equilíbrio	10
1.3 Mecanismos de transporte eletrônico	12
1.3.1 Processos de transporte na ausência de campo elétrico: emissão térmica	14
1.3.2 Processos de transporte na presença de campo elétrico	16
1.3.3 Conclusão	21
1.4 Transporte iônico	21
2 Sistema modelo - pontos quânticos de <i>InAs</i>	23
2.1 Introdução	23
2.2 Aspectos gerais	24
2.2.1 Pontos quânticos de <i>InAs</i> crescidos em substratos de <i>GaAs</i>	24
2.2.2 Estrutura padrão das amostras	27
2.2.3 Espectroscopia de Capacitância	28
2.3 Aspectos experimentais	36
2.3.1 Crescimento e processamento das amostras utilizadas	36
2.3.2 Caracterização de QD's por meio de medidas de fotoluminescência (<i>PL</i>)	38
2.3.3 Montagem experimental: Espectroscopia de Capacitância	39
2.4 Resultados experimentais	44
2.4.1 Amostra de referência	44
2.4.2 Efeito da camada redutora de <i>stress</i>	47
2.4.3 Efeito da espessura da barreira de tunelamento	48
2.4.4 Efeito do campo elétrico (\mathbf{E}_{ele})	52

2.5	Discussão e comentários finais	55
3	Óxidos metálicos	57
3.1	Introdução	57
3.2	Implementação e relevância tecnológica	58
3.3	Estrutura cristalina comum em óxidos	60
3.4	Óxido de titânio (TiO_2)	63
3.4.1	Estrutura de <i>bulk</i>	63
3.4.2	Defeitos no material <i>bulk</i>	64
3.4.3	Defeitos de superfície: vacâncias de oxigênio	65
3.5	Amostras: filmes finos de TiO_2	68
3.5.1	Técnica de evaporação: <i>Sputtering DC</i>	68
3.5.2	Crescimento e preparação das amostras	70
3.6	Técnicas experimentais de caracterização	72
4	Caracterização de filmes de TiO_2	73
4.1	Introdução: filmes finos de TiO_2	73
4.2	Caracterização química	75
4.2.1	Rutherford <i>Backscattering</i> (<i>RBS</i>)	75
4.2.2	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> (<i>XPS</i>)	77
4.3	Caracterização estrutural e morfológica	79
4.3.1	Microscopia de Força Atômica	79
4.3.2	Difração de Raio-X	80
4.4	Caracterização óptica	84
4.5	Comentários finais	86
5	Litografia por Oxidação Anódica Local por meio de AFM em filmes de Ti	89
5.1	Introdução	89
5.2	Microscopia de Varredura por Ponta	90
5.2.1	Descrição geral	90
5.2.2	Princípio de operação: Microscopia de Força Atômica	90
5.3	Técnica de litografia: Oxidação Anódica Local (<i>LAO</i>)	93
5.3.1	Princípio físico de funcionamento	94
5.3.2	Parâmetros chave para a Oxidação Anódica Local	95
5.4	<i>Set-up</i> experimental	96
5.5	Processos de caracterização em filmes de <i>Ti</i>	98
5.5.1	Tensão de oxidação	98
5.5.2	Velocidade de varredura da sonda de <i>AFM</i>	99
5.5.3	Umidade do ambiente	100

6	Fabricação de dispositivos por LAO em $Ti-TiO_2$: memoristores	103
6.1	Introdução	103
6.1.1	Origem e definição teórica de memoristância	104
6.1.2	Modelo teórico	105
6.1.3	Primeiras evidências experimentais do fenômeno de memoristância	108
6.2	Fabricação de dispositivos: memoristores	109
6.2.1	Oxidação Anódica Local	109
6.2.2	Caracterização elétrica	111
6.3	Modelo físico proposto: circuito equivalente	117
7	Considerações finais e perspectivas	119
	Lista de figuras	121
	Lista de tabelas	125
A	Correções por resistência parasita R_s	127
B	Modelo de relaxação de Debye	131
C	Processos de polimento	135
D	Processos de tratamento térmico	137
E	Região de depleção	139
E.1	Contato <i>Schottky</i>	139
E.2	Junção <i>p-n</i>	140
F	Resultados análise <i>RBS</i>	143
G	Nanoscale lateral switchable rectifiers fabricated by Local Anodic Oxidation	145
H	Tunneling and thermo activated transport in InAs self-assembled quantum dots	147
	Referências bibliográficas	148

Lista de símbolos

símbolo	definição
e^-	Elétrons
p^+	Buracos
k_B	Constante de Boltzmann ($k_B=1.38066 \times 10^{-23}$ J/K)
T	Temperatura
N_C	Densidade de elétrons na banda de condução
P_V	Densidade de buracos na banda de valência
P_C	Densidade de buracos na banda de condução
E_C	Nível de energia da banda de condução
E_V	Nível de energia da banda de valência
E_F	Nível de Fermi
E_i	Nível de energia das armadilhas
c_p	Taxa de captura de buracos
e_n	Taxa de emissão de elétrons
c_n	Taxa de captura de elétrons
e_p	Taxa de emissão de buracos
v_n	Velocidade térmica média de elétrons
v_p	Velocidade térmica média de buracos
σ_n	Seção transversal de captura de elétrons
σ_p	Seção transversal de captura de buracos
n_V	Elétrons de valência
n_C	Elétrons livres na banda de condução
N_t	Densidade de armadilhas por unidade de volume
N_n	Densidade de estados ocupados nas armadilhas

símbolo	definição
$R_p^c(t)$	Taxa média de captura de buracos
$R_n^e(t)$	Taxa média de emissão de elétrons
$R_n^c(t)$	Taxa média de captura de elétrons
$R_p^e(t)$	Taxa média de emissão de buracos
$F(E)$	Função de distribuição de Fermi-Dirac
M_C	Número de mínimos equivalentes na banda de condução
m_{de}	Massa efetiva para elétrons
m_{dh}	Massa efetiva para buracos
\hbar	Constante de Plank reduzida ($\hbar=h/2\pi=1.05458\times 10^{-34}$ J-s)
$F_{1/2}$	Integral de Fermi-Dirac
$N_{eff,C}$	Densidade efetiva de níveis na banda de condução
$N_{eff,V}$	Densidade efetiva de níveis na banda de valência
N_i	Densidade intrínseca de portadores de carga
E_{ele}	Campo elétrico (V/cm)
A^*	Constante efetiva de Richardson para emissão térmica
E_{ativ}	Energia de ativação térmica
E_L	Nível de energia dos estados localizados dos pontos quânticos
e	Carga elementar do portador ($e=1.602176487\times 10^{-19}$ C)
ϕ_B	Barreira <i>Schottky</i>
$J_{sem\rightarrow m}$	Densidade de corrente elétrica entre o semicondutor e o metal
ε	Constante dielétrica

símbolo	definição
E_{ap}	Energia aparente de ativação térmica
e_{FP}	Taxa de emissão de portadores no modelo <i>Frenkel-Poole</i>
$\Delta\phi$	Redução da barreira de potencial na presença de campo elétrico
e_{FA}	Taxa de emissão de portadores no modelo de <i>phonon-assisted tunneling</i>
E_g	<i>Gap</i> ou banda de energia proibida do semicondutor
e_{tunn}	Taxa de emissão de portadores no modelo de tunelamento puro
κ	Condutividade elétrica
J_e	Densidade de corrente elétrica
V_g	Voltagem de <i>gate dc</i>
V_{ac}	Voltagem de excitação <i>ac</i>
t_b	Barreira de tunelamento
μ_{ohmico}	Potencial químico do reservatório de portadores de carga
C_d^*	Capacitância geométrica
$W(V)$	Espessura da região de depleção
$\Delta\mu$	Potencial químico dos pontos quânticos
R_t	Resistência de tunelamento
C_t	Capacitância de tunelamento
$C_d(V)$	Capacitância relacionada aos pontos quânticos
ω_0	Frequência de emissão de portadores de carga
Γ_{tunn}	Taxas de tunelamento independentes da temperatura
G/ω	Condutância normalizada
$M(q)$	Memoristância
R_s	Resistência parasita

abreviação	definição
<i>AFM</i>	Microscopia de Força Atômica - (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
<i>EFM</i>	Microscopia de Força Elétrica - (<i>Electric Force Microscopy</i>)
<i>C-AFM</i>	Microscopia de Força Atômica Condutora - (<i>Conductive-Atomic Force Microscopy</i>)
<i>STM</i>	Microscopia de Tunelamento - (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>)
<i>SPM</i>	Microscopia de Varredura por Ponta - (<i>Scanning Probe Microscopy</i>)
<i>XRD</i>	Difração de Raio-X - (<i>X-Ray Diffraction</i>)
<i>XPS</i>	Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X - (<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
<i>RBS</i>	Retro-Espalhamento Rutherford (<i>Rutherford Backscattering</i>)
<i>LAO</i>	Litografia por Oxidação Anódica Local - (<i>Local Anodic Oxidation Lithography</i>)
<i>DRAM</i>	Memória de acesso aleatório - (<i>Dynamic random access memory</i>)
<i>HDD</i>	Disco duro - (<i>Hard disk drive</i>)
<i>InAs</i>	Arseneto de índio
<i>GaAs</i>	Arseneto de gálio
<i>Ti</i>	Titânio
<i>TiO₂</i>	Dióxido de titânio
<i>Ti_nO_{2n-1}</i>	Fases de <i>Magneli</i>
<i>QD's</i>	Pontos quânticos
<i>WKB</i>	Aproximação <i>Wentzel-Krammers-Brillouin</i>
<i>RTA</i>	Tratamento térmico rápido - (<i>Rapid Thermo Annealing</i>)
<i>MBE</i>	Crescimento epitaxial por feixe molecular - (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>)
<i>SK</i>	Stranski-Krastanov
<i>WL</i>	<i>Wetting-layer</i>
<i>SRL</i>	Camada redutora de estresse - <i>Strain-reducing layer</i>
<i>STEM</i>	Microscopia Eletrônica de Transmissão - (<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>)
<i>EELS</i>	Microscopia Eletrônica por Perda de Energia - (<i>Electron Energy-Loss Spectroscopy</i>)

Introdução

“There are many examples in nanotechnology of materials with near-perfect order, such as graphene, carbon nanotubes and single-crystal nanowires. This perfection, which is the result of extensive research, as well as the natural tendency of nanoscale systems to be resistant to defects, has been exploited in devices such as sensors and transistors. However, many researchers are now trying to put defects back into these perfect structures – not to ruin them, but to make them even better..”

Nature Nanotechnology, Editorial, 2010[1].

Ao longo das últimas décadas, o interesse em materiais semicondutores tem sido estimulado pelo seu significativo potencial tecnológico. Apesar disto, os mecanismos de confinamento e transporte em escala nanométrica continuam a ser um desafio em Física do Estado Sólido, sendo que tanto a dimensionalidade quanto o tamanho dos dispositivos continuam a ser cada vez menores. Esta constante e rápida redução na dimensão dos dispositivos requer uma grande quantidade de pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias, sendo que é atingido um limite no qual a mecânica quântica domina as propriedades físicas. Desta forma, o estudo e entendimento do transporte em materiais amorfos e nanocristalinos tem grande relevância atualmente.

Este tipo de materiais apresenta mecanismos de transporte caracterizados pelo acoplamento de processos de transporte tanto eletrônico quanto de caráter iônico. Neste sentido, aplicações tecnológicas que incluem desde o desenvolvimento de sensores em filmes de TiO_2 [2, 3, 4] até a fabricação de novos dispositivos de memórias com características não voláteis [6, 5] (dispositivos memoristores), representam algumas das principais abordagens que podem ser citadas.

Diferente das características dos materiais metálicos, as propriedades físicas dos semicondutores podem ser facilmente modificadas e controladas com a introdução de determinadas quantidades de impurezas dentro do material. Desta forma, características como a resistividade de um material podem ser modificadas por várias ordens de grandeza quando pequenas quantidades de átomos (comparado ao número total de átomos do cristal) são substituídos por um apropriado tipo de átomo.

Apesar que estas impurezas em baixas concentrações não afetam a banda proibida de energia ou outras características básicas do semicondutor, elas podem determinar se a corrente elétrica no semicondutor é controlada por portadores de carga elétrica negativa (elétrons e^-) ou portadores de carga positiva (buracos p^+). Os defeitos ou impurezas em semicondutores podem ser de natureza

intrínseca ou extrínseca (propositalmente introduzidos no material). Defeitos introduzidos no cristal podem ocupar tanto sítios normais da rede quanto sítios intersticiais. No caso de cristais puros com defeitos intrínsecos, podem ser considerados defeitos como: *i*) átomos ausentes na rede – onde de acordo com a estrutura cristalina estes deviam estar presentes (vacâncias), e *ii*) átomos presentes em sítios na rede – onde estes não deveriam estar presentes (intersticiais) [7]. Apesar disto, pesquisa recente e toda a engenharia de defeitos em sistemas semicondutores direcionados à fabricação de novos dispositivos eletrônicos, tendem a se basear mais no rearranjo de átomos presentes no material do que na introdução de dopantes ou elementos diferentes dentro do material [1]. Isto se deve à simplificação dos processos de fabricação, além da eliminação de problemas como energias de implantação e casamento de parâmetros de rede, entre outros.

A implementação dos materiais semicondutores no desenvolvimento de novos dispositivos depende consideravelmente dos processos de produção. Desta forma, vários caminhos podem ser apontados para a fabricação de um dispositivo em pequena escala. Assim, por exemplo, o método conhecido como *top-down* tem seu ponto de partida no processamento, criação de padrões por litografia e aplicação de técnicas de corrosão em um *wafers*, para obter finalmente as estruturas desejadas em escala micro ou nanométrica. De forma alternativa, a fabricação de dispositivos em pequena escala pode ser levada a cabo por meio de técnicas de *bottom-up*, a partir de átomos ou moléculas que podem ser ordenados fisicamente para obter estruturas organizadas.

Ambas as técnicas são abordadas neste trabalho com foco no estudo de propriedades de transporte em nanoestruturas semicondutoras, em que dois tipos de estruturas são investigados: *i*) pontos quânticos autoformados de *InAs* sobre substratos de *GaAs*, e *ii*) dispositivos memristores produzidos por litografia por Oxidação Anódica Local (*LAO*), considerando estruturas do tipo *Ti-TiO₂-Ti*.

Em se tratando dos pontos quânticos autoformados de *InAs*, devido a suas propriedades de confinamento de portadores de carga dentro de um material semicondutor, este tipo de estrutura apresenta níveis discretos de energia nos quais os portadores podem ser alocados ou emitidos de forma controlada. Isto pode afetar diretamente os processos de transporte, de forma análoga ao caso de defeitos ou impurezas. Pode-se, então, considerar os QD's como defeitos ou impurezas altamente controláveis, do ponto de vista eletrônico, tornando-se um modelo ideal para o estudo das características de transporte em semicondutores.

Por outro lado, neste trabalho, procura-se avançar na implementação de técnicas de litografia e nanofabricação para a criação de dispositivos semicondutores de *TiO₂* que apresentam importantes características elétricas como mencionado anteriormente e que possuem um potencial para o desenvolvimento de novos dispositivos de memórias.

Atualmente, a indústria de semicondutores encontra-se à procura de uma memória ideal, caracterizada por alta densidade – no sentido de quantidade de informação que pode ser armazenada, alta velocidade de funcionamento e baixo consumo de energia, capaz de manter a informação mesmo sem a presença de uma fonte de energia, isto é, memórias com características não voláteis [8].

Três tipos de memórias de acesso aleatório são as mais importantes atualmente: *i*) memórias *SRAM* (*Static Random Access Memories*), *ii*) memórias *DRAM* (*Dynamic Random Access Mem-*

ories), *iii*) memórias *flash*. No caso das memórias *SRAM*, estas devem se manter ligadas a uma fonte de energia com a intenção de manter seu estado de operação ou informação armazenada. Memórias *DRAM*, além da fonte de alimentação constantemente ligada, necessitam de ciclos de atualização (*refresh*) para manter a informação armazenada. Por fim, as memórias do tipo *flash*, apresentam características não voláteis, ao custo de baixa velocidade de funcionamento e limitada capacidade de armazenamento, impossibilitando a sua utilização em computadores. Uma comparação dos atributos de custo e desempenho para estes tipos de memória são apresentados na Fig. 1. O “disco duro” (*HDD*), utilizado atualmente em praticamente todos os computadores, permite armazenar grandes quantidades de informação, de maneira serial. Embora com custo relativamente baixo, o tempo de trabalho e acesso à informação é consideravelmente grande – da ordem de *ms*. Memórias do tipo *DRAM* apresentam desempenho e funcionamento muito mais rápido, apesar disso, possuem capacidade de armazenamento limitada, são voláteis e o custo econômico de armazenamento é elevado.

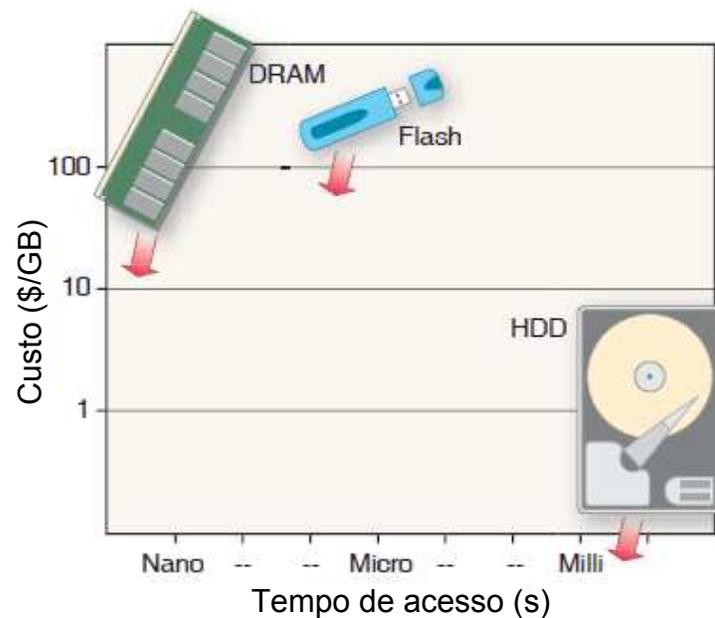


Fig. 1: Atributos de custo-desempenho para os sistemas de memória atuais. Adaptado de [9].

Novas iniciativas de memórias não voláteis são baseadas em conceitos de variação da resistência de um determinado material, ao invés da capacidade de armazenamento de carga [8]. Como mostrado na Fig. 2, estes métodos incluem mecanismos de transformações de fase do material, células de metalização ou canais metálicos em eletrólitos sólidos, e variações de resistência em óxidos metálicos. Neste último caso, o chaveamento da resistência entre estados de alta ou baixa condutividade acontece de forma reversível. Aqui, a movimentação de vacâncias de oxigênio devido à aplicação de um campo elétrico permite modular a valência dos íons metálicos e, desta

forma, o estado de condução do material.

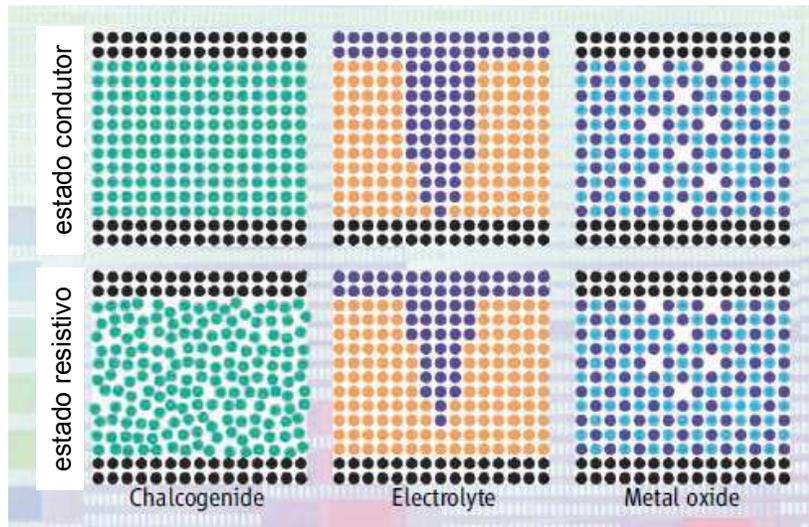


Fig. 2: Novos conceitos de memória não volátil baseados na variação de resistência de um determinado material. Adaptado de [8].

O conceito de óxidos metálicos oferece grandes vantagens, considerando a compatibilidade com mecanismos de fabricação atuais. Além disto, as diversas características elétricas dos óxidos metálicos oferecem diversas alternativas para a fabricação de novos dispositivos de memória.

No entanto, a resposta sobre qual mecanismo é mais adequado para o desenvolvimento de novos dispositivos, assim como a procura da memória ideal, são questões que continuam ainda abertas e, sobre as quais, considerações de índole científica, tecnológica e econômica resultam fundamentais. Esta tese pretende aportar no entendimento de materiais à base de óxidos semicondutores que possam ser utilizados em novos dispositivos de memórias com características não voláteis.

Finalmente, devido às distintas técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, os capítulos nesta tese são organizados procurando manter uma estrutura de introdução, descrição de aspectos teóricos, quando necessário, e detalhamento dos experimentos, assim como apresentação dos resultados experimentais e comentários finais. Pretende-se com isto, manter uma conexão temática entre cada capítulo, que permita obter um encadeamento lógico do trabalho realizado.

Assim, no capítulo 1, descrevem-se, de forma geral, os diferentes mecanismos de transporte presentes nestes tipos de materiais. Como mencionado, transporte de tipo eletrônico e iônico é característico nestes materiais. Os mecanismos de transporte do tipo eletrônico são identificados experimentalmente no capítulo 2, utilizando um sistema modelo de pontos quânticos autoformados de *InAs*. Isso permite obter melhor entendimento e controle dos processos de transporte em materiais semicondutores, em que as características elétricas são determinadas pela presença de defeitos ou impurezas no material. A partir do capítulo 3, o trabalho é focado em materiais

semicondutores como óxidos metálicos, em particular o TiO_2 . Assim, no capítulo 4, um processo de caracterização por meio de diversas técnicas permite obter, de forma qualitativa, as principais características ópticas, estruturais e químicas deste material. Finalmente, nos capítulos 5 e 6, por meio de técnicas de litografia por Oxidação Anódica Local, a fabricação de um dispositivo eletrônico com estrutura $Ti-TiO_2-Ti$ é demonstrada. Este dispositivo protótipo apresenta importantes características retificadoras e comportamento não volátil.

Capítulo 1

Transporte em semicondutores

“One shouldn’t work on semiconductors, that is a filthy mess, who knows if they really exist”

Wolfgang Pauli, 1931

1.1 Introdução

O estudo das propriedades de transporte elétrico sem dúvida representa um fator fundamental não somente para o entendimento da física básica de semicondutores, importante no desenvolvimento tecnológico atual, mas também para sua proveitosa implementação na fabricação de dispositivos eletrônicos, cada vez menores e mais eficientes.

Partindo das propriedades básicas de transporte em materiais semicondutores, pretende-se neste capítulo fornecer uma visão geral dos diferentes processos de emissão e captura de portadores de carga por defeitos. Uma ampla variedade de mecanismos de emissão pode ser identificada sob determinadas condições de temperatura, tensão e campo elétrico, às quais o dispositivo pode ser submetido. Tratando-se de dispositivos fabricados utilizando materiais semicondutores, a identificação destes mecanismos de emissão pode ser intrincada, pois tem sido comprovada a coexistência de vários processos de emissão [10, 11].

Em capítulos subsequentes será ainda evidente como a presença de defeitos, sejam estes intrínsecos ou propositalmente adicionados dentro do material (dopantes), influencia de forma significativa os processos de transporte. O objetivo principal deste capítulo é a diferenciação e determinação das características fundamentais de alguns dos possíveis mecanismos de emissão e captura de portadores por defeitos que podem estar presentes nos materiais. Uma descrição geral das principais características e propriedades físicas destes materiais é apresentada neste capítulo.

1.2 Física de semicondutores: descrição geral de semicondutores

1.2.1 Níveis de energia profundos ou armadilhas de portadores de carga

Cabe mencionar que, além dos efeitos de dopagem devido à presença dos níveis de energia para portadores de carga negativa (elétrons) e positiva (buracos), as propriedades elétricas de materiais semicondutores são também determinadas por estados de energia mais profundos. Para estes tipos de níveis, a energia de ligação associada, em relação à banda de valência ou à banda de condução, é bem maior do que o termo de energia $k_B T$. Conseqüentemente, estes níveis de energia podem ser carregados com elétrons ou buracos considerando, inclusive, temperaturas iguais ou maiores que à temperatura ambiente. Pretende-se assim, descrever, de forma geral a dinâmica dos portadores em relação aos processos de captura e emissão nos diferentes níveis profundos ou armadilhas presentes no semicondutor.

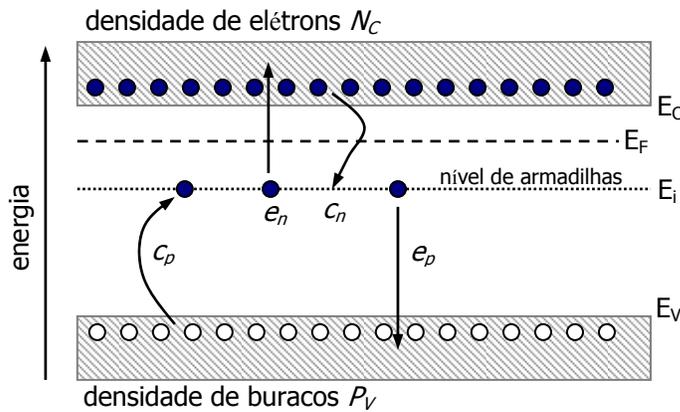


Fig. 1.1: Processos de captura e emissão de portadores de carga nos níveis de armadilhas com energia E_i .

1.2.2 Captura e emissão de portadores

Os níveis profundos ou armadilhas de portadores de carga, localizados dentro da região proibida do semicondutor (*gap*), podem dar origem a diversos mecanismos de captura ou emissão de portadores, tanto elétrons quanto buracos. Estes mecanismos são descritos na Fig.1.1 e podem ser resumidos em quatro processos fundamentais:

- Captura de elétrons provenientes da banda de condução (E_C) nas armadilhas de portadores, processo denotado como c_n na Fig. 1.1.

- Emissão de elétrons dos níveis das armadilhas (E_i) até a banda de condução (E_C), processo definido como e_n na Fig. 1.1.
- Captura de buracos, provenientes da banda de valência (E_V), nos níveis das armadilhas (E_i), chamado c_p .
- Emissão de buracos dos níveis das armadilhas (E_i) até a banda de valência (E_V), e_p .

A taxa de captura de elétrons (c_n) é definida pela seção transversal (σ_n) e o fluxo de portadores. Esse fluxo é definido como o produto da densidade de portadores (N_C) e a velocidade térmica média dos portadores ($\langle v_n \rangle$), de forma que:

$$c_n = \sigma_n \langle v_n \rangle N_C \quad (1.1)$$

Por outro lado, pode-se escrever de forma análoga as taxas de captura para buracos:

$$c_p = \sigma_p \langle v_p \rangle P_V \quad (1.2)$$

onde σ_p e P_V representam a seção transversal para o caso de buracos e a densidade, respectivamente.

A ocupação das armadilhas é determinada pela dinâmica dos processos de emissão e captura tanto de elétrons quanto de buracos, como mostrado na Fig. 1.1. A movimentação dos elétrons valência (n_V), cria buracos com uma densidade P_V , elétrons livres (n_C) que podem recombinar, assim como uma densidade P_C de buracos na banda de condução. Toda esta dinâmica pode ser descrita como [13]:

$$n_C + P_V \leftrightarrow n_V + P_C \quad (1.3)$$

É importante mencionar também que, independente do estado físico do semicondutor, este deverá eventualmente atingir a condição de equilíbrio termodinâmico, o que implica o denominado princípio do balanço ou estabilidade (*Principle of Detailed Balance*). Tal princípio é o resultado de reversibilidade química microscópica e cinética de elétrons, entre outros processos [13], e torna-se pré-requisito fundamental para o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico. Esse equilíbrio termodinâmico determinará, por exemplo, que tanto os reagentes quanto os produtos – na Eq. 1.3 – devem manter-se iguais, independente das possíveis variações individuais de cada um dos elementos apontados na equação. O princípio de equilíbrio deve ser, então, análogo para o caso das taxas médias de captura e emissão, tanto de elétrons quanto de buracos.

Define-se N_t como a densidade de armadilhas por unidade de volume e N_n como a densidade de estados ocupados nas armadilhas. Assim sendo, $N_t - N_n$ representa a densidade de estados não ocupados nas armadilhas. Por outro lado, na Fig. 1.1, foram definidas as diferentes taxas de emissão e captura de portadores (elétrons e buracos) como: e_n , c_n , e_p , c_p . Desta forma, as taxas médias de variação na ocupação de portadores nos níveis das armadilhas, devido a processos de transporte tanto de elétrons quanto de buracos, são definidas a continuação [12]:

- Taxa média de emissão de elétrons dos níveis ocupados das armadilhas $[N_n(t)]$ até a banda de condução:

$$R_n^e(t) = e_n N_n(t) \quad (1.4)$$

- Taxa média de captura da banda de condução até os níveis não ocupados das armadilhas $[N_t - N_n(t)]$:

$$R_n^c(t) = c_n [N_t - N_n(t)] \quad (1.5)$$

- Taxa média de emissão de buracos dos níveis não ocupados das armadilhas $[N_t - N_n(t)]$ até a banda de valência:

$$R_p^e(t) = e_p [N_t - N_n(t)] \quad (1.6)$$

- Taxa média de captura de buracos da banda de valência até os níveis ocupados das armadilhas $[N_n(t)]$:

$$R_p^c(t) = c_p N_n(t) \quad (1.7)$$

É importante esclarecer que as taxas definidas na Fig. 1.1 são, de fato, taxas por portador de carga capturado/emitido. Estas representam a probabilidade, por unidade de tempo, para que um portador particular seja capturado/emitido, o que é característico para cada armadilha de portadores e é constante ao longo do processo de captura/emissão, ou seja, estas taxas são independentes do tempo. Diferentemente, as taxas médias, que foram definidas nas Eqs. 1.4-1.7, são dependentes do tempo, isto é, as taxas médias na ocupação das armadilhas representam o número de portadores de carga por unidade de tempo que são capturados/emitidos.

A variação no tempo da taxa média para N_t armadilhas, considerando um material tipo n , é a soma das taxas médias de captura e emissão [12]:

$$dN_n(t)/dt = R_n^c(t) - R_n^e(t) + R_p^e(t) - R_p^c(t) \quad (1.8)$$

Considerando uma baixa densidade de armadilhas em comparação a dopagem do material, a influência dos processos de emissão e captura nas concentrações de portadores de carga N_C e P_V é desprezível.

1.2.3 Situação sob condições de equilíbrio

Em condições de equilíbrio, as concentrações dos diferentes portadores de carga (e^- e p^+) podem ser determinadas por meio da estatística de Fermi-Dirac [10]. Desta forma, a concentração de elétrons livres pode ser escrita como:

$$N_C = \int_{E_C}^{E_{top}} N_n(E) F(E) dE \quad (1.9)$$

onde os limites E_C e E_{top} representam a energia na parte inferior e superior da banda de condução, respectivamente. $F(E)$ representa a função de distribuição de Fermi-Dirac. A densidade de níveis de energia ou armadilhas, $N_n(E)$, pode ser aproximada pela densidade perto do limite inferior da banda de condução para uma densidade de portadores e temperatura baixas [10]:

$$N_C = M_C \left(\frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \right) \left(\frac{\sqrt{E - E_C}}{\hbar^3} \right) m_{de}^{3/2} \quad (1.10)$$

onde m_{de} , massa efetiva da densidade de estados para elétrons, é definida como:

$$m_{de} = (m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/3} \quad (1.11)$$

onde m_1^* , m_2^* e m_3^* são as massas efetivas ao longo dos eixos. Por outro lado, a distribuição de Fermi-Dirac pode ser escrita como:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (1.12)$$

onde k_B é a constante de Boltzman, T é a temperatura absoluta e E_F representa o nível de energia de Fermi. Substituindo as Eqs. 1.10 e 1.12 pela Eq. 1.9, obtêm-se, após algumas operações matemáticas, que:

$$N_C = N_{eff,C} \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right) \quad (1.13)$$

onde $F_{1/2}$ é a integral de Fermi-Dirac e $N_{eff,C}$ representa a densidade efetiva de níveis na banda de condução, dado por:

$$N_{eff,C} = 2 \left(\frac{2\pi m_{de} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} M_C \quad (1.14)$$

Assim, considerando o caso da estatística de Boltzman (em que o nível de Fermi E_F encontra-se várias unidades de $k_B T$ abaixo da banda de condução E_C , em semicondutores não degenerados), a Eq. 1.13 pode ser escrita como:

$$N_C = N_{eff,C} \left(\frac{E_F - E_C}{k_B T} \right) \quad (1.15)$$

Por meio de um tratamento análogo, obtêm-se a densidade de buracos localizados próximo a banda de valência:

$$P_V = N_{eff,V} \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right) \quad (1.16)$$

onde, $N_{eff,V}$ é a densidade efetiva de níveis na banda de valência definida como:

$$N_{eff,V} = 2 \left(\frac{2\pi m_{dh} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.17)$$

onde m_{dh} é a massa efetiva da densidade de níveis na banda de valência:

$$m_{dh} = (m_{lh}^{*(3/2)} + m_{hh}^{*(3/2)})^{2/3} \quad (1.18)$$

Do mesmo modo, para o caso de semicondutores não degenerados, a Eq. 1.16, é escrita como:

$$P_V = N_{eff,V} \left(\frac{E_V - E_F}{k_B T} \right) \quad (1.19)$$

Para o caso de semicondutores intrínsecos, a uma dada temperatura, a excitação de um determinado número de elétrons, da banda de valência até a banda de condução, gera o mesmo número de buracos na banda de valência, de forma que $N_C = P_V = N_i$, sendo N_i a densidade intrínseca de portadores de carga.

Por outro lado, a partir das Eqs. 1.15 e 1.19, e considerando novamente um material semicondutor intrínseco, obtêm-se a expressão para o nível de Fermi (E_F) pela razão N_C/P_V :

$$E_F = E_i = \frac{E_C - E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{N_C}{P_V} \right) \quad (1.20)$$

Como pode ser observado na Eq. 1.20, o nível de Fermi, para o caso de um semicondutor intrínseco, geralmente localiza-se próximo ao ponto médio da banda proibida ou *gap*.

1.3 Mecanismos de transporte eletrônico

Certos dispositivos eletrônicos, baseados em materiais semicondutores, possuem discontinuidades do potencial na sua estrutura interna devido à presença de diferentes materiais – o que possibilita a modulação do transporte dos portadores de carga, por exemplo, devido à aplicação de um campo elétrico. Estas discontinuidades são geralmente definidas como “barreiras de potencial”.

De forma geral, existem dois tipos de barreira de potencial [14]: barreiras retangulares e barreiras triangulares. Quando uma camada fina de um determinado material encontra-se no interior de outro semicondutor, duas sucessivas e opostas compensações do potencial são naturalmente formadas nas interfaces desses materiais, criando uma barreira de potencial retangular (veja Fig. 1.2). Barreiras triangulares são constituídas pela formação de uma única compensação do potencial, induzida na interface de dois materiais diferentes. Como exemplo de barreira de potencial retangular pode-se considerar estruturas de *GaAlAs* enterradas em substratos de *GaAs* [15], enquanto as heteroestruturas estudadas no capítulo 2 deste trabalho apresentam uma barreira de potencial do tipo triangular, como será apresentado com a solução da equação de Poisson, no capítulo 2.

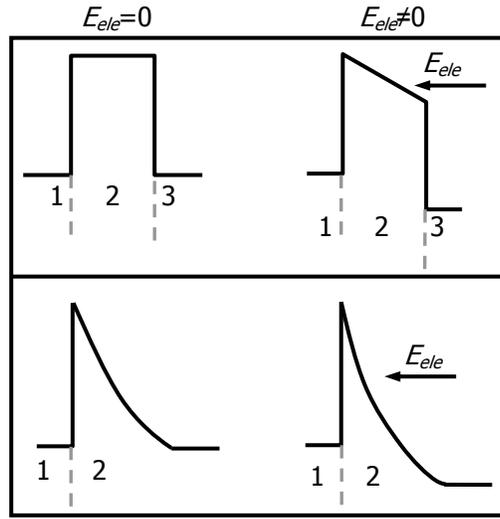


Fig. 1.2: Modelos simplificados para o caso de uma barreira de potencial retangular (acima) e uma barreira triangular (abaixo), considerando os casos de $E_{ele}=0$ e $E_{ele} \neq 0$. Figura adaptada de [14].

Embora as barreiras de potencial se caracterizem pela falta de elétrons livres no seu interior, quando um campo elétrico perpendicular a estrutura é aplicado, é possível injetar correntes elétricas através das barreiras. Originalmente, o transporte elétrico nas barreiras de potencial tem sido analisado, considerando mecanismos de tunelamento para o caso de baixas temperaturas e alto campo elétrico e processos de emissão termiônica para o caso de altas temperaturas[14]. Apesar disso, evidências experimentais, como a intensidade da corrente elétrica na barreira, assim como a dependência da temperatura e da intensidade do campo elétrico para a variação da altura da barreira, sugerem a existência de outros mecanismos de condução [15, 16, 17]. Divergências nos valores da energia de emissão dos portadores de carga [45], como, por exemplo, no caso de processos de condução termicamente ativados que apontam a existência de outros mecanismos de transporte diferentes dos tradicionais mencionados anteriormente.

Por outro lado, a presença de defeitos no semiconductor adiciona maior complexidade no entendimento de processos de condução, além dos já tradicionais mecanismos de tunelamento e de emissão térmica. De forma geral, na literatura têm sido propostos diversos mecanismos de transporte, considerando especialmente o transporte eletrônico através dos defeitos localizados no interior da barreira de tunelamento. Todos estes mecanismos são altamente dependentes tanto da temperatura quanto da intensidade do campo elétrico, ao qual o material é submetido. Sendo amplamente estabelecido que o transporte através da barreira de potencial não está limitado somente aos processos tradicionais de emissão (tunelamento e emissão termiônica) devido à presença de defeitos [15, 17, 19, 20, 21], resta finalmente determinar como a dinâmica do transporte dos portadores funciona na presença dos defeitos do material.

A Tabela 1.1 enumera, de forma geral, os diversos mecanismos de condução que podem

Tab. 1.1: Descrição geral de mecanismos de condução em materiais semicondutores.

Mecanismo	Temperatura	Campo elétrico	Expressão para emissão
Ativação Térmica	alta	nulo	$A^* T^2 \exp\left(\frac{-E_{ativ}}{k_B T}\right)$
Frenkel-Poole	média	baixo	$\gamma T^2 \exp\left(\frac{-E_{ativ}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\beta \sqrt{E_{ele}}}{k_B T}\right)$
<i>Phonon-assisted</i>	média	médio	$e_0 \frac{2\pi^{1/2}}{(k_B T)^{3/2}} \frac{e\hbar E_{ele}}{(8m^*)^{1/2}} \exp\left[\frac{1}{3(k_B T)^3} \frac{(e\hbar E_{ele})^2}{8m^*}\right]$
Tunelamento Puro	baixa	alto	$\frac{e E_{ele}}{4(2m^* E_L)^{1/2}} \exp\left[-\frac{4}{3} \frac{(2m^*)^{1/2} (E_L)^{3/2}}{e\hbar E_{ele}}\right]$

ser encontrados em materiais semicondutores. Cada um destes mecanismos é predominante no transporte de portadores de carga dependendo das condições de temperatura e campo elétrico. Estes são tratados com mais detalhe nas seções subsequentes, neste capítulo.

1.3.1 Processos de transporte na ausência de campo elétrico: emissão térmica

Considerando o caso de uma barreira ou junção metal-semicondutor, a teoria dos processos de emissão termicamente ativados é fundamentada em três suposições [10]: *i*) inicialmente a altura da barreira de potencial ($e\phi_B$) é considerada muito maior do que a energia térmica dos portadores ($k_B T$); *ii*) existe, inicialmente, um equilíbrio térmico estabelecido no plano que determina a emissão dos portadores de carga; e *iii*) a existência de um fluxo líquido de corrente elétrica não afeta o equilíbrio. Desta forma, o fluxo líquido de corrente elétrica depende somente da altura da barreira.

A densidade de corrente elétrica entre o semicondutor e o metal (aqui designada como $J_{sem \rightarrow m}$) é determinada pela concentração de portadores de carga com energia suficiente para conseguir superar a barreira de potencial e escapar do nível de confinamento de energia do semicondutor. Define-se também aqui, a direção de emissão dos portadores de carga ao longo do eixo z . Desta forma, temos que:

$$J_{sem \rightarrow m} = \int_{E_F}^{\infty} e v_z dn \quad (1.21)$$

onde o nível inferior de integração ($E_F + e\phi_B$) representa a energia mínima necessária para que o portador de carga seja emitido termicamente, v_z é a velocidade dos portadores na direção de transporte e dn representa a densidade de portadores de carga. Em condições de equilíbrio, os

níveis de energia mantém constante a sua densidade de portadores localizados. A densidade de portadores é definida como:

$$dn = N(E)f(E)dE = \left(\frac{4\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3}\right)\sqrt{E - E_C}\exp\left(\frac{-(E - E_C + eV_n)}{k_B T}\right)dE \quad (1.22)$$

onde $N(E)$ e $f(E)$ representam a densidade de estados e a função de distribuição respectivamente, m^* é a massa efetiva e $eV_n = (E_C - E_F)$. Supondo que toda a energia dos portadores na banda de condução seja energia cinética, é possível escrever, então:

$$E - E_C = (1/2)m^*v^2 \rightarrow dE = m^*v dv \rightarrow \sqrt{E - E_C} = v\sqrt{m^*/2} \quad (1.23)$$

Desta forma, substituindo este resultado na expressão para a densidade de portadores dn , obtêm-se:

$$dn = 2\left(\frac{m^*}{h}\right)^3 \exp\left(\frac{-eV_n}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-m^*v^2}{2k_B T}\right) (4\pi v^2 dv) \quad (1.24)$$

Esta última relação representa o número de portadores de carga, com velocidades entre v e $v+dv$, distribuídos espacialmente ao longo de todas as direções. Considerando o transporte somente ao longo do eixo z , é possível decompor a velocidade dos portadores em cada uma das suas componentes v_x , v_y e v_z , de forma que:

$$|v| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}, 4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z \quad (1.25)$$

Escreve-se, então, a densidade de corrente, entre o semiconductor e o metal, como:

$$J_{sem \rightarrow m} = 2e\left(\frac{m^*}{h}\right)^3 \exp\left(\frac{-eV_n}{k_B T}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-m_x^* v^2}{2k_B T}\right) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-m_y^* v^2}{2k_B T}\right) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-m_z^* v^2}{2k_B T}\right) dv_z \quad (1.26)$$

As integrais anteriores podem ser resolvidas de forma que para o caso das direções x e y obtem-se como resultado $(2k_B T \pi / m^*)^{1/2}$. Com relação à direção de transporte (eixo z) obtem-se $(k_B T / m^*) \exp(-m^* v_z^2 / 2k_B T)$. Escreve-se, assim, a densidade de corrente como:

$$J_{sem \rightarrow m} = 2e\left(\frac{m^*}{h}\right)^3 \exp\left(\frac{-eV_n}{k_B T}\right) \left(\frac{2\pi k_B T}{m^*}\right)^2 \left(\frac{k_B T}{m^*}\right) \exp\left(\frac{-m_z^* v^2}{2k_B T}\right) \quad (1.27)$$

$$J_{sem \rightarrow m} = \frac{4\pi e k_B^2 m^*}{h^3} T^2 \exp\left(\frac{-eV_n}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-m^* v_{0z}^2}{2k_B T}\right) \quad (1.28)$$

O termo v_{0z} corresponde à velocidade mínima requerida para que os portadores de carga superem a barreira de potencial na direção z , estando, então, ligado ao valor de mínima energia necessária para superar a barreira:

$$\frac{1}{2}m^*v_{0z}^2 = e(V_{bi} - V) \quad (1.29)$$

onde eV_{bi} representa o valor de energia intrínseco na estrutura de bandas por causa da junção metal-semicondutor, e eV representa a energia do nível de energia no semicondutor. Pode-se, então, escrever a densidade de corrente como:

$$J_{sem \rightarrow m} = \frac{4\pi ek_B^2 m^*}{h^3} T^2 \exp\left(\frac{-e(V_{bi} + V_n)}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) = A^* T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) \quad (1.30)$$

$$J_{sem \rightarrow m} = A^* T^2 \exp\left(\frac{-e(\phi_B - V)}{k_B T}\right) = A^* T^2 \exp\left(\frac{-E_{ativ}}{k_B T}\right) \quad (1.31)$$

Nesta equação, o termo $E_{ativ}=e(\phi_B-V)$ representa a energia de ativação térmica requerida para que os portadores de carga superem altura da barreira de potencial ϕ_B e seja permitido o processo de emissão termicamente ativado. A^* representa a constante efetiva de Richardson para emissão térmica.

A situação torna-se mais complexa com a presença de defeitos ou impurezas no semicondutor. Aqui, a ocupação dos níveis de energia dos defeitos ou impurezas determina a densidade de portadores de carga que participam do transporte elétrico através da barreira de potencial. As taxas de emissão ou captura de portadores apresentam uma forte dependência com a temperatura, de modo que, o estudo das propriedades de transporte térmicas mostra-se importante. As energias de ativação térmica dos portadores de cargas localizados nos defeitos podem ser obtidas de forma padrão, a partir da relação anterior e considerando uma representação gráfica de *Arrhenius* – em que o logaritmo da taxa de emissão é mostrado como função de $1/T$, sendo T a temperatura na qual os portadores de carga são emitidos nos defeitos do semicondutor. A Fig. 1.3 apresenta um diagrama simples do processo de emissão térmica de portadores de carga, localizados nos níveis discretos de energia dos defeitos – níveis de energia nos QD's que representam o caso particular tratado no capítulo 2 da tese.

1.3.2 Processos de transporte na presença de campo elétrico

Diversos modelos podem ser encontrados na literatura visando determinar a influência do campo elétrico nos processos de emissão de portadores de carga. Apesar disto, experimentalmente, a possibilidade de diferenciar cada um destes modelos de emissão pode ser uma tarefa intrincada, sendo que, muitas vezes, um ou mais destes processos de emissão podem se apresentar de forma simultânea.

De forma geral, existem três mecanismos de emissão, cuja probabilidade de ocorrência é acentuada na presença de um campo elétrico [22]. Em termos práticos, a presença de um campo elétrico reduz a altura da barreira de potencial que o portador de carga deve superar para ser emitido, o que incrementa a probabilidade de emissão e possibilita diferentes mecanismos de

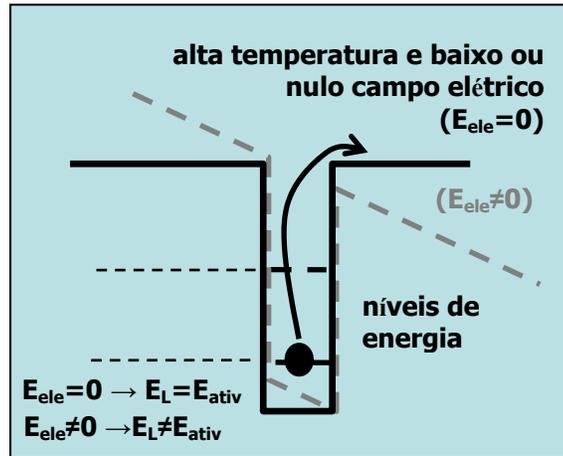


Fig. 1.3: Diagrama simples da estrutura de bandas de energia durante o processo de emissão térmica, em que a energia térmica dos portadores de carga é suficiente para superar a altura da barreira de potencial. No caso da ausência de campo elétrico ($E_{ele}=0$), a energia de ativação térmica (E_{ativ}) dos portadores de carga será igual à própria energia do nível de energia (E_L). Já na presença de campo elétrico, E_{ativ} será menor a energia do nível de energia, pois existe uma redução da altura da barreira por causa do campo elétrico, como indica a linha tracejada.

emissão: *i*) o efeito *Frenkel-Poole* é o primeiro destes mecanismos de emissão na presença de campo elétrico, aqui os portadores de carga são emitidos termicamente, sendo que este processo é facilitado pela redução da altura da barreira de potencial, *ii*) existe também a emissão por tunelamento termicamente ativada, conhecida na literatura como "*phonon-assisted tunneling*", neste caso, o portador de carga absorve energia térmica da rede e, posteriormente, tunela através da barreira, e finalmente existe o processo de *iii*) tunelamento puro através da barreira de potencial – em que a intensidade do campo elétrico é tal que, invariavelmente, o portador é emitido por tunelamento. Diagramas esquemáticos para cada um destes modelos são apresentados na Fig. 1.4, considerando, novamente, o caso particular de emissão nos níveis discretos de energia de estruturas de QD's dentro de uma estrutura de *GaAs* (mais detalhes desta estrutura são apresentados no capítulo 2).

(i) Efeito *Frenkel-Poole*

Conforme mencionado anteriormente, *Frenkel-Poole* (veja Fig. 1.4) representa um mecanismo de emissão clássico no qual o portador de carga é termicamente emitido acima do nível superior da barreira de potencial. Essa barreira de potencial é reduzida por causa da presença do campo elétrico. As taxas de emissão podem ser determinadas a partir de correções considerando o caso de emissão térmica na ausência de campo elétrico descrito anteriormente, sendo que qualquer variação na altura da barreira de potencial na presença do campo pode ser levada em conta

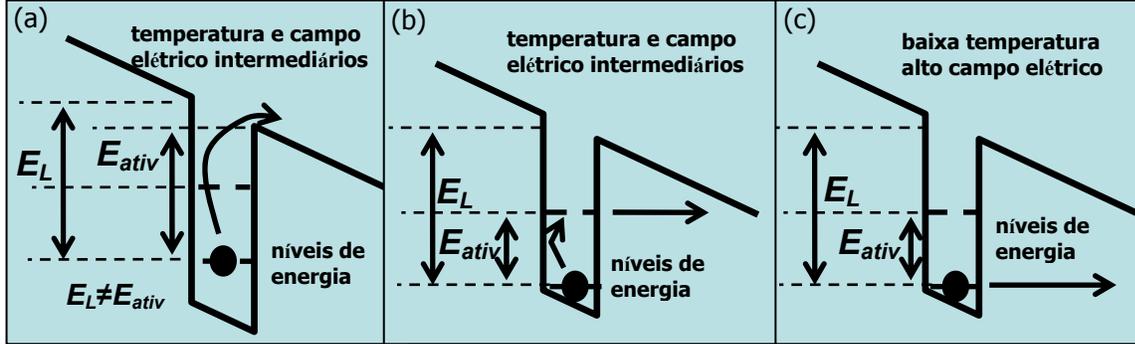


Fig. 1.4: Diagramas para os mecanismos de transporte de portadores de carga assistidos pela presença do campo elétrico. (a) modelo de *Frenkel-Poole*, (b) modelo de *phonon-assisted tunneling* e (c) modelo de tunelamento puro.

como uma correção ao termo da energia de ativação térmica E_{ativ} [22]. Originalmente, o mecanismo foi proposto por *Frenkel*[23] para o caso unidimensional e, posteriormente, generalizado para o caso tridimensional por *Hartke*[24].

Sabendo que a barreira de potencial é reduzida na presença de um campo elétrico, espera-se que as taxas de emissão dos portadores de carga sejam incrementadas e as energias de ativação dos portadores sejam reduzidas com o campo elétrico, pois uma energia menor seria requerida para superar a barreira de potencial. Um estudo detalhado deste processo foi apresentado por *Manfra et al* [25], esse estudo permite o entendimento da natureza do processo e estimativa precisa das energias de ativação no limite de campo elétrico zero, voltando assim ao caso clássico de emissão puramente térmica – tratado na seção anterior. Como esperado, experimentalmente (conforme capítulo 2) fica evidente que as energias de ativação dos portadores, na ausência do campo elétrico, diferem de forma considerável das energias aparentes de ativação obtidas na presença de campo elétrico alto ($\sim 10^6$ V/cm).

Quando o campo elétrico é diferente de zero ($\mathbf{E}_{ele} \neq 0$), é gerada uma redução da barreira ($\Delta\phi$) [15, 25, 27, 28, 35] dada por:

$$\Delta\phi = \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon}\right)^{1/2} \sqrt{E_{ele}} = \beta\sqrt{E_{ele}} \quad (1.32)$$

onde e representa a carga do portador e ϵ é a constante dielétrica do material. Desta forma, a energia aparente de ativação (E_{ap}) na presença do campo elétrico é dada por:

$$E_{ap}(E_{ele}) = E_{ativ} - \beta\sqrt{E_{ele}} \quad (1.33)$$

onde, como definido no caso de emissão puramente térmica ($E_{ele}=0$), E_{ativ} representa a energia de ativação dos portadores de carga. Como consequência da redução da barreira, as taxas de emissão aumentam de forma exponencial com a raiz do campo elétrico [25, 27, 35], tal que:

$$e_{FP} = e_0 \exp\left(\frac{\Delta\phi}{k_B T}\right) = \gamma T^2 \exp\left(\frac{-E_{ativ}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\beta \sqrt{E_{ele}}}{k_B T}\right) \quad (1.34)$$

onde e_0 representa a taxa de emissão no caso de processos puramente térmicos ($E_{ele}=0$). A partir dos resultados anteriores, sendo as energias aparentes de ativação menores do que as energias reais no caso da ausência de campo elétrico, uma identificação errônea do defeito poderia se apresentar. Para obter uma adequada identificação dos defeitos é necessário considerar uma característica intrínseca do defeito, como, por exemplo, a sua energia de ativação no caso de campo elétrico zero. Esta energia de ativação intrínseca pode ser facilmente extrapolada, a partir dos valores de energia de ativação aparentes seguindo a expressão para $E_{ap}(E_{ele})$ dada anteriormente (ver Fig. 2.20).

Como citado anteriormente, é possível abordar o processo de *Frenkel-Poole* a partir de uma análise unidimensional ou tridimensional. Apesar de existir diferenças nas expressões matemáticas e na dependência das taxas de emissão como função da temperatura ou do campo elétrico entre os modelos *1D* e *3D* (para mais detalhes veja [23, 36]), foi demonstrado experimentalmente [25] que, para um determinado intervalo de campo elétrico ($\sim 10^6$ V/cm), as expressões correspondentes ao modelo *3D* podem ser corretamente aproximadas pelas correspondentes ao modelo *1D*. Cabe mencionar que correções no parâmetro β – definido anteriormente – são requeridas para se definir um novo parâmetro β^* . Fisicamente, esta correção, $\beta \rightarrow \beta^*$ pode ser entendida considerando que, no caso *1D*, a redução da barreira de potencial é bem definida ao longo da direção de emissão dos portadores (direção do campo elétrico), já para o caso *3D*, a redução da barreira depende da direção de emissão dos portadores em um determinado ângulo (δ), definido entre a direção de aplicação do campo elétrico e a direção de emissão dos portadores: $\Delta\phi \cos\delta$. Integrado espacialmente, a redução da barreira no caso *3D* é menor do que no caso *1D*, o que experimentalmente reflete uma influência menor das taxas de emissão com o campo elétrico, no caso do modelo *3D*, quando comparado ao modelo unidimensional.

(ii) Emissão térmica acompanhada de tunelamento: *phonon-assisted tunneling*

Sob determinadas condições experimentais (intensidade de campo elétrico), outros fenômenos, além da redução da barreira de potencial, podem influenciar os mecanismos de transporte de portadores de carga. Quando a intensidade do campo elétrico no semicondutor aumenta, o acoplamento dos portadores de carga com os fônons da rede dá origem a um novo processo de emissão: tunelamento termicamente assistido.

Este mecanismo de emissão pode ser interpretado inicialmente como uma emissão térmica dos portadores de carga de um nível de energia profundo no material, até um nível mais superficial, onde há certa densidade de estados ou portadores de carga. Estes portadores de carga podem ser posteriormente associados à banda de condução do semicondutor por meio de processos de tunelamento. Proposto originalmente por Kovarskii e Sinyavskii[26], este mecanismo de emissão tem sido observado experimentalmente considerando tanto níveis profundos em semicondutores[29, 30] quanto QD's em diversos materiais[31, 32, 33, 45, 34]. Vincent et

al.[28] mostrou que, tanto para o caso de níveis profundos, quanto para o caso de confinamento de QD's, este modelo de emissão torna-se importante para campos elétricos típicos na ordem de 10^4 - 10^6 V/cm. De [34], as taxas de emissão de portadores para o caso deste processo [$e_{FA}(E_{ele})$], dependem tanto da temperatura quanto do campo elétrico aplicado e podem ser escritas como:

$$e_{FA}(E_{ele}) = (e_0) \frac{2\pi^{1/2}}{(k_B T)^{3/2}} \frac{e\hbar E_{ele}}{(8m^*)^{1/2}} \exp\left[\frac{1}{3(k_B T)^3} \frac{(e\hbar E_{ele})^2}{8m^*}\right] \quad (1.35)$$

onde e_0 representa a taxa de emissão no caso de processos puramente térmicos ($E_{ele}=0$).

(iii) Transporte por meio de tunelamento puro

Processos por tunelamento puro ocorrem devido à emissão de portadores de carga que se encontram localizados nos níveis ou armadilhas do semicondutor e que são direcionados até a banda de condução devido à presença de um campo elétrico de alta intensidade. Experimentalmente, isto é traduzido em uma forte dependência com a voltagem aplicada, entanto que a temperatura não desempenha um papel importante (veja capítulo 2).

Assim, na presença de um campo elétrico de alta intensidade ($\sim 10^6$ V/cm) [10] existe uma probabilidade finita para a ocorrência de tunelamento da banda de valência até a banda de condução de um material semicondutor. Esta probabilidade de tunelamento (T_t) pode ser obtida por meio da aproximação *WKB* (*Wentzel-Krammers-Brillouin*):

$$T_t = \exp\left[-2 \int_{-x_1}^{x_2} |k(x)| dx\right] \quad (1.36)$$

onde $|k(x)|$ indica o valor absoluto do vetor de onda do portador na barreira, e os limites de integração x_1 e x_2 indicam os pontos de retorno ou pontos limites na banda de valência e condução respectivamente.⁽¹⁾

Formalmente, o tunelamento de um elétron através da banda proibida pode ser tratado como uma partícula tunelando uma barreira de potencial. Desta forma, considerando uma barreira triangular (veja Fig. 1.2), o vetor de onda pode se escrever como:

$$k(x) = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (PE - E)} = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} \left(\frac{E_g}{2} - exE_{ele}\right)} \quad (1.37)$$

onde PE indica a energia potencial, E a energia do elétron, E_g o *gap* do semicondutor e E_{ele} representa o campo elétrico.

Consideram-se as condições limites tais que:

$$x = x_2 \Rightarrow \left(\frac{E_g}{2} - exE_{ele}\right) = 0 \quad (1.38)$$

$$x = -x_1 \Rightarrow \left(\frac{E_g}{2} - exE_{ele}\right) = E_g \quad (1.39)$$

⁽¹⁾Uma descrição mais detalhada deste tratamento pode ser encontrada em [10].

Desta forma, utilizando as Eqs. 1.38 e 1.39, e substituindo a Eq. 1.37 na Eq. 1.36, pode-se escrever a probabilidade de tunelamento como:

$$T_t = \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m^*}E_g^{3/2}}{3e\hbar E_{ele}}\right) \quad (1.40)$$

Por outro lado, estudos das taxas de emissão no caso de processos de tunelamento puro tanto para níveis profundos em semicondutores quanto para sistemas de QD's são encontradas em [28] e [33], respectivamente. Escreve-se a taxa de emissão de portadores no caso de tunelamento puro como:

$$e_{tunn}(E_{ele}) = \frac{eE_{ele}}{4(2m^*E_L)^{1/2}} \exp\left[-\frac{4(2m^*)^{1/2}(E_L)^{3/2}}{3e\hbar E_{ele}}\right] \quad (1.41)$$

onde m^* é a massa efetiva e E_L representa a energia da armadilha de portadores de carga.

1.3.3 Conclusão

Uma vez descritos os diversos mecanismos de transporte eletrônico em materiais semicondutores, cabe recapitular de forma geral os pontos mais importantes que determinam o problema do processo de transporte de carga. A Tabela 1.2, de forma resumida, apresenta estes fatores. O entendimento e demonstração experimental dos mecanismos de transporte eletrônico são dados no capítulo 2, pelo sistema modelo de pontos quânticos de *InAs*.

Tab. 1.2: Fatores que influenciam o transporte de carga em semicondutores.

Tipo de barreira	Tipo de sistema	Parâmetros
triangular	defeitos	temperatura
retangular	junções	campo elétrico

1.4 Transporte iônico

Existem compostos iônicos não metálicos nos quais os processos de condução elétrica ocorrem devido não somente ao transporte de tipo eletrônico, como é normal em materiais semicondutores e metais, mas também aos processos de transporte de íons. Como exemplo deste tipo de materiais podem-se enumerar os óxidos metálicos[62] e óxidos de tipo perovskitas[41, 56, 59]. Aqui, a condutividade (κ), pode ser escrita por meio da lei de Ohm[40]:

$$J_e = \kappa E_{ele} \quad (1.42)$$

onde J_e representa a densidade de corrente elétrica e E_{ele} o campo elétrico aplicado. Por outro lado, se os diferentes tipos de íons do composto se definem como i , tais que $i = 1, 2, 3$ etc, a condutividade κ é geralmente escrita em termos de mobilidade como:

$$\kappa = \sum_i n_i |q_i| u_i \quad (1.43)$$

onde n_i é o número de íons do tipo i por unidade de volume, $q_i (=z_i e)$ representa a carga dos íons e u_i representa a mobilidade dos íons do tipo i , que é altamente sensível à temperatura[40].

Embora exista uma ampla variedade de materiais que apresentam transporte do tipo iônico, a identificação destes mecanismos é complicada, quando comparada ao transporte de tipo eletrônico, sendo que a mobilidade de elétrons (ou buracos) é muito maior do que a mobilidade dos íons. Desta forma, a presença ou movimentação de alguns poucos elétrons produz uma contribuição muito mais significativa à condutividade, dificultando a detecção de mecanismos de condução por processos iônicos[40]. A situação torna-se ainda mais complexa quando os materiais estudados apresentam, de forma simultânea, processos de condução de tipo eletrônico e iônico, como é o caso dos dispositivos memorístores, apresentados no capítulo 6. Um estudo detalhado de mecanismos de condução iônica pode ser encontrado em [42].

Capítulo 2

Sistema modelo - pontos quânticos de *InAs*

“I will not now discuss how we are going to do it, but only what is possible in principle – in other words, what is possible according to the laws of physics.”

R. P. Feynman, 29 de Dezembro, 1959, California Institute of Technology

2.1 Introdução

Considerados aqui como análogos aos defeitos e impurezas presentes em materiais semicondutores, os pontos quânticos de *InAs* representam um sistema bastante conhecido e controlável. Isto torna os pontos quânticos um sistema ideal para o estudo de fenômenos de transporte em impurezas, em que se pode controlar alguns parâmetros como posição (na direção z), energia de confinamento e a possibilidade de aplicar um campo elétrico, entre outros.

No presente capítulo pretende-se realizar uma descrição detalhada tanto das técnicas experimentais selecionadas quanto das principais características e propriedades elétricas do sistema modelo implementado: pontos quânticos de *InAs*. Inicialmente, é apresentada uma descrição geral dos processos de crescimento e das características destas estruturas, assim como da técnica de Espectroscopia de Capacitância implementada. Detalhes importantes como a estrutura de bandas e sua dinâmica na medida de capacitância, assim como as correções geométricas necessárias são também discutidos. Este capítulo pretende fornecer uma visão geral sobre as principais características dos pontos quânticos⁽¹⁾.

A técnica de Espectroscopia de Capacitância envolve uma serie de parâmetros para controlar os diferentes mecanismos de transporte em pontos quânticos. Desta forma, fatores estruturais como a barreira de tunelamento e a presença de uma camada redutora de estresse são considerados. Da mesma forma, são observados os fatores experimentais como: temperatura, tensão

⁽¹⁾Estudos mais profundos dos processos de crescimento ou propriedades eletrônicas como confinamento lateral e vertical, podem ser encontrados em [37, 38, 39].

de *gate* (V_g) aplicada nas amostras e frequência do sinal de excitação – necessário para gerar as variações das distribuições de carga nos níveis de energia dos pontos quânticos.

Por outro lado, é importante garantir a utilização de amostras com certa uniformidade em relação à distribuição espacial e aos tamanhos dos pontos quânticos. Assim, medidas de fotoluminescência (*PL*) foram realizadas para uma caracterização adicional da estrutura eletrônica dos pontos quânticos, como será descrito na seção 2.3.2 deste capítulo.

De forma geral, as medidas de fotoluminescência requerem a utilização de uma fonte de excitação óptica, de um espectrômetro e de um fotodetector para serem realizadas (seção 2.3.2). Estas medições devem ser realizadas em baixa temperatura ($\sim 80\text{K}$) devido ao alargamento espectral ser significativamente reduzido, por causa redução das oscilações térmicas.

2.2 Aspectos gerais

2.2.1 Pontos quânticos de *InAs* crescidos em substratos de *GaAs*

Como descrito anteriormente, os pontos quânticos representam o sistema modelo utilizado neste trabalho para obter um entendimento mais claro das propriedades elétricas dos defeitos em materiais semicondutores, assim como dos diferentes mecanismos que permitem o controle dos mesmos. Os pontos quânticos autoformados de *InAs* são crescidos por meio de técnicas de *MBE*, como será descrito na próxima seção.

Os pontos quânticos têm sido sem dúvida um dos principais focos de estudo em Física da Matéria Condensada nos últimos anos [43, 44, 45, 46]. Estes são considerados de forma geral, como átomos artificiais capazes de confinar cargas elétricas em uma área reduzida. Desta forma, os pontos quânticos apresentam o comportamento de átomos naturais e permitem o estudo de efeitos quânticos em uma escala de tamanho, aproximadamente, cem vezes maior do que a escala atômica. A forma e tamanhos característicos destes átomos artificiais permitem, então, a obtenção de estados confinados e níveis de energia discretos. O controle dos níveis de energia possibilita ainda o armazenamento de carga (elétrons) de forma precisa. Isto permite não somente a variação, mas também um claro controle das características elétricas de um determinado material. Este tipo de características permite considerar os pontos quânticos como defeitos ou impurezas altamente controláveis.

(i) Método de crescimento

Os pontos quânticos estudados neste trabalho correspondem às estruturas de *InAs* formadas espontaneamente sobre substratos de *GaAs*, por meio da técnica de *MBE*, como mencionado antes. Em termos gerais, o crescimento de estruturas por técnicas epitaxiais consiste na deposição de um dado material sobre um substrato altamente polido e que apresenta uma orientação cristalográfica definida. Durante este processo de deposição existe um descasamento dos parâmetros de rede entre o material que está sendo depositado e o substrato (veja Fig. 2.1(b)), este descasamento induz a formação espontânea de estruturas cuja geometria pode ser controlada por dife-

rentes condições durante o processo de deposição. Neste caso particular, o parâmetro de rede do *GaAs* tem um valor de aproximadamente 5.65\AA , enquanto o *InAs* apresenta um valor de 6.06\AA .

Para os processos de deposição, a técnica de *MBE* utiliza fontes sólidas do material a ser depositado. Neste trabalho, trata-se de fontes de *In* (índio) e *As* (arsênio). Estes materiais, que apresentam uma alta pureza, são sublimados em células de difusão sob condições de ultra-alto vácuo ($\sim 10^{-9}$ torr). Uma vez sublimados, tanto o *In* quanto o *As* entram em contato com a superfície do *GaAs*, iniciando, desta forma, o processo de deposição.

As taxas de deposição na técnica de *MBE* são cuidadosamente estabelecidas, o que permite um controle preciso do crescimento das camadas de material sobre o substrato de *GaAs*. Estas taxas podem variar desde valores de uma monocamada de material por minuto até dezenas de monocamadas por minuto. Para obter o crescimento de ligas, como no caso particular do *InAs*, o sistema de crescimento deve contar com uma série de obturadores que permitem abrir ou fechar os fluxos de material que podem ser depositados sobre a superfície de *GaAs*. Assim, é possível controlar a composição química da liga de *InAs* e determinar de forma precisa a porcentagem de cada um dos elementos que pode ser evaporado.

Por outro lado, a estrutura das amostras possui uma camada ou região dopada tipo-*n* (mais detalhes na seção 2.2.2). A inserção dos dopantes é possível também por meio de chaveamento de obturadores durante o crescimento, de forma que é possível criar excesso (tipo-*n*) ou falta (tipo-*p*), de portadores de carga dentro do material. O tipo de dopagem depende não somente do tipo de dopante, mas também, do material que este dopante irá substituir na rede cristalina. Para o caso das amostras utilizadas neste trabalho, cujo substrato é *GaAs*, a impureza introduzida no material é *Si*. Desta forma, os átomos de *Si* devem substituir os átomos de *Ga* para obter finalmente um excesso de portadores de carga (elétrons) e, com isto, uma dopagem tipo-*n*.

De acordo com a estrutura morfológica apresentada, os pontos quânticos aqui estudados, são crescidos seguindo o modelo de *Stranski-Krastanov (SK)*, conforme Fig. 2.1(a). Neste modelo, o descasamento do parâmetro de rede é tal que filmes acima de aproximadamente três monocamadas não suportam a tensão aplicada sobre o material e o equilíbrio é obtido por meio da formação de estruturas cristalinas com geometrias e orientações características que correspondem aos pontos quânticos (veja Fig. 2.1 (a) e (b)). Os pontos quânticos crescem sobre um filme bidimensional, com espessura menor que, aproximadamente, três monocamadas, denominado *wetting layer (WL)*. A Fig. 2.1(c) é, a título de exemplo, uma imagem de Microscopia de Força Atômica de estruturas de pontos quânticos crescidos por meio da técnica descrita nesta seção⁽²⁾.

(ii) Características estruturais gerais

Considerando um material *bulk*, o parâmetro de rede estrutural é o que determina a estrutura de bandas do material. Desta forma, ao considerar heteroestruturas, compostas por materiais com diferentes parâmetros de rede, como os pontos quânticos descritos anteriormente, é de se esperar

⁽²⁾Uma descrição mais detalhada sobre os processos de crescimento de pontos quânticos pode ser encontrada na referência [47].

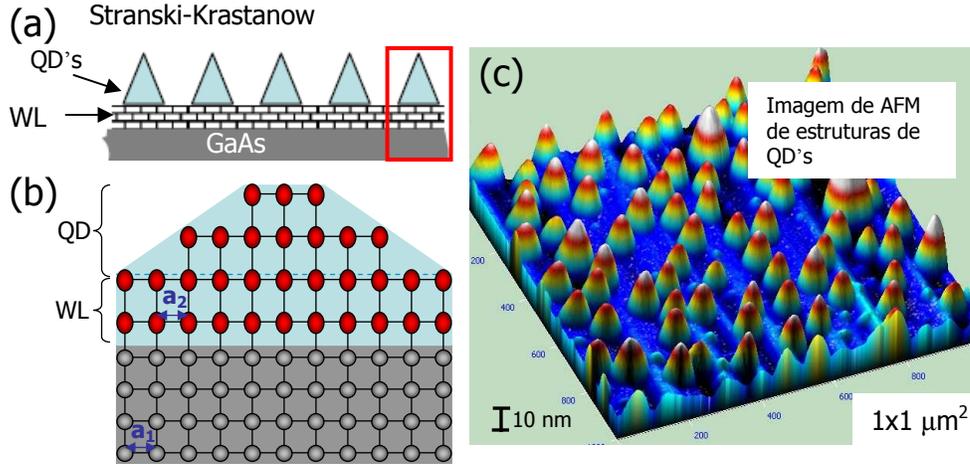


Fig. 2.1: (a) Modelo de *Stranski-Krastanow* para o crescimento de pontos quânticos de *InAs* sobre substratos de *GaAs*. (b) Esquema do fenômeno de descasamento do parâmetro de rede que dá origem à formação espontânea dos pontos quânticos. (c) Imagem representativa de *AFM* de estruturas de pontos quânticos crescidos.

a modificação das bandas de energia devido a fatores estruturais, neste caso, pelo descasamento do parâmetro de rede.

Uma das principais características encontradas em estruturas como os pontos quânticos é a presença de estresse estrutural. As propriedades elétricas dos pontos quânticos são diretamente dependentes deste tipo de efeito, pois o estresse gera uma deformação (*strain*) na estrutura, o que influencia de forma direta a estrutura de bandas do material. Resultados experimentais evidenciando as variações das características elétricas associadas a fatores como o estresse podem ser observados na seção 2.4.2 deste capítulo.

Para o caso particular deste trabalho, os pontos quânticos de *InAs* sobre substratos de *GaAs* apresentam uma barreira proibida, ou *gap*, maior do que o medido em cristais *bulk*. Aqui, o incremento do estresse estrutural, devido ao descasamento do parâmetro de rede, gera uma compressão da rede e, conseqüentemente, um incremento do *gap*.

Como demonstrado por K. Nishi et al. [48], o estresse estrutural presente nos pontos quânticos de *InAs* crescidos sobre substratos de *GaAs* pode ser reduzido por meio da evaporação de uma fina camada de $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ sobre os pontos quânticos. De forma geral, esta camada, chamada redutora de estresse ou *strain reducing layer (SRL)*, induz a relaxação da constante de rede na direção de crescimento das estruturas reduzindo o estresse, e com isto, a deformação da rede. Na Fig. 2.2 podem ser observadas as componentes de estresse experimentadas por um ponto quântico na ausência da *SRL* (a), assim como a redução destas forças externas (estresse) por causa da presença desta *SRL* (b). A redução do estresse por conta desta camada ocorre devido ao fato da camada apresentar um parâmetro de rede maior do que o parâmetro de rede do substrato de *GaAs*. Desta forma, as componentes do estresse experimentadas pelos pontos quânticos, especialmente

na direção de crescimento, são reduzidas [48].

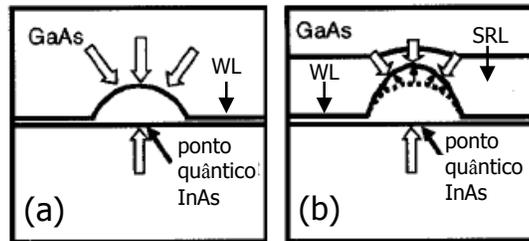


Fig. 2.2: Efeito da presença da camada redutora de estresse em pontos quânticos de *InAs* sobre substratos de *GaAs*. Em (a) observa-se o caso de um ponto quântico com alto estresse estrutural provocado pelo descasamento do parâmetro de rede estrutural. Em (b) mostra-se a redução do estresse obtida com o crescimento da *SRL* sobre os pontos quânticos. Fonte: Adaptada de [48].

2.2.2 Estrutura padrão das amostras

É importante obter um claro entendimento dos diferentes fatores e mecanismos que levam não somente à origem dos níveis de energia discretos em estruturas como pontos quânticos, mas, também, ao confinamento de portadores de carga dentro destes níveis de energia. Por outro lado, o controle destes mecanismos de confinamento é fundamental, pois fornece uma ferramenta importante e sinaliza o caminho para o entendimento e controle dos processos de emissão e captura de portadores de cargas, por meio de defeitos ou impurezas em materiais semicondutores em geral.

Para o estudo das propriedades elétricas dos pontos quânticos, de maneira quase intuitiva, pode-se considerar uma estrutura de características capacitivas, na qual seja possível a captura ou emissão de elétrons de forma controlada. De maneira geral, as diferentes amostras que serão estudadas neste trabalho, apresentam uma estrutura de capacitor, em que os pontos quânticos se encontram localizados na região intermediária dos contatos elétricos, isto é, a região isolante do capacitor. Uma descrição mais detalhada do processo de crescimento das amostras é feita na seção 2.3.1.

Técnicas de fotolitografia convencional são implementadas aqui para a fabricação das diferentes amostras. Como apresentado na Fig. 2.3, o contato inferior é definido pelo reservatório de portadores de carga (elétrons) e corresponde a uma camada de *GaAs* dopada tipo-*n*. O acesso a esta região é possível por meio da deposição de um contato ôhmico de *AuGe*⁽³⁾. Existe uma região ou barreira de tunelamento (t_b) que deve ser superada pelos portadores de carga para atingir os diferentes níveis de energia dos pontos quânticos. Finalmente, um contato superior, tipo *Schottky* (veja anexo E), define a estrutura capacitiva. Este tipo de geometria sugere a implementação de técnicas como Espectroscopia de Capacitância – descrita próxima seção.

⁽³⁾Mais detalhes sobre os processos de fabricação deste tipo de contatos podem ser encontrados na referência [50].

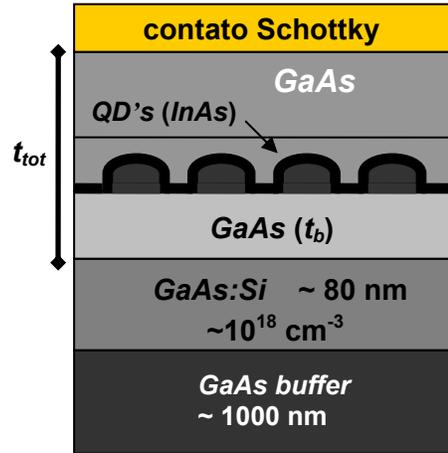


Fig. 2.3: Esquema geral da estrutura de capacitor implementada para a caracterização e estudo das propriedades eletrônicas de pontos quânticos de *InAs*. Deve-se enfatizar o fato que a região definida como t_{tot} corresponde a uma estrutura isolante.

2.2.3 Espectroscopia de Capacitância

O principal interesse em trabalhar com sistemas em pequena escala (pontos quânticos de *InAs*) é o estudo de fenômenos e propriedades eletrônicas relacionados a estas estruturas. A estrutura capacitiva descrita na seção anterior permite a implementação de técnicas como a Espectroscopia de Capacitância para a análise destas propriedades em um número pequeno de pontos quânticos.

Através desta técnica obtemos o sinal de capacitância nos pontos quânticos em função da voltagem de *gate* (V_g) aplicada na amostra. A camada dopada de *GaAs:Si* funciona como um reservatório de portadores livres. Esta voltagem V_g permite levar os portadores de carga até os diferentes níveis de energia dos pontos quânticos. É importante mencionar que, por se tratar de um sinal diferencial, é necessária a variação da densidade de portadores de carga nos níveis de energia dos pontos quânticos para tornar possível a medida de capacitância. Assim, por meio de variações da tensão V_g , somada a uma tensão *ac* (V_{ac}), ambas aplicadas no eletrodo ou contato ôhmico, é possível obter variações no número de portadores de carga transferidos do reservatório para os diferentes níveis de energia disponíveis no interior dos pontos quânticos. Os níveis de energia dos QD's são discretos, de forma tal que a adição de um único portador de carga (elétron) aos níveis dos pontos quânticos, acontece somente para valores discretos de V_g . A adição de um elétron a um determinado nível dos QD's é obtida quando a condição de ressonância é satisfeita, ou seja, quando o potencial químico (μ_{ohmico}) do reservatório atinge o mesmo valor que o potencial químico do ponto quântico.

(i) Bandas de energia

Com o intuito de tornar mais clara a dinâmica seguida na Espectroscopia de Capacitância é interessante observar o comportamento da estrutura de bandas de energia na amostra, conforme o sinal de tensão, com componentes dc e ac é aplicado na mesma. Conforme apresentado na Fig. 2.4, uma tensão V_g+V_{ac} é aplicada entre o contato ôhmico (reservatório de portadores de carga) e o contato tipo *Schottky* na superfície da amostra. Os pontos quânticos encontram-se a uma determinada distância t_b (barreira de tunelamento) do reservatório de portadores de carga. Indica-se também as bandas de energia do dispositivo para as três possíveis configurações de tensão. Considerando a situação de equilíbrio ($V_g=0$), o potencial químico dos portadores de carga no reservatório encontra-se equiparado ao nível de Fermi (E_F). Neste caso, os portadores de carga encontram-se no reservatório, entanto que a flexão das bandas é provocada pela barreira *Schottky* (ϕ_B) na interface entre o contato *Schottky* e o *GaAs*. Indica-se também, tanto a banda de valência quanto a banda de condução da estrutura, enquanto que os pontos quânticos localizados no interior do *GaAs* são representados por meio do poço de potencial com os diferentes níveis de confinamento de energia no interior. Para a realização da medida de capacitância, inicialmente, é aplicada uma tensão de *gate* negativa ($V_g<0$) tal que é possível garantir que todos os níveis de energia no interior dos pontos quânticos encontram-se acima do nível do potencial químico do reservatório de portadores ($\mu_{\text{ôhmico}}$) e, conseqüentemente, encontram-se vazios, como pode ser observado no diagrama de bandas na Fig. 2.4, em que as bandas sofrem um deslocamento de energia equivalente a eV_g . É possível, então, carregar os níveis de energia dos pontos quânticos, por meio do incremento na tensão de *gate* da estrutura, como pode ser observado para o caso de $V_g>0$. É importante lembrar que a adição de portadores aos diferentes níveis de energia dos pontos quânticos acontece para valores discretos de V_g , que acontece na condição de ressonância (nível de energia igual ao potencial químico do reservatório de portadores).

Apesar disto, a detecção do sinal de capacitância nos pontos quânticos somente é possível quando existe uma variação da densidade de portadores de carga no interior dos níveis dos QD's. Isto acontece por meio da aplicação da tensão V_{ac} . Quando um determinado nível de energia é levado até o potencial químico do reservatório, este nível é preenchido por elétrons, o sinal ac (com uma amplitude de poucos mV) faz com que o nível de energia dos pontos quânticos oscile em torno do nível do potencial químico do reservatório e, com isto, os portadores de carga entram e saem de forma controlada do nível de energia do ponto quântico. Este efeito provoca variações na densidade de portadores de carga dentro do nível de energia do ponto quântico e, conseqüentemente, a obtenção do sinal de capacitância.

O transporte pode ser entendido de maneira semiquantitativa a partir da expressão[49]:

$$I(E) \propto \int_{-\infty}^E T(E)g_Cg_{QD}f(E)[1 - f(E)]dE \quad (2.1)$$

onde $T(E)$ representa a probabilidade de transmissão através da barreira, g_C é a densidade de estados de condução, g_{QD} é a densidade de estados do ponto quântico e $f(E)$ é a função de ocupação de Fermi.

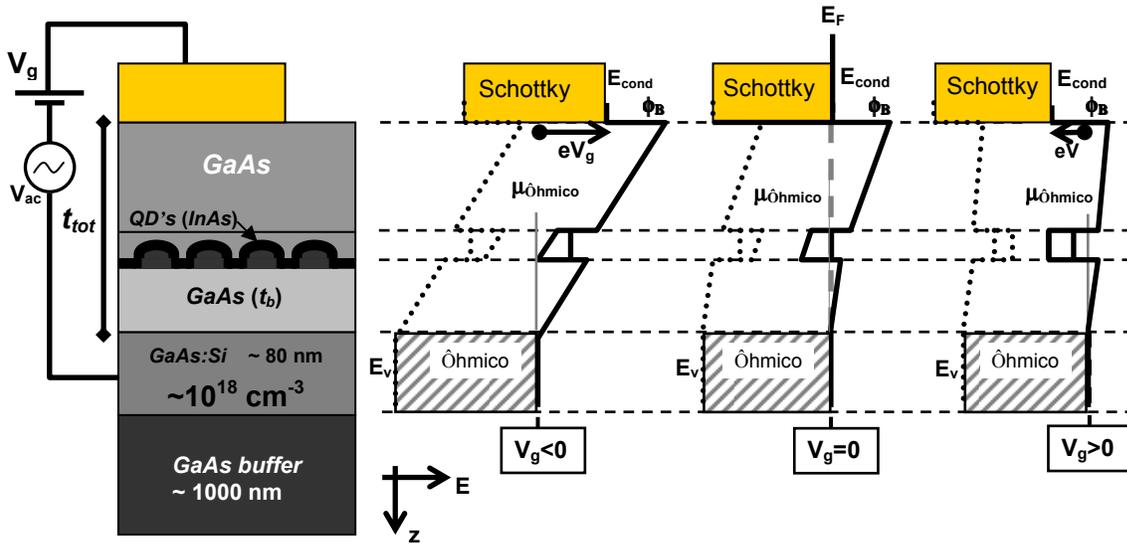


Fig. 2.4: Movimentação das bandas de energia devido à aplicação de tensão $V_g + V_{ac}$ na estrutura da amostra. Isto permite o carregamento dos níveis dos pontos quânticos por meio da aplicação da tensão *dc* e a variação da densidade de portadores de carga em decorrência da aplicação da tensão *ac*, o que permite obter um sinal diferencial de capacitância.

(ii) Correções geométricas

Uma vez determinado o mecanismo que permite a medição do sinal de capacitância referente aos pontos quânticos, é importante determinar uma expressão matemática que descreva de forma precisa os dados experimentais obtidos por Espectroscopia de Capacitância. Observando a estrutura geral da amostra, conforme Fig. 2.5(a), torna-se natural a identificação de um capacitor de placas paralelas, em que os eletrodos são definidos pelo contato *Schottky* e pelo reservatório de portadores de carga. A região dielétrica entre os eletrodos é representada pelo *GaAs*, onde os pontos quânticos encontram-se enterrados.

Assim, pode-se inicialmente considerar a expressão da capacitância no caso de um sistema de placas paralelas dada por:

$$C_d^* = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{t_{tot}} \quad (2.2)$$

onde C_d^* representa a capacitância geométrica da estrutura, A representa a área do dispositivo, t_{tot} a distância entre o contato *Schottky* e o contato ôhmico, enquanto ε_0 e ε_r representam a permissividade elétrica do vácuo e a permissividade relativa do material, respectivamente (para o caso de *GaAs*, $\varepsilon_r=13$). É importante destacar que a Eq. 2.2 não descreve corretamente a estrutura da amostra, pois a distância entre os eletrodos não representa um valor fixo. Sendo que a interface entre o *GaAs* não dopado e o reservatório de portadores de carga (*GaAs:Si*) não é abrupta e segue a aproximação da região de depleção, t_{tot} depende da tensão aplicada na estrutura, pois dimensões

como a largura (W) do reservatório de portadores de carga variam em função da tensão, de forma análoga a uma região de depleção. Com isso, nota-se que a dependência da largura do reservatório como função da tensão $W(V)$ deve ser considerada como correção à Eq. 2.2.

Para determinar $W(V)$, deve-se considerar a equação de Poisson, em que é possível resolver de forma analítica, tanto o campo elétrico quanto o potencial, a partir de condições de contorno como a continuidade do campo elétrico em torno de $z=0$, como apresentado na Fig. 2.5. A equação de Poisson escreve-se como:

$$\frac{d^2}{dz^2}\phi(z) = -\frac{\rho_e(z)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (2.3)$$

onde $\phi(z)$ representa o potencial como função da direção de crescimento e $\rho_e(z)$ representa a densidade de portadores de carga. Considerando que inicialmente os portadores de carga se encontram no reservatório, pode-se afirmar que a densidade de portadores fora do reservatório é zero, como se indica de forma esquemática na Fig. 2.5(b), em que a estrutura da amostra é considerada em duas regiões: $-t_{tot} < z < 0$ e $0 \leq z < W$. Para o caso de $0 \leq z < W$ temos que a densidade de portadores de carga apresenta um valor constante dado por $\rho_e(z) = \rho_e = -eN_D$, onde e representa a carga dos portadores e N_D é o número de portadores de carga no reservatório. Substituindo esta expressão na Eq. 2.3 temos que:

$$\frac{d^2}{dz^2}\phi(z) = -\frac{\rho_e}{\varepsilon_0\varepsilon_r} = \frac{eN_D}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (2.4)$$

A partir da Eq. 2.4 torna-se possível escrever as expressões para o potencial e o campo elétrico:

$$\phi(z) = \frac{eN_D}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}z^2 - E_0z + \phi_0 \quad (2.5)$$

$$E(z) = -\frac{eN_D}{\varepsilon_0\varepsilon_r}z + E_0 \quad (2.6)$$

Considera-se a condição de contorno em $z=W$, onde tanto o campo elétrico quanto o potencial são zero. Pode-se, assim, obter expressões para as constantes ϕ_0 e E_0 das Eqs. 2.5 e 2.6 tais quais:

$$\phi(W) = 0 \Rightarrow \phi_0 = \frac{eN_D}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}W^2 \quad (2.7)$$

$$E(W) = 0 \Rightarrow E_0 = \frac{eN_D}{\varepsilon_0\varepsilon_r}W \quad (2.8)$$

Desta forma, a partir das Eqs. 2.6 e 2.8 pode-se escrever o campo elétrico na região $0 \leq z < W$ como:

$$E(z) = -\frac{eN_D}{\varepsilon_0\varepsilon_r}(z - W) \quad (2.9)$$

Considerando a região $-t_{tot} < z < 0$, onde estão localizados os pontos quânticos, e inicialmente não existem portadores de carga, o campo elétrico é constante e, partindo de sua definição como a razão entre potencial e distância, tem-se:

$$E(z) = \frac{\phi_B + V_g - \phi_0}{t_{tot}} \quad (2.10)$$

Na Eq. 2.10, ϕ_B representa a barreira *Schottky* localizada na interface entre o *GaAs* e o contato *Schottky*. Substituindo a Eq. 2.7 pela Eq. 2.10 pode-se escrever o campo elétrico como:

$$E(z) = \frac{1}{t_{tot}} \left(\phi_B + V_g - \frac{eN_D W^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} \right) \quad (2.11)$$

Considerando a condição de contorno em $z=0$, onde o campo elétrico é dado pela Eq. 2.8, é possível obter uma expressão quadrática para W :

$$W^2 - 2t_{tot}W - \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r}{eN_D} (V_g - \phi_B) = 0 \quad (2.12)$$

A partir da expressão 2.12, o valor da região de depleção ou espessura do reservatório de portadores de carga pode ser escrita como função da tensão aplicada:

$$W(V) = t_{tot} - \sqrt{t_{tot}^2 - \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r}{eN_D} (\phi_B - V_g)} \quad (2.13)$$

Deve-se mencionar que a Eq. 2.12 apresenta matematicamente duas soluções. Apesar disso, a solução correspondente ao sinal (+) não é considerada, pois isto implicaria que $W(V) > t_{tot}$. No entanto, experimentalmente, com relação aos processos de crescimento das amostras, temos que esta afirmação não é válida, pois $W(V) \ll t_{tot}$.

Finalmente, é possível realizar a correção na expressão da capacitância dada na Eq. 2.2 e pode-se escrever a capacitância como:

$$C_d(V) = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{t_{tot}} \right) \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{W(V)}{t_{tot}} \right)} \right) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{t_{tot} + W(V)} \quad (2.14)$$

onde o termo $W(V)$ é dado pela Eq. 2.13.

É importante destacar que a Eq. 2.14 representa a capacitância puramente geométrica da amostra, pois não tem sido considerada a presença dos pontos quânticos na estrutura durante o desenvolvimento da mesma. A Fig. 2.5 apresenta um resumo do tratamento matemático apresentado nesta seção. Mostra-se em (b) a densidade de portadores de carga em função da direção de crescimento das estruturas, $\rho_e(z)$. Da mesma forma, em (c) e (d) se apresentam o campo elétrico $E_{ele}(z)$ e potencial $\phi(z)$, respectivamente.

O cálculo de $W(V)$ permite a estimativa das variações do potencial químico dos pontos quânticos ($\Delta\mu$) devido à aplicação de uma tensão externa. Este pode ser expresso como:

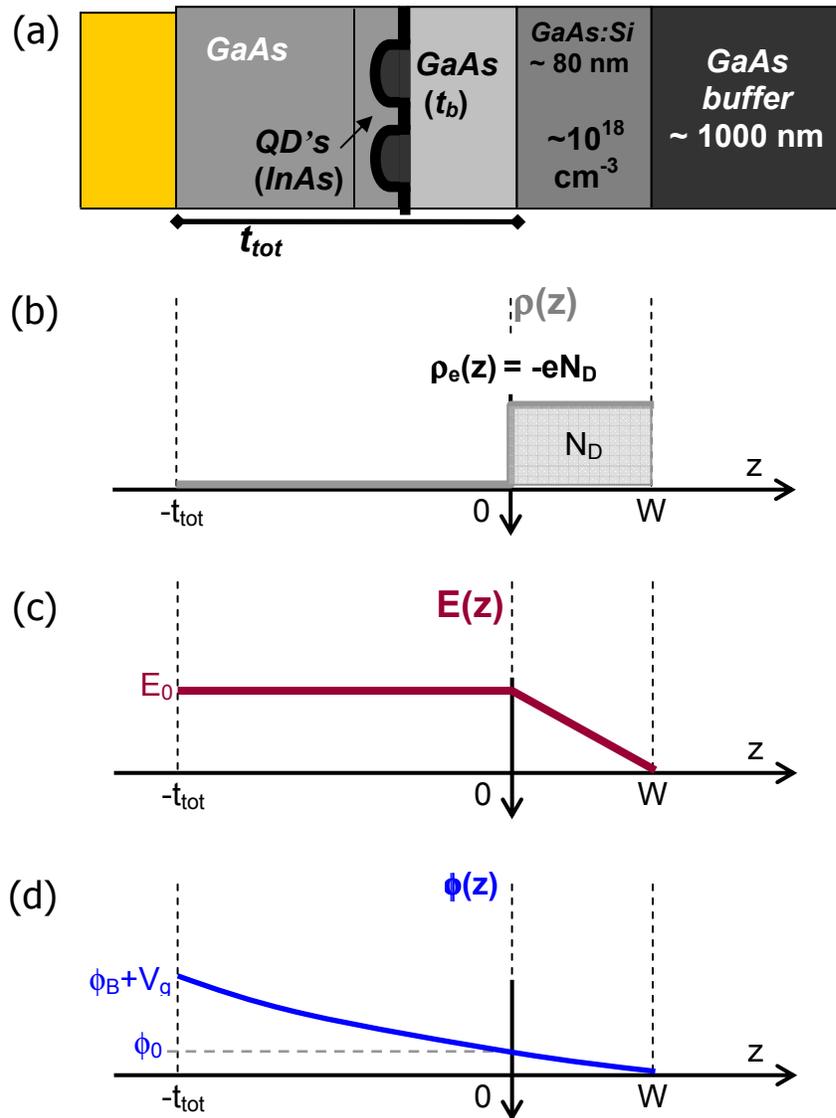


Fig. 2.5: (a) Esquema da estrutura geral das amostras. (b) Densidade de portadores de carga $\rho_e(z)$, (c) campo elétrico $E_{ele}(z)$ e (d) potencial $\phi(z)$, em função da direção de crescimento z .

$$\Delta\mu = \frac{t_b + W(V)}{t_{tot} + W(V)} \Delta V = \frac{t_b + t_{tot} - \sqrt{t_{tot}^2 - \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{eN_D}(\phi_B - V_g)}}{2t_{tot} - \sqrt{t_{tot}^2 - \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{eN_D}(\phi_B - V_g)}} \Delta V \quad (2.15)$$

onde a razão $t_b+W(V)/t_{tot}+W(V)$ é definida como braço de alavanca ou *lever arm* [51]. A energia dos níveis (E_L), assim como o valor do campo elétrico (E_{ele}) dos pontos quânticos, podem ser escritos como:

$$E_L(V) = e\Delta\mu(V) \quad (2.16)$$

$$E_{ele}(V) = \frac{V_g}{t_{tot} + W(V)} \quad (2.17)$$

(iii) Modelo de circuito equivalente

Pode-se dizer que as medidas de capacitância descritas nas seções anteriores têm sua origem no acoplamento capacitivo entre o defeito ou impureza (no caso particular, os pontos quânticos de *InAs*) e o reservatório de portadores de carga da estrutura descrita na Fig. 2.3. Este acoplamento é possível devido à existência da barreira de tunelamento (t_b), que pode ser caracterizada por uma determinada resistência de tunelamento (R_t) e capacitância de tunelamento (C_t). Sendo que estes parâmetros regulam o tempo necessário para carregar os diferentes níveis de energia dos QD's, é de se esperar uma dependência com a frequência do sinal de excitação *ac* aplicado nas amostras.

Conforme demonstrado por G. Medeiros-Ribeiro et al.[43], a existência de uma frequência $\omega=\omega_0$ na qual a metade dos portadores de carga (elétrons) carregam os níveis dos pontos quânticos dentro de um período do sinal de excitação *ac*. Para valores de frequência maiores que ω_0 , a emissão de portadores de carga em um determinado nível de energia não acontece dentro de um período do sinal de excitação, de forma que este permanece ocupado para um ciclo do sinal de excitação e qualquer evento de tunelamento entre os níveis de energia deve acontecer devido ao sinal de tensão *dc* aplicado na amostra. É importante mencionar também que para níveis de energia mais profundos, a resistência de tunelamento (R_t) será maior e, conseqüentemente, a frequência de emissão ω_0 deverá ser menor, como é experimentalmente verificado a partir da seção 2.3.

Considerando as características geométricas da amostra, esta pode ser descrita por um circuito elétrico [43] como descrito na Fig. 2.6, em que a combinação em paralelo de R_t e C_t descreve a região da barreira de tunelamento e os pontos quânticos, enquanto que C_L representa a capacitância geométrica da amostra, correspondente à camada de *GaAs* localizada sobre os pontos quânticos [38, 43]. A resistência parasita [52] R_s está localizada na interface do contato Schottky e o *GaAs*, e seu valor foi considerado no tratamento de todos os dados experimentais apresentados neste trabalho. Mais detalhes sobre esta resistência podem ser analisados no anexo A. O termo R_s não se inclui no tratamento matemático dado nas Eqs. 2.18 e 2.19, sendo que as correções por R_s são aplicadas diretamente nos dados experimentais.

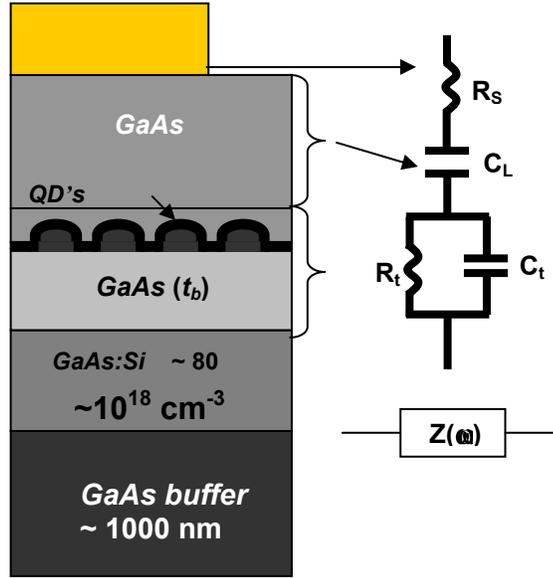


Fig. 2.6: Circuito equivalente proposto para descrever a estrutura da amostra. R_s representa a resistência parasita na superfície da amostra, C_L é a capacitância geométrica da amostra. A região da barreira de tunelamento dos pontos quânticos é representada pela combinação em paralelo da resistência de tunelamento e a capacitância de tunelamento, definidas como R_t e C_t , respectivamente. $Z(\omega)$ representa a impedância.

Cabe mencionar que a resposta em frequência do circuito equivalente mostrado na Fig. 2.6 apresenta a forma de um processo de relaxação de *Debye* (veja anexo B), na qual observa-se a dependência de ω_0 como função da barreira de tunelamento e, conseqüentemente, como função da resistência de tunelamento (veja Fig. 2.19). Na seção 2.4.1 apresenta-se, experimentalmente, que quando $\omega = \omega_0$, metade dos portadores de carga encontram-se dentro do nível de energia dos QD's (sinal de capacitância apresenta seu valor médio), enquanto a perda do circuito apresenta seu valor máximo (sinal de condutância normalizada apresenta seu valor máximo).

É possível descrever tanto a capacitância quanto a condutância como função da frequência de excitação *ac* aplicada na amostra. Como se observa na Fig. 2.6, o circuito pode-se escrever em termos da impedância $Z(\omega)$, tal que:

$$Z(\omega) = \frac{1}{S C_L} + \frac{R_t}{S C_t R_t + 1} = \frac{1 + S R_t (C_L + C_t)}{S C_L + S^2 R_t C_t C_L} \quad (2.18)$$

onde $S = i\omega$. Desta forma, pode-se escrever a admitância do circuito como:

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{S C_L + S^2 R_t C_t C_L}{1 + S R_t (C_L + C_t)} = \frac{i\omega C_L - \omega^2 R_t C_t C_L}{1 + i\omega R_t (C_L + C_t)} \quad (2.19)$$

Finalmente, a partir da Eq. 2.19 e algumas operações matemáticas pode-se escrever a ad-

mitância do circuito equivalente mostrado na Fig. 2.6 como:

$$Y(\omega) = \left(\frac{\omega^2 R_t C_L^2}{1 + \omega^2 R_t^2 (C_L + C_t)^2} \right) + i \left(\frac{\omega C_L + \omega^3 R_t^2 C_L C_t (C_L + C_t)}{1 + \omega^2 R_t^2 (C_L + C_t)^2} \right) \quad (2.20)$$

A admitância é definida como $Y(\omega)=G(\omega)=i\omega C(\omega)$, onde os termos $G(\omega)$ e $C(\omega)$ representam a condutância e capacitância, respectivamente, como função da frequência de excitação ω . Comparando esta última definição de admitância com a Eq. 2.20 obtemos, então, as expressões para capacitância e condutância em função da frequência de excitação do circuito equivalente da Fig. 2.6:

$$C(\omega) = \frac{C_L + C_H \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2} \quad (2.21)$$

$$\frac{G(\omega)}{\omega} = \frac{(C_L - C_H) \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2} \quad (2.22)$$

onde C_H é a combinação em série de C_L e C_t , enquanto $\omega_0=1/[R_t(C_t+C_L)]$.

2.3 Aspectos experimentais

2.3.1 Crescimento e processamento das amostras utilizadas

A formação dos pontos quânticos é baseada no processo de autoformação de ilhas sobre superfícies cristalinas (veja seção 2.2.1). Sobre um substrato de *GaAs* semi-isolante é crescida inicialmente uma camada *buffer* de *GaAs* isolante de $\sim 400\text{nm}$. Posteriormente, uma camada de *GaAs:Si* (tipo-*n*), com uma espessura de $\sim 200\text{nm}$ e uma concentração de $\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, funciona como reservatório de cargas livres ou portadores. Em seguida, uma nova camada de *GaAs* isolante funciona como barreira de tunelamento (t_b). Sobre esta barreira, são crescidas as estruturas de QD's de *InAs* com uma densidade típica de $1 \times 10^{10}\text{ cm}^{-2}$. Uma camada redutora de estresse (*SRL*) $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ [veja seção 2.2.1(ii)] com uma espessura de 6nm é depositada sobre as estruturas dos pontos quânticos. Finalmente, uma camada de *GaAs* isolante é crescida, completando a heteroestrutura.

Como indicado na tabela 2.1, um total de cinco amostras são utilizadas. Embora todas estas sigam o processo de crescimento mencionado anteriormente, cada uma apresenta características particulares do ponto de vista estrutural, o que permite obter um espectro mais completo para o estudo das propriedades eletrônicas dos pontos quânticos.

A amostra **R** é a amostra de referência e a partir dela são descritos os principais estudos e as análises realizados para todo o conjunto de amostras (vide seção 2.4.1 para mais detalhes). Nas seções 2.4.2 até 2.4.4 são apresentados os resultados experimentais para todas as amostras.

As amostras **R** e **A** apresentam exatamente as mesmas características estruturais, veja tabela 2.1. Apesar disto, no caso da amostra **R**, a camada redutora de estresse foi suprimida durante

Tab. 2.1: Características estruturais das amostras.

Amostra	t_{tot} (nm)	t_b (nm)
R*	175	25
A	175	25
B	215.5	30
C	245	35
D	315	45

* sem *SRL*

o processo de crescimento. Assim, comparando os resultados experimentais para estas duas amostras, é possível ter noção do efeito ou mudanças nas propriedades de transporte, gerado pela presença da *SRL*. Por outro lado, com o intuito de estudar os diferentes regimes de transporte nos pontos quânticos, a barreira de tunelamento (t_b) é variada para o caso das amostras **A**, **B**, **C** e **D**, como apresentado na tabela 2.1.

Antes do processamento das amostras para a fabricação dos dispositivos eletrônicos, um processo de polimento foi realizado, como o descrito no anexo C. Uma vez que é realizado o polimento das amostras, segue-se para o processamento, ou seja, para a definição e fabricação dos eletrodos ou contatos elétricos. Os eletrodos a serem fabricados são: *i*) um contato *Schottky* sobre a superfície da heteroestrutura e, *ii*) um contato ôhmico que permite a ligação elétrica com a região ativa ou reservatório de portadores de carga. Técnicas de litografia óptica convencional são implementados neste trabalho para fabricar estes contatos elétricos. Ambos os contatos, possuem uma área útil de $\sim 200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Primeiramente deve ser realizado o contato ôhmico, já que este requer um tratamento térmico especial (*annealing*), para obter a difusão do contato até o reservatório de portadores de carga livre da heteroestrutura.

Após a realização da gravação litográfica, isto é, exposição à luz ultravioleta (*UV*), revelação das estruturas e posterior limpeza das amostras por meio de plasma de oxigênio (para remover qualquer tipo de resíduo orgânico), é realizada a metalização e *lift-off* para obter, finalmente, os contatos elétricos. No caso dos contatos ôhmicos, uma estrutura de *Ni-Au/Ge-Ni* é depositada por meio de *Sputtering DC* e, então, é realizado um tratamento térmico para difundir o germânio (*Ge*) até a região ativa do semicondutor. O *annealing* consiste em levar a amostra até uma temperatura na qual é induzida a difusão do *Ge*. De forma geral, a temperatura é elevada a uma taxa de 60°C/s até atingir uma temperatura de 200°C , após 10s a temperatura é elevada a uma taxa de 80°C/s até obter uma temperatura de 430°C durante 20s. No caso do contato *Schottky*, é depositada uma estrutura de *Au/Ti*.

Definidos os eletrodos, é necessário realizar soldas com fios de *Au*. Estas possibilitam ligar o dispositivo ao resto da montagem experimental, o que permite realizar as medidas elétricas (detalhes da montagem experimental podem ser observados na seção 2.3.3). Detalhes dos contatos elétricos – *Schottky* e ôhmico – que foram fabricados em todas as amostras descritas na tabela 2.1 podem ser visualizados na Fig. 2.9, em que se nota também, um dispositivo típico – que

permite realizar as medidas de Espectroscopia de Capacitância – montado no porta-amostras com as respectivas soldas com fios de *Au*.

2.3.2 Caracterização de QD's por meio de medidas de fotoluminescência (PL)

Apesar do controle dos parâmetros envolvidos no processo de crescimento das amostras pela técnica de *MBE*, a distribuição espacial e de tamanhos dos QD's de *InAs* nas amostras não é totalmente uniforme. Isto se deve principalmente ao posicionamento das fontes de evaporação durante o processo de crescimento. É necessário, então, realizar um mapeamento destas distribuições nas amostras, com o objetivo de determinar tanto a homogeneidade quanto a densidade de pontos quânticos autoformados dentro da heteroestrutura a ser estudada. As medidas de fotoluminescência (PL) representam uma técnica simples e efetiva para este objetivo.

Esta técnica requer, de maneira geral, a utilização de uma fonte de excitação óptica, um espectrômetro e um fotodetector. Por outro lado, devido ao fato das amostras utilizadas serem, em geral, estruturas semicondutoras, é preciso realizar as medidas a baixa temperatura ($\sim 80\text{K}$) para melhorar a eficiência nos processos de recombinação, aumentando a intensidade de emissão. Na Fig. 2.7 pode-se visualizar a montagem experimental requerida para a realização das medidas. Em (a) apresenta-se a montagem completa para as medidas de PL, detalhes do criostato de N_2 líquido, onde é colocada a amostra, e da parte óptica são mostrados em (b) e (c) respectivamente. A montagem conta com uma série de suportes e lentes colimadoras que permitem controlar o caminho óptico seguido pelo laser, tornando possível o mapeamento de toda a superfície da amostra. A excitação óptica é dada pelo laser, que passa através de um atenuador para evitar a saturação do sinal recebido no *Lock-in*. O *chopper* mostrado em (c), permite a incidência do laser na amostra a uma determinada frequência que possibilita sintonizar o sinal para aquisição dos dados no *Lock-in*. O espectrômetro permite realizar a varredura em um determinado intervalo de comprimento de onda de interesse facilitando a observação do espectro característico dos QD's. Este sinal passa através do fotodetector de *Ge* e, finalmente, chega até o *Lock-in* onde é armazenado. Como mencionado, o fotodetector deve operar também em baixa temperatura ($\sim 80\text{K}$) para evitar ou minimizar o ruído térmico.

Os espectros de fotoluminescência, característicos das amostras estudadas, mostram uma série de picos que se relacionam com as determinadas frequências de emissão dos diferentes estados quânticos dos QD's localizados dentro da heteroestrutura.

Na Fig. 2.8 observa-se dois espectros de fotoluminescência típicos, obtidos em duas regiões diferentes para uma das amostras utilizadas nas medidas de Espectroscopia de Capacitância. Os pontos vermelhos indicam o mapeamento realizado sobre a superfície da amostra, isto é, para cada um destes pontos é obtido um espectro de PL. No gráfico, são apresentados os espectros referentes aos pontos azul e verde indicados na amostra. Por sua vez, os pequenos pontos amarelos visíveis sobre a superfície da amostra são os contatos elétricos (δ hmicos e *Schottky*) que foram previamente processados. Observa-se nos espectros da Fig. 2.8, os picos de emissão correspondentes aos níveis *s* e *p* dos QD's. Uma série de conclusões importantes podem ser obtidas a partir deste

tipo de espectro. Dado que a potência utilizada em todos os pontos é a mesma, pode-se inferir que a região correspondente ao ponto azul contém uma maior densidade de QD's, assim como uma maior uniformidade. Quanto menor a largura dos picos, maior é a uniformidade de tamanhos dos QD's, pois todos eles respondem dentro de um valor similar de frequência. Por outro lado, uma vez que os elétrons do reservatório são excitados pelo laser, os elétrons atingem níveis de energia maiores que os níveis dos QD's. Posteriormente, é produzido o decaimento destes elétrons, dando origem aos processos de recombinação e à formação de pares elétron-buraco nos QD's – que permitem observar os fenômenos de emissão.

Quando a densidade de QD's é baixa, o rápido processo de recombinação faz com que o primeiro nível de energia (nível s) dos pontos quânticos tenha sua taxa de preenchimento e recombinação saturada e, inicia-se, então, o preenchimento dos níveis de energia subsequentes (níveis p , d etc.) fazendo que a intensidade dos picos de emissão no espectro, correspondente a estes níveis, seja também de um tamanho considerável ou comparável ao caso do nível s . Quando a densidade de QD's é alta, os picos correspondentes aos níveis posteriores ao nível s apresentam uma intensidade baixa, devido ao fato que a presença de um número grande de QD's dificulta o total preenchimento de todos os níveis s , de tal forma que só estes são observados nos espectros.

Observando os espectros mostrados na Fig. 2.8, pode-se afirmar que, no caso da amostra indicada na figura, a região próxima ao ponto azul apresenta uma maior densidade e homogeneidade de QD's quando comparada com a região próxima ao ponto verde. Um mapeamento e análise similar foram realizados com todas as amostras para determinar as áreas adequadas a serem utilizadas para realizar as medidas de Espectroscopia de Capacitância.

2.3.3 Montagem experimental: Espectroscopia de Capacitância

Como será descrito na seção 2.4, existem vários parâmetros experimentais importantes para a realização das medidas de Espectroscopia de Capacitância. Um mapeamento das propriedades de transporte dos pontos quânticos é realizado com base em parâmetros como temperatura (T), voltagem de *gate* (V_g) e frequência do sinal de excitação *ac* (V_{ac}) aplicado na amostra. Devido ao amplo espectro de frequências estudado e às limitações de alguns dos equipamentos de medida, duas montagens experimentais são requeridas. A primeira corresponde ao caso de baixas frequências (frequências menores que 100kHz), e a segunda é utilizada para o caso de altas frequências (frequências maiores que 100kHz). Em ambos os casos, os dados experimentais são monitorados por um *Lock-In* e transferidos por meio de conexão *GPIB* para o computador. O monitoramento dos sinais de saída em função da tensão *dc* aplicada (V_g), assim como o controle de todo o sistema e a aquisição dos dados, é realizado por um programa em *LabView*.

Com o intuito de automatizar as medidas elétricas, é utilizada na montagem, uma chave (*High Isolation Switch*) da *Mini-Circuits*. Para um dado valor de temperatura previamente definido, é realizada a medida de capacitância (através da variação de V_g) para todo o espectro de frequências de interesse. Uma vez que é realizada uma varredura em tensão para uma determinada frequência, esta chave permite, por meio de um capacitor de referência de ~ 20 pF indicado nas Figs. 2.10 e 2.11, zerar a fase do sinal, de tal forma que as componentes do sinal, tanto capacitiva

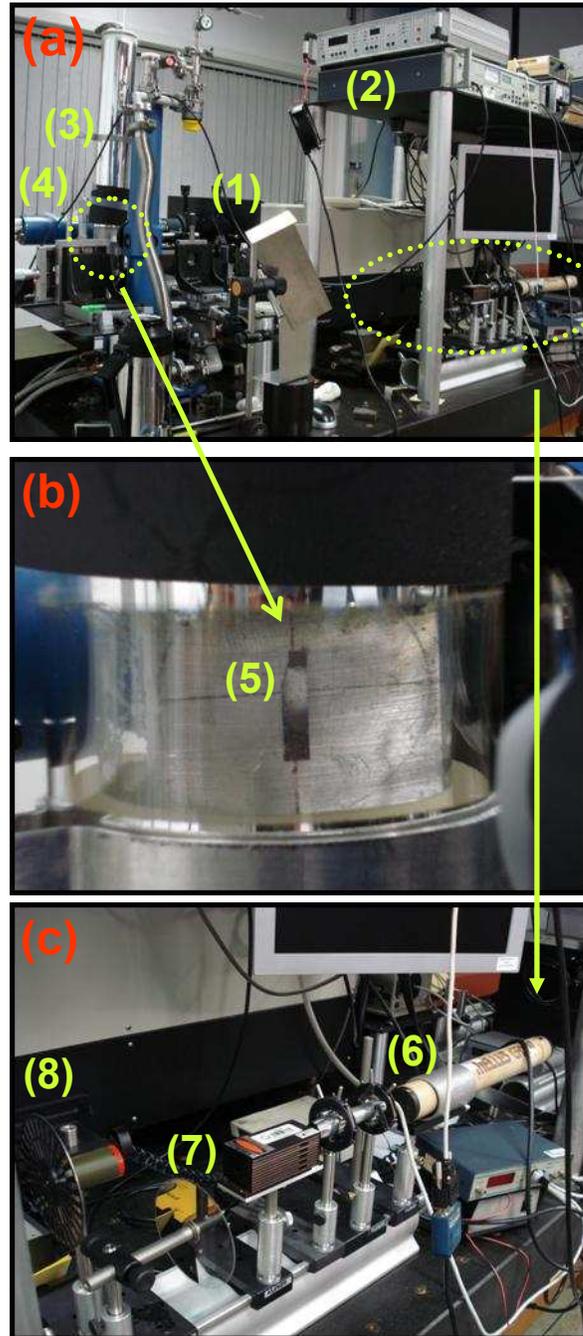


Fig. 2.7: Montagem experimental para as medidas de fotoluminescência (*PL*). Em (a) mostra-se a montagem completa requerida para realizar as medidas de *PL*, onde (1), (2), (3) e (4) correspondem ao espectrômetro, *Lock-in*, sistema de esfriamento e fotodetector respectivamente. Em (b) mostra-se um detalhe do porta-amostras (5), no qual é colocada a amostra imersa em N_2 líquido ($\sim 80K$), e em (c) mostra-se o detalhe da parte óptica, onde (6), (7) e (8) correspondem ao laser, o atenuador e o *chopper* respectivamente.

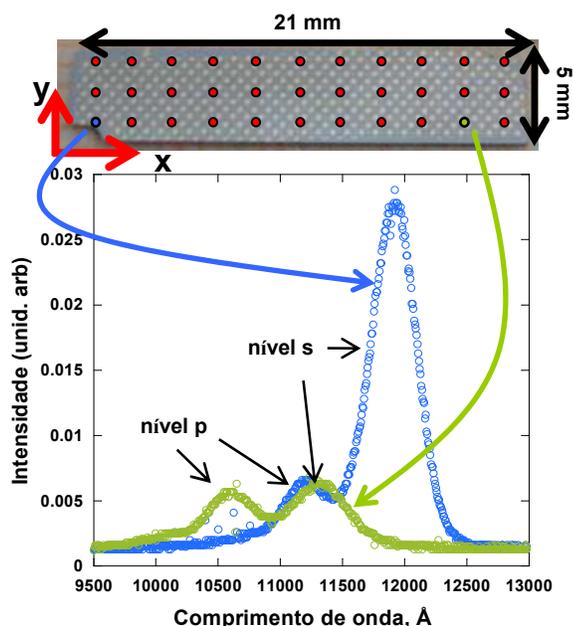


Fig. 2.8: Espectros característicos de fotoluminescência (PL). Acima está o mapeamento de uma região de uma das amostras indicadas na tabela 2.1 – amostra **D**. Os pontos em vermelho indicam as regiões da amostra onde foi obtido o espectro de PL, os espectros obtidos para os pontos azul e verde nos extremos da amostra, são mostrados no gráfico abaixo.

quanto resistiva se encontrem em quadratura (defasadas por 90°) nos canais X e Y do *Lock-In*, respectivamente. Isto permite a possibilidade de armazenar de maneira independente o sinal de capacitância e o sinal de condutância no *Lock-In*. O valor deste capacitor de referência deve ser da mesma ordem que o valor da capacitância geométrica da amostra a fim de zerar esta fase.

No que concerne ao controle da temperatura, é utilizado um criostato de ciclo fechado de He líquido da *Advanced Research Systems*. Este criostato permite atingir temperaturas de até 9-10K. Um controlador de temperatura da *LakeShore*, cujos sensores se encontram localizados próximos da amostra permite o controle e variação dos valores de temperatura desejados de forma automática. É importante a realização das medidas de Espectroscopia de Capacitância a baixa temperatura, de forma tal que, fenômenos interessantes como os efeitos de *Coulomb blockade*, ou efeito de interação de *exchange* entre elétrons dos diferentes estados eletrônicos dos QD's, possam ser observados e estudados. Na Fig. 2.9 apresenta-se uma visão geral da montagem experimental implementada.

Na Fig. 2.10 pode-se visualizar um diagrama esquemático da montagem experimental requerida para realizar as medidas de capacitância para o caso de frequências menores que 100kHz. Neste caso é utilizado o *Lock-In SR830* da *Stanford Research Systems*. Este permite ler os valores de tensão concernentes à corrente elétrica na amostra e fornece o sinal de tensão *ac* (V_{ac}) que é aplicado. Um sinal de tensão *dc*, fornecido pela saída da fonte de tensão do *Lock-In*, é adi-

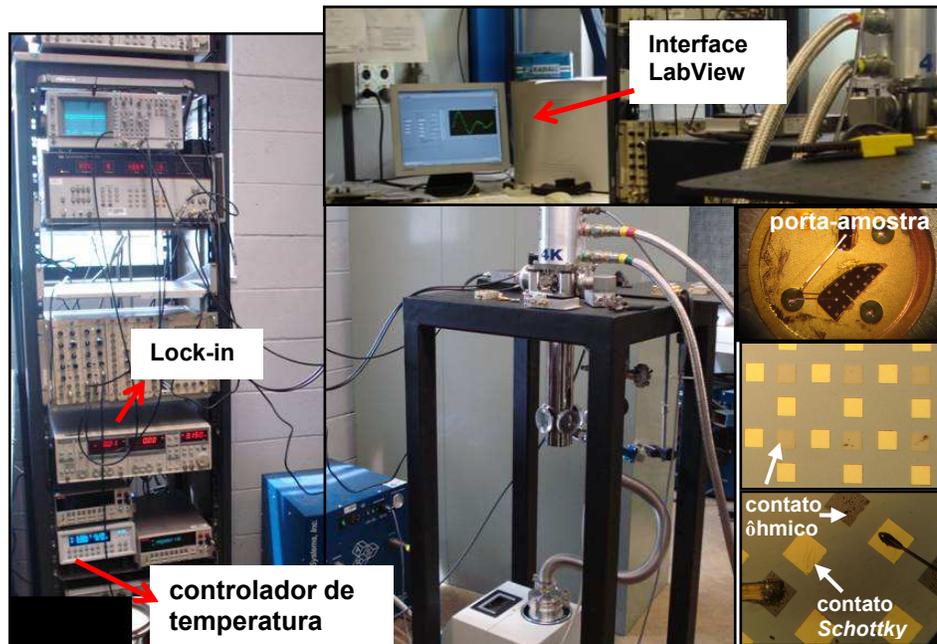


Fig. 2.9: Montagem experimental para a realização das medidas de Espectroscopia de Capacitância. No detalhe à direita mostram-se os contatos elétricos necessários para realizar as medidas, assim como a montagem fina da amostra.

cionado ao sinal ac , de forma que na amostra é aplicado um sinal $ac+dc$ necessário para carregar os diferentes níveis de energia dos QD's e para fazer possível a detecção do sinal diferencial de capacitância, como descrito na seção 2.2.3.

No caso de baixa frequência, um amplificador da *Femto* com um ganho de 10MV/A é utilizado para conduzir o sinal até o *Lock-In*.

Embora no caso de medidas de capacitância em altas frequências a montagem experimental seja similar, algumas modificações importantes devem ser realizadas principalmente por motivo de limitações de alguns equipamentos de medida como, por exemplo, o *Lock-In* SR830 (este trabalha de forma adequada até 100kHz). Na Fig. 2.11 apresenta-se o diagrama que corresponde à montagem para as medidas de capacitância, no caso de frequências maiores do que 100kHz. Neste caso, utiliza-se o *Lock-In* SR844 para realizar as medidas de capacitância e condutância. Apesar disto, a fonte de tensão ac do modelo SR844, não é capaz de gerar um sinal senoidal como é requerido para realizar as medidas. Sendo assim, este *Lock-In* é utilizado para realizar a leitura e armazenamento dos sinais de tensão relacionados com a corrente elétrica na amostra. O sinal de tensão ac necessário para realizar as medidas elétricas é fornecido, neste caso, pelo gerador de alta frequência *ROHDE-SCHWARZ*.

Sendo que para o caso de altas frequências o fornecimento do sinal ac é dado pelo gerador *ROHDE-SCHWARZ* e a captura e leitura dos dados é realizada pelo *Lock-In* SR844, ambos

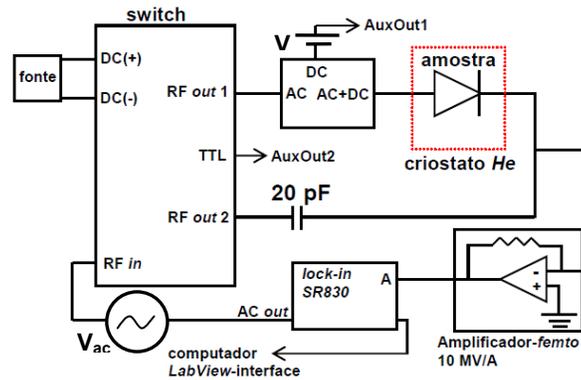


Fig. 2.10: Diagrama da montagem experimental para medidas de capacitância em baixa frequência. Aqui, a fonte de alimentação do *switch* é de $\sim 5\text{V}$, o sinal de *TTL* no *switch* que permite realizar o chaveamento entre as saídas RF1 e RF2 é fornecido por uma saída auxiliar externa do *Lock-In* SR830 (*AuxOut2*). O sinal *dc* aplicado na amostra é fornecido por outra saída auxiliar externa (*AuxOut1*) do mesmo *Lock-In*.

equipamentos devem estar sincronizados. Desta forma, o sinal de saída do gerador deve estar direcionado não somente para a amostra, mas também deve ser direcionado ao *Lock-In*. Apesar disso, o sinal direcionado para a amostra deve ser pequeno comparado ao sinal que deve ser enviado ao *Lock-In* SR844 para estabelecer o sincronismo, pois este requer no mínimo $1V_{rms}$ para sincronismo e, portanto, é preciso atenuar o sinal aplicado na amostra. Assim mesmo, é utilizado aqui, um acoplador direcional com uma atenuação de 20dB, conforme Fig. 2.11. Este dispositivo possui duas saídas, em uma delas (aquela direcionada ao *Lock-In* SR844) o sinal de entrada e saída continua a ser exatamente o mesmo, já na outra saída *CPL*, direcionada à amostra, o sinal de saída é atenuado em 20dB. Visando proteger os dispositivos eletrônicos que estão sendo medidos, é colocado outro atenuador de 10dB na saída do acoplador direcional, conforme apresenta-se na Fig. 2.11. Desta forma, o sinal original de saída do gerador de alta frequência – que é aplicado na amostra, é atenuado em 30dB. No caso destas medidas, o sinal de saída do gerador tem uma amplitude de $\sim 223\text{mV}$, enquanto o sinal aplicado na amostra é de $\sim 7\text{mV}$.

Por outro lado, as saídas auxiliares externas (*AuxOut1* e *AuxOut2*) do *Lock-In* SR830 continuam a ser utilizadas para fornecer o sinal de chaveamento *TTL* e o sinal de tensão *dc* (V_g) aplicados na amostra. Para o caso de alta frequência, um amplificador da *Femto* com um ganho de 50kV/A é utilizado para amplificar e converter o sinal de corrente à tensão, o qual é transferido até o *Lock-In*.

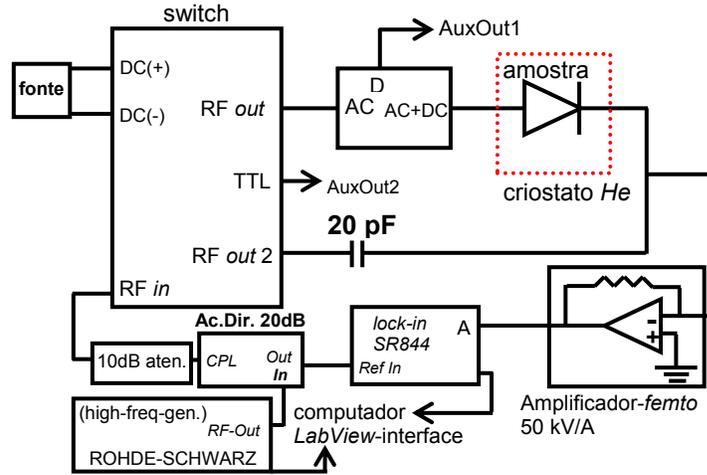


Fig. 2.11: Diagrama da montagem experimental para medidas de capacitância em alta frequência. A fonte de alimentação do *switch* é de $\sim 5V$, o sinal de *TTL* no *switch*, que permite realizar o chaveamento entre as saídas *RF1* e *RF2*, é fornecido por uma saída auxiliar externa do *Lock-In* SR830 (*AuxOut2*). O sinal *dc*, aplicado na amostra, é fornecido por outra saída auxiliar externa (*AuxOut1*) do mesmo *Lock-In*. Um acoplador direcional de 20dB e um atenuador de 10dB são utilizados para reduzir a amplitude do sinal *ac*, fornecido pelo gerador de alta frequência *ROHDE-SCHWARZ*, que é aplicado na amostra.

2.4 Resultados experimentais

2.4.1 Amostra de referência

Uma vez estabelecido o mecanismo de funcionamento da técnica de Espectroscopia de Capacitância, assim como a montagem experimental, apresentam-se os resultados experimentais obtidos para o conjunto de amostras descrito na tabela 2.1.

Inicialmente os resultados mostrados serão focados na amostra de referência (amostra **R**), descrevendo de forma detalhada todo o processo de análise que foi implementado para todas as amostras. Nas seções 2.4.2-2.4.4 são descritos, de forma comparativa, os resultados para todo o conjunto de amostras.

Como passo inicial são, então, realizadas as correções geométricas a partir da Eq. 2.14, que permitem observar mais claramente o fenômeno de carregamento dos níveis de energia dos pontos quânticos. Na Fig. 2.12(a) mostra-se uma curva típica de capacitância para o caso da amostra **R**, considerando uma temperatura de 11K e uma frequência de excitação de 100kHz, aplicando uma varredura em tensão *dc* (V_g) de -1.5V à 0.85V. Em (a), a curva vermelha indica a resposta de capacitância considerando efeitos geométricos da estrutura do dispositivo, e a curva azul representa a capacitância geométrica para este determinado intervalo de tensão. Eliminando a capacitância geométrica pode-se observar, na Fig. 2.12(b), o sinal relacionado unicamente aos pontos quânticos.

ticos. Os diferentes picos observados indicam o carregamento de cada um dos diferentes níveis de energia com os portadores de carga livres (elétrons). Assim, o primeiro nível de energia, nível s , contém dois elétrons (s_1 e s_2), e o segundo nível de energia, nível p , pode conter até quatro elétrons (não observado na figura).

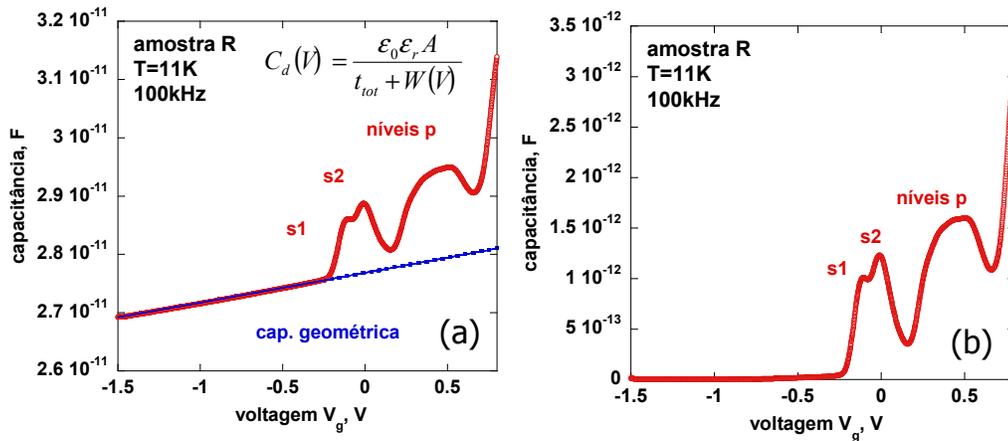


Fig. 2.12: (a) Capacit\u00e2ncia geom\u00e9trica e curvas caracter\u00edsticas obtidas por meio da t\u00e9cnica de Espectroscopia de Capacit\u00e2ncia. (b) Carregamento dos diferentes n\u00edveis de energia dos pontos qu\u00e2nticos pela aplica\u00e7\u00e3o de uma tens\u00e3o dc (V_g). Deve-se lembrar que este efeito de carregamento pode ser observado devido \u00e0 aplica\u00e7\u00e3o da tens\u00e3o ac na amostra, somada a tens\u00e3o dc , como descrito anteriormente na se\u00e7\u00e3o 2.2.3.

Na Fig. 2.14(a) e (b) apresenta-se a depend\u00eancia em frequ\u00eancia das curvas tanto de capacit\u00e2ncia quanto de condut\u00e2ncia para a amostra **R** (resultados an\u00e1logos s\u00e3o obtidos para as outras amostras estudadas). Considerando o caso da capacit\u00e2ncia, conforme a Fig. 2.14(a), para baixas frequ\u00eancias, o processo de carregamento dos primeiros dois n\u00edveis de energia (n\u00edveis s_1 e s_2) dos QD's \u00e9 claramente observado. As amplitudes do sinal de carregamento diminuem conforme o valor de frequ\u00eancia aumenta. Pode-se observar que, para valores do sinal de excita\u00e7\u00e3o ac de at\u00e9 10MHz, n\u00e3o \u00e9 poss\u00edvel observar os efeitos de carregamento dos n\u00edveis de energia. Para um determinado valor de frequ\u00eancia ω_0 (onde $\omega_0=2\pi f_0$), metade dos portadores de carga t\u00eam tunelado para os n\u00edveis de energia dos QD's durante um per\u00edodo do sinal de excita\u00e7\u00e3o ac aplicado. Para o caso de frequ\u00eancias maiores, o processo de tunelamento dos el\u00e9trons para os diferentes n\u00edveis de energia dos QD's n\u00e3o acontece dentro de um per\u00edodo do sinal de excita\u00e7\u00e3o, fazendo com que os picos de capacit\u00e2ncia possuam uma amplitude cada vez menor, conforme a frequ\u00eancia \u00e9 incrementada.

A obten\u00e7\u00e3o do valor de ω_0 torna-se indispens\u00e1vel para o estudo dos diferentes mecanismos de captura e emiss\u00e3o de portadores de carga, pois este valor de frequ\u00eancia ir\u00e1 determinar as taxas de emiss\u00e3o de portadores, como ser\u00e1 descrito mais adiante neste cap\u00edtulo. A partir deste ponto, pretende-se, ent\u00e3o, estabelecer o procedimento para a obten\u00e7\u00e3o de ω_0 a partir do estudo das varia\u00e7\u00f5es do sinal de capacit\u00e2ncia e condut\u00e2ncia como fun\u00e7\u00e3o da frequ\u00eancia, conforme Fig.

2.13(a). É possível determinar as taxas de emissão para cada um dos níveis de energia dos pontos quânticos. Desta forma, dado um valor de tensão dc (V_g), para o qual acontece o carregamento de um determinado nível de energia, pode-se observar o comportamento tanto da capacitância quanto da condutância como função da frequência, como pode-se notar na Fig. 2.13(a). As curvas sólidas mostradas representam o comportamento teórico determinado a partir das Eqs. 2.21 e 2.22 e os pontos correspondem a dados experimentais. A partir desse tipo de gráfico pode-se determinar o valor de ω_0 para cada um dos níveis de energia dos QD's das diferentes amostras estudadas.

Na Fig. 2.13(b) pode-se visualizar um gráfico do tipo *Arrhenius* (taxas de emissão de portadores como função de $1/T$), a partir do qual é possível determinar as energias de ativação térmica dos portadores de carga confinados nos níveis de energia dos QD's. No caso, observam-se as taxas de emissão para os níveis s_1 e s_2 da amostra de referência. Valores de energia de ativação térmica obtidos para todas as amostras são mostrados na tabela 2.2.

Diferentes regimes de emissão podem ser claramente identificados aqui. No caso de baixas temperaturas, as taxas de emissão são independentes da temperatura, o que representa um processo de emissão puramente de tunelamento. Por outro lado, para o caso de altas temperaturas, as taxas de emissão apresentam uma clara dependência com a temperatura indicando a presença de processos de emissão termicamente ativados. Conforme Fig. 2.13(b), para o caso da amostra **R**, os processos termicamente ativados acontecem para valores acima de $\sim 60-70K$. A região intermediária destes dois regimes é analisada com mais detalhe nas próximas seções. Nestes pontos, em que a temperatura não é baixa o suficiente para obter um processo de emissão puramente térmico, nem é alta o suficiente para obter um processo termicamente ativado, fenômenos interessantes acontecem e é possível, como mostrado mais adiante, observar outros mecanismos de transporte ou, inclusive, a combinação deles. Na Fig. 2.13(b) as curvas sólidas representam o comportamento teórico ajustado por meio da equação no *inset* e os pontos representam dados experimentais obtidos a partir de curvas, como as da Fig. 2.13(a), para cada um dos valores de temperatura do espectro estudado neste trabalho.

Considerando ainda somente o caso da amostra de referência (amostra **R**), mostra-se na Fig. 2.14, o comportamento da capacitância (C) e condutância normalizada (G/ω) como função da tensão dc aplicada, para um espectro de frequência de 500Hz até 10MHz – veja Fig. 2.14(a) e (b). Já no caso da Fig. 2.14(c) e (d), a dependência em frequência é estudada considerando um espectro de temperaturas de 11K à 120K.

A dinâmica de carregamento, considerando um valor particular de frequência, mostra a fração de portadores de carga que é transferida aos níveis dos pontos quânticos e a perda associada (G/ω) a esta transferência [53]. Para valores baixos de frequência, todos os níveis dos QD's podem contribuir com o sinal de capacitância observado [43]. Conforme a frequência incrementa-se, o sinal de capacitância é reduzido até aproximadamente a metade do seu valor máximo, enquanto o valor de condutância normalizada atinge seu valor máximo em ω_0 , como mostrado pelas linhas sólidas na Fig. 2.14(c) e (d) que seguem as Eqs. 2.21 e 2.22, respectivamente.

Pode-se observar na Fig. 2.14(c) e (d) que, para baixas temperaturas (curvas azuis), ω_0 se mantém constante até uma determinada temperatura, a partir da qual seu valor se incrementa de forma rápida. Este comportamento é descrito também por meio da equação no *inset* da Fig.

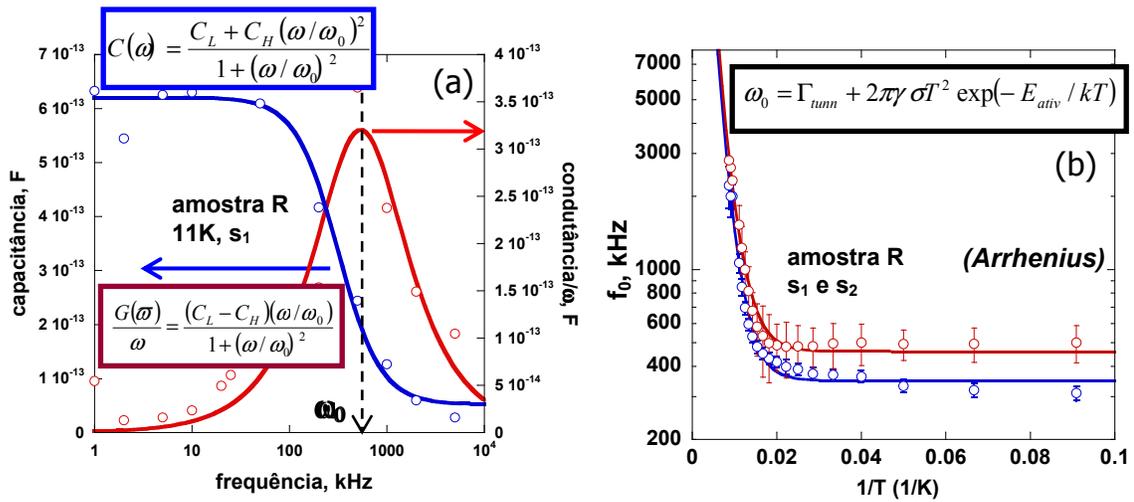


Fig. 2.13: (a) Capacitância (C) e condutância normalizada (G/ω) como função da frequência para o caso da amostra de referência, considerando o primeiro nível de energia (s_1) e uma temperatura de 11K. (b) Gráfico tipo *Arrhenius* mostrando as taxas de emissão como função de $1/T$, para os níveis s_1 e s_2 da amostra de referência.

2.13(b). As diferentes variações, tanto da capacitância quanto da condutância normalizada, podem ser visualizadas na Fig. 2.15(a) e (b) respectivamente. Mapas bidimensionais (2D), em que o eixo X representa a temperatura, o eixo Y representa a frequência e a escala de cor indica a intensidade do sinal de capacitância ou condutância. Este tipo de mapa 2D representa uma ferramenta útil para obter uma determinação qualitativa do mecanismo de condução dominante para determinados valores de frequência e temperatura, como é apresentado na seção 2.4.3.

2.4.2 Efeito da camada redutora de stress

Por meio da adição da camada redutora de estresse (*SRL*) sobre as estruturas dos pontos quânticos – descrita nas seções 2.2.2 e 2.3.1, é possível obter um deslocamento para o vermelho dos diferentes níveis de energia [48]. Desta forma, níveis de energia mais profundos (com energias maiores e, conseqüentemente, com frequências de ressonância menores) podem ser obtidos. A informação contida nos mapas bidimensionais mostrados na Fig. 2.15 pode ser também entendida a partir do gráfico da Fig. 2.16, em que os pontos representam os dados experimentais, enquanto as linhas sólidas correspondem aos ajustes realizados por meio da equação no *inset* da Fig. 2.13(b). As amostras **R** e **A** (veja tabela 2.1) são comparadas considerando os dois primeiros níveis de energia (s_1 e s_2). O gráfico do tipo *Arrhenius* mostra processos termicamente ativados para temperaturas acima de 60K e processos puramente de tunelamento para o caso de baixas temperaturas.

Apesar de obterem comportamentos similares, as amostras **R** e **A** exibem diferenças significa-

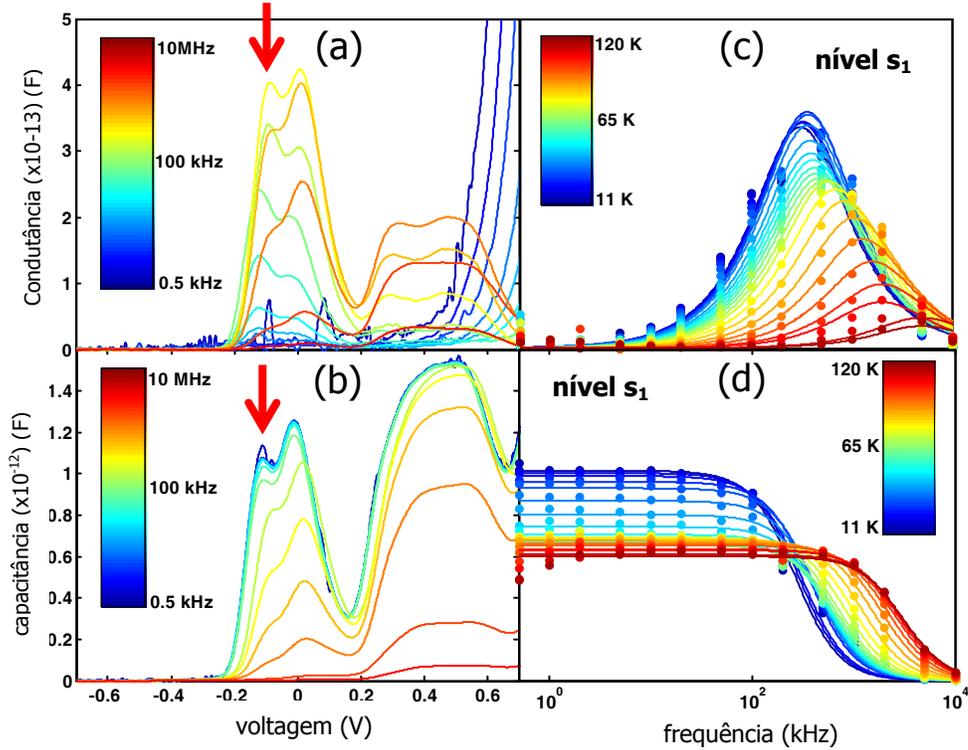


Fig. 2.14: Dependência em frequência da condutância normalizada (a) e da capacitância (b), considerando uma temperatura de 11K para a amostra **R**. Dependência com a temperatura de G/ω (c) e da capacitância (d), considerando o primeiro nível de energia (s_1) dos QD's que acontece no valor de tensão dc (V_g) de -0.11 V para a amostra de referência (seta vermelha). As linhas sólidas representam os ajustes obtidos nas Eqs. 2.21 e 2.22 e os pontos correspondem aos dados experimentais.

tivas para cada um dos níveis de energia estudados, demonstrando os efeitos da camada redutora de estresse nos mecanismos de emissão de portadores de carga. Como se pode observar na Fig. 2.16, a presença da *SRL* afeta essencialmente o termo das taxas de tunelamento independentes da temperatura (Γ_{tunn}), em que um incremento de quase 100% tanto para o nível s_1 quanto para o nível s_2 dos QD's é observado, fato consistente com a redução do *gap* devido à *SRL* mencionada antes.

2.4.3 Efeito da espessura da barreira de tunelamento

A barreira de tunelamento é outro dos parâmetros estruturais considerados neste trabalho. Como mencionado anteriormente, todo o conjunto de amostras indicado na tabela 2.1 foi estudado seguindo uma análise similar à análise apresentada na seção 2.4.1 para o caso da amostra de referência (amostra **R**). Na Fig. 2.17 mostram-se os mapas bidimensionais obtidos para as

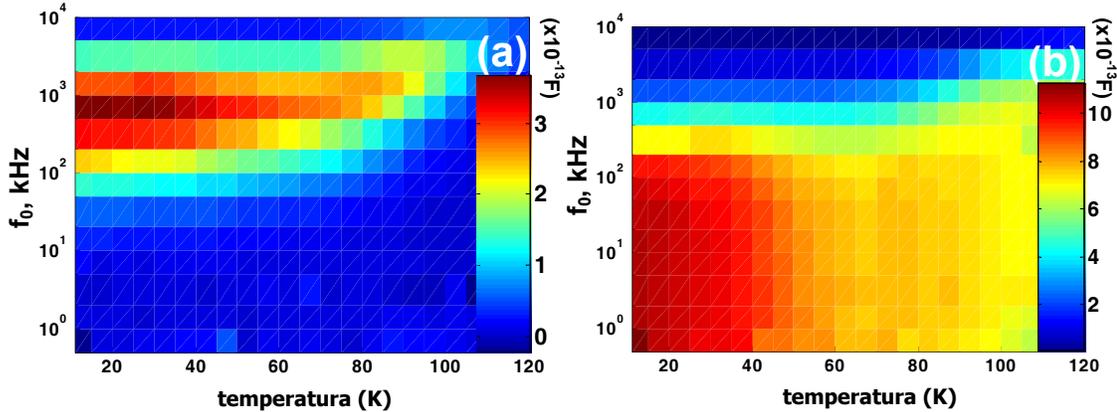


Fig. 2.15: Mapas bidimensionais de condutância normalizada (a), e capacitância (b), no espaço de frequência e temperatura. Como indicado na escala de cores, os tons vermelhos indicam o sinal de maior intensidade, enquanto que os tons azuis correspondem aos pontos de menos intensidade. Nota-se que a escala de cor deve ser multiplicada por um fator de 10^{-13} F.

amostras **B-D**, nos quais é possível observar claramente os efeitos da barreira de tunelamento (t_b) no espaço de frequência e temperatura, para cada uma das amostras. Cabe observar como, por meio do controle do processo de crescimento, é possível selecionar os diferentes regimes de transporte de portadores.

Conforme t_b aumenta, espera-se uma redução dos processos de tunelamento. Isto pode ser experimentalmente confirmado por meio da redução das taxas de tunelamento independentes da temperatura (Γ_{tunn}), pois a intensidade do campo elétrico é reduzida, conforme t_b se incrementa (veja tabela 2.2). Uma análise mais detalhada considerando os efeitos do campo elétrico é feita na seção 2.4.4.

Regimes de tunelamento e termicamente ativados são observados para valores pequenos de t_b , enquanto uma redução dos eventos de tunelamento é evidente, conforme a barreira de tunelamento incrementa-se. A partir da Fig. 2.17 pode-se observar também como os processos de emissão por tunelamento puro (indicados por sinais de capacitância e condutância normalizada independentes da temperatura) desaparecem no caso da amostra com maior barreira de tunelamento (amostra **D**), pois não é observado sinal de emissão para baixas temperaturas. Neste caso, frequências de excitação do sinal *ac* com valores menores ao mínimo utilizado experimentalmente (500Hz) devem ser implementadas para detetar algum tipo de emissão por tunelamento quando a barreira de tunelamento é grande, como acontece no caso da amostra **D**.

Por outro lado, processos de emissão puramente térmica tornam-se dominantes para temperaturas acima de 60-70K. Estes processos de emissão são identificados por sinais de capacitância e condutância normalizada dependentes da temperatura. Já para valores intermediários de t_b , é possível observar a superposição de fenômenos de emissão tanto por tunelamento quanto termicamente ativados (amostras **B** e **C**).

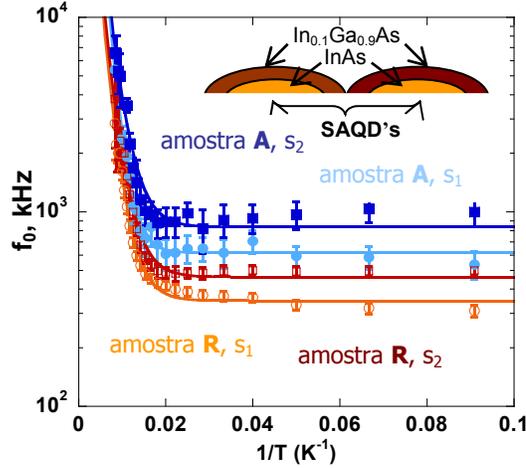


Fig. 2.16: Frequência de ressonância (f_0) como função de $1/T$ para os níveis de energia s_1 e s_2 . Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas sólidas correspondem aos ajustes, a partir dos quais se pode obter a energia de ativação térmica para cada uma das amostras. Os símbolos cheios correspondem à amostra que contém *SRL* (amostra **A**) e os símbolos vazios correspondem à amostra sem *SRL* (amostra **R**). Círculos correspondem aos níveis de energia s_1 e os quadros representam os níveis s_2 . O erro para f_0 é obtido pelo ajuste dos dados utilizando as Eqs. 2.21 e 2.22, como apresentado na Fig. 2.14 (c) e (d). O *inset* mostrado na figura indica a composição da *SRL* crescida sobre os pontos quânticos de *InAs*.

Os processos de transporte podem ser qualitativamente analisados nos gráficos do tipo *Arrhenius*, como na Fig. 2.18. Aqui os pontos representam os dados experimentais para o caso das amostras **A-D** e as linhas sólidas correspondem a ajustes realizados, a partir da equação no *inset* da Fig. 2.14(b).

Com este tipo de gráfico é possível calcular as energias de ativação térmica para cada uma das amostras, estes valores são mostrados na tabela 2.2, para os dois primeiros níveis de energia dos QD's (s_1 e s_2).

Na Fig. 2.19 as taxas de emissão como função da barreira de tunelamento podem ser observadas para os níveis s_1 e s_2 . Os dados experimentais correspondem a um processo puramente de tunelamento de forma que são considerados os dados indicados no requadro na Fig. 2.18 (a) e (b). Sendo que para um determinado espectro de temperatura e frequência de excitação os regimes de transporte por tunelamento e ativação térmica podem co-existir, as energias de ativação (E_a) obtidas a partir da Eq. 1.31 não representam de forma precisa os valores reais de energia dos níveis dos pontos quânticos. Por outro lado, quando não existem eventos de transporte por tunelamento, as energias de ativação, obtidas a partir da Eq. 1.31, devem convergir assintoticamente aos valores de energia reais dos níveis.

Conforme indicado na Fig. 2.19, os dados foram ajustados seguindo a equação mostrada no requadro. Esta expressão é escrita por meio da aproximação *Wentzel-Kramers-Brillouin* (*WKB*)[10],

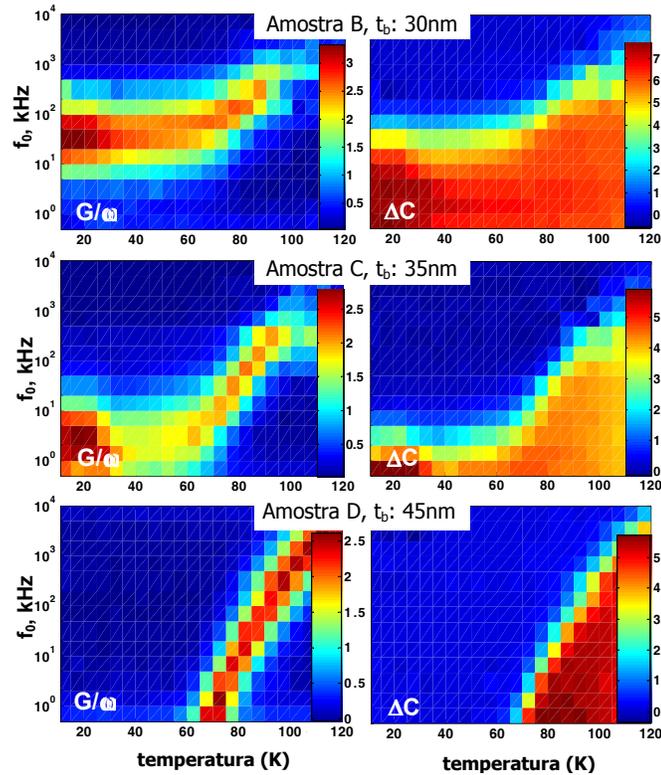


Fig. 2.17: Mapas bidimensionais no espaço de frequência e temperatura para os sinais de capacitância (direita) e condutância normalizada (esquerda) em função da espessura da barreira de tunelamento (t_b). Os dados referem-se ao primeiro nível de energia dos pontos quânticos (s_1). Resultados similares são observados para o nível s_2 , estes são resumidos na tabela 2.2. Como indicado nas escalas de cores, tons vermelhos indicam altas intensidades do sinal e tons azuis indicam baixas intensidades. Em todos os casos as escalas devem ser multiplicadas por um fator de 10^{-13} F.

em que são considerados processos de emissão puramente de tunelamento. Apesar disto, pode-se observar certa dispersão dos dados experimentais em relação ao ajuste, o que pode sugerir que, mesmo a baixas temperaturas, os fenômenos de tunelamento podem acontecer de forma simultânea a outros mecanismos de transporte, como processos termicamente ativados. Por outro lado, quando a barreira de tunelamento é muito pequena, o próprio campo dos pontos quânticos pode modular a barreira t_b . É importante mencionar que a amostra **D** não é considerada na Fig. 2.19, pois não existem evidências de processos de tunelamento, como apresentado previamente nas Figs. 2.17 e 2.18.

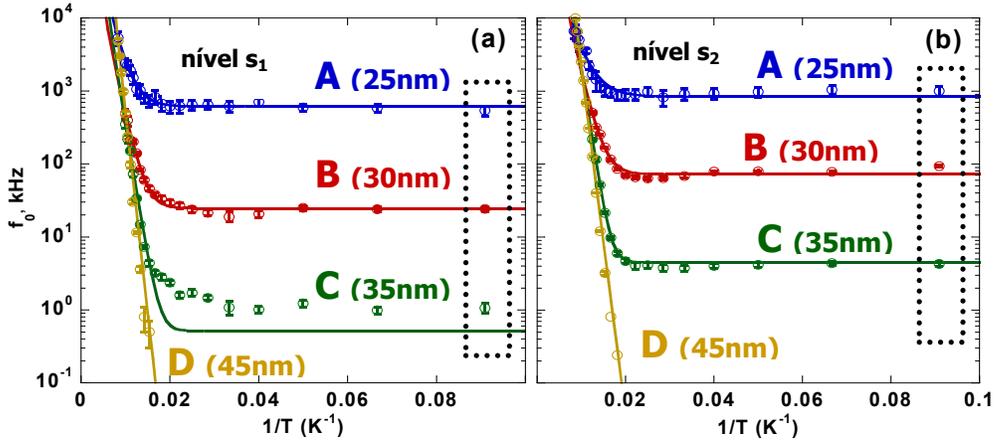


Fig. 2.18: Gráficos de *Arrhenius*: frequências de tunelamento f_0 como função de $1/T$. Tanto os processos por tunelamento (baixa temperatura) quanto os ativados termicamente (alta temperatura) podem ser observados. Erro para f_0 é obtido aqui pelos ajustes dos dados experimentais a partir das Eqs. 2.21 e 2.22, como se mostra na Fig. 2.14(c) e (d).

2.4.4 Efeito do campo elétrico (E_{ele})

O campo elétrico presente na estrutura das amostras, quando aplicada uma tensão externa, representa um fator adicional na determinação dos diferentes mecanismos de transporte nos níveis dos QD's. Como mostrado pela Eq. 2.17, o campo elétrico encontra-se diretamente relacionado tanto à espessura da barreira de tunelamento quanto à intensidade da tensão *dc* aplicada na amostra (V_g).

Na Fig. 2.20 a energia é apresentada em função da intensidade de campo elétrico (E_{ele}) para os níveis s_1 e s_2 (indica-se também o respectivo valor da barreira de tunelamento para cada valor de campo elétrico). Apresenta-se também, a energia de ativação (E_{ativ}), a energia de confinamento (E_L) obtida por Espectroscopia de Capacitância e a energia esperada do nível de energia obtida a partir das medidas de fotoluminescência (E_{PL}). É importante mencionar que, apesar de que as energias E_L e E_{PL} apresentam diferenças significativas entre elas, os valores obtidos para cada uma destas energias de forma independente são consistentes [54]. A energia de confinamento (E_L) é obtida aqui a partir da Eq. 2.16. Sendo considerado um processo de tunelamento puro, com uma temperatura de 11K e uma frequência de excitação de 1kHz, os dados referentes à amostra **D** não são levados em conta para o caso de E_L – conforme apresentado anteriormente, a amostra **D** não apresenta sinal de emissão por tunelamento para esta região de temperatura e frequência.

Considerando um processo de emissão do tipo *Frenkel-Poole* (veja capítulo 1), a redução da barreira associada à presença do campo elétrico, decresce de forma proporcional à raiz do campo elétrico aplicado, como mostra a Eq. 1.33. A curva pontilhada na Fig. 2.20 representa o ajuste obtido para o caso da energia de ativação – seguindo a Eq. 1.33 do capítulo 1. Conforme a intensidade do campo elétrico se incrementa, a redução da barreira dos defeitos é menor e,

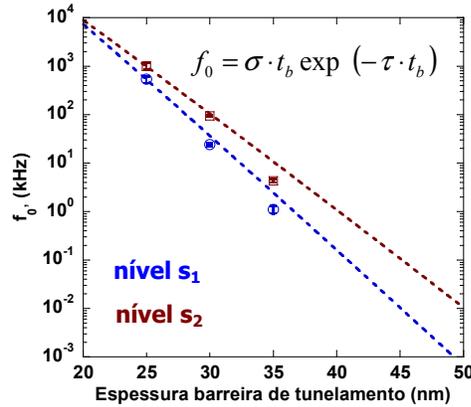


Fig. 2.19: Influência da barreira de tunelamento t_b nos processos de emissão: frequência de tunelamento f_0 como função da espessura da barreira para o caso das amostras **A-C**. Erro para f_0 é obtido por meio dos ajustes com as Eqs. 2.21 e 2.22, como exemplificado previamente na Fig. 2.14 (c) e (d).

consequentemente, a energia de ativação observada para a emissão dos portadores de carga é menor.

Como é de se esperar, no limite de campo elétrico zero ($E_{ele} \rightarrow 0$), as energias de ativação térmica devem ser iguais às energias de confinamento dos níveis de energia dos QD's, como é sugerido pelo ajuste mostrado na Fig. 2.20. Os valores de energia de ativação independente do campo elétrico (E_{ativ}), obtidos com o ajuste mostrado na Fig 2.20, são de 233 ± 21 meV e 196 ± 42 meV para os níveis s_1 e s_2 , respectivamente. Estes valores são congruentes com os valores obtidos na Eq. 2.16 (dados em azul para as amostras **A-C** na Fig. 2.20 e indicados como E_L na tabela 2.2.)

A partir dos dados experimentais pode-se inferir que existem diversos mecanismos de emissão, além dos processos de *Frenkel-Poole*, como se pode observar na Fig. 2.21, em que as taxas de emissão dos portadores de carga são apresentadas como função da intensidade de campo elétrico e da temperatura. Os dados correspondem a processos de emissão estudados para temperaturas entre 11K e 120K. As linhas sólidas coloridas representam simplesmente um guia para monitorar o comportamento característico para cada temperatura. As linhas pontilhadas representam os modelos teóricos esperados para cada mecanismo de emissão descrito previamente no capítulo 1 desta tese. De forma geral, quatro mecanismos de transporte, assistidos pela presença do campo elétrico, são considerados aqui. A predominância de cada mecanismo de transporte depende essencialmente da temperatura e da intensidade do campo elétrico na estrutura da amostra.

Como se observa na Fig. 2.21, para o caso de altas temperaturas (120K no caso particular mostrado), as taxas de emissão são quase independentes do campo elétrico, o que sugere a existência de processos termicamente ativados. A Eq. 1.31 descreve o comportamento mostrado na Fig. 2.21 para o caso de processos puramente térmicos. Processos de emissão por tunelamento

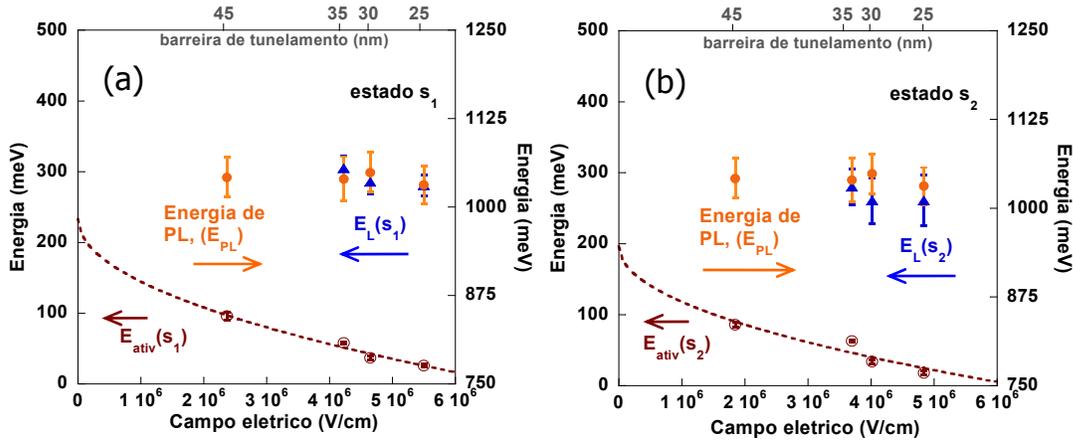


Fig. 2.20: Influência do campo elétrico nos processos de emissão de portadores de carga. Energias de confinamento (E_L) e de ativação térmica (E_{ativ}) para os níveis s_1 (a) e s_2 (b). Observa-se também as energias do nível s , obtidas por meio de medidas de fotoluminescência (E_{PL}), como descrito na seção 2.3.2.

puro tornam-se evidentes para o caso de baixas temperaturas e alta intensidade de campo elétrico. Este modelo é descrito pela Eq. 1.41. É importante destacar que as condições experimentais observadas como necessárias para a presença de processos de tunelamento puro são próprias das amostras estudadas neste trabalho (veja Fig. 2.3). Sob determinadas condições e tipos de barreira – não tratadas neste trabalho, é possível observar fenômenos de tunelamento inclusive sem a presença de campo elétrico.

Por outro lado, processos de emissão, definidos no capítulo 1, como *phonon-assisted tunneling*, são caracterizados por uma emissão térmica até um dado nível de energia superior e seguido de um processo de tunelamento através da barreira, como descrito na Eq. 1.35. Conforme a temperatura decresce e a intensidade do campo elétrico incrementa-se, diferentes mecanismos de emissão podem ser identificados na Fig. 2.21. Quando a temperatura é reduzida até valores de 60-70K e a intensidade do campo elétrico é relativamente alta (veja Fig. 2.21), os processos de *phonon-assisted tunneling* se tornam predominantes. Conforme o campo elétrico decresce, a probabilidade dos eventos de tunelamento acontecerem é reduzida, pois a barreira de tunelamento incrementa-se (deve-se ressaltar que para cada temperatura mostrada na Fig. 2.21, quatro pontos experimentais são mostrados, sendo que cada um destes corresponde a uma das amostras descritas na tabela 2.1), conseqüentemente, processos térmicos de *Frenkel-Poole* dominam os mecanismos de transporte.

Tab. 2.2: Resultados gerais para o conjunto de amostras.

Amostra	E_{ativ}	E_{ativ}	Γ_{tunn}	Γ_{tunn}	E_L	E_L	$E_{ele} \times 10^6$	$E_{ele} \times 10^6$
	(meV)	(meV)	(kHz)	(kHz)	(meV)	(meV)	(V/cm)	(V/cm)
	s_1	s_2	s_1	s_2	s_1	s_2	s_1	s_2
R	20±2	18±2	354±28	462±38	206±15	189±26	2.6±0.5	2.6±0.7
A	26±2	18±3	616±29	835±96	281±15	261±36	5.6±0.4	5±1
B	37±3	34±3	26±5	72±5	285±16	261±32	4.7±0.5	4.0±0.8
C	58±2	63±2	0.5±0.4	4.5±0.7	305±17	280±25	4.2±0.4	3.7±0.6
D	96±6	86±3	—	—	237±34	211±58	2.4±0.7	1.9±0.9

2.5 Discussão e comentários finais

Considerando os efeitos da barreira de tunelamento e, conseqüentemente, da intensidade do campo elétrico nos processos de emissão e captura de portadores de carga, os resultados apresentados sugerem a existência de fenômenos de transporte assistidos pelo campo elétrico.

As taxas de emissão decrescem, conforme a barreira de tunelamento se incrementa e as energias de ativação térmica para os diferentes níveis de energia dos pontos quânticos são incrementadas quando os processos de tunelamento são reduzidos (veja Fig. 2.19). A partir da aproximação *WKB* [10] para uma barreira triangular, é possível modelar a resistência de tunelamento (R_t), com a combinação em paralelo $R_t C_t$ representando a barreira de tunelamento dos QD's. Como $R_t \sim \exp(t_b)$, sendo que $f=1/RC$, e $C_t \sim 1/t_b$, os dados experimentais foram ajustados como mostrado na Fig. 2.19, e a intensidade do campo elétrico reduzida conforme a barreira de tunelamento se incrementa. Desta forma, pode ser sugerido (a partir da Fig. 2.19) que, conforme t_b incrementa-se, o efeito de redução da barreira causada pela presença do campo elétrico torna-se cada vez menor, reduzindo assim, a probabilidade de eventos de tunelamento e, conseqüentemente, reduzindo as taxas de emissão. Deve ser notado que esta aproximação não é válida para barreiras não triangulares, o que pode ser o caso de barreiras de tunelamento muito finas (<25nm), devido ao fato do próprio campo dos pontos quânticos modelar a estrutura de bandas da barreira do semiconductor.

Considerando as intensidades características do campo elétrico nas amostras descritas na tabela 2.1, é possível identificar diferentes mecanismos de transporte que se encontram em acordo com modelos teóricos (mostrado nas Figs. 2.20 e 2.21). Desde processos termicamente ativados até processos de tunelamento, bem como processos intermediários foram identificados. Todos os mecanismos de emissão observados são assistidos pela presença do campo elétrico e, conseqüentemente, as energias de ativação, considerando processos puramente térmicos, diferem das energias reais de confinamento dos diferentes níveis de energia.

As técnicas de Espectroscopia de Admitância implementadas aqui têm permitido analisar, para um amplo espectro de frequência e temperatura, os mecanismos de emissão para um ensemble de QD's de *InAs*. Por outro lado, fatores estruturais como a presença de uma camada redutora

de estresse foram também analisados, observando o incremento das taxas de tunelamento dos portadores de carga.

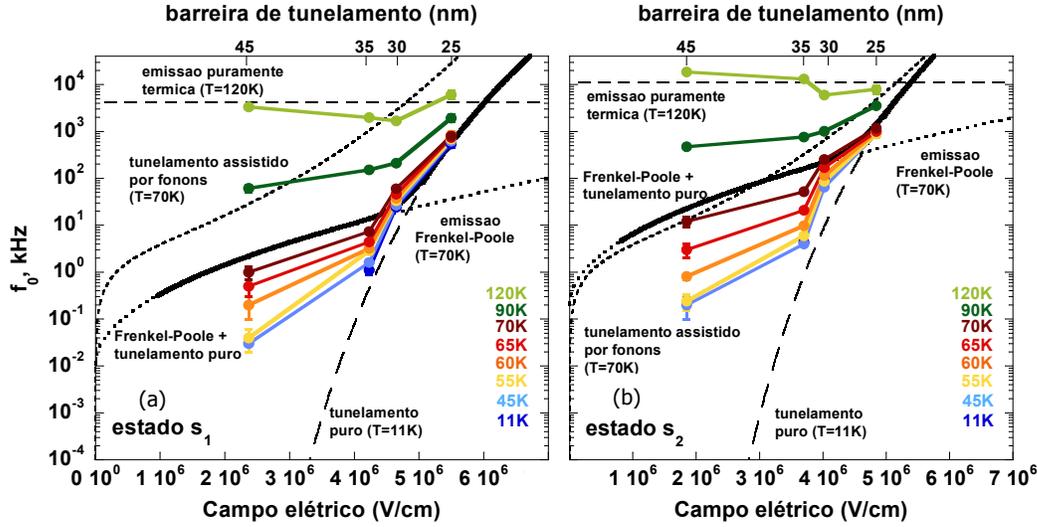


Fig. 2.21: Taxas de emissão teóricas e experimentais para os diferentes processos de emissão assistidos pelo campo elétrico considerando os níveis de energia s_1 (a) e s_2 (b). As linhas pontilhadas correspondem aos diferentes modelos teóricos de emissão. A linha sólida preta representa a combinação dos processos de emissão *Frenkel-Poole* e puro tunelamento. Os símbolos representam os dados experimentais para os diferentes processos de emissão considerando temperaturas entre 11K e 120K. Para o caso do modelo de emissão puramente térmica considera-se uma temperatura de 120K, seção transversal de captura de $\sim 1 \times 10^{-18} \text{m}^2$ e energia de ativação de ~ 96 e 86 meV para os níveis s_1 e s_2 , respectivamente (amostra **D**). Para o modelo de tunelamento puro uma temperatura de 11K e massa efetiva de $0.06m_e$ são considerados. Com os ajustes dos dados experimentais, energias de confinamento de $E_L = 177.2 \pm 0.1$ e 159 ± 0.3 meV são obtidas para os níveis s_1 e s_2 , respectivamente. Para o caso de modelo *Frenkel-Poole*, uma temperatura de 70K, seção transversal de captura de $\sim 1 \times 10^{-18} \text{m}^2$, e energia de ativação de $E_L = E_{ativ} = 177.2 \pm 0.1$ e 159 ± 0.3 meV são consideradas para os níveis s_1 e s_2 , respectivamente. Para o modelo de emissão por tunelamento assistido por fônons são consideradas uma temperatura de 70K e uma massa efetiva de $0.06m_e$.

Capítulo 3

Óxidos metálicos

“Óxidos metálicos desempenham um papel muito importante em diversas áreas, incluindo química inorgânica e de materiais, física da matéria condensada, geologia, ciência dos materiais e engenharia mecânica e elétrica. A importância dos óxidos metálicos se deve a sua variedade, estabilidade química, e suas fascinantes propriedades físicas e químicas. Estes materiais apresentam propriedades que abarcam desde piezo-eletricidade até supercondutividade, desde expansão térmica negativa até condutividade iônica. Óxidos metálicos são usados como condutores transparentes, sensores de gás, e catalise, para nomear algumas das suas aplicações”

Traduzido de: Metal Oxides: Chemistry and Applications, J. L. G. Fierro, CTC Press, Taylor and Francis Group, Capítulo 6, 2006

3.1 Introdução

Os óxidos metálicos representam um exemplo de materiais inorgânicos com um amplo espectro de propriedades, o que significa um enorme potencial para sua implementação em diversas aplicações tecnológicas envolvendo tanto as propriedades do *bulk* do material quanto as propriedades de suas camadas superficiais [55]. As características e propriedades elétricas da junção cátion-oxigênio são, na maioria das vezes, abordadas e explicadas dentro dos conceitos de teoria de bandas de Física do Estado Sólido e, outras vezes, por meio da implementação de conceitos de ligações iônicas de Química do Estado Sólido. No entanto, geralmente, o melhor entendimento das suas propriedades surge da implementação conjunta de conceitos de ambas propostas de análise.

Neste capítulo são descritas as principais características e propriedades físicas dos óxidos metálicos. Apresenta-se, inicialmente, uma breve revisão de alguns estudos em óxidos metálicos que permitem entender a relevância desse tipo de material, do ponto de vista tecnológico. Na sequência, apresenta-se a descrição geral da estrutura cristalina mais comum para os óxidos, procurando priorizar o estudo da estrutura cristalina do dióxido de titânio (TiO_2) – material em

estudo neste capítulo. Posteriormente, serão descritas tanto a técnica de crescimento quanto as características fundamentais dos filmes preparados. As técnicas experimentais de análise implementadas para a caracterização dos diferentes filmes finos de TiO_2 são descritas neste capítulo para facilitar o entendimento dos resultados dos processos de caracterização – apresentados no capítulo 4.

3.2 Implementação e relevância tecnológica

Como apontado por Levy et al. [56], o sucesso dos materiais semicondutores para sua ampla utilização em aplicações tecnológicas é fundamentado em dois fatores: *i*) a condutividade elétrica destes materiais pode ser facilmente controlada (por meio de dopagem ou efeitos de campo elétrico) e *ii*) camadas isolantes (com a utilização de óxidos – SiO_2 , por exemplo) podem ser criadas de forma rotineira, favorecendo a fabricação de dispositivos cujas características elétricas funcionam a base de efeitos de campo elétrico.

Apesar disto, atualmente existe um crescente interesse em outros tipos de compostos que não somente satisfazem as principais características dos materiais semicondutores mencionadas antes, mas, também apresentam toda uma série de fenômenos adicionais, como fenômenos de supercondutividade [57] e ferromagnetismo [58], os chamados materiais multiferróicos.

Embora as características apresentadas pelos óxidos metálicos sejam relevantes, do ponto de vista científico, para a sua utilização em aplicações tecnológicas, é necessário dimensionar os dispositivos eletrônicos até a escala nanométrica. Recentes estudos em óxidos – perovskitas, [56] e [59], mostraram a possibilidade da fabricação de dispositivos quando são alteradas as propriedades do material devido à aplicação de voltagens na interface de uma sonda de *AFM* e o substrato.

No trabalho apresentado por Levy et al. [56], é efetuada a varredura sobre a superfície do óxido (superfícies de $LaAlO_3$ e $SrTiO_3$) utilizando uma sonda condutora e aplicando uma diferença de potencial enquanto a sonda movimenta-se sobre a superfície do material. A tensão (definida como V_{sonda}) é aplicada diretamente na sonda do *AFM*. Desta forma, quando $V_{sonda} > 0$, é produzida uma interface metálica na região de contato entre a sonda do *AFM* e a superfície do óxido e, quando $V_{sonda} < 0$, esta interface se comporta como isolante.

Uma característica interessante desse processo é a reversibilidade, como ilustrado na Fig. 3.1. Em (a) apresenta-se um diagrama esquemático da montagem experimental, no qual a sonda do *AFM* se desloca, no modo de contato, entre os eletrodos metálicos. Em (c) se observa a condutância em função do deslocamento da sonda (quando $V_{sonda} > 0$). É possível notar o incremento da condutividade elétrica entre os eletrodos, uma vez que a sonda finaliza sua varredura, ligando os eletrodos. Em (b) a sonda realiza uma varredura na direção perpendicular ao caminho previamente percorrido em (a). Neste caso, uma tensão $V_{sonda} < 0$ é aplicada eliminando as características metálicas do padrão definido em (a). Isto permite observar, em (d), uma queda da condutividade elétrica entre os eletrodos metálicos.

Embora sejam necessários mais estudos para o completo entendimento deste tipo de fenô-

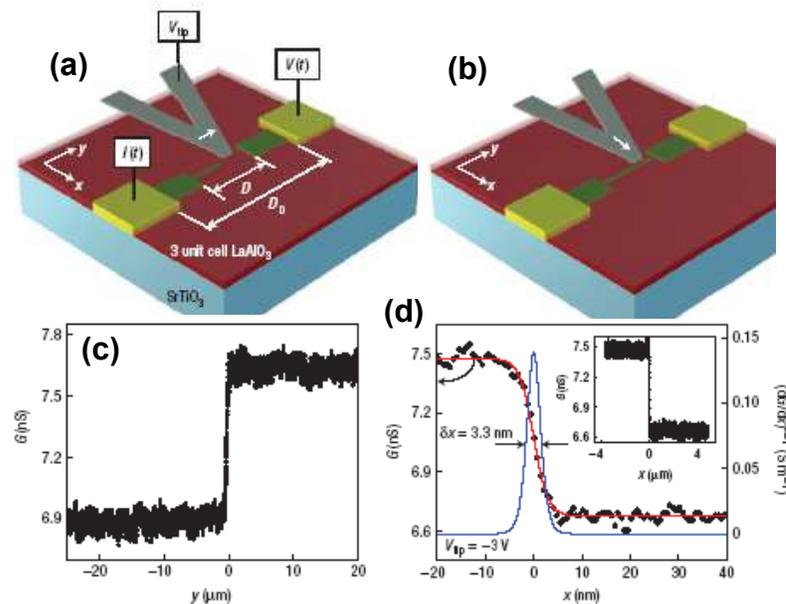


Fig. 3.1: Processo reversível para a escrita de estruturas metálicas em substratos de $LaAlO_3$ por meio de litografia por *AFM*. Fonte: Adaptado de [56].

menor, as características desse sistema apresentam um grande potencial para sua implementação na fabricação de dispositivos eletrônicos. Importantes avanços [60] mostram processos de confinamento lateral de carga, cujo controle, por meio desta técnica de litografia, permite a fabricação de dispositivos como transistores de efeito de campo elétrico.

Waser et al. [61], apresentaram também processos de chaveamento em óxidos metálicos. Aplicando uma tensão externa, o chaveamento entre um estado de baixa resistência (estado *ON*) e um estado de alta resistência (estado *OFF*) foi observado em filmes finos de $SrTiO_3$, como se observa na Fig. 3.2(a). Utilizando a técnica de *C-AFM* (*Conductive-Atomic Force Microscopy*), e aplicando uma tensão na sonda do *AFM* é possível produzir deslocamentos dos portadores de carga no filme. Desta forma, repetindo a varredura do *AFM* sob uma determinada tensão na sonda, é possível chavear o material entre os estados *ON* e *OFF*, de forma reversível. Para verificar estes efeitos, Microscopia Térmica Infravermelha é utilizada, enquanto uma tensão é aplicada no material, observando o confinamento da corrente elétrica e um ponto de maior intensidade no eletrodo, no qual as vacâncias ou portadores de carga são armazenados, como se observa na Fig. 3.2(b).

Outro exemplo das propriedades elétricas dos óxidos metálicos é encontrado na utilização de filmes de TiO_2 . Sob certas condições – estudadas em detalhe no capítulo 6 – é possível observar fenômenos de chaveamento (*switching*) nas características *IV* dos dispositivos elétricos. Esse tipo de chaveamento elétrico apresenta um enorme potencial para a fabricação de memórias não voláteis.

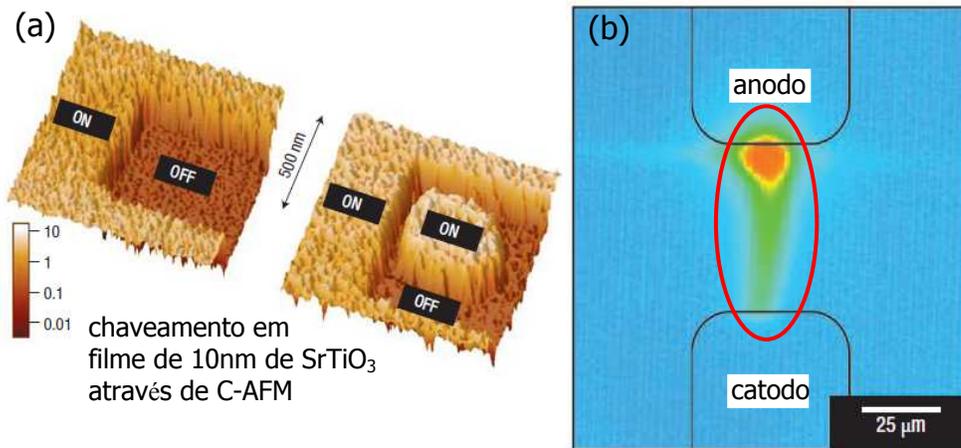


Fig. 3.2: (a) Fenômenos de chaveamento elétrico em filmes finos de $SrTiO_3$. (b) Confinamento da corrente elétrica e dos portadores de carga verificado por meio de Microscopia Térmica Infravermelha. Fonte: Adaptado de [61].

A origem do mecanismo de chaveamento observado em óxidos é atualmente um tema em aberto e estudos estão sendo desenvolvidos. Devido às propriedades elétricas, como a largura do *gap* e a susceptibilidade à dopagem por meio de defeitos ou impurezas do mesmo material, as estruturas metal-isolante-metal são de especial interesse.

Yang et al. [6] apresentaram um estudo dos fenômenos de chaveamento em TiO_2 e propõem o deslocamento localizado de vacâncias de oxigênio como possível explicação para os processos de ativação ou desativação da condução elétrica neste tipo de estruturas. Este ponto é tratado com mais detalhe na seção 6.1.3, do capítulo 6 desta tese.

3.3 Estrutura cristalina comum em óxidos

O conhecimento geral da estrutura cristalina dos óxidos representa um primeiro passo fundamental para um estudo mais detalhado das características e propriedades físicas e químicas destes materiais. Como exposto por Diebold et al.[62], os óxidos metálicos são o exemplo clássico da estreita relação entre estrutura e reatividade ou propriedades elétricas, sendo que os diversos tipos de defeitos presentes nos óxidos podem afetar de forma direta a sua estrutura eletrônica.

Os fatores mais importantes para definir a estrutura cristalina são: *i*) a estequiometria (número relativo de átomos de diferentes tipos) e, *ii*) o número de coordenação (número de íons de um determinado tipo que se encontra em um determinado arranjo geométrico, entorno de outro íon) [63]. Na Fig. 3.3 estão ilustrados os exemplos mais comuns de coordenação para íons metálicos, e algumas das estruturas típicas para óxidos metálicos são listadas na tabela 3.1 e apresentadas na Fig. 3.4.

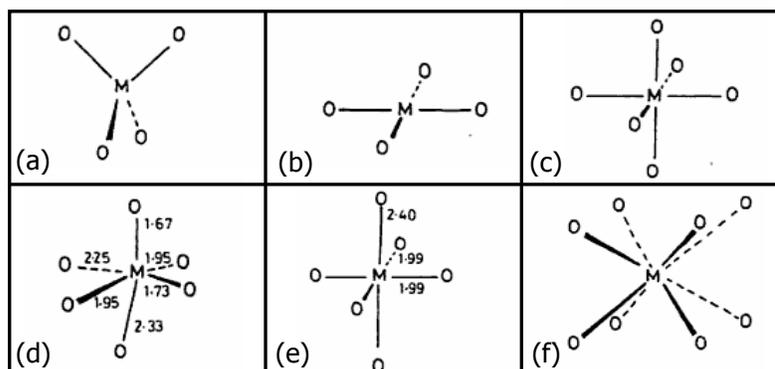


Fig. 3.3: Geometrias de coordenação de íons metálicos mais comuns em óxidos. (a) tetraédrica, (b) quadrada plana, (c) octaédrica, (d) octaédrica girada em MoO_3 , (e) octaédrica girada em La_2CuO_4 , e finalmente (f) cúbica. Quando indicado, as distâncias se encontram em angstroms (Å). Fonte: Adaptado de [63].

Como se pode observar na tabela 3.1 e Fig. 3.4, as estruturas do monóxido simples (MO), em que a letra M representa o metal e a letra O representa o átomo de oxigênio, incluem tanto o tipo *RockSalt* quanto o tipo *Wurtzite*. Exemplos mais detalhados deste tipo de óxidos, assim como das suas constantes de rede e propriedades podem ser encontrados em [55]. As propriedades deste tipo de óxidos apresentam um amplo espectro. Assim, alguns apresentam um alto caráter iônico e banda proibida grande (MgO), outros apresentam características metálicas devido à tendência à formação de defeitos intersticiais de oxigênio (TiO), alta mobilidade de portadores de carga (ZnO), e outros apresentam também, características supercondutoras (NbO).

Para o caso dos óxidos do tipo MO_2 , as estruturas mais comuns correspondem às do tipo fluorita e rutilo (veja Fig. 3.4). A fluorita apresenta uma estrutura cúbica enquanto que o rutilo apresenta uma estrutura tetragonal com números de coordenação seis e três para os cátions e ânions respectivamente. O rutilo é catalogado como a forma mais estável do dióxido de titânio (TiO_2). É possível descrever esta estrutura como sendo formações de um átomo metálico ligado a seis átomos de oxigênio (MO_6), ligadas de forma oposta ao longo do eixo- c [55]. No caso do TiO_2 , é possível observar o empilhamento alternado da formação MO_6 , resultando nas fases de anatásio e brookita, também conhecidas do TiO_2 ⁽¹⁾.

Por sua vez, as estruturas do tipo M_2O_3 incluem a forma denominada *corundum*. Um exemplo desse tipo de estrutura é o Ti_2O_3 , que apresenta também um amplo espectro de propriedades, incluindo desde materiais dielétricos, com banda proibida grande (Al_2O_3), até materiais que apresentem transições metal-isolante à temperatura ambiente (VO_2).

⁽¹⁾Uma descrição mais detalhada das propriedades das estruturas do tipo MO_2 pode ser encontrada em [55] e [63]

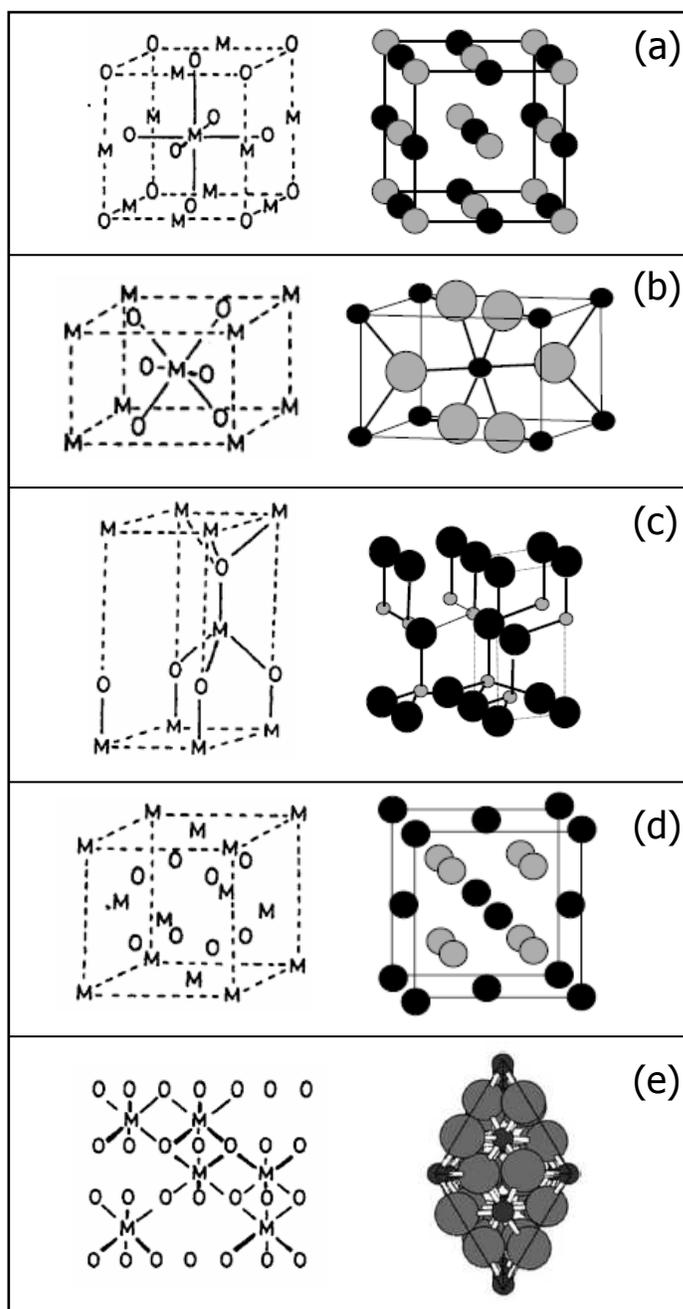


Fig. 3.4: Estruturas típicas de óxidos metálicos. (a) *RockSalt* MO , (b) rutilo MO_2 , (c) *Wurtzite* MO , (d) fluorita MO_2 , (e) M_2O_3 . Fonte: [63] e [55].

Tab. 3.1: Exemplos de alguns tipos de estruturas de óxidos metálicos. Fonte: [63].

Fórmula	Coordenação	Simetria	Exemplo
M_2O	2: linear	cúbica	Cu_2O
	4: tetraédrica	cúbica	Na_2O
MO	6: octoédrica	cúbica	NiO
	4: tetraédrica	cúbica, hexagonal	—, ZnO
	4: plana	tetragonal, monoclinica	PdO, CuO
	4: piramidal	tetragonal	SnO
M_2O_3	6: octoédrica	hexagonal	Ti_2O_3
MO ₂	8: cúbica	cúbica	ZrO ₂
	6: octoédrica	tetragonal	TiO ₂

3.4 Óxido de titânio (TiO_2)

Entre o amplo espectro de óxidos metálicos, o TiO_2 é um dos sistemas que mais tem sido estudado nos últimos anos [62, 64]. As suas inúmeras aplicações e o crescente número de estudos, levados até níveis fundamentais de pesquisa, para análise de propriedades elétricas, ópticas, entre outras, indicam que este material pode tornar-se fundamental para o melhoramento e o desempenho de dispositivos em diversos campos.

Na seção anterior foram descritas, de forma geral, as principais características das diversas formas cristalinas apresentadas pelos óxidos metálicos. Uma vez definidas estas estruturas, pretende-se, nesta seção, observar com mais detalhe as características e propriedades do TiO_2 para a sua posterior implementação na fabricação de dispositivos eletrônicos.

3.4.1 Estrutura de *bulk*

Para o caso de dióxido de titânio (TiO_2), três diferentes estruturas cristalinas podem ser encontradas: *i*) o rutilo, que aparece como uma estrutura tetragonal com parâmetros de rede tais que $a=b=4.584\text{Å}$, e $c=2.953\text{Å}$ [65], *ii*) anatásio, estrutura tetragonal na qual $a=b=3.782\text{Å}$, $c=9.502\text{Å}$, e *iii*) brookita, estrutura romboédrica na qual $a=5.436\text{Å}$, $b=9.166\text{Å}$ e $c=5.135\text{Å}$ [66].

Apesar disto, somente as estruturas de rutilo e anatásio desempenham um papel importante em aplicações tecnológicas e são, conseqüentemente, as estruturas mais estudadas por meio de diversas técnicas de superfície e caracterização, como as descritas na seção 3.6. A estrutura cristalina fundamental de cada uma destas fases cristalinas é apresentada em detalhe na Fig. 3.5. Tanto para o rutilo quanto para o anatásio, a geometria fundamental dessas estruturas é dada por um átomo de titânio que se encontra rodeado de seis átomos de oxigênio, conformando uma configuração ortoédrica. Tanto para o rutilo quanto para o anatásio, as duas ligações entre o átomo de Ti e os átomos de O_2 nos ápices do octaedro são ligeiramente mais compridas do que o caso

das ligações com os outros átomos de O_2 .

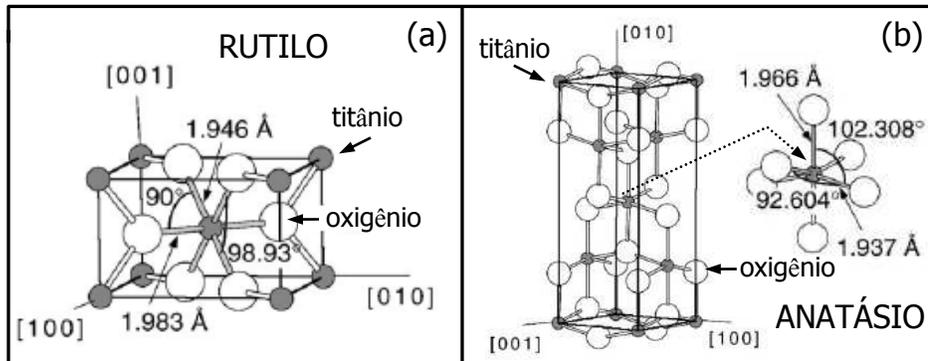


Fig. 3.5: Estruturas de *bulk* para as fases cristalinas de TiO_2 : (a) rutilo e (b) anatásio. Como indicado, esferas brancas correspondem aos átomos de oxigênio enquanto que as esferas escuras correspondem aos átomos de titânio. Fonte: Adaptado de [62].

3.4.2 Defeitos no material *bulk*

Como descrito por [62], as ligações $Ti-O_2$ apresentam inúmeras fases cristalinas estáveis, de modo que o TiO_2 pode ser facilmente reduzido. A redução do material *bulk* se reflete diretamente em mudanças de cor nos cristais simples de TiO_2 , como apresentado na Fig. 3.6. A presença destes defeitos intrínsecos tem como resultado a dopagem do tipo- n no material e, consequentemente, uma alta condutividade, fazendo que o TiO_2 seja um material conveniente para aplicações experimentais e fabricação de dispositivos eletrônicos.

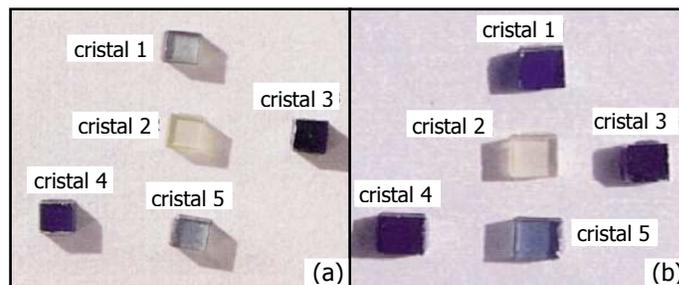


Fig. 3.6: Variações de cor em cristais associadas aos defeitos formados pela redução do TiO_2 . (a) Cristais de rutilo tratados termicamente segundo os dados mostrados na tabela 3.2. (b) Aparência dos mesmos cristais após a realização de tratamentos térmicos a 973K durante 690min em cristais 1, 3 e 4. Fonte: Adaptado de [62].

Tab. 3.2: Processos de tratamento térmico e resistividade em cristais de TiO_2 . Fonte: [62].

Cristal	T. Térmico Temperatura (K)	T. Térmico Tempo	Resistividade (Ω -cm)
1	1273	19h	46.76
2	1450	21h40min	1835.0
3	1450	4h55min	8.94
4	1450	35min	24.06
5	1350	1h10min	108.24

A estrutura do *bulk* de cristais de TiO_{2-x} reduzidos é complexa e vários tipos de defeitos podem aparecer, como: vacâncias de oxigênio, íons intersticiais de Ti^{3+} e Ti^{4+} , entre outros. A estrutura deste tipo de defeitos varia com a deficiência de oxigênio no material que, por sua vez, depende de fatores como temperatura, pressão e impurezas no material. Apesar do grande número de pesquisas na área, a determinação do tipo de defeito dominante dependendo da deficiência de oxigênio é ainda um assunto em discussão [62, 67, 68].

Os mecanismos de difusão para cada um dos tipos de defeito funcionam de forma diferente dentro dos cristais dos óxidos de titânio. No caso de oxigênio, existe um processo de difusão de vacâncias devido à migração através dos sítios da rede. Já no caso dos excessos de Ti , estes se difundem através do cristal como átomos intersticiais. Alguns trabalhos têm mostrado [69, 70], que a difusão intersticial acontece preferencialmente ao longo do eixo- c da estrutura ortorômbica.

3.4.3 Defeitos de superfície: vacâncias de oxigênio

Uma vez que os filmes de TiO_2 (produzidos neste trabalho para caracterização) são preparados através de *Sputtering DC*, questões como contorno de grãos e características de superfície tornam-se importantes, pois estes filmes são de carácter policristalino (conforme capítulo 4).

Entre os diversos tipos de defeitos que podem ser encontrados na superfície de óxidos metálicos, as vacâncias de oxigênio representam um dois mais importantes, pois a sua presença afeta diretamente as propriedades elétricas do material [71]. Do mesmo modo, as propriedades das vacâncias, e a forma como estas modificam as características elétricas, podem variar de forma considerável dependendo do material.

Considerando como exemplo um óxido do tipo MO (veja tabela 3.1), neste caso o MgO [71], a perda de um átomo de oxigênio, seja do *bulk* do material ou da sua superfície, resulta na captura de dois elétrons localizados na cavidade da vacância devido ao potencial de Madelung⁽²⁾ do cristal altamente iônico[74]. Assim, o espaço ocupado pelo anion O^{2-} na rede regular, passa a ser ocupado por dois elétrons livres e o custo de energia causado pela formação da vacância é

⁽²⁾O potencial de Madelung de um sólido iônico é definido como a soma das contribuições dos cátions e anions à energia da rede [72]. Este pode ser escrito como [73]: $E=(1/2)\sum_i q_i U_i$, onde o índice i representa o íon e q_i sua carga.

minimizado. Os elétrons localizados provocam excitações na região visível do espectro e, desta forma, modificam a cor do material. Um comportamento diferente é observado no caso do SiO_2 – caracterizado por ligações do tipo covalente polar. Aqui, por causa da remoção de um átomo de oxigênio, dois átomos de Si se recombinam formando uma ligação covalente com dois elétrons, ocupando estados localizados entre os átomos de Si . Esse processo gera uma forte relaxação geométrica da rede em torno ao defeito, passando de uma distância Si-Si de 3.06\AA na rede regular a $2.4\text{-}2.5\text{\AA}$ na proximidade do defeito[74]. A natureza da vacância de oxigênio, considerando o MgO e o SiO_2 é de caráter diferente em ambos materiais, como consequência das diferenças nas estruturas eletrônicas e ligações nos materiais – caráter altamente iônico ou covalente polar.

Para o TiO_2 , resultados experimentais[75] mostram um caráter intermediário entre uma estrutura totalmente iônica (Ti^{4+} e O^{2-}) e uma estrutura totalmente covalente. A presença de orbitais d no Ti abre novas possibilidades para a redistribuição dos elétrons envolvidos nas ligações com o átomo de oxigênio, removido para formar a vacância. No TiO_2 , os elétrons associados ao átomo de oxigênio removido não são capturados na vacância (como no caso do MgO , mencionado anteriormente) nem levam à formação de estruturas Ti-Ti (como no caso do SiO_2 , já mencionado). Estes elétrons são transferidos a níveis d não ocupados localizados próximos ao nível inferior da banda de condução[76]. A partir do momento que os níveis d se encontram altamente localizados, em termos de energia, uma variação no estado de oxidação é obtida (de Ti^{4+} a Ti^{3+}). O resultado dessa variação é presença de um elétron no nível $3d$ do átomo de Ti [76].

Desta forma, a presença das vacâncias de oxigênio modifica as propriedades elétricas do material, como no caso do TiO_2 – estrutura do tipo rutilo. Sendo originalmente um isolante de gap grande ($\sim 3\text{eV}$), este pode se tornar semicondutor com um gap de $\sim 1\text{eV}$ por meio da introdução de vacâncias de oxigênio no material. Resultados experimentais que comprovam estes mecanismos foram expostos por C. M. Yim et al.[77], por meio do monitoramento do estado de *gap* como função da densidade de vacâncias de oxigênio no material.

Geralmente, a formação de vacâncias de oxigênio é induzida por meio de mecanismos de tratamento térmico (*annealing*)[78], embora outros métodos, como bombardeio da superfície com elétrons de baixa energia, possam ser utilizados[77, 79].

Por outro lado, técnicas de análise como varredura por ponta (*SPM*) permitem não somente a identificação destes tipos de defeitos, mas também o estudo dos mecanismos de difusão dos mesmos. Por meio de Microscopia de Força Atômica, em condições de ultra-alto vácuo e no modo de não contato, as vacâncias de oxigênio são claramente identificadas com resolução atômica em substratos de rutilo (veja Fig. 3.7).

Técnicas como Microscopia de Tunelamento (*STM*) permitem ainda o estudo dos mecanismos de difusão das vacâncias de oxigênio [75]. Esses estudos permitem identificar processos de difusão em TiO_2 tipo rutilo, os quais acontecem ao longo da direção (1-10), ou seja, perpendicularmente às fileiras de átomos de oxigênio na estrutura do TiO_2 , como apresentado na Fig. 3.8. Nas Figs. 3.8(b) e (c), as trilhas claras representam as cadeias de átomos de Ti – esferas amarelas em Fig. 3.8(a), enquanto que as regiões escuras correspondem às cadeias de átomos de oxigênio – esferas vermelhas no modelo da Fig. 3.8(a). As vacâncias de oxigênio (átomos de oxigênio faltantes nas cadeias) correspondem aos pontos brilhantes localizados entre as cadeias de átomos

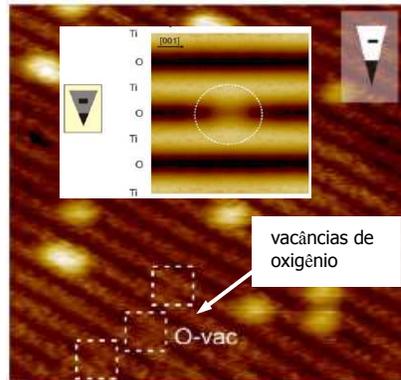


Fig. 3.7: Identificação das vacâncias de oxigênio com resolução atômica, por meio de Microscopia de Força Atômica, para uma superfície de TiO_2 – rutilo. Uma tensão negativa de aproximadamente 1.7V é aplicada na sonda do *AFM*. A imagem exposta corresponde a uma área de $100 \times 100 \text{ \AA}$. A localização das vacâncias de oxigênio está destacada com linhas pontilhadas, enquanto o *inset* representa uma simulação teórica para um caso de uma sonda de *AFM* sob tensão negativa e a uma distancia de separação sonda-amostra de 4.5 \AA . Fonte: Adaptado de [80].

de *Ti*. O processo de difusão apresentado por Schaub et al.[75] inicia-se uma vez que a superfície de TiO_2 é submetida à presença de oxigênio – sendo que a frequência dos processo de emissão das vacâncias aumenta conforme a quantidade de O_2 à qual a superfície é exposta. Esse fenômeno de difusão pode ser melhor observado quando são subtraídas duas imagens consecutivas, mostrando o deslocamento na posição da vacância dentro da rede do material, como indicado na Fig. 3.8(d). Desta forma, as moléculas de O_2 se constituem na espécie ativadora dos processos de difusão das vacâncias de oxigênio.

A Fig. 3.9 expõe os quatro possíveis mecanismos de difusão propostos por [75]. Aqui, os números 1-4 indicam o estado final de cada um dos possíveis mecanismos, seguindo as setas em amarelo. No primeiro caso, quando a molécula de O_2 se posiciona sobre a superfície (a) até ocupar a posição da vacância de oxigênio (b), a ocupação da vacância provoca a dissociação da molécula de O_2 de forma que um átomo da molécula se mantém ocupando a vacância, enquanto o outro átomo é deslocado lateralmente junto a um átomo de *Ti* vizinho (c_1). Este adátomo de oxigênio é altamente reativo e pode extrair um átomo de oxigênio da cadeia vizinha de átomos de oxigênio, obtendo novamente a molécula de O_2 e fazendo com que a posição da vacância de oxigênio seja deslocada até a cadeia vizinha de átomos de oxigênio (1).

Os mecanismos 2 e 3 são análogos, e na configuração final do processo, a vacância se mantém na mesma posição sem sofrer nenhum tipo de difusão (2) e (3). A diferença entre os processos é observada a partir de (b), quando a molécula de O_2 é dissociada, fazendo que um átomo de oxigênio ocupe a posição da vacância, enquanto que o outro átomo é deslocado em direção oposta à cadeia (c_1) e (c_2), finalmente estes adátomos, altamente reativos, conseguem extrair o mesmo átomo de oxigênio que ocupa a vacância, obtendo novamente a molécula de O_2 e fazendo com que

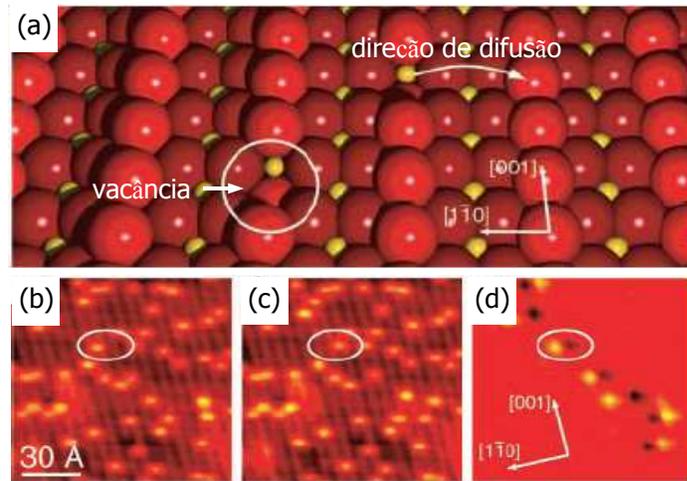


Fig. 3.8: (a) Modelo da estrutura de TiO_2 – rutilo. Esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio, enquanto que as esferas amarelas representam o Ti . Observa-se também a localização de uma vacância de oxigênio, assim como a direção (1-10) de difusão da mesma na estrutura de TiO_2 . (b) e (c) representam duas imagens consecutivas de *STM* nas quais é possível observar a movimentação da vacância sobre o substrato. (d) Diferença da imagem de *STM* em (b) e a imagem em (c) para mostrar a movimentação da vacância no sentido (1-10). Fonte: Adaptado de [75].

a vacância de oxigênio permaneça na mesma posição (2) e (3). O processo de difusão 4 é análogo ao primeiro mecanismo descrito anteriormente, com a diferença que a vacância de oxigênio é difundida da direção contrária ao caso 1 (4). É importante ressaltar que estes mecanismos de difusão são ativados pela exposição do material às moléculas de oxigênio. Mecanismos de difusão de vacâncias de oxigênio também podem ser obtidos com a aplicação de um campo elétrico. Este é o princípio básico dos fenômenos de memoristância – estudados no capítulo 6 desta tese.

Em suma, as vacâncias de oxigênio se constituem em uma espécie de impressão digital da estrutura eletrônica do óxido. Apesar de serem espécies minoritárias dentro da estrutura do material e difíceis de serem identificadas espectroscopicamente, estas são determinantes para as propriedades superficiais dos óxidos. Apesar de a maior parte dos sítios da rede não participar das reações químicas à temperatura ambiente, os defeitos como as vacâncias de oxigênio estão entre os elementos mais reativos da estrutura superficial dos óxidos.

3.5 Amostras: filmes finos de TiO_2

3.5.1 Técnica de evaporação: *Sputtering DC*

O sistema de *sputtering DC* é utilizado, neste trabalho, para a deposição de filmes finos de TiO_2 . Geralmente, este mecanismo consiste na ejeção de material de uma superfície (alvo) por

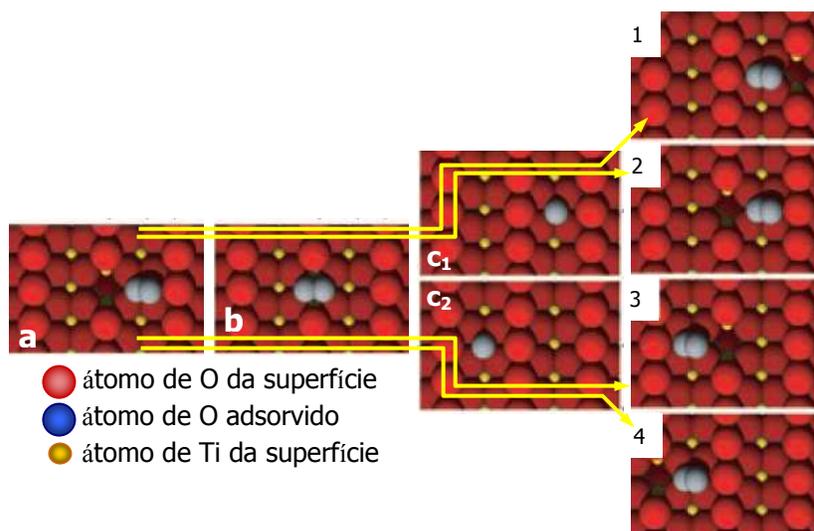


Fig. 3.9: Modelo dos possíveis mecanismos de difusão das vacâncias de oxigênio por meio da adsorção de átomos de oxigênio na superfície do TiO_2 – rutilo. Fonte: Adaptado de [75].

meio do bombardeamento de partículas com alta energia (plasma). O material ejetado se deposita sobre o substrato, ou amostra, colocada em oposição à superfície bombardeada (veja Fig. 3.10). Uma série de vantagens pode ser considerada ao trabalhar com esta técnica de evaporação: *i*) é possível obter uma deposição uniforme em amostras de áreas grandes devido ao tamanho dos alvos, *ii*) as taxas de evaporação baixas permitem também a obtenção de filmes uniformes.

Por outro lado, o sistema de vácuo do Sputtering é composto por uma bomba mecânica e uma criogênica, o que possibilita a obtenção de um vácuo alto (a pressão base é de $\sim 2 \times 10^{-7}$ mbar, durante os processos de deposição). A evaporação do alvo (material a ser evaporado) é realizada por meio do ataque direto de partículas de alta energia (íons de argônio) no alvo. Com a utilização desse gás nobre pode-se evitar qualquer tipo de interação adicional entre o gás e o material do alvo. O ataque desprende pequenas partículas de material do alvo, que posteriormente são depositadas no substrato desejado.

Para obter um processo de evaporação uniforme é importante controlar a pressão de gás que incide sobre o alvo, este controle é importante devido à existência de um intervalo de pressões de argônio (Ar) ótimo – dentro do qual se deve trabalhar. A pressão de Ar utilizada para a evaporação dos filmes de TiO_2 neste trabalho (4.0×10^{-3} mbar), é suficiente para obter íons de Ar com a energia necessária para desprender as partículas de Ti do alvo e conseguir que estas alcancem o substrato onde são depositadas, assim como para proteger o sistema de vácuo.

Estes íons são produzidos em uma câmara de ionização localizada na parte superior do sistema (veja Fig. 3.10). O Ar é injetado nesta câmara e uma corrente elétrica é gerada em um filamento de tântalo localizado no interior da mesma. Assim, o fluxo de íons (plasma de Ar) é produzido

e, posteriormente, direcionado e focalizado com uma bobina até atingir o alvo. O alvo, por sua vez, realiza movimentos de translação na parte inferior da câmara de evaporação, de forma que o plasma de Ar incida sobre toda sua superfície, produzindo um desgaste uniforme no material.

As amostras a serem evaporadas são colocadas em uma série de discos metálicos no interior da câmara, estes discos realizam movimentos circulares no interior da câmara e rotatórios em torno de si mesmos. Desta forma, um movimento de sistema planetário é simulado garantindo uma melhor homogeneidade do filme produzido. O processo de deposição pode ser interrompido por meio de um *shutter*, que realiza um movimento vertical. Na posição superior, este permite o passo livre das partículas de material do alvo até o substrato. Na posição inferior, o *shutter* impossibilita o processo de deposição ao interromper o fluxo de material direcionado ao substrato.

O sistema de *Sputtering* utilizado permite a evaporação de filmes uniformes com uma espessura mínima de até 10nm. Quando as partículas do material se depositam no substrato desejado, elas inicialmente coalescem formando pequenas ilhas de material e, posteriormente, um filme uniforme e homogêneo.

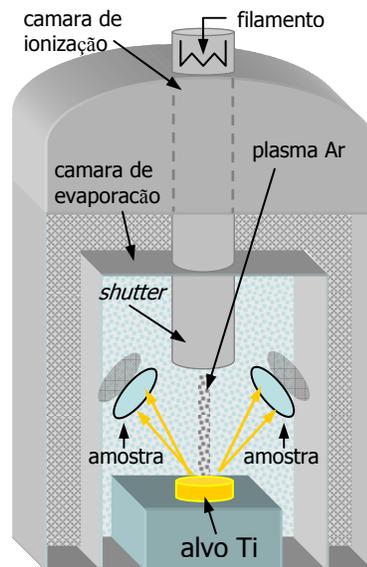


Fig. 3.10: Diagrama do sistema de evaporação por *Sputtering DC*. Para a deposição dos filmes finos de TiO_2 , um alvo de Ti é utilizado ao mesmo tempo que na câmara de evaporação é introduzida uma determinada quantidade de O_2 .

3.5.2 Crescimento e preparação das amostras

A preparação de filmes finos de TiO_2 para sua caracterização e entendimento de suas propriedades de transporte é a etapa previa à fabricação dos dispositivos eletrônicos em escala nanométrica.

Uma série de filmes finos de TiO_2 com espessuras de 35 e 200nm foram preparados através da técnica de *Sputtering*, descrita na seção anterior. O material com espessura de 200nm facilita os processos de caracterização por meio das técnicas que serão descritas na seção 3.6 (pois uma maior quantidade de material representa, de forma equivalente, sinais com maior intensidade para o caso, por exemplo, de medidas por Difração de raio- x). Por meio da utilização de filmes com espessuras de 35nm procura-se obter condições mais reais no caso dos dispositivos eletrônicos, isto é, analisar as propriedades do óxido em dimensões semelhantes as obtidas para o caso dos dispositivos eletrônicos, como descrito nos capítulos 5 e 6. Para a preparação dos filmes de TiO_2 é utilizado um alvo de Ti no sistema de evaporação por *Sputtering DC*. Ao mesmo tempo, a câmara de evaporação é carregada com uma determinada concentração de O_2 . Desta forma, os átomos de Ti , retirados do alvo por meio do bombardeio com íons de Ar , dirigem-se ao substrato onde é depositado o filme. Neste processo, os átomos de Ti reagem com as moléculas de O_2 , introduzidas previamente na câmara, para finalmente obter o filme de TiO_2 sobre os substratos.

Cabe mencionar que as características e composição do filme de TiO_2 obtido, dependem da quantidade de O_2 presente na câmara de evaporação durante o processo de deposição. Apesar disto, é difícil determinar a concentração do O_2 quando a evaporação está sendo realizada. Assim, o controle do processo é realizado pela medida do nível de vácuo dentro do sistema, em relação ao nível de vácuo obtido antes de introduzir o O_2 na câmara de evaporação. Como exposto na Fig. 3.11, quatro condições de evaporação foram consideradas, definidas como: A , B , C e D , onde A representa o caso em que uma baixa quantidade de O_2 é introduzida na câmara e, de forma crescente, D representa o caso onde a maior quantidade de O_2 foi utilizada. Sendo assim, espera-se que os filmes de TiO_2 sob a condição A apresentem a menor concentração de O_2 enquanto os filmes sob a condição D apresentem a maior concentração de O_2 . Mais adiante estas concentrações são determinadas de forma precisa, neste trabalho, por meio de técnicas como *XPS* e *RBS* (veja seção 3.6 e capítulo 4).

Por outro lado, os filmes evaporados se encontram inicialmente em estado amorfo, ou seja, os filmes não apresentam uma ordenação espacial, em termos atômicos e, conseqüentemente, não apresentam uma estrutura atômica definida. Desta forma, após a evaporação, é realizado um tratamento térmico (*annealing*) que permite reorganizar a composição dos filmes em uma determinada estrutura cristalina. Três diferentes temperaturas de *annealing* são consideradas neste trabalho, como ilustrado no diagrama da Fig. 3.11. Este tratamento térmico é realizado por meio do sistema de *RTA* (*Rapid Thermal Annealing*), como descrito no Anexo D.

Este conjunto de parâmetros (concentração de O_2 , espessura do filme e temperatura de *annealing*) permite obter filmes de TiO_2 com diferentes propriedades físicas, químicas e elétricas. Um estudo e mapeamento destas propriedades é realizado no capítulo 4 visando entender as principais características do TiO_2 para a sua implementação na fabricação de dispositivos eletrônicos.

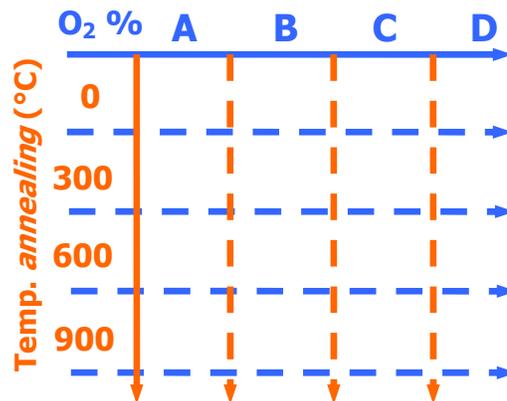


Fig. 3.11: Diagrama esquemático do conjunto geral de amostras de filmes finos de TiO_2 estudado aqui. Um total de amostras com quatro concentrações de O_2 , cada uma considerando quatro temperaturas de tratamento térmico (*annealing*) e duas espessuras, foram consideradas.

3.6 Técnicas experimentais de caracterização

Com o objetivo de estudar as propriedades físicas e químicas dos filmes finos de TiO_2 , assim como para determinar as diferentes fases cristalinas obtidas durante os processos de evaporação e tratamento térmico, uma série de técnicas experimentais são implementadas neste trabalho. Cabe mencionar que a análise realizada para cada uma destas técnicas procura somente estabelecer e descrever de forma geral as características dos filmes de TiO_2 . Sendo assim, não é o objetivo deste trabalho realizar tratamentos ou análises detalhadas para cada uma das técnicas. Este aprofundamento, embora seja interessante do ponto de vista científico, está fora do escopo deste trabalho. O objetivo é produzir uma biblioteca de amostras que podem ser utilizadas como referência para os estudos dos nanodispositivos, apresentados no capítulo 6 deste trabalho.

Do ponto de vista estrutural, técnicas como *AFM* permitem obter uma visão geral da topografia dos substratos, assim como quantificar parâmetros como a rugosidade dos filmes para as diferentes espessuras, concentrações de O_2 e tratamentos térmicos. Uma identificação mais detalhada das estruturas cristalinas pode ser realizada por meio de estudos por Difração de raio-x. As medidas de difração permitem identificar entre outros fatores, a fase cristalina predominante, o tamanho do cristalito e a textura para os diferentes filmes de TiO_2 . Assim, pode-se relacionar as propriedades cristalinas dos filmes com características ópticas – como o índice de refração, obtido através de medidas de Elipsometria.

Sendo que, com a técnica de crescimento dos filmes do TiO_2 não é possível obter uma ideia clara das exatas concentrações de Ti e O_2 presentes no material, duas técnicas de análise química são úteis neste ponto. Técnicas como *RBS* e *XPS* permitem obter de forma simples, importantes informações químicas dos filmes, tanto internamente, quanto de forma superficial, respectivamente.

Capítulo 4

Caracterização de filmes de TiO_2

“Titanium dioxide is a fascinating material from a surface-science point of view. So much is known now about its surface geometric and electronic structure, and about fundamentals steps in surface reactions, yet, so much is still to be learned. . . the system is complex enough that it might still deliver some surprises.”

Tomado de: U. Diebold, Surface Science Reports[62]

4.1 Introdução: filmes finos de TiO_2

Conforme mencionado anteriormente, esta etapa do trabalho tem a finalidade de produzir uma biblioteca de amostras que podem ser utilizadas como referência para estudos em nanodispositivos. Assim, consideram-se aqui, filmes de TiO_2 preparados para diferentes condições de evaporação – concentração de oxigênio, bem como também de cristalização via processos de tratamento térmico realizados por meio do sistema de *RTA*. Estudando as características ópticas, morfológicas, químicas e eletrônicas dos filmes de TiO_2 em função de parâmetros como concentração de oxigênio e temperatura de cristalização, pretende-se obter um controle adequado do crescimento e desempenho elétrico que permita: *i*) estudar a presença e influência de defeitos ou impurezas no material e *ii*) a implementação adequada destes filmes na fabricação de dispositivos eletrônicos que permitam compreender a dinâmica de uma interface metal/semicondutor, fundamental para avançar na direção do entendimento dos fenômenos de chaveamento elétrico.

Embora um filme com espessura maior facilite consideravelmente os processos de caracterização, deve-se considerar o fato de que filmes com espessuras menores devem ser utilizados na implementação do material para a fabricação de dispositivos eletrônicos. Assim, torna-se interessante realizar um processo de caracterização tanto para filmes finos quanto para filmes mais espessos, verificando variações das propriedades do material em função da espessura. Uma descrição geral das técnicas de caracterização e de análise utilizadas nesta etapa do trabalho se apresenta na Tabela 4.1.

Tab. 4.1: Características gerais das diferentes técnicas de análise utilizadas.

Técnica de análise	Análise superficial	Análise de <i>bulk</i>	Análise morfológica	Análise elementar	Estrutura cristalina
<i>XPS</i>	✓	—	—	✓	—
<i>RBS</i>	—	✓	—	✓	—
<i>AFM</i>	✓	—	✓	—	—
<i>XRD</i>	—	✓	—	—	✓
Elipsometria	—	✓	—	—	—

Técnica de análise	Tipo de excitação	Radiação analisada	Limite de resolução	Informações obtidas	Outras características
<i>XPS</i>	raio-X	raio-X	1-10nm (superficial)	concentrações, contaminantes etc.	baixa energia ~ [keV], elementos > Z=3
<i>RBS</i>	íons	íons	até 300nm (<i>bulk</i>)	estequiometria, concentrações etc.	alta energia ~ [MeV], elementos > Z=6
<i>AFM</i>	interação atrativa e repulsiva	—	atômico (topografia)	topografia, rugosidade	modos: contato, <i>tapping</i> , litho etc.
<i>XRD</i>	raio-X	raio-X	300-600nm (dep. de energia e ângulo)	fases, textura, tamanho de cristalito	energia ~ 8keV, incidência rasante
Elipsometria	laser	luz visível	(<i>bulk</i>)	índice de refração, espessura de filme	comprimento de onda ~ 700nm

Tab. 4.2: Razões de Ti e O_2 obtidas por *RBS* para TiO_2 sem tratamento térmico.

200nm	$x(TiO_x)$	Δx	35nm	$x(TiO_x)$	Δx
A	1.25	0.05	A	1.43	0.05
B	1.62	0.05	B	1.69	0.05
C	1.87	0.05	C	1.93	0.05
D	1.88	0.05	D	2.05	0.05

Tab. 4.3: Razões de Ti e O_2 obtidas por *RBS* para TiO_2 (*annealing* de 600°C).

200nm	$x(TiO_x)$	Δx	35nm	$x(TiO_x)$	Δx
A	1.41	0.05	A	1.94	0.05
B	1.56	0.05	B	1.90	0.05
C	1.89	0.05	C	1.91	0.05
D	1.93	0.05	D	1.97	0.05

4.2 Caracterização química

4.2.1 Rutherford *Backscattering* (*RBS*)

Análogas às análises de *XPS*, as medidas por *RBS* permitem obter informação referente à composição química dos filmes. Apesar disto, quando comparada a técnica de *XPS*, a técnica de *RBS* utiliza energias maiores e, por isto, é possível obter informação química em uma profundidade maior dentro do filme de TiO_2 . Assim, estas técnicas tornam-se complementares, fazendo possível a análise química tanto no interior dos filmes (*RBS*) quanto na superfície (*XPS*).

Nas Tabelas 4.2 e 4.3 apresenta-se um resumo dos resultados experimentais obtidos pela técnica de *RBS* para os casos particulares das amostras em estado amorfo e com um tratamento térmico de 600°C, resultados para outras condições experimentais estão no anexo F⁽¹⁾.

A Fig. 4.1 expõe o espectro típico obtido pelas análises de *RBS* para os filmes de TiO_2 , em que se considera o caso de maior concentração de oxigênio (condição *D*) para uma espessura de 200nm, conforme as condições para concentração de oxigênio definidas no capítulo 3 da tese – veja Fig. 3.11. Cabe mencionar que a diferença no *background* observada comparando os espectros de amostras sem tratamento térmico com as amostras submetidas a uma determinada temperatura, deve-se ao substrato utilizado para a deposição dos filmes. No caso das amostras sem tratamento térmico, os filmes podem ser evaporados em substratos de carbono, o quais apresentam um sinal menor no *background*. Já no caso das amostras com tratamento térmico devem ser utilizados substratos de *Si*, que apresentam um sinal maior, como pode-se observar na Fig. 4.1. A

⁽¹⁾As medidas de *RBS* apresentadas nestes trabalho foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, com colaboração do Prof. Dr. Cláudio Radtke.

partir deste tipo de espectro é calculada a área dos picos que correspondem tanto ao Ti quanto ao O_2 , como indicado na Fig. 4.1, o que permite finalmente obter as razões de TiO_x – estequiometria, para os diferentes parâmetros experimentais, como apresentado nas tabelas 4.2, 4.3 e no anexo F.

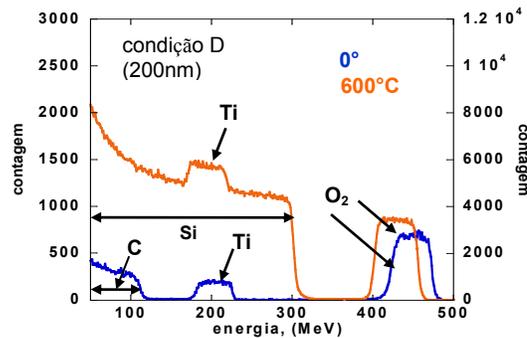


Fig. 4.1: Espectros típicos de *RBS* para filmes de TiO_2 sob diferentes condições de tratamento térmico, considerando uma espessura de 200nm e uma alta concentração de oxigênio no material.

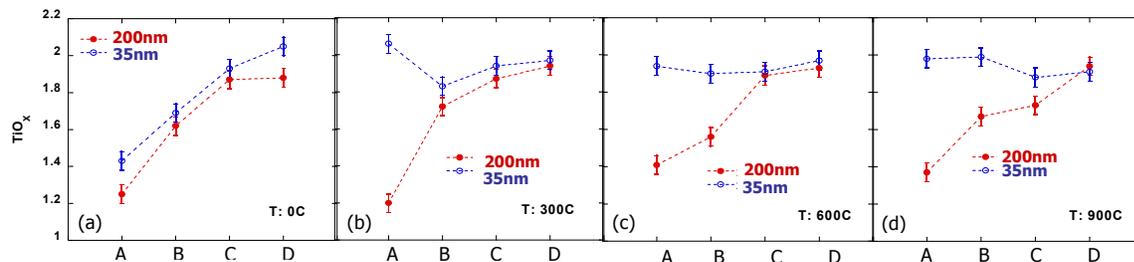


Fig. 4.2: Estequiometria dos filmes de óxido de titânio obtida a partir das medidas de *RBS*, para as diferentes condições de evaporação, espessura e temperatura de *annealing*. **A**, **B**, **C** e **D** denotam as concentrações de oxigênio dadas na Fig. 3.11. Erro experimental, relacionado ao próprio sistema de medida, define-se como 5%.

A estequiometria dos filmes de TiO_2 para as diferentes condições experimentais pode ser observada na Fig. 4.2, para o caso dos filmes de 35nm e 200nm. É importante destacar que, mesmo para altas temperaturas de tratamento térmico (o que favorece a cristalização do filme), os casos de baixa concentração de oxigênio (condições *A* e *B*) diferem consideravelmente da estequiometria do TiO_2 – o que pode sugerir a presença ou formação de outras fases cristalinas. A partir de este ponto, é possível quantificar as condições de evaporação definidas previamente como *A-D*, e pode-se utilizar, então, nas seções subsequentes, os valores reais da estequiometria dos filmes.

4.2.2 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Informação importante sobre a composição química dos filmes de TiO_2 é obtida pela realização de análises de XPS⁽²⁾. Esta técnica permite determinar os diferentes estados químicos, assim como as concentrações, tanto de Ti quanto de oxigênio presentes nos filmes. Cabe ressaltar que a técnica de XPS é uma técnica superficial, de forma tal que é possível estudar os níveis de valência do material e determinar as concentrações dos diferentes estados de oxidação dos elementos presentes.

Na Fig. 4.3 é exposto um espectro típico de XPS obtido para os filmes de TiO_2 estudados. Conforme a Fig. 4.2(a), considera-se um filme com alta concentração de oxigênio (condição C, que corresponde ao caso TiO_x , onde $x=1.87$). Em (a) mostra-se a varredura total do espectro e são indicadas as diferentes regiões analisadas, tanto para o caso de oxigênio ($O 1s$) quanto para o caso de titânio ($Ti 2p$). Em (b) e (c) mostra-se o detalhe das regiões a partir das quais são calculadas as razões de metal e óxido presentes nos filmes para cada uma das condições de evaporação e tratamento térmico.

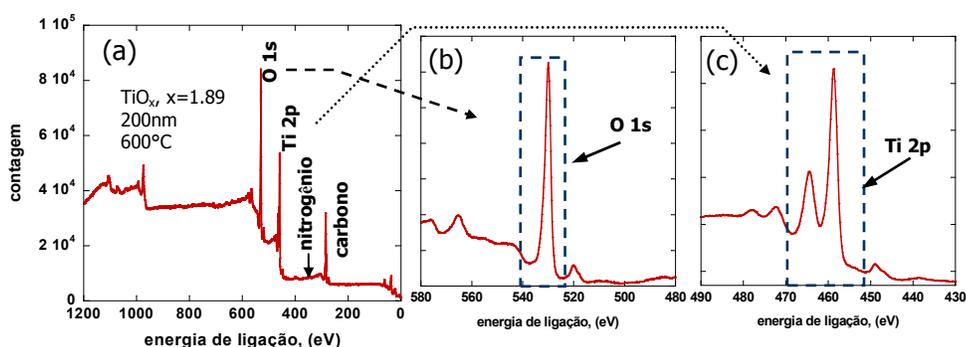


Fig. 4.3: Espectro típico de XPS para filmes de TiO_2 , considerando filmes de 200nm de espessura e uma alta concentração de oxigênio. Em (a) mostra-se a varredura total do espectro, enquanto (b) e (c) mostram o detalhe para os picos analisados de oxigênio e titânio, respectivamente

Na tabela 4.4 estão os resultados dos diferentes espectros, para o caso dos filmes de 200 nm de espessura (resultados análogos são obtidos considerando os filmes de 35 nm de espessura). Estes resultados são mostrados considerando as diferentes temperaturas de tratamento térmico estudadas. Cabe mencionar que as porcentagens obtidas aqui são calculadas utilizando o programa *CasaXPS*, e considerando a área sob a curva dos picos do espectro que correspondem tanto ao Ti quanto ao O_2 . Por outro lado, x representa a estequiometria do material para cada condição de evaporação (concentração de oxigênio), obtido por *RBS*.

A razão O_2/Ti para diferentes temperaturas de *annealing* é apresentada na Fig. 4.4, em função da estequiometria dos filmes obtida por medidas de *RBS* – considerando os filmes amorfos. A

⁽²⁾As medidas de XPS apresentadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Síntese Química do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LSQ-LNLS.

Tab. 4.4: Razões O_2/Ti obtidas por XPS para filmes de óxido de titânio (espessura:200nm)

$x(0^\circ\text{C})$ (RBS)	O_2 (%) (± 0.01)	Ti (%) (± 0.01)	razão (O_2/Ti) (± 0.01)	$x(300^\circ\text{C})$ (RBS)	O_2 (%) (± 0.01)	Ti (%) (± 0.01)	razão (O_2/Ti) (± 0.01)
1.25	59.50	40.50	1.47	1.20	61.90	38.10	1.62
1.62	64.70	35.30	1.83	1.72	64.40	35.60	1.81
1.87	62.40	37.60	1.66	1.87	66.90	33.10	2.02
1.88	61.50	38.50	1.60	1.94	67.90	32.10	2.12
$x(600^\circ\text{C})$ (RBS)	O_2 (%) (± 0.01)	Ti (%) (± 0.01)	razão (O_2/Ti) (± 0.01)	$x(900^\circ\text{C})$ (RBS)	O_2 (%) (± 0.01)	Ti (%) (± 0.01)	razão (O_2/Ti) (± 0.01)
1.41	60.70	39.30	1.54	1.37	56.20	43.80	1.28
1.56	62.90	37.10	1.70	1.67	61.90	38.10	1.62
1.89	65.50	34.50	1.90	1.73	62.50	37.50	1.67
1.93	68.30	31.70	2.15	1.94	64.30	35.70	1.80

análise por XPS permite quantificar precisamente a quantidade de oxigênio presente na superfície dos filmes de TiO_2 .

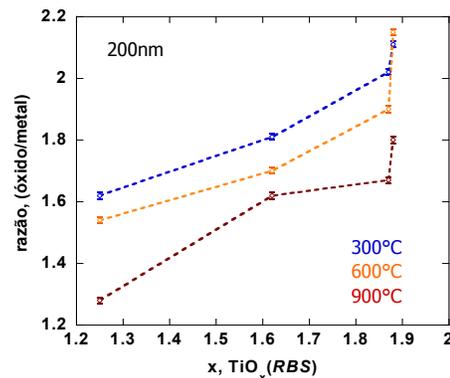


Fig. 4.4: Razão O_2/Ti para filmes de TiO_2 de 200nm de espessura obtidas por XPS em função da estequiometria obtida por RBS. Erro experimental, relacionado ao próprio sistema de medida, define-se como 1% (veja tabela 4.4).

Na Fig. 4.5(a) mostra-se a região do espectro de XPS que corresponde ao Ti , considerando o espectro apresentado previamente na Fig. 4.3(c), no qual foi considerado um filme com alta concentração de oxigênio ($x=1.89$). Uma comparação dos espectros é realizada considerando um filme com baixa concentração de oxigênio ($x=1.41$). Uma variação observada nos espectros (a presença de um sinal adicional no espectro) sugere a presença de diferentes estados de oxidação para o Ti . Este espectro é apresentado com mais detalhe em (b). A curva sólida em preto corresponde ao espectro original, enquanto que as curvas em azul, vermelho e laranja correspondem

aos ajustes realizados pelo programa *CasaXPS* para determinar as concentrações de material. Este tipo de variação no espectro é observada em amostras fabricadas com baixa concentração de oxigênio. Por outro lado, é possível associar este sinal adicional à formação de outras fases cristalinas do óxido de titânio, neste caso Ti_2O_3 [84]. Desta forma, as análises por *XPS* sugerem a presença de diferentes fases cristalinas, em conformidade com os resultados obtidos posteriormente por medidas de Difração de raio-X, expostos na Fig. 4.11.

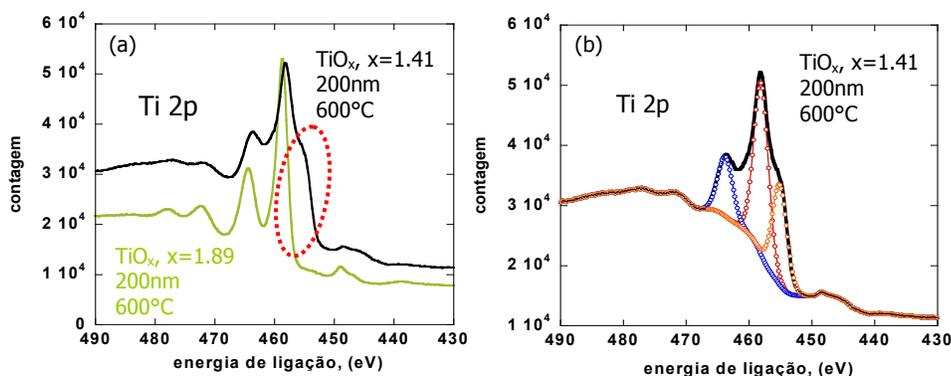


Fig. 4.5: Espectro de *XPS* para diferentes concentrações de O_2 em filmes de TiO_2 de 200nm de espessura, para o caso do *Ti 2p*.

4.3 Caracterização estrutural e morfológica

4.3.1 Microscopia de Força Atômica

Medidas de topografia por *AFM* permitem obter uma noção mais clara da morfologia dos filmes de TiO_2 , determinando características importantes como a rugosidade do material e o tamanho do partículas do mesmo. Na Fig. 4.6, medidas de topografia mostram as características dos filmes de TiO_2 para as diferentes condições de crescimento. Os filmes expostos correspondem à espessura de 200nm. Estruturas granulares de partículas com altura máxima de aproximadamente 3nm, diâmetro de aproximadamente 20nm e rugosidade que oscila entre 7 e 5nm são obtidas para estas condições de evaporação, como indicado na Fig. 4.6. Efeitos de convolução com a ponta e os limites de resolução, impedem que uma análise mais quantitativa seja realizada por *AFM*. Faz-se necessário, portanto, a utilização de outras técnicas que permitam obter informações sobre a estrutura do material, como é o caso da Difração de Raio-X.

Cabe ressaltar, também, a necessidade de utilizar técnicas de análise que permitam considerar áreas superficiais maiores para estudo das características dos filmes e sua uniformidade. A Fig. 4.7 apresenta uma imagem de topografia obtida por *AFM*. Esta figura representa uma área de $10 \times 10 \mu m^2$ [Fig. 4.7(a)], para o caso de um filme de 200nm de espessura, considerando o caso TiO_x , $x=1.87$ (veja tabela 4.2) e no estado amorfo. De forma qualitativa, a superfície do material

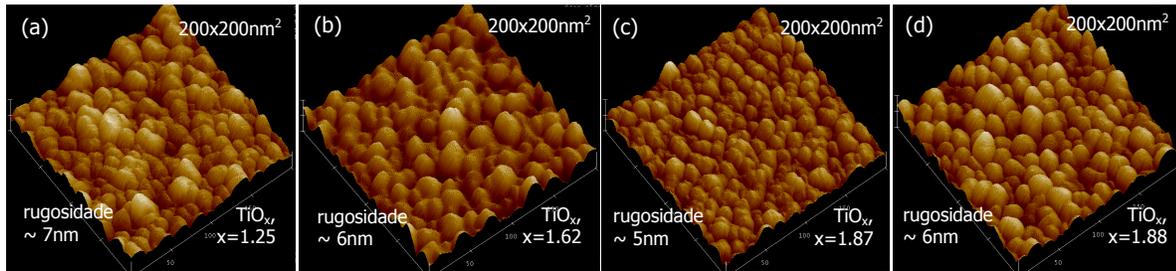


Fig. 4.6: Características de topografia para filmes de TiO_2 com diferentes condições de crescimento.

apresenta regiões não uniformes que podem estar relacionadas à quantidade de oxigênio presente nos filmes após os processos de evaporação. A Fig. 4.7(b) apresenta um detalhe da região indicada em (a).

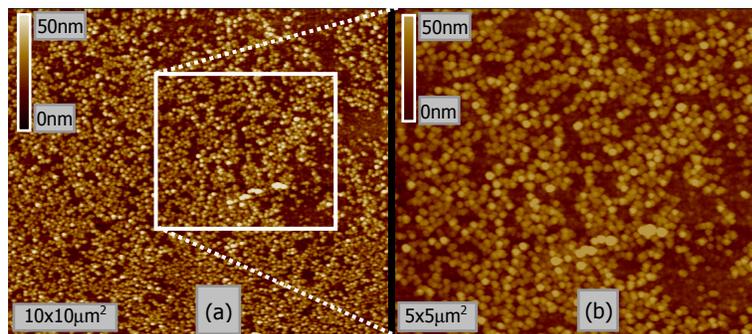


Fig. 4.7: Defeitos de crescimento para filmes de TiO_2 . Considera-se aqui, um filme de 200nm de espessura e alta concentração de oxigênio ($x=1.87$), no estado amorfo.

4.3.2 Difração de Raio-X

A presença de uma determinada fase do TiO_2 pode definir as propriedades de transporte do material[82] e, conseqüentemente, dos dispositivos eletrônicos a serem desenvolvidos. Assim, é importante realizar um estudo estrutural dos filmes de TiO_2 , obtendo informação importante sobre a estrutura do material, a qual não é possível obter por medidas de *AFM*. Mapeando estas características estruturais, em função das condições de evaporação e tratamento térmico, é possível determinar cada uma das diferentes fases do TiO_2 obtidas. Desta forma, avaliar os diferentes parâmetros estruturais, por meio de medidas de Difração por raio-X (*XRD*),⁽³⁾ torna-se importante.

⁽³⁾As medidas de Difração por Raio-X apresentadas neste trabalho foram realizadas na linha de difração XRD1, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS.

A partir desta técnica determina-se a fase cristalina predominante e se o material apresenta algum tipo de textura. Por outro lado, com a utilização do programa PowderCell[83], é possível criar padrões teóricos para as diversas fases do óxido de titânio, afim de comparar estes com os espectros obtidos para as diversas amostras e determinar, assim, a fase cristalina para cada uma das diversas condições de evaporação e temperaturas de tratamento térmico. Cabe mencionar que, nos padrões obtidos com este programa, considera-se um pó ideal, de forma que todas as direções cristalográficas são apresentadas. Na Fig. 4.8 é possível observar os padrões teóricos utilizados para identificar as fases cristalinas no conjunto de amostras definido na Fig. 3.11 do capítulo 3 da tese.

Independentemente das condições de evaporação utilizadas, todos os filmes de óxido de titânio em seu estado original – sem tratamento térmico – apresentam um estado amorfo, ou seja, não apresentam nenhuma estrutura cristalina preferencial. Isto torna-se evidente ao observar os espectros mostrados na Fig. 4.9, nos quais se considera o caso de $x=1.94$, para um filme de 200nm de espessura. A curva laranja, na Fig. 4.9, mostra o filme no seu estado amorfo. As curvas azul e vermelha correspondem ao mesmo filme após ter sido realizado um tratamento térmico com temperatura de 900°C, em que podem ser observadas direções cristalográficas preferenciais características. Comparando estes padrões de difração com o padrão mostrado na Fig. 4.8(a) é possível determinar a formação da fase de anatásio para o caso particular destas condições de evaporação e tratamento térmico. Aqui, são expostos dois tipos de tratamento térmico (lento e rápido) visando determinar se a velocidade, em que é realizado o tratamento, interfere na cristalização do filme de óxido de titânio. O caso do tratamento térmico rápido (*RTA*) é descrito com mais detalhe no Anexo D.

Para o caso do tratamento térmico lento, um forno convencional é utilizado. Neste caso, o tratamento é realizado em uma atmosfera de nitrogênio, onde uma taxa de 30°C/min é utilizada para atingir o valor de temperatura desejada, sendo que o filme é mantido neste valor particular de temperatura por 10min e posteriormente levado até temperatura ambiente. Uma vez que não é observada clara influência do tipo de tratamento térmico no processo de cristalização dos filmes, opta-se pela utilização do tratamento térmico rápido para todos os resultados mostrados neste capítulo.

Os filmes de TiO_2 preparados nas maiores concentrações de oxigênio ($x=1.87$ e $x=1.88$) apresentam todos a fase cristalina do anatásio quando tratados termicamente a temperaturas de 600°C e 900°C, como pode-se observar na Fig. 4.10 – comparando os padrões com os mostrados na Fig. 4.8(a) – para o caso dos filmes tanto de 35nm quanto de 200nm. É importante destacar também que os filmes finos de 35nm apresentam maior textura e esta se caracteriza por uma relação da intensidade do sinal dos picos (correspondentes aos diferentes planos cristalográficos) a qual difere da relação calculada para o caso de um pó ideal (resultado teórico obtido por meio do PowderCell), ou seja, como observa-se na Fig. 4.10(a), alguns dos picos de difração – especificamente os que correspondem aos planos (103), (112) e (105), quando comparando com a Fig. 4.8(a) – encontram-se ausentes nos padrões de difração. Neste caso, os picos presentes no padrão da Fig. 4.10(a) indicam em que direção o TiO_2 se encontra preferencialmente orientado sobre o substrato de Si(111).

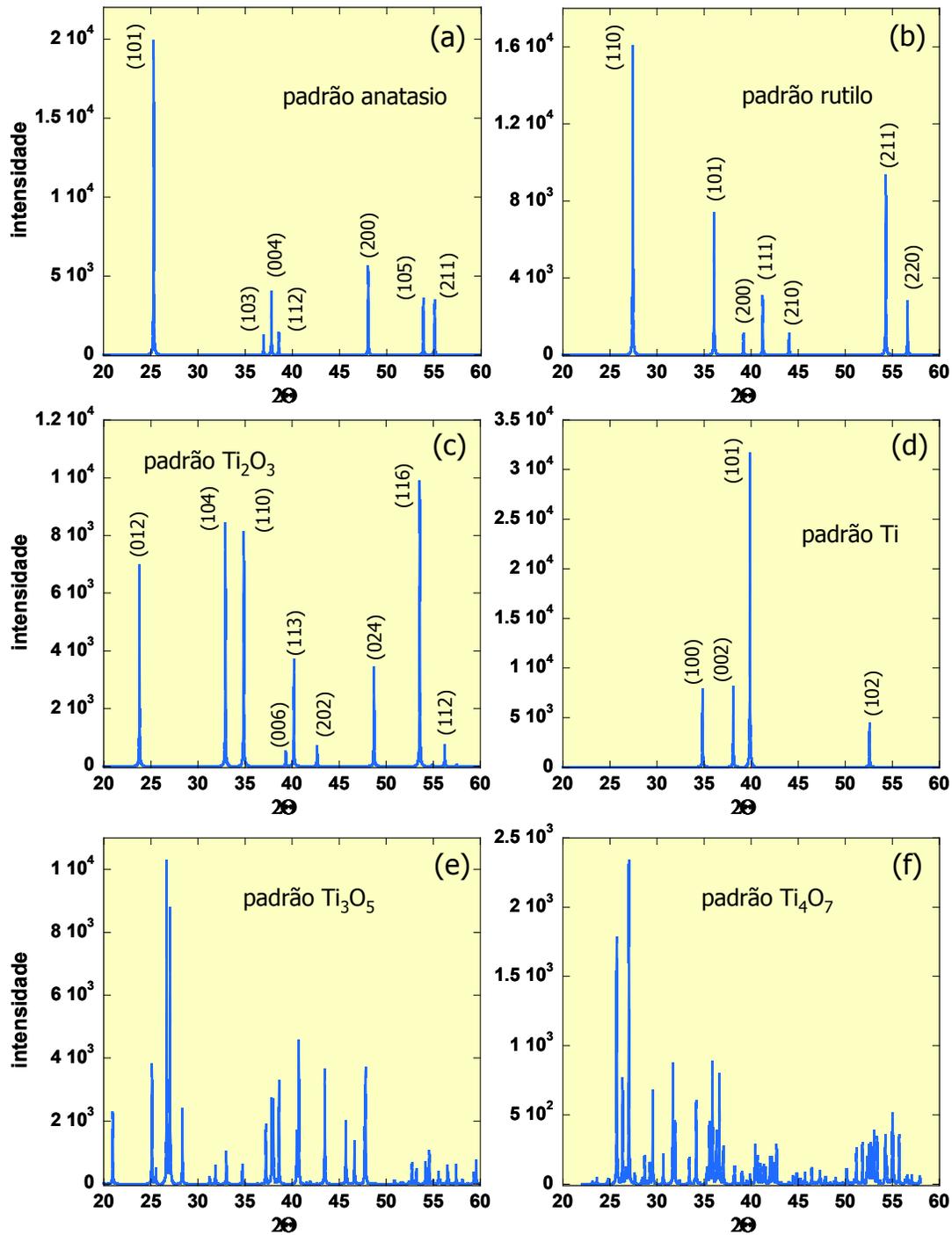


Fig. 4.8: Padrões de difração para as diferentes fases cristalinas do TiO_2 , gerados com o programa PowderCell[83].

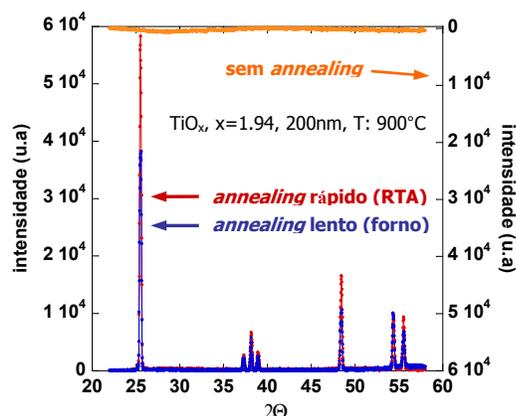


Fig. 4.9: Padrão de difração de raio-X de filmes de TiO_2 para diferentes tipos de tratamento térmico. Para facilitar a sua observação, em relação aos casos de tratamento térmico rápido e lento (curva vermelha e azul, respectivamente), o padrão de difração para o caso da amostra no estado amorfo (curva laranja) mostra-se com a escala de intensidade invertida.

Embora os resultados mostrados correspondam à varreduras somente em 2-theta , diversas varreduras foram verificadas, considerando diferentes valores do ângulo θ , obtendo-se, em todos os casos, as mesmas características de textura mostradas na Fig. 4.10(a). É utilizado aqui, um ângulo fixo θ pequeno (2-3 graus), para evitar que o raio-X possa penetrar consideravelmente dentro do material e, assim, perder o sinal de interesse – o sinal da superfície. Para as configurações de ângulos e energia utilizada (aproximadamente 8keV) espera-se uma penetração do raio-X no material menor que 300nm.

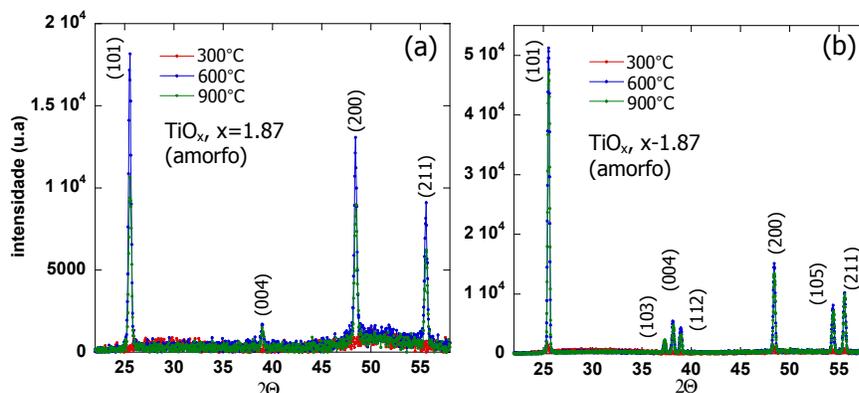


Fig. 4.10: Padrões de difração de filmes de TiO_2 para diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando alta concentração de oxigênio e filmes de 35nm (a) e 200nm (b) de espessura.

Quando se trata de condições com baixa concentração de oxigênio durante o processo de eva-

poração, não é possível obter a fase de anatásio nos filmes de TiO_2 , como mostra-se na Fig. 4.11 (a) e (b), considerando os casos de $x=1.25$ e $x=1.62$, respectivamente. Apesar dos difratogramas não serem bem definidos, como no caso de $x=1.87$ e $x=1.88$ apresentados anteriormente, picos característicos para outras fases cristalinas do óxido de titânio podem ser identificados quando comparado com os padrões na Fig. 4.8. Comparando a Fig. 4.8(c) com a Fig. 4.11(a) podem ser identificados picos de difração correspondentes a planos cristalinos para a fase Ti_2O_3 , estes planos estão indicados na Fig. 4.11(a).

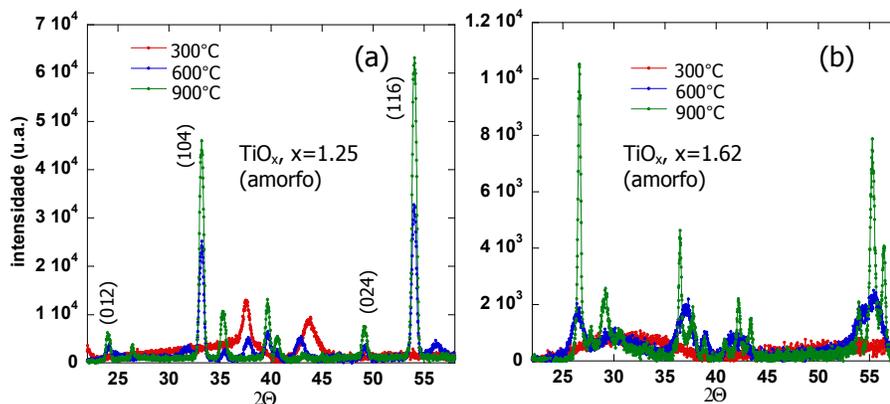


Fig. 4.11: Padrão de Difração de raio-X para filmes de TiO_2 de 200nm de espessura, em função da temperatura de annealing, considerando, no estado amorfo, uma estequiometria de $x=1.25$ (a) e $x=1.62$ (b).

4.4 Caracterização óptica

O TiO_2 se caracteriza por ser um material de alto índice de refração[81]. Assim, devido aos filmes serem produzidos para diferentes concentrações de oxigênio, a Elipsometria é uma das técnicas a ser implementada para determinar e verificar as características ópticas do material. Na Fig. 4.12 é observada a variação do índice de refração dos filmes de TiO_2 em função da estequiometria obtida por meio das medidas de *RBS* (veja tabela 4.2), para cada uma das diferentes concentrações de oxigênio nas quais são evaporados os filmes. Os dados apresentados correspondem aos filmes com espessuras de 200 e 35nm.

A linha tracejada representa o valor típico do índice de refração para o TiO_2 na fase rutilo, considerando um comprimento de onda de aproximadamente[81] 700nm – utilizado para realizar as medidas de Elipsometria neste trabalho.

Devido às limitações próprias do equipamento de evaporação (*Sputtering DC*), é possível trabalhar somente dentro de um intervalo limitado de concentração de oxigênio dentro da câmara. Isto se deve ao fato de que quanto maior a quantidade de oxigênio injetada durante o processo de

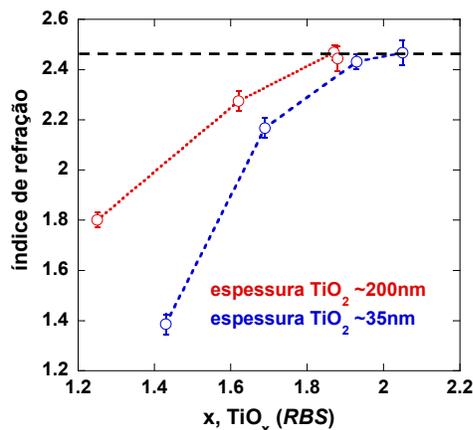


Fig. 4.12: Índice de refração em função da estequiometria obtida por *RBS*. Consideram-se aqui espessuras de 35 e 200nm, para o caso de amostras em estado amorfo (sem tratamento térmico). Erro é definido como o desvio padrão de uma série de medições realizadas no mesmo ponto da amostra para cada condição de evaporação.

deposição, menor é a qualidade do nível de vácuo do sistema (atingindo ordens de 10^{-5} mbarr para concentrações de oxigênio na condição de $x=1.88$, por exemplo). Assim, as taxas de evaporação são reduzidas, dificultando a obtenção de filmes com espessuras maiores. Apesar disso, as concentrações utilizadas permitiram a obtenção de filmes quase estequiométricos, como verificado na Fig. 4.12.

Os resultados mostrados na Fig. 4.12 sugerem a existência de um limite para a incorporação de átomos de oxigênio em filmes de TiO_2 pelo processo de deposição utilizado. Como resultado disto, o índice de refração torna-se independente da quantidade de oxigênio que é injetada na câmara durante o processo de evaporação, sendo este independente da concentração de oxigênio.

A dependência do índice de refração em relação à temperatura de *annealing* é exposta na Fig. 4.13. Em comparação com os resultados obtidos na Fig. 4.12, o índice de refração apresenta maior relação de dependência com a concentração de oxigênio utilizada para os processos de evaporação do que com a temperatura de *annealing* utilizada para favorecer a cristalização dos filmes. Para o caso de altas concentrações de oxigênio ($x \sim 2$), a variação do índice de refração independe do filme se encontrar no estado amorfo (baixa temperatura de *annealing*) ou cristalino (alta temperatura de *annealing*) [veja Figs. 4.13(a) e (b)]. Já para o caso de baixa concentração de oxigênio ($x \ll 2$), a quantidade de oxigênio presente no material não é suficiente para obter filmes de TiO_2 estequiométricos e, assim, outras espécies de óxido de titânio podem estar presentes no material, tanto no estado amorfo quanto no estado cristalino. A Tabela 4.5 resume os resultados mostrados nas Figs. 4.12 e 4.13, para todas as concentrações e temperaturas de *annealing* utilizadas (x denota a estequiometria dos filmes obtida por *RBS*).

Tab. 4.5: Índice de refração do TiO_2 obtidos por meio de Elipsometria.

x (200nm)			Índice de refração					
(RBS)	T. Amb.	(\pm)	300°C	(\pm)	600°C	(\pm)	900°C	(\pm)
1.25	1.80	0.03	1.69	0.05	2.09	0.03	2.08	0.04
1.62	2.27	0.04	2.31	0.04	2.37	0.03	2.40	0.04
1.87	2.47	0.03	2.43	0.03	2.47	0.03	2.48	0.04
1.88	2.44	0.05	2.44	0.04	2.46	0.04	2.51	0.03
x (35nm)			Índice de refração					
(RBS)	T. Amb.	(\pm)	300°C	(\pm)	600°C	(\pm)	900°C	(\pm)
1.43	1.39	0.04	1.59	0.05	2.18	0.04	2.20	0.05
1.69	2.17	0.04	2.41	0.04	2.31	0.03	2.27	0.04
1.93	2.45	0.03	2.45	0.04	2.46	0.03	2.51	0.03
2.05	2.47	0.05	2.43	0.04	2.52	0.04	2.49	0.03

4.5 Comentários finais

A estequiometria dos filmes de TiO_2 foi determinada neste capítulo, permitindo quantificar de forma precisa as concentrações de O_2 e Ti presentes nos filmes. Além da verificação de características morfológicas e de textura, duas fases cristalinas foram predominantemente identificadas: anatásio para o caso de altas concentrações de O_2 e, Ti_2O_3 para o caso de filmes com baixa concentração de O_2 .

As técnicas implementadas nesta etapa do trabalho permitem obter uma descrição geral das características mais importantes do TiO_2 , desde o ponto de vista morfológico, estrutural, químico e óptico. Esta biblioteca de amostras e mapeamento de parâmetros de crescimento (como concentração de oxigênio e temperatura de *annealing*) podem permitir um melhor entendimento da resposta elétrica dos nanodispositivos a base de TiO_2 fabricados nos próximos capítulos deste trabalho.

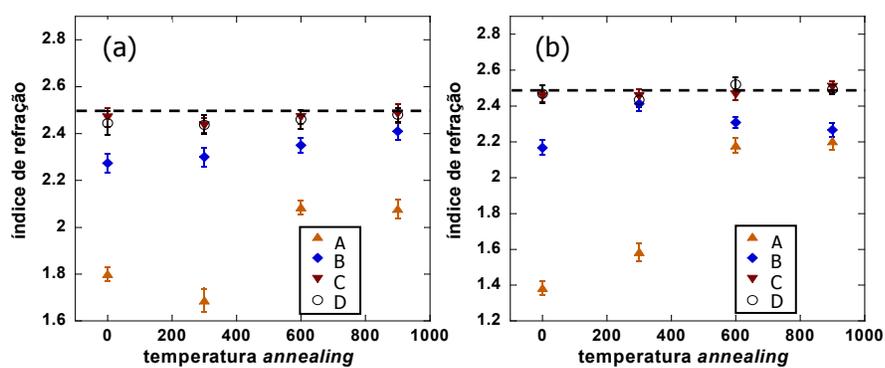


Fig. 4.13: Índice de refração em função da temperatura de tratamento térmico (*annealing*), considerando a estequiometria obtida por meio de *RBS*. (a) 200nm de espessura e (b) 35nm de espessura. Erro é definido como o desvio padrão de uma série de medições realizadas no mesmo ponto da amostra para cada condição de evaporação e temperatura.

Capítulo 5

Litografia por Oxidação Anódica Local por meio de AFM em filmes de Ti

“...we are not concerned with imaging. We are concerned with the generation of structure, the modification of surfaces and the manipulation of objects on these surfaces. We are interested in the nano-scale where structures have dimensions of nanometers.”

C. F. Quate, apresentado ao NATO Science Forum, Novembro 1990

5.1 Introdução

O capítulo 5 apresenta inicialmente uma descrição geral de uma das técnicas mais importantes de varredura por ponta atualmente – Microscopia de Força Atômica (*AFM*). Pretende-se aqui mostrar as noções básicas para sua implementação no desenho e fabricação de dispositivos eletrônicos por técnicas de litografia. A técnica utilizada é a Oxidação Anódica Local ou Seletiva (*LAO*). Os fundamentos básicos, assim como as ferramentas necessárias para sua implementação, foram aprendidos e desenvolvidos em trabalhos prévios [50], o que permite um controle mais adequado para sua implementação no presente trabalho.

Uma visão geral da montagem experimental necessária para realizar a litografia por Oxidação Anódica Local, assim como alguns dos diversos processos de caracterização para a otimização das estruturas fabricadas, são também apresentadas neste capítulo. Realiza-se uma recapitulação dos fundamentos e aspectos básicos do processo de litografia por Oxidação Anódica Local por *AFM*, detalhes mais específicos podem ser encontrados em [50].

5.2 Microscopia de Varredura por Ponta

5.2.1 Descrição geral

A Microscopia de Varredura por Ponta (*SPM*) representa uma ferramenta fundamental em Física do Estado Sólido e em diversas áreas de pesquisa nos últimos anos, porque estas técnicas de microscopia permitem não somente a obtenção de imagens de uma determinada área, mas também a caracterização e manipulação da estrutura dos materiais numa escala que inclui proporções atômicas. Como mencionado, o espectro de materiais estudados por meio desta técnica é enorme e continua a crescer de forma significativa. Materiais metálicos[85, 91], óxidos[80], semicondutores[90, 85, 88], polímeros[85, 86, 87] e até sistemas biológicos[92, 93] podem hoje ser estudados de forma rotineira por meio das técnicas de *SPM*.

A família de técnicas para Microscopia de Varredura por Ponta é composta de ferramentas como a Microscopia de Tunelamento (*STM*) e a Microscopia de Força Atômica (*AFM*). Ao invés de utilizar lentes ou feixes de luz ou elétrons, estas técnicas utilizam uma ponta que é varrida sobre a superfície da amostra. Pode existir também o caso da superfície ser varrida, enquanto a ponta é mantida numa posição fixa. Isto permite eliminar qualquer tipo de restrição em relação à resolução por causa do comprimento de onda da luz ou elétrons permitindo, de forma relativamente simples, a obtenção de imagens em resolução atômica. Cada uma destas técnicas é caracterizada pela natureza de uma interação específica entre a ponta e a superfície da amostra a ser analisada.

A primeira das ferramentas mencionadas anteriormente utiliza o microscópio de tunelamento, inventado em 1981 por Gerd Bining e Heinrich Rohrer[94]. Seu princípio de funcionamento é baseado no tunelamento de elétrons entre uma fina ponta metálica, geralmente, de tungstênio, e a superfície condutora da amostra. Apesar da ponta e a amostra estarem separadas por uma determinada distância da ordem de angstroms, uma corrente elétrica flui nesta interface devido ao tunelamento de elétrons. Esta corrente elétrica depende exponencialmente da distância de separação entre a ponta e a superfície da amostra. De forma geral, a topografia da amostra pode ser reproduzida realizando uma varredura sobre a superfície da amostra e monitorando simultaneamente a corrente elétrica a cada ponto.

A mais recente das técnicas de varredura por ponta, utiliza o microscópio de força atômica, inventado em 1986 por Bining, Quate e Gerber[95]. Esta versátil ferramenta teve um impacto sem precedentes na área de Nanotecnologia e ainda hoje continua a ser a ferramenta básica de pesquisa em Nanociência.

5.2.2 Princípio de operação: Microscopia de Força Atômica

Como mencionado anteriormente, cada uma das técnicas de *SPM* é caracterizada pelo tipo de interação entre a ponta e a superfície da amostra a ser estudada. No presente trabalho descreve-se, de forma geral, o princípio de funcionamento do microscópio de força atômica que é a ferramenta implementada para o desenho e fabricação dos dispositivos eletrônicos a partir da técnica de Oxidação Anódica Local – descrita na seção 5.3 (mais detalhes podem ser obtidos em [50]).

No caso da técnica de Microscopia de Força Atômica, o fundamento de operação é a medição das forças de interação na interface ponta-amostra. A natureza destas forças depende diretamente da distância de separação entre a ponta (ou sonda) e a amostra, conforme se observa de forma esquemática na Fig. 5.1(b). Conforme a sonda do *AFM* aproxima-se da superfície da amostra, forças de atração de longo alcance, como forças de *Van der Waals*, são inicialmente geradas.

De forma geral, o microscópio de força atômica funciona em condições de ambiente normais, ou seja, não é necessário um ambiente de vácuo para realizar as medidas. Assim, forças capilares começam também a fazer parte do espectro de forças experimentadas na interface ponta-amostra, devido a existência de uma fina “camada de contaminação” composta principalmente de água e cuja espessura varia dependendo da umidade. Esta camada torna-se fundamental para a implementação do microscópio de força atômica na fabricação de dispositivos por técnicas de litografia, como descrito na seção 5.3.

Quando a separação entre a ponta e a superfície da amostra é reduzida (distancias menores a 1nm, aproximadamente), forças de repulsão se tornam importantes, pois é possível iniciar a superposição dos orbitais eletrônicos dos átomos.

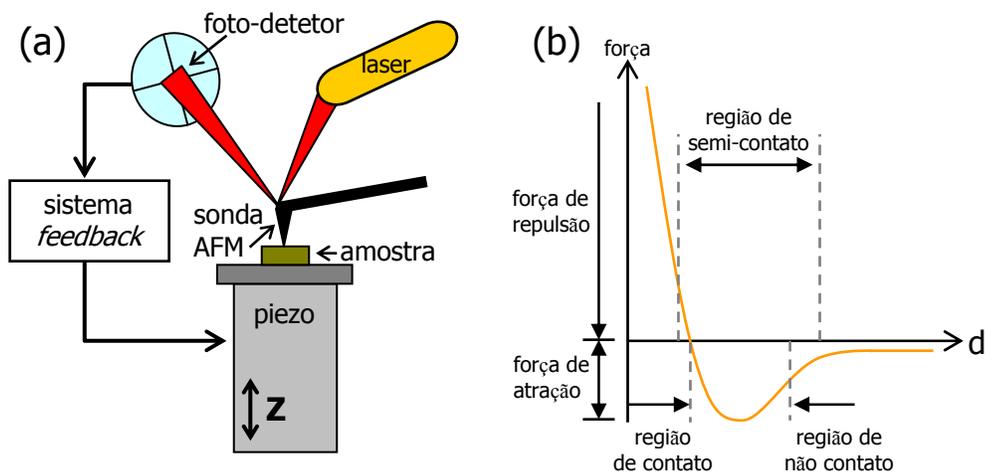


Fig. 5.1: (a) Esquema do princípio de funcionamento básico do Microscópio de Força Atômica. (b) Diagrama das forças experimentadas pela sonda de *AFM* como função da separação sonda-amostra, para os diferentes modos de funcionamento do *AFM*.

A medição destas forças de interação é relativamente simples no microscópio de força atômica. A ponta do *AFM* é colocada sobre um *cantilever*, que oscila em resposta à aplicação de uma tensão de excitação gerada pelo sistema e pela própria interação entre a ponta e a amostra gerada, conforme o ponta varre a superfície da amostra. De forma geral, esta oscilação é análoga ao movimento de uma mola e obedece a lei de Hooke. A deflexão sofrida pela sonda do *AFM* é geralmente medida pelo deslocamento de um feixe de laser que reflete as oscilações do sistema cantilever-ponta, como pode-se observar na Fig. 5.1(a). Este deslocamento espacial é detectado em um

fotodetector de quatro quadrantes. Assim, as variações do sinal no fotodetector estão diretamente relacionadas à deflexão do cantilever e desta forma, à interação na interface ponta-amostra.

Dependendo da aplicação ou tipo de material da amostra, diversos modos de operação do microscópio de força atômica podem ser implementados, cada um utiliza o sinal obtido no fotodetector de uma determinada forma. Existem três modos de operação básicos: contato, não contato e semi-contato ou *tapping mode*.

No modo de contato, o microscópio é operado na região de repulsão, isto é, a ponta é colocada em contato direto com a superfície da amostra, de forma que o *cantilever* experimenta uma repulsão em relação à superfície da amostra. Neste caso, o cantilever utilizado possui uma constante de mola baixa, geralmente menor que 1 N/m e não é aplicado nenhum sinal de excitação adicional sobre o *cantilever*. O sinal de deslocamento espacial do *cantilever* é utilizado pelo sistema de realimentação (*feedback*) para ajustar o eixo z do piezo, com o objetivo de manter constante a força de interação entre a ponta e a amostra. Com isto, a deflexão do *cantilever* é mantida constante durante a varredura da ponta na superfície da amostra. Uma das principais vantagens deste modo de operação é a alta resolução lateral que pode ser obtida. Apesar disto, existem desvantagens como a forte intensidade de interação entre a ponta e a amostra, de tal forma que certos tipos de superfícies como amostras biológicas podem ser facilmente modificadas ou danificadas com a sonda do *AFM*. Adicionalmente, o tempo de vida útil das pontas de *AFM* é consideravelmente reduzido quando se trabalha no modo de contato, comparado aos outros modos de operação do microscópio.

No caso do modo de não contato, as medições são restritas somente às interações de longo alcance já que a sonda do *AFM* é mantida afastada da superfície da amostra em uma distância de separação fixa. Neste caso as interações podem ser determinadas pela medição da deflexão do *cantilever* ou pela detecção de variações na frequência de ressonância do mesmo. Forças de *Van der Waals*, interações eletro e magneto estáticas, assim como forças atrativas devido à formação de pontes de água, em decorrência da capilaridade na interface (quando o sistema é operado em condições de ambiente normais) podem estar presentes neste modo de operação. Desta forma, o modo de não contato é ideal para a caracterização e análise de forças de longo alcance. No entanto, nas condições experimentais requeridas neste trabalho (condições de alta umidade por exemplo), este modo de não contato é pouco eficiente para a determinação da topografia da superfície da amostra devido a sua deficiente resolução lateral causada pela grande distância de separação entre a sonda do *AFM* e a superfície da amostra. Aqui, uma melhor resolução lateral pode ser obtida para este modo de operação quando o sistema é utilizado sob condições de ultra alto vácuo.

Finalmente, no modo de semi-contato (*tapping mode*), um sinal de excitação é aplicado, fazendo com que o *cantilever* oscile sempre próximo da sua frequência de ressonância. A constante de mola para o *cantilever* utilizado neste modo de operação é relativamente alta, comparada ao caso do modo de contato. Valores típicos oscilam entre 5-50 N/m, o que resulta em frequências de ressonância de algumas centenas de kHz. No modo de semi-contato, o sinal de realimentação (*feedback*) utilizado é o amortecimento da amplitude de oscilação do *cantilever* e não o deslocamento da sua frequência de ressonância. Neste caso, a sonda do *AFM* aproxima-se da superfície

da amostra até uma determinada distância onde a sua amplitude de oscilação é constante. Desta forma, informação da topografia da amostra pode ser obtida realizando uma varredura da sonda sobre a superfície da amostra, enquanto que o sistema de realimentação mantém a sua amplitude de oscilação constante. Sendo que no caso do modo de semi-contato a distância de separação entre a ponta do *AFM* e a amostra pode variar, é complicado descrever o tipo de interação gerado, pois, durante um mesmo ciclo de oscilação, o movimento da ponta de *AFM* é influenciado tanto por forças de atração quanto por forças de repulsão. De forma geral, uma das principais vantagens deste modo de operação é uma intensidade de forças de interação relativamente baixa, quando comparado ao modo de contato, o que garante, por exemplo, um maior tempo de vida útil das sondas de *AFM*.

5.3 Técnica de litografia: Oxidação Anódica Local (LAO)

Os processos de oxidação anódica convencionais são geralmente usados para oxidar grandes áreas de materiais semicondutores ou metálicos. O material a ser oxidado é colocado em uma célula eletrolítica à temperatura ambiente. A oxidação anódica acontece quando na amostra aplica-se uma tensão positiva, de forma que esta funciona com o ânodo. Por outro lado, uma placa metálica é conectada ao terminal negativo, funcionando como cátodo. O meio eletrolítico neste caso é a água. Esta desempenha o papel fundamental durante a oxidação. Esta é dissociada em H^+ e $(OH)^-$, tal que:



Os íons formados a partir da reação anterior são os encarregados de, posteriormente, oxidar a superfície da amostra semicondutora ou metálica. Uma descrição mais detalhada das diferentes reações químicas deve ser considerada para cada material específico. Neste trabalho, o TiO_2 representa o material fundamental para a fabricação dos dispositivos eletrônicos.

Considerando este caso particular, o Ti apresenta um número de oxidação 4^+ . De forma geral pode-se, então, descrever as reações químicas como segue:



É importante mencionar que as reações químicas descritas aqui são dadas somente como um exemplo particular e descritivo. Sob diversas condições, o Ti pode formar diversos compostos óxidos, como por exemplo os da forma: Ti_nO_{2n-1} (denominados fases de *Magneli*)[89].

5.3.1 Princípio físico de funcionamento

O processo de oxidação anódica, exposto anteriormente, descreve a oxidação convencional em grandes dimensões (veja Fig. 5.2(a)). Este processo pode ser levado à escala nanométrica por meio da implementação de um microscópio de força atômica. Neste caso, a sonda do *AFM* funciona como o cátodo, enquanto a superfície da amostra a ser oxidada continua a ser o ânodo na reação de oxidação. Por sua vez, quando o microscópio é operado em condições normais de ambiente, uma fina camada de contaminação, conformada essencialmente por água, forma-se na superfície da amostra, como mencionado anteriormente. Esta camada é fundamental no processo, pois ela representa o meio eletrolítico através do qual a reação de oxidação é possível.

Em termos gerais, aplicando uma tensão positiva na superfície da amostra, enquanto a sonda do *AFM* encontra-se em potencial zero ou terra, um processo de oxidação anódica local é induzido na região espacial da interface entre a sonda do *AFM* e a superfície da amostra, veja Fig. 5.2(b). Desta forma, podem-se criar diferentes padrões de óxido sobre a superfície de um material realizando uma determinada varredura.

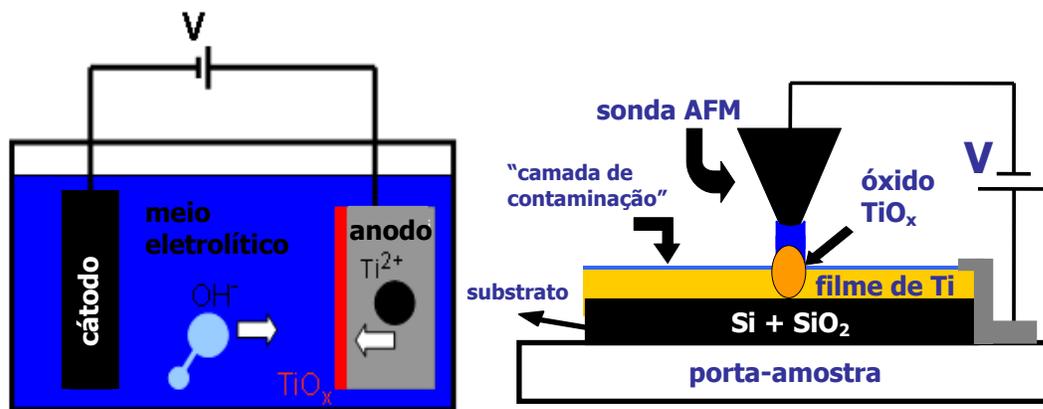


Fig. 5.2: Princípio básico do processo de oxidação anódica. (a) Processo de oxidação anódica convencional. (b) Oxidação Anódica Local por Microscopia de Força Atômica.

Este processo de litografia por *AFM* representa uma ferramenta de grande potencial para o desenho e fabricação de dispositivos eletrônicos, pois é possível fabricar de forma relativamente simples e reprodutível, padrões com qualquer tipo de geometria e na escala de nanômetros. Evidentemente, este processo de litografia por Oxidação Local apresenta vantagens comparado aos processos de litografia convencionais, em que a maior resolução possível ($\sim 1\mu\text{m}$) é limitada pelo comprimento de onda da luz ultravioleta utilizada nos processos de gravação. Por outro lado, embora processos como a litografia por feixe de elétrons (*E-beam Lithography*) permitam a fabricação de estruturas em escala nanométrica, a litografia por *AFM* apresenta uma grande vantagem: o processo permite a verificação e, inclusive, correção *in-situ* dos padrões criados.

Dependendo do material, assim como de diversas condições durante o processo de oxidação,

as estruturas de óxido criadas por meio desta técnica, podem atingir alturas desde uns poucos nanômetros até dezenas de nanômetros – o que permite que estas estruturas sejam utilizadas também como nanomáscaras litográficas para posteriores processos de fabricação [50].

5.3.2 Parâmetros chave para a Oxidação Anódica Local

Uma vez definido o princípio básico de funcionamento da litografia por Oxidação Anódica Local por *AFM*, é importante desenvolver um processo que permita a caracterização e controle dos diversos parâmetros envolvidos no processo, de forma que seja possível otimizar a fabricação das estruturas, ou seja, obter padrões de óxido de forma reprodutível e com as dimensões requeridas para determinada aplicação.

Apesar do processo de litografia ser simples, existem diversos fatores envolvidos que devem ser entendidos e que influenciam de forma direta a produção do óxido. As dimensões dos padrões são afetadas de forma direta por fatores externos como a velocidade de varredura da sonda do *AFM* sobre a superfície da amostra, a tensão aplicada na interface sonda-amostra e, a umidade do ambiente. Esta última define de forma direta as dimensões da camada de contaminação sobre a superfície da amostra e, assim, o seu controle é fundamental para definir as dimensões dos padrões de óxido (resolução dos padrões).

A intensidade do campo elétrico na interface sonda-amostra é afetada pela espessura desta camada de contaminação. Ao se incrementar a sua espessura (aumento da umidade) o campo elétrico torna-se menos focalizado o que resulta na criação de padrões com alturas menores e larguras de linha maiores, isto é, a razão de aspecto é afetada e a resolução do processo é reduzida. No entanto, se a umidade do ambiente apresenta um valor muito baixo (<50%), a espessura da camada de contaminação é reduzida até um estado no qual o processo de litografia torna-se impossível de acontecer.

Com o intuito de controlar a umidade do ambiente durante os processos de litografia, foi desenvolvido um mecanismo ou sistema de controle, como apresentado de forma esquemática na Fig. 5.3. Este mecanismo permite o controle da umidade com uma precisão de até 0.1% e permite incrementar ou diminuir de forma precisa a umidade na qual se realiza o processo de oxidação. Aqui, o N_2 funciona como gás de arraste para conduzir o vapor de água dentro da câmara, o que permite incrementar a umidade. Da mesma forma, este gás pode ser injetado diretamente na câmara (sem a presença de vapor de água) - o que permite a redução da umidade dentro da câmara.

A tensão externa aplicada na interface sonda-amostra é um parâmetro fundamental, pois representa o fator ativador da reação de oxidação. Como apresentado mais adiante neste capítulo, existe um determinado limiar de tensão que determina o processo de oxidação. Para valores menores que o limiar de tensão não é possível dar início à reação de oxidação. De forma geral, a tensão aplicada fornece a energia necessária para separar as moléculas de água da camada de contaminação e obter os íons H^+ e $(OH)^-$ necessários para a produção do óxido sobre a superfície da amostra.

Processos de litografia dinâmicos, nos quais a sonda do *AFM* movimentada-se sobre a superfície

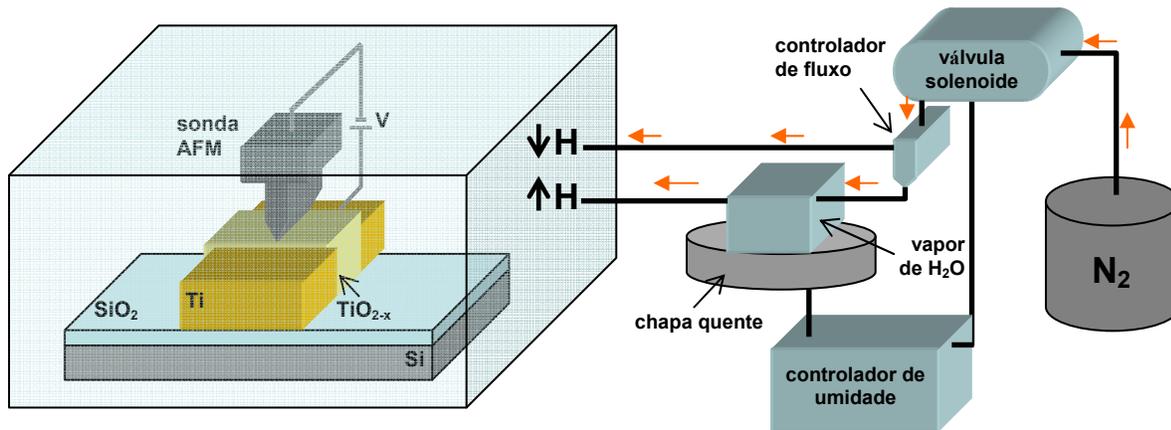


Fig. 5.3: Diagrama do sistema de controle de umidade desenvolvido para realizar os processos de oxidação por meio de *AFM*.

da amostra durante o processo de oxidação, são necessários para a obtenção de padrões mais complexos que definem, por exemplo, um dispositivo eletrônico. Assim, a velocidade de varredura da sonda pode influenciar as características dos padrões de óxido gerados durante a litografia. Uma quantificação da influência de cada um destes parâmetros está exposta na seção 5.5 deste capítulo, onde se detalha a caracterização dos processos de oxidação.

5.4 *Set-up* experimental

Para a realização dos processos de litografia por oxidação local, dois microscópios foram implementados: o microscópio *Multimode SPM-Nanoscope IIIa* da *Digital Instruments*, e o modelo *Solver PRO* da empresa *NT-MDT*. Cada um destes foi utilizado para aplicações específicas e em modos ou configurações particulares, dependendo das características próprias de cada um dos sistemas, como descrito a seguir.

Embora ambos os modelos, sejam utilizados no modo de semi-contato (*tapping*) e sob um ambiente de umidade controlado, a montagem experimental deve considerar algumas variações para cada um dos sistemas, como descrito anteriormente. O modelo *Nanoscope IIIa* da *Digital Instruments*, não possui um mecanismo de ciclo fechado (*closed-loop*) para o modo de litografia, o que dificulta a realização de padrões de óxido em geometrias diferentes a simples linhas ou pontos. Adicionalmente, quando uma tensão *dc* externa é aplicada, o sistema de realimentação produz uma retração da sonda do *AFM* na interface sonda-amostra de forma que, para determinados valores de tensão aplicada, a separação sonda-amostra é tal que o processo de oxidação anódica local torna-se inviável. Procurando solucionar esta situação, a tensão é aplicada em pulsos de uma largura (da ordem de centenas de μs) e frequência (os pulsos são aplicados de forma

sincronizada com a frequência de oscilação da sonda do *AFM*) tais que se pode evitar a retração da sonda em relação à superfície da amostra. Na Fig. 5.4 mostra-se a montagem experimental utilizada para o caso deste modelo.

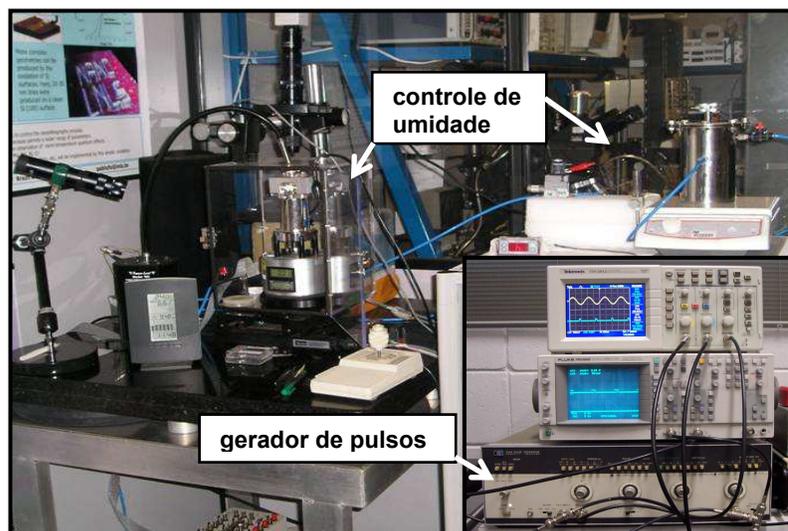


Fig. 5.4: Montagem experimental para o sistema *Nanoscope IIIa* da *Digital Instruments*. Indica-se o sistema de controle de umidade, assim como a aplicação dos pulsos de tensão de forma sincronizada com a oscilação da sonda de *AFM* para realizar os processos de oxidação.

Devido ao fato de o modelo *Solver PRO* possuir uma série de vantagens em relação ao modelo anterior, este foi implementado para a fabricação final de dispositivos eletrônicos, como os descritos no capítulo 6 deste trabalho. Este modelo possui um modo de operação dedicado aos processos de litografia, o que permite o desenho de qualquer tipo de geometria. Apesar do microscópio ser utilizado no modo de semi-contato, durante a realização da oxidação local, o sistema de realimentação fixa (num valor previamente determinado) a distância de separação entre a sonda do *AFM* e a superfície da amostra. Desta forma, é possível aplicar uma tensão *dc* para realizar os processos de oxidação. Na Fig. 5.5 apresenta-se a montagem experimental para o caso deste modelo.

Apesar das diferenças em relação ao modo de aplicação da tensão de oxidação, o princípio básico do mecanismo de oxidação continua sendo o mesmo em ambos modelos. Assim, não existem variações significativas em relação aos parâmetros envolvidos nos processos de litografia: velocidade de varredura e umidade do ambiente. Uma caracterização geral, para cada um destes parâmetros é apresentada na próxima seção.

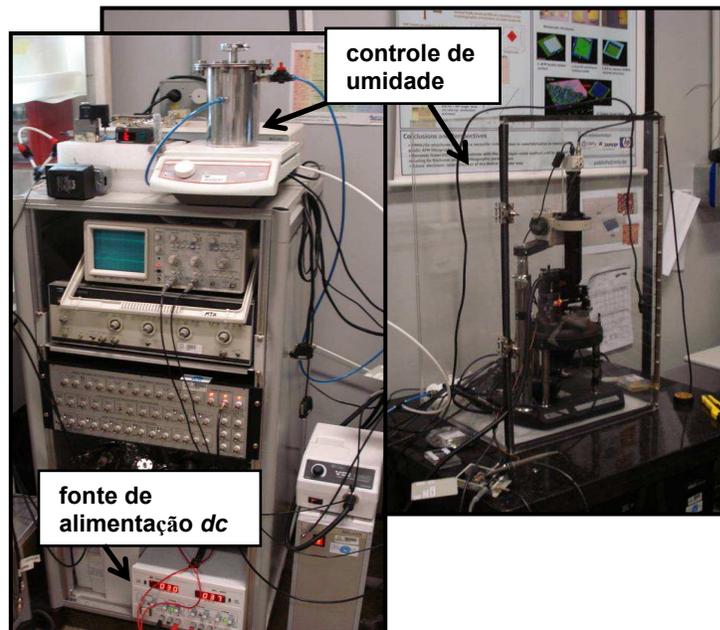


Fig. 5.5: Montagem experimental para o sistema *Solver PRO* da *NT-MDT*. Indica-se o sistema de controle de umidade, assim como a aplicação da tensão *dc* para realizar os processos de oxidação.

5.5 Processos de caracterização em filmes de *Ti*

Até este ponto, foram definidos os principais parâmetros envolvidos no processo de litografia por Oxidação Local por meio de *AFM*. Pretende-se nesta seção, dar uma visão geral do mecanismo de caracterização para cada um destes parâmetros. Como mencionado anteriormente, o *Ti* é fundamental para a fabricação de dispositivos eletrônicos, assim, o foco do trabalho de caracterização é unicamente em filmes de *Ti*. Mostram-se, a seguir, alguns resultados representativos dos processos de caracterização utilizando este tipo de filmes finos.

5.5.1 Tensão de oxidação

Como mencionado anteriormente, a tensão aplicada na interface sonda-amostra permite a ativação da reação de oxidação por meio da separação dos íons H^+ e $(OH)^-$ das moléculas de água da camada de contaminação. Mantendo um valor fixo, tanto da umidade no entorno do microscópio de força atômica como da velocidade de varredura da sonda sobre a superfície da amostra, é possível observar a influência da variação da tensão aplicada nos processos de oxidação, conforme Fig. 5.6. O incremento da tensão gera, de maneira direta, um incremento nas dimensões das estruturas dos padrões de óxido, como se indica para os casos da largura e da altura de linhas de óxido que foram fabricadas, cada uma com um determinado valor de tensão. Isto é

evidente, considerando que quanto maior a tensão aplicada na interface, maior será o rompimento de moléculas de água e, conseqüentemente, maior será o número de íons disponíveis para gerar o óxido sobre a superfície da amostra.

Cabe destacar a existência de um limiar de tensão, a partir do qual se inicia a produção do óxido, como se observa na Fig. 5.6. Para as condições de oxidação implementadas neste caso (umidade de 68% e velocidade de varredura de 250nm/s), o limiar de tensão é aproximadamente de 15V. Deve-se observar, no entanto, que este valor representa um caso particular e depende diretamente das condições nas quais é realizado o processo de litografia.

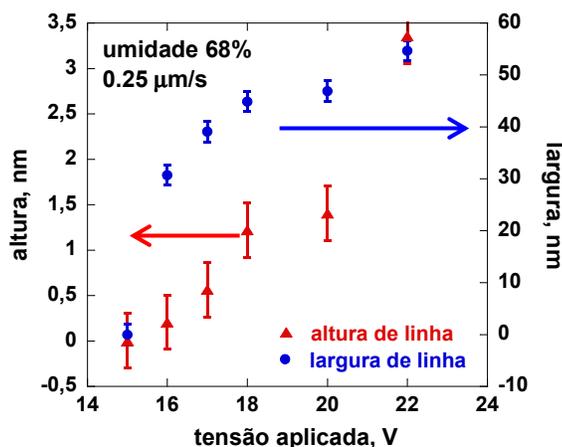


Fig. 5.6: Influência da tensão aplicada no processo de oxidação anódica local para um filme de *Ti* com uma espessura de ~ 20 nm, sob condições de umidade de 68% e velocidade de varredura de 250nm/s.

5.5.2 Velocidade de varredura da sonda de *AFM*

Um procedimento similar é realizado no caso do estudo da influência da velocidade de varredura na superfície da amostra. Como mencionado anteriormente, é importante considerar este tipo de efeito uma vez que o processo de fabricação por litografia é um processo dinâmico no qual a sonda encontra-se em movimento sobre a superfície da amostra.

Na Fig. 5.7(a) mostram-se larguras e alturas de linhas de óxido em função da velocidade de varredura. Parâmetros como a tensão aplicada (20V) e umidade do ambiente (70%) são mantidos constantes. Um comportamento interessante se observa ao estudar a influência da velocidade de varredura nas taxas de crescimento das estruturas de óxido, conforme Fig. 5.7(b). São definidas duas regiões, identificadas como regiões “I” e “II”. A região definida como “I” representa a região que corresponde a velocidades de varredura altas. Neste caso, a velocidade de varredura da sonda impossibilita a completa formação da ponte de água na interface sonda-amostra responsável por fornecer as espécies iônicas para a realização da oxidação. Conforme esta velocidade decresce,

atinge-se um valor no qual a taxa de crescimento das estruturas de óxido é máxima. Neste ponto, a ponte de água atinge sua dimensão máxima e, conseqüentemente, a taxa de crescimento é máxima. Desta forma, para altas velocidades de varredura, o processo de oxidação é limitado pela formação da ponte de água na interface ponta amostra.

Quando a velocidade de varredura continua diminuindo, como se observa na região “II”, as taxas de crescimento do óxido são também reduzidas. Neste caso, valores baixos da velocidade de varredura permitem a completa formação da ponte de água na interface. Apesar disto, conforme o óxido cresce sobre a superfície da amostra, este funciona como barreira para as espécies iônicas que devem atravessar a camada de óxido previamente formada até atingir a superfície da amostra.

Cabe observar que as dimensões da ponte de água na interface ponta-amostra dependem também de parâmetros como a umidade do ambiente e a distância de separação sonda-amostra (*setpoint*). Com o intuito de garantir que os efeitos descritos aqui correspondam unicamente a influência da velocidade de varredura sobre a superfície da amostra, tanto o *setpoint* quanto a umidade relativa são mantidos constantes neste estudo.

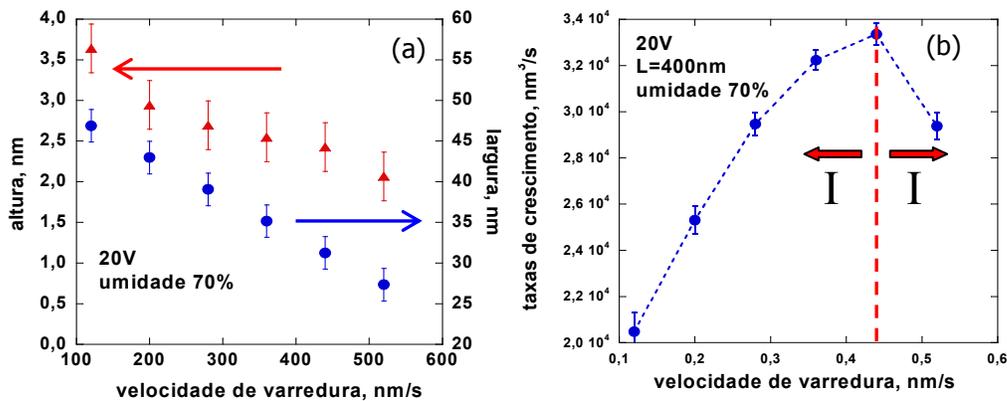


Fig. 5.7: Influência da velocidade de varredura no processo de oxidação anódica local para um filme de *Ti* com uma espessura de ~20nm sob condições de umidade de 70% e tensão externa de 20V. Em (b), “L” representa o comprimento das linhas de óxido fabricadas. Este valor é utilizado para determinar o volume das estruturas de óxido e, conseqüentemente, as taxas de crescimento.

5.5.3 Umidade do ambiente

Finalmente, mostra-se na Fig. 5.8, o estudo da influência da umidade do ambiente nos processos de oxidação local. Um procedimento similar ao dos parâmetros anteriores é seguido, mantendo constantes, neste caso, tanto a tensão aplicada (11V) quanto a velocidade de varredura da sonda (900nm/s).

O controle da umidade relativa é fundamental no processo de litografia. A umidade define de forma direta a espessura da camada de contaminação sobre a superfície da amostra e com

isto, as dimensões da ponte de água na interface sonda-amostra. Como se observa na Fig 5.8, a umidade influencia fortemente as dimensões do óxido, sendo que tanto a largura quanto a altura das estruturas se incrementam de forma exponencial com o aumento da umidade do ambiente. Neste trabalho é observada, também, a existência de um limiar de umidade necessário para marcar o início do processo de oxidação. Para o caso particular mostrado na Fig. 5.8, este valor encontra-se entre 50-55%. Sob valores de umidade inferiores a 50% não é possível a formação do óxido sobre a superfície da amostra. Esse fenômeno explica-se devido à baixa quantidade de espécies iônicas disponíveis na interface sonda-amostra para a formação do óxido.

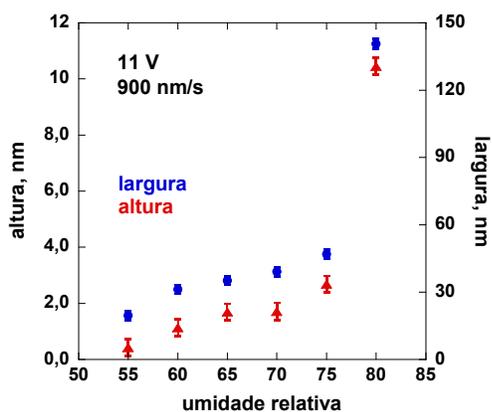


Fig. 5.8: Influência da umidade relativa no processo de Oxidação Anódica Local para um filme de *Ti* com uma espessura de ~ 20 nm sob uma tensão aplicada de 11V e velocidade de varredura de 900nm/s.

Capítulo 6

Fabricação de dispositivos por *LAO* em *Ti-TiO₂*: memoristores

“From the logical as well as axiomatic points of view, it is necessary for the sake of completeness to postulate the existence of a fourth basic two-terminal circuit element. . . this element will hence-forth be called the memristor because it behaves somewhat like a non linear resistor with memory.”

Tomado de: Leon O. Chua, IEEE Transactions on Circuit Theory, Novembro 1971

6.1 Introdução

Como esperado, a conhecida lei de Moore[96] está atualmente atingindo o seu limite em relação ao tamanho de dispositivos eletrônicos. Neste sentido, todos os esforços para fabricação de novos dispositivos elétricos devem ser focados não somente na miniaturização das estruturas, mas, também, em procurar novas formas de incrementar a capacidade e desempenho destes dispositivos. Dispositivos com características não voláteis utilizados para a fabricação de memórias são exemplos disto. Com relação a este tipo de dispositivos, a indústria de semicondutores continua ainda à procura da memória ideal, caracterizada por alta densidade, alta velocidade de operação e baixo consumo de energia, capaz de armazenar informação mesmo quando a energia é interrompida.

Existem atualmente diversos estudos e pesquisas à procura deste tipo de dispositivos de memória não volátil. Meijer et al. [8], apresentaram recentemente, um novo conceito na fabricação desse tipo de dispositivos, baseado na variação da resistência de um determinado material. Este mecanismo apresenta grande potencial para a substituição das memórias voláteis tradicionalmente usadas em computadores (memórias *DRAM*). Existem diferentes formas de aplicar esse conceito para conduzir o dispositivo de um estado resistivo até um estado de alta condutividade [8]: *i*) por meio da variação da fase de um determinado material, reorganizando a estrutura do

material do estado amorfo ao estado cristalino, *ii*) por meio da criação de nanocanais metálicos entre eletrodos e, *iii*) por meio do controle da movimentação de vacâncias de oxigênio em óxidos metálicos, as quais, como mencionado antes, funcionam como dopantes que permitem o incremento das propriedades condutoras do material.

Seguindo esta ideia, apresenta-se neste capítulo um novo tipo de nanodispositivo com importantes características para sua implementação no campo de memórias não voláteis que, eventualmente pode levar (futuro próximo) a novas formas de computação. Este é baseado numa estrutura metal-isolante-metal (*MIM*), como descrito na seção 6.2.1⁽¹⁾.

Antes de adentrar com mais ênfase na estrutura do nanodispositivo em questão, é necessário o entendimento e controle de mecanismos de transporte eletrônico e iônicos, os quais são observados neste tipo de dispositivos na escala nanométrica. A condução acoplada pode ser explicada a partir de um comportamento memorístico, como descrito na seção 6.1 deste capítulo. Finalmente, nas seções 6.2.2 e 6.3 descrevem-se as principais características elétricas deste tipo de dispositivos, bem como o modelo teórico implementado para interpretar os processos de condução.

6.1.1 Origem e definição teórica de memoristância

O conceito de memoristor – contração dos termos memória e resistor – foi originalmente introduzido por Leon Chua [97] em 1971. Este conceito é baseado na utilização de argumentos puramente geométricos e na existência de outros elementos passivos fundamentais. Apesar das importantes características deste novo tipo de elemento proposto por Leon Chua, até dois anos atrás não havia sido desenvolvido nenhum tipo de modelo físico, ou medida experimental, capaz de comprovar a existência deste dispositivo.

Em 2008, Strukov et al. [98] apresentaram o primeiro modelo físico demonstrando que os efeitos de memoristância acontecem, de forma natural, em sistemas em escala nanométrica, em que o transporte eletrônico e iônico estão acoplados sob a aplicação de uma voltagem externa na estrutura. Este resultado representa a base para o entendimento de uma ampla variedade de dispositivos em escala nanométrica que apresentam comportamentos de corrente-voltagem com histerese. Para o desenvolvimento deste modelo, centra-se à atenção em estruturas de óxido de titânio, como apresentado mais adiante.

Existem seis diferentes relações matemáticas ligando pares das quatro variáveis fundamentais em circuitos elétricos[97]: corrente elétrica, voltagem, carga e fluxo magnético. Uma destas relações estabelece a ligação entre duas variáveis fundamentais definindo a carga como a integral temporal da corrente elétrica. Outro caso define o fluxo como a integral temporal da voltagem, por meio da lei de indução de Faraday, como exposto na Fig. 6.1. Desta forma, por simetria, é proposta a existência de quatro elementos básicos em circuitos elétricos, cuja definição para cada um destes, surge da relação de duas variáveis fundamentais. Têm-se, então, como elementos

⁽¹⁾O trabalho em memoristores fabricados por meio de litografia por *AFM*, foi realizado em colaboração com B. S. Archanjo – INMETRO, B. L. Baptista – INMETRO, B. R. A. Neves – UFMG, V. L. Pimentel – LNLS e J. Joshua Yang - HP Labs

básicos o resistor, o capacitor, o indutor e o memoristor – definido por uma memoristância que, geralmente, depende da carga elétrica, $M=M(q)$.

A situação mais simples a ser considerada corresponde ao caso em que a memoristância é independente da carga elétrica. Neste caso, o memoristor é análogo ao resistor. Por outro lado, quando a memoristância depende da carga elétrica, a situação torna-se mais interessante e fenômenos não lineares dependentes da frequência são observados nas características elétricas. O comportamento de histerese nas curvas IV – comportamento característico de um memoristor – não pode ser reproduzido por nenhuma combinação dos elementos passivos tradicionais: resistores, capacitores e indutores[98]. Na seção 6.3.1 apresentam-se as primeiras evidências experimentais deste novo elemento. Propõe-se que as características de chaveamento, ou histerese da resistência, apresentadas por este tipo de elementos, requerem um determinado tipo de rearranjo atômico – movimentação de vacâncias de oxigênio, que de certa forma modula a corrente elétrica do material. Apesar disto, o fenômeno de memoristância é amplamente estudado atualmente e representa ainda um tema aberto.

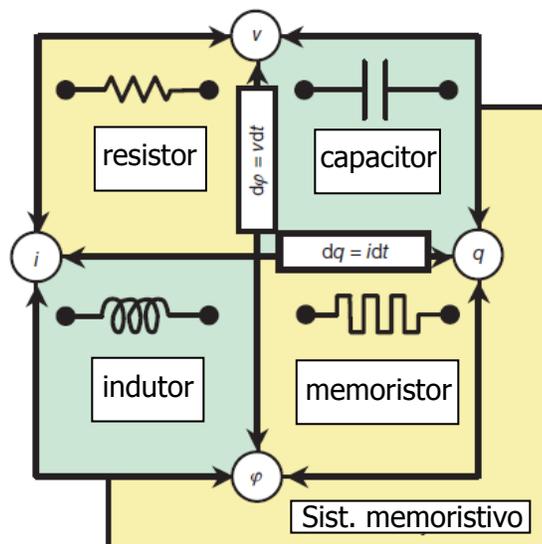


Fig. 6.1: Variáveis (corrente i , tensão v , carga q e fluxo ϕ) e elementos fundamentais (resistor, capacitor, indutor e memoristor) para o caso de circuitos elétricos de dois terminais. Fonte: Adaptado de [98].

6.1.2 Modelo teórico

A definição matemática de memoristor surge das equações para sistemas memorísticos, seguindo as equações diferenciais:

$$v = R(w)i \quad (6.1)$$

$$\frac{dw}{dt} = i \quad (6.2)$$

onde w representa uma variável de estado do dispositivo, a carga elétrica neste caso particular, R é a resistência generalizada que depende da variável de estado.

Para um melhor entendimento do fenômeno de memoristância, considera-se um semicondutor de espessura D , colocado entre dois contatos metálicos, como ilustrado na Fig. 6.2. Este semicondutor possui uma região dopada e uma região não dopada, sendo que o circuito equivalente (para determinar a resistência total do dispositivo) pode ser considerado como dois resistores variáveis colocados em série. A região condutora, ou dopada, do material é representada por uma resistência R_{ON} , enquanto que a região com baixa condutividade, ou região não dopada, apresenta uma resistência R_{OFF} , assim: $R_{OFF} \gg R_{ON}$.

Segundo o modelo proposto por Strukov et al. [98], por meio da aplicação de uma tensão externa $v(t)$ é possível a movimentação da barreira entre as duas regiões no semicondutor, sendo que, dependendo da polarização, os dopantes serão deslocados em uma ou outra direção, variando a espessura W da região dopada, como apresentado na Fig. 6.2. Considerando o caso de condução eletrônica e iônica sob um campo elétrico uniforme, assim como uma mobilidade μ_V , a partir do circuito equivalente ilustrado na Fig. 6.2 pode-se escrever[98]:

$$v(t) = \left(\mathfrak{R}_{ON} \frac{w(t)}{D} + \mathfrak{R}_{OFF} \left(1 - \frac{w(t)}{D} \right) \right) i(t) \quad (6.3)$$

$$\frac{dw(t)}{dt} = \mu_V \frac{\mathfrak{R}_{ON}}{D} i(t) \quad (6.4)$$

A partir da Eq. 6.4 obtêm-se a expressão para $W(t)$:

$$w(t) = \mu_V \frac{\mathfrak{R}_{ON}}{D} q(t) \quad (6.5)$$

E, substituindo está equação na expressão 6.3, é possível escrever a memoristância $M(q)$ como:

$$M(q) = \mathfrak{R}_{OFF} \left(1 - \frac{\mu_V \mathfrak{R}_{ON}}{D^2} q(t) \right) \quad (6.6)$$

O termo que contém a carga, na Eq. 6.6, representa a contribuição fundamental ao fenômeno de memoristância. Este termo torna-se importante não somente para o caso de alta mobilidade dos dopantes no material, mas também, conforme a espessura do semicondutor é reduzida. Devido ao fator $1/D^2$, este termo é um milhão de vezes maior (em valor absoluto) na escala nanométrica do que na escala micrométrica, conseqüentemente, o fenômeno de memoristância torna-se significativo.

Na Fig. 6.2 mostra-se a curva IV característica do comportamento elétrico de um memoristor. Com a aplicação de uma determinada voltagem $v(t)$, enquanto o sistema se encontra no regime memorístico, é possível obter um comportamento de histerese. Este comportamento colapsa para um comportamento linear ou ôhmico para o caso de altas frequências. Tanto as características de chaveamento ou histerese quanto a dependência da frequência representam as duas características, ou indicadores, fundamentais do fenômeno de memoristância.

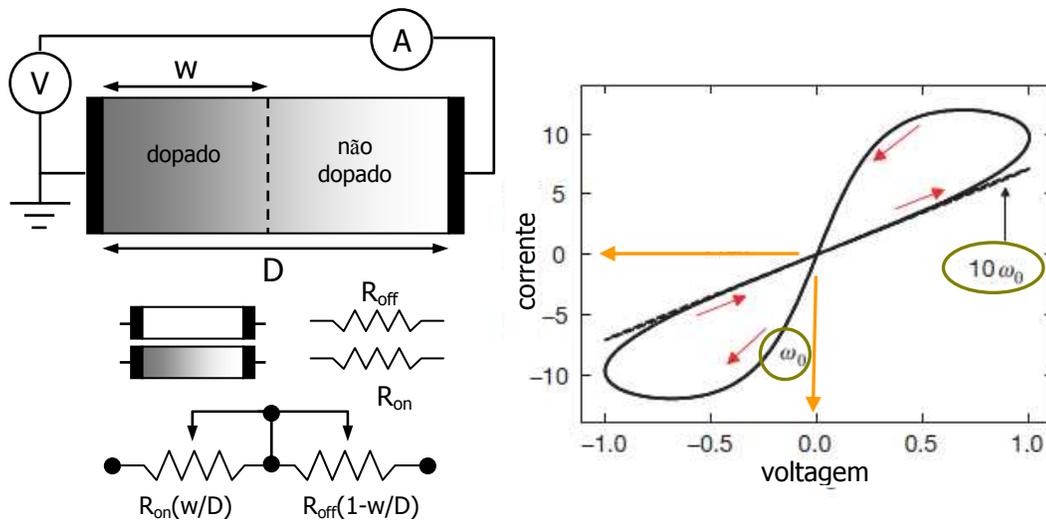


Fig. 6.2: Modelo teórico do fenômeno de memoristância (esquerda), assim como características IV típicas (direita) para um memoristor – histerese e dependência com a frequência. Fonte: Adaptado de [98].

É importante ressaltar a diferença existente entre memoristância e um sistema memorístico. Geralmente, o primeiro caso corresponde às características próprias de um memoristor enquanto que o sistema memorístico apresenta características elétricas relacionadas à combinação de mais de um memoristor, ou de um memoristor e outro elemento passivo fundamental.

As características elétricas para cada caso são apresentadas na Fig. 6.3, onde está ilustrado o comportamento teórico de histerese para o caso de um memoristor (curva pontilhada) e para o caso de um sistema memorístico (curva sólida). A primeira diferença a ser apontada é a relação dos fatores de simetria do comportamento de histerese, como se observa na Fig. 6.3: o memoristor apresenta um comportamento de histerese simétrico, enquanto que para o caso dos sistemas memorísticos as características IV de histerese são assimétricas. No requadro mostra-se também a integral temporal da voltagem (carga) em função da integral temporal da densidade de corrente (fluxo), tanto para o caso do memoristor quanto do sistema memorístico.

A diferença para cada caso se deve ao fato das taxas de transição do estado ON e do estado OFF serem diferentes, e conseqüentemente, as características de histerese das curvas IV são assimétricas para os quadrantes positivos ou negativos[99].

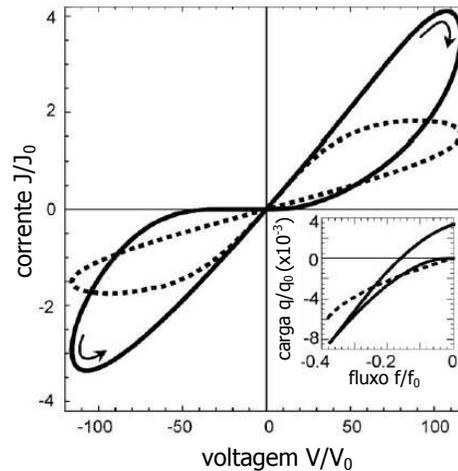


Fig. 6.3: Características elétricas típicas para o caso de um memoristor (curva pontilhada) e de um sistema memorístico (curva sólida). Fonte: Adaptado de [99].

6.1.3 Primeiras evidências experimentais do fenômeno de memoristância

Embora uma interpretação teórica do fenômeno de memoristância tenha sido descrita nas seções anteriores deste capítulo, é necessária a verificação experimental dos efeitos de chaveamento característicos de um memoristor ou sistema memorístico é necessária.

Yang et al. [6] apresentaram as primeiras evidências experimentais da existência do memoristor a partir de uma estrutura $Pt/TiO_2/Pt$ como a mostrada na imagem de *AFM* da Fig. 6.4(a). Um filme de 50nm de espessura de TiO_2 permite observar e estudar os efeitos de chaveamento. Uma determinada voltagem é aplicada no contato metálico superior enquanto que o contato inferior encontra-se aterrado, como pode ser observado na Fig. 6.4(b). Uma curva *IV* do dispositivo no seu estado original (antes de iniciar o processo de chaveamento) mostra as características retificadoras próprias de uma barreira do tipo Schottky. A Fig. 6.4(c) mostra o alto grau de reprodutibilidade do processo, assim como a existência de dois regimes de condução diferentes uma vez iniciado o processo de chaveamento por meio da aplicação de uma determinada diferença de potencial entre os terminais metálicos.

No estado ligado (*ON*), o dispositivo mostra um comportamento de condução exponencial, enquanto no estado desligado (*OFF*) pode-se notar um comportamento retificador semelhante ao apresentado pelo dispositivo antes de iniciar o processo de chaveamento. Isto sugere a possibilidade de o estado desligado do dispositivo ser limitado pelo transporte elétrico através de uma barreira Schottky na interface metal/óxido.

Apesar destes promissores resultados, este tipo de estrutura não parece ser a ideal para estudar os processos de chaveamento, especialmente devido ao fato de as duas interfaces metal/isolante não podem ser isoladas para realizar uma caracterização eletrônica independente antes, durante

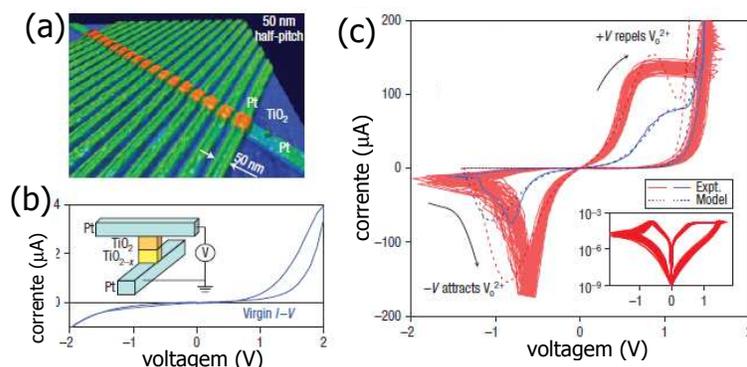


Fig. 6.4: Processo de chaveamento reversível em escala nanométrica em dispositivos a base de TiO_2 . (a) Imagem de *AFM* da estrutura metal- TiO_2 -metal, (b) Diagrama vertical da estrutura do dispositivo e a aplicação da voltagem de formação, (c) Características *IV* e processos de chaveamento. Fonte: Adaptado de [6].

e depois do processo de chaveamento. Assim, não é possível identificar a contribuição de cada uma das interfaces. Para esclarecer o mecanismo de funcionamento do chaveamento [6] utiliza um cristal de TiO_2 na fase de rutilo que apresenta uma deficiência de oxigênio na superfície do mesmo. As vacâncias de oxigênio no substrato de TiO_2 funcionam como dopantes tipo-*n*, transformando o óxido isolante num semiconductor dopado condutivo [100].

Resultados experimentais dados por Yang et al. [6] sugerem que os processos de chaveamento elétrico são gerados pelo deslocamento de vacâncias de oxigênio na interface. A movimentação destes dopantes permite a formação de canais de condução através da barreira eletrônica. A localização, concentração e distribuição destes dopantes próprios do material controlam a condutividade, retificação e polaridade do chaveamento do dispositivo. Como descrito no capítulo 5, a litografia por Oxidação Anódica Local (*LAO*) por meio de *AFM* apresenta não somente um método alternativo que facilita a fabricação deste tipo de dispositivo a base de TiO_2 , mas, também, abre a possibilidade de novas técnicas de análise a procura do entendimento e controle das características elétricas destes dispositivos.

6.2 Fabricação de dispositivos: memoristores

6.2.1 Oxidação Anódica Local

Este trabalho tem como objetivo implementar a técnica de litografia por Oxidação Anódica Local (*LAO*), por *AFM* (conforme capítulo 5), para a fabricação de estruturas metal-isolante-metal em escala nanométrica e explorar, a partir de uma geometria diferente das apresentadas anteriormente, os fenômenos de memristência observados em óxidos metálicos como o TiO_2 .

Ao contrário das técnicas de fabricação utilizadas regularmente, onde estruturas verticais com canais ou eletrodos metálicos cruzados são implementadas[6], a litografia por LAO possibilita a criação de estruturas planares, nas quais a região ativa do dispositivo (interface metal-óxido) encontra-se exposta, permitindo o acesso direto e a implementação de técnicas de análise de SPM para o estudo e caracterização *in-situ* dos fenômenos de chaveamento.

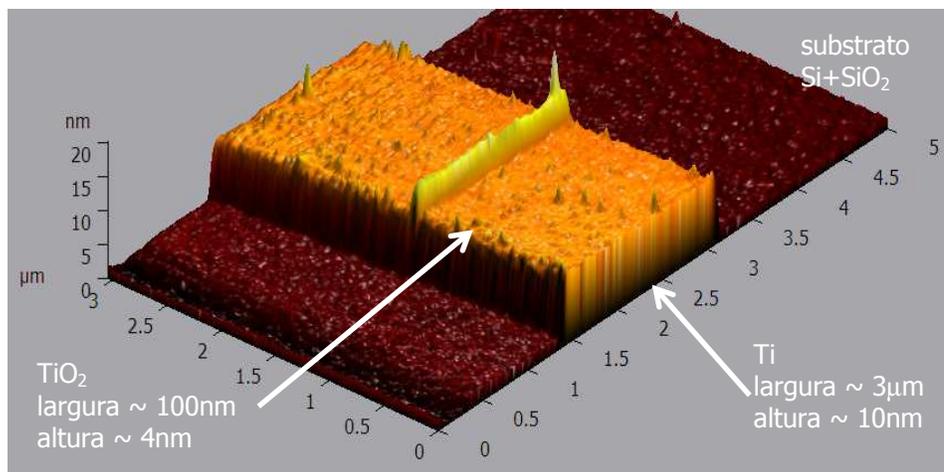


Fig. 6.5: Estrutura planar de $Ti-TiO_2-Ti$ fabricada, por litografia por Oxidação Anódica Local, para os estudos dos fenômenos de memoristancia no TiO_2 .

O dispositivo fabricado consiste em um canal de Ti fabricado sobre um substrato de SiO_2 por meio de técnicas de fotolitografia convencionais. Este canal, que funciona como eletrodo durante a realização das medidas elétricas, possui a largura de aproximadamente $3\mu m$ e altura em torno de $10nm$, como pode se observar na Fig. 6.5. A estrutura metal-isolante-metal é obtida após a oxidação do canal metálico por meio de litografia por *AFM*. Aqui, a sonda do *AFM* é aterrada, enquanto é aplicada uma tensão positiva no metal sob condições controladas de umidade, tensão e velocidade de varredura, previamente calibradas, como foi descrito na seção 5.5 do capítulo 5 deste trabalho. O padrão de óxido apresenta a largura em torno de $100nm$ e altura sobre a superfície do metal de aproximadamente $4nm$, apesar disto, o crescimento do óxido no interior do Ti deve ser suficiente para eliminar o comportamento ôhmico do material obtendo-se, assim, uma estrutura com características altamente resistivas. Na Fig. 6.6 apresenta-se o comportamento ôhmico do canal de Ti , antes de realizado o processo de litografia (curva vermelha), com resistência em torno de $2.5M\Omega$, e o comportamento altamente resistivo do dispositivo após realizado o processo de oxidação (curva azul), no qual a resistência do eletrodo incrementa-se em até três ordens de grandeza, obtendo um valor de em torno de $4.7G\Omega$.

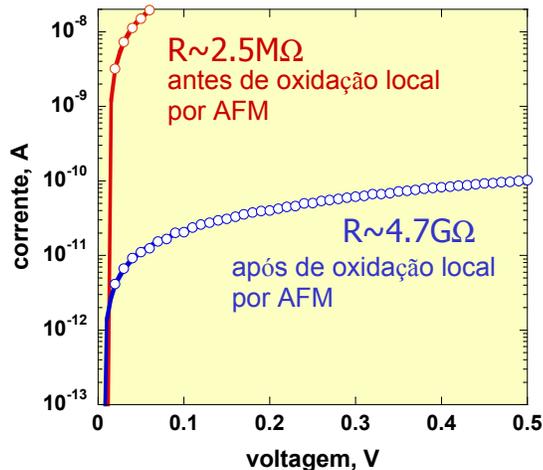


Fig. 6.6: Variação da resistência do dispositivo antes e depois de processo de Oxidação Anódica Local por AFM.

6.2.2 Caracterização elétrica

(i) Set up experimental

A Fig. 6.7 expõe a montagem experimental utilizada para a realização das medidas elétricas deste tipo de interface lateral ou planar – $Ti/TiO_2/Ti$ – geradas por meio de litografia por AFM, como descrito antes. Aqui, *A* indica o computador e interface *LabView* implementada para controlar e realizar as medidas elétricas. *B* mostra os multímetros *Keithley-K2000* utilizados para monitorar tanto o sinal da tensão aplicada na amostra (x) quanto o sinal de tensão associado à corrente elétrica do dispositivo (y). *C* mostra o gerador de tensão da *Stanford-DS335* utilizado para aplicar um sinal de tensão *ac* cuja amplitude e frequência podem ser controladas. *D* e *E* mostram o amplificador de corrente da *Stanford* e um circuito elétrico utilizado para minimizar qualquer tipo de influência do equipamento no sinal de corrente, e finalmente *F* indica a localização do microscópio de força atômica, no qual se encontra a amostra. Desta forma, é possível aplicar uma tensão senoidal com uma determinada frequência e monitorar a corrente elétrica ao longo da estrutura $Ti/TiO_2/Ti$, como indicado no *inset* da Fig. 6.10. Uma curva *IV* é gerada a partir dos dados obtidos, o que permite observar os efeitos de chaveamento e histerese como função da frequência – característicos em dispositivos memoristores.

(ii) Curvas *IV*

Embora tanto a fabricação da estrutura $Ti/TiO_2/Ti$ por meio de litografia por AFM quanto a realização da caracterização elétrica do dispositivo sejam relativamente simples, existem ainda algumas peculiaridades em relação ao óxido de titânio gerado, que devem ser estudadas e entendidas com maior clareza. Durante os processos de chaveamento, uma tensão é aplicada

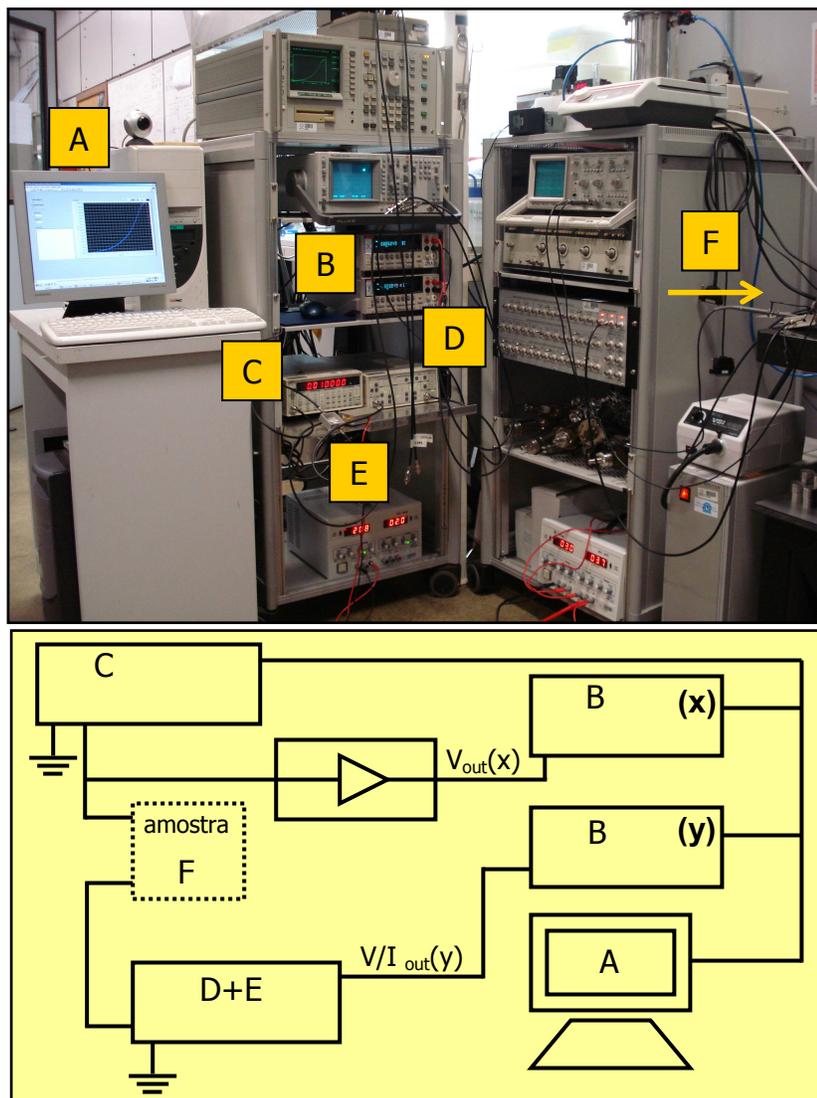


Fig. 6.7: Montagem experimental utilizada para a realização das medidas elétricas e verificação dos fenômenos de memoristância.

na estrutura. Esta, de forma irreversível, modifica a morfologia do TiO_2 , gerado previamente, pela oxidação anódica local, conforme ilustrado nas Figs. 6.8 e 6.9. Em alguns casos, como o mostrado na Fig. 6.8, este tipo de modificação não acontece uniformemente ao longo de toda a estrutura de óxido, mas sim em certas regiões particulares. Isto pode sugerir que os processos de condução através da estrutura de óxido, análogo aos canais de condução sugeridos por Yang et al. [6], podem acontecer também de forma localizada. Apesar disto, conforme ilustrado na Fig. 6.8, o comportamento de histerese e chaveamento elétrico não acontece claramente e após um número pequeno de ciclos, o *loop* típico das curvas *IV* desaparece obtendo o comportamento ôhmico característico de alta frequência. Na Fig. 6.8(a), se observa uma estrutura $Ti/TiO_2/Ti$ fabricada sobre um substrato de SiO_2 , antes de aplicar uma tensão externa para realizar o processo de chaveamento. Um canal de Ti com largura de aproximadamente $4\ \mu m$ e espessura de 10nm foi utilizado. A estrutura $Ti-TiO_2-Ti$ é definida com uma linha de óxido gerado com a Oxidação Anódica Local por *AFM*. Esta apresenta altura de aproximadamente 6nm e largura de aproximadamente 90-100nm. Como indicado na Fig. 6.8(c), uma série de ciclos foram realizados para a obtenção das características *IV*. Embora este dispositivo em particular apresente evidentes variações do estado resistivo, assim como uma dependência das características de histerese em função da frequência de excitação utilizada, não é possível obter um regime memorístico estável. Aqui, a estrutura de TiO_2 não apresenta as dimensões necessárias para interromper totalmente o canal metálico o que pode levar a presença de correntes de fuga no dispositivo que impedem a obtenção de um regime memorístico estável.

Em geral, este tipo de estruturas ($Ti-TiO_2-Ti$) apresentam alta resistência (da ordem de $G\Omega$, conforme Fig. 6.6) e capacitâncias parasitas da ordem de nF. Sendo assim, é possível obter tempos característicos da ordem de alguns segundos. Por causa disto, as medidas elétricas devem ser realizadas aplicando um sinal de tensão *ac* com frequência baixa para que seja possível observar os efeitos de variação dos estados resistivos do dispositivo.

Na Fig. 6.9 pode-se observar uma estrutura $Ti-TiO_2-Ti$ com características memorísticas, de forma análoga ao caso apresentado na Fig. 6.8. É importante mencionar que a ativação do comportamento memorístico neste tipo de estrutura, similarmente ao caso das estruturas verticais apresentadas por Yang et al. [6], requer um passo de eletro-formação, como mostrado no *inset* da Fig. 6.9(b). Este processo de formação permite levar o dispositivo a um estado de alta condução para iniciar o processo de chaveamento. O estado físico assim como as modificações estruturais da junção pode ser estudado por meio da informação combinada de *AFM*, assim como de *EFM* (Microscopia de Força Elétrica), antes [Fig. 6.9(a)] e depois [Fig. 6.9(b)] do processo de eletro-formação e a realização de diversos ciclos de tensão para verificar o comportamento memorístico dos dispositivos.

Antes da ativação do dispositivo pode-se observar, na Fig. 6.9(a), uma distribuição uniforme de gradiente de campo elétrico. Uma vez que o processo de eletro-formação e o chaveamento são realizados, é possível observar, na Fig. 6.9(b), uma clara modulação da distribuição do gradiente do campo elétrico. As regiões de maior condutividade são próximas às regiões que experimentam a maior variação do gradiente do campo elétrico. Na Fig. 6.9(b), estas regiões correspondem às regiões que apresentam menor contraste. O baixo contraste – presente no caso de materiais co

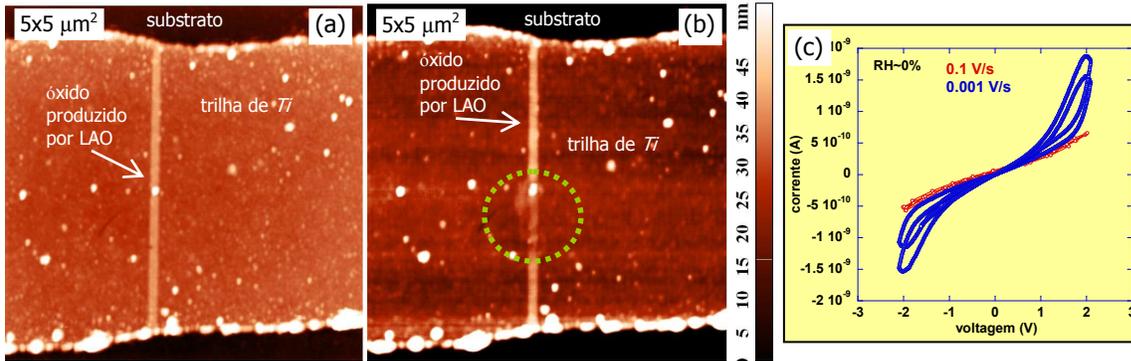


Fig. 6.8: Estrutura $Ti-TiO_2-Ti$ antes (a) e depois (b) de realizados diversos ciclos de chaveamento por meio da aplicação de uma tensão ac na estrutura. Indica-se em (b) a modificação local da estrutura de óxido sofrida após a aplicação da tensão ac , o que sugere uma movimentação local de vacâncias de oxigênio. Em (c) se mostram as características IV do dispositivo, o qual apresenta um comportamento memristivo não estável.

maior condutividade – é um indicativo de menor gradiente de campo elétrico.

A pesar de ser qualitativa, esta interpretação sugere que os mecanismos de condução em estruturas de $Ti-TiO_2-Ti$ laterais aconteçam de forma localizada, análogo ao caso das estruturas verticais [6].

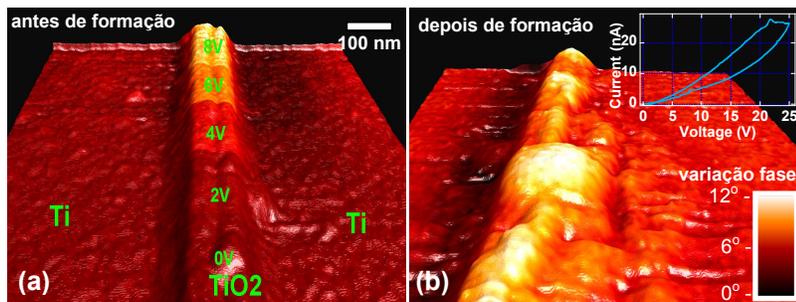


Fig. 6.9: Imagens combinadas de AFM e EFM para uma estrutura lateral $Ti-TiO_2-Ti$, definida por Oxidação Anódica Local de AFM . O canal de Ti , com uma espessura de 10nm, é depositado sobre um substrato de SiO_2 como mostrado na Fig. 6.5. (a) antes do processo de eletro-formação e chaveamento, (b) após do processo de eletro-formação e chaveamento. O inset em (b) mostra o processo de eletro-formação.

As características IV de chaveamento de um dispositivo com espessura de óxido de aproximadamente 100nm são mostradas na Fig. 6.10. Um estado de alta condução pode ser observado, conforme a frequência do sinal de tensão ac aumenta. Da mesma forma, o aumento da frequência

leva a um *loop* menor das características de corrente e voltagem do dispositivo. Este comportamento representa uma das características fundamentais dos fenômenos de memristância, como mencionado previamente nas seções 6.1 e 6.2 deste capítulo.

Considerando o caso da menor frequência na Fig. 6.10, a resistência do dispositivo no estado de baixa condutividade – estado desligado caracterizado por uma resistência R_{OFF} – apresenta um valor de aproximadamente dez vezes maior em relação à resistência do dispositivo no estado de alta condutividade – estado ligado caracterizado por uma resistência R_{ON} . Cabe ressaltar que a razão de resistências do estado ligado e o estado desligado, mencionada aqui, representa um valor particular de acordo como valor de tensão, pois em dispositivos memoristores a resistência varia de forma dinâmica e exponencial em função da tensão aplicada[101].

Este tipo de estrutura lateral de $Ti-TiO_2-Ti$ apresenta grande potencial para o estudo e entendimento dos fenômenos de chaveamento. Apesar disto, quando se trata da eficiência e tempo de vida do dispositivo é necessária ainda a realização de mais estudos à procura de uma configuração ideal. Nas características IV apresentadas na Fig. 6.10, são expostos aproximadamente cinco ciclos de chaveamento. Apesar disto, ao mesmo tempo que a exposição direta da interface metal-óxido facilita os estudos diretos na região ativa do dispositivo, esta exposição age em detrimento da vida útil do dispositivo, sendo que a exposição direta ao ambiente provoca, eventualmente, a obtenção de um estado aberto no dispositivo – consistente com um processo de oxidação contínua induzido pela tensão aplicada na estrutura.

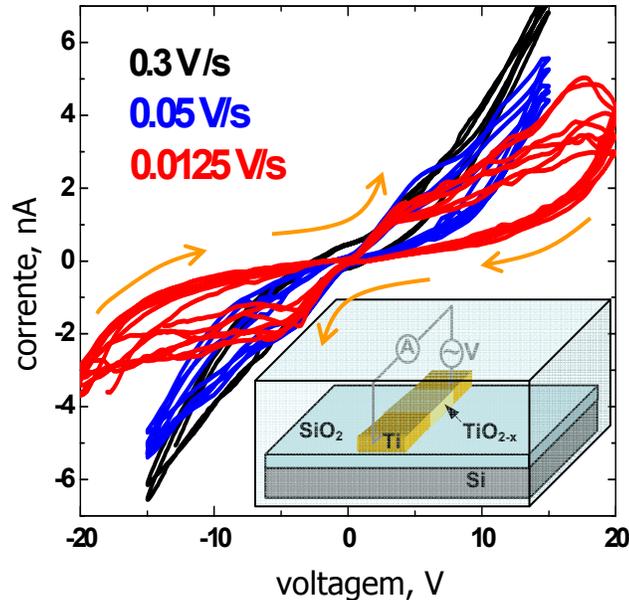


Fig. 6.10: Características memristivas da estrutura $Ti-TiO_2-Ti$ em que se observam os fenômenos de chaveamento entre estados de alta (ON) e baixa condução (OFF) em função da frequência de excitação do sinal de tensão ac aplicado na estrutura, como se indica no *inset*.

Além das características de histerese observadas no dispositivo, as quais tendem a colapsar para um comportamento linear no caso de altas frequências, a não linearidade (ilustrada nas curvas *IV*) sugere a presença de um tipo de barreira na interface do metal e o TiO_2 fabricado por LAO. Outra característica importante deste tipo de estrutura, claramente identificado nas Figs. 6.10 e 6.11, é o chaveamento da polarização[102]. Quando o dispositivo encontra-se no estado desligado, é possível observar que a retificação acontece também de forma reversa. Isto pode ser entendido em termos do chaveamento da interface metal-óxido, sendo que as reações de redução e oxidação podem acontecer em interfaces alternadas, dependendo da polarização do dispositivo.

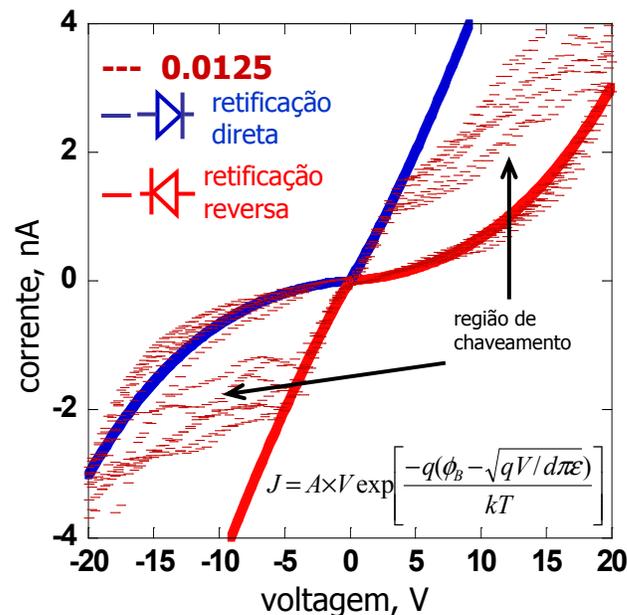


Fig. 6.11: Chaveamento das características de retificação para uma estrutura $Ti-TiO_2-Ti$. Curvas sólidas representam o ajuste dos dados experimentais segundo o modelo teórico de condução de *Frenkel-Poole*[10].

A Fig. 6.11 mostra o ajuste dos dados experimentais considerando a menor frequência de excitação. O modelo considerado corresponde ao mecanismo de emissão *Frenkel-Poole*[10]. Como foi descrito no capítulo 1 desta tese, este modelo consiste na emissão térmica de portadores de carga favorecida pela redução da barreira do material devido à presença de um campo elétrico na estrutura $Ti-TiO_2-Ti$. O objetivo, com este tipo de ajuste, não é o de definir ou identificar um determinado mecanismo de transporte, pois para isto seria necessário a implementação de experimentos em função da temperatura. Pretende-se, então, ilustrar como a informação experimental pode ser explicada por um mesmo modelo, tanto para o caso direto quanto para o caso reverso, indicando a alta simetria desses dispositivos.

6.3 Modelo físico proposto: circuito equivalente

Como apresentado por Shima et al. [102], as vacâncias de oxigênio presentes numa estrutura $Ti-TiO_2-Ti$ podem ser controladas eletricamente por meio da aplicação de uma voltagem externa, indicando que os mecanismos de chaveamento dos processos de retificação (veja Fig. 6.11) podem ser interpretados de acordo com o modelo apresentado na Fig. 6.12.

Como pode ser observado nas Figs. 6.12(a) e 6.12(b), a configuração de retificação direta ou reversa determina a movimentação, em uma ou outra direção, das vacâncias de oxigênio na estrutura $Ti-TiO_2-Ti$, possibilitando os processos de chaveamento observados nas características IV dos dispositivos (como o mostrado na Fig. 6.5). O circuito elétrico proposto está ilustrado na Fig. 6.12(c). Por meio do chaveamento de um memoristor para um estado de alta condutividade, a condução através do retificador em paralelo é aberta e, desta forma, a corrente elétrica é determinada pela combinação em série deste memoristor com o segundo retificador. O dispositivo permanece neste estado ligado até que o segundo memoristor entra em um estado de alta condutividade. Assim, o processo acontece na direção contrária, obtendo-se as configurações em (a) e (b), respectivamente. Embora simples, este modelo permite o entendimento dos mecanismos de chaveamento observados, e torna-se importante para aplicações de dispositivos de memória em estruturas $Ti-TiO_2-Ti$.

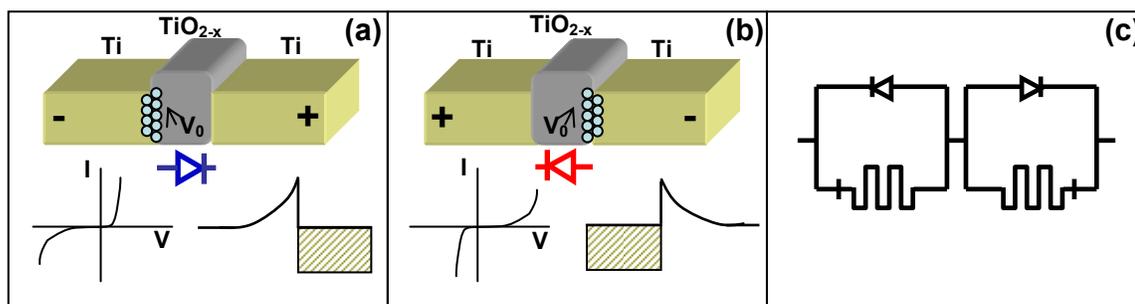


Fig. 6.12: (a) Retificação direta dos mecanismos de chaveamento: as vacâncias de oxigênio se movimentam do eletrodo direito até o eletrodo esquerdo devido à aplicação de um campo elétrico, favorecendo o processo de retificação na direção direta. (b) Retificação reversa, neste caso a variação da polarização provoca o deslocamento das vacâncias de oxigênio na direção contrária, obtendo a retificação no sentido reverso. (c) Circuito equivalente proposto para as estruturas $Ti-TiO_2-Ti$.

Capítulo 7

Considerações finais e perspectivas

Nos últimos anos, uma nova etapa na indústria de semicondutores nasceu. Nesta corrida na busca por dispositivos menores, mais rápidos e eficientes encontra-se somente no início. Em uma época em que a quantidade de informação, assim como seu acesso seguro, rápido e contínuo, são fundamentais, a criação de dispositivos de memórias por meio do desenvolvimento de novas tecnologias se torna a base do futuro avanço científico e tecnológico.

Com este trabalho, buscou-se não somente entender este fenômeno tecnológico, mas também procurar novas alternativas de dispositivos eletrônicos que eventualmente podem se tornar importantes no desenvolvimento de memórias não voláteis.

Antes da obtenção do dispositivo elétrico proposto, um certo caminho foi traçado visando o entendimento dos mecanismos de transporte em materiais semicondutores. Um sistema modelo, amplamente conhecido e altamente controlável (pontos quânticos autoformados de *InAs*) permitiu, a partir de medidas de Espectroscopia de Capacitância, determinar e identificar os diferentes mecanismos de transporte que podem se fazer presentes neste tipo de materiais. O estudo destes mecanismos resulta importante, porque irá determinar as características de transporte dos dispositivos desenvolvidos. Como apresentado no capítulo 2 da tese, a dinâmica de transporte não é simples, sendo que para certas condições experimentais, como temperatura ou campo elétrico, vários mecanismos podem se fazer presentes de forma simultânea. Os estudos realizados no capítulo 2 permitem, então, visualizar estes mecanismos no espaço bidimensional temperatura-frequência. Igualmente, o estudo da dependência do transporte com o campo elétrico permitiu identificar mecanismos de transporte que incluem desde processos puramente térmicos, até mecanismos puramente de tunelamento ou de interação com fônons.

Estendendo o estudo a materiais semicondutores como óxidos metálicos, em particular o TiO_2 , a fabricação por técnicas de *Sputtering DC* permitiu obter um controle do crescimento do material, possibilitando ainda a obtenção de diferentes fases cristalinas por meio de processos de cristalização por tratamento térmico. Características de tipo ópticas, estruturais e químicas foram consideradas. Resultados de Elipsometria sugerem a existência de um limite de oxigênio que pode ser implantado nos filmes de TiO_2 – valor de saturação. Apesar disto, esta técnica não permite obter informação sobre a própria estrutura ou composição do material. Os estudos por Difração

de raio- X permitiram, de forma qualitativa, identificar a formação de diferentes fases cristalinas, entre elas: anatásio e Ti_2O_3 . Informação sobre a composição química tanto superficial quanto de *bulk* por meio de XPS e RBS , respectivamente, permitiram quantificar as porcentagens de metal e óxido presentes no material. Os resultados por XPS sugerem ainda, em conformidade com as análises de Difração de raio- X , a formação do Ti_2O_3 para condições que apresentam deficiência de oxigênio durante o processo de evaporação.

Finalmente, a implementação do TiO_2 permitiu fabricar dispositivos eletrônicos que apresentam importantes características elétricas de memoristância. Estes dispositivos se caracterizam por uma estrutura planar que difere dos caminhos tradicionais seguidos para a fabricação deste tipo de dispositivos de memória[6]. Esta geometria oferece a possibilidade de verificar *in-situ* as propriedades do material, assim como de implementar técnicas de análise por SPM , como EFM , que permitam um melhor entendimento do material. Os dispositivos fabricados aqui apresentam importantes características de retificação e chaveamento entre estados de alta e baixa condutividade, com clara dependência da frequência – típico de um dispositivo memoristor. Estes mecanismos de transporte são apontados à movimentação de vacâncias de oxigênio no material[6].

Assim como os trabalhos apresentados por Yang et al. [6], os dispositivos fabricados por litografia por Oxidação Anódica Local neste trabalho, apresentaram um comportamento não volátil, tornando-se assim, claros candidatos para sua implementação no desenvolvimento de novas memórias.

Além da dependência em frequência, este tipo de dispositivos apresenta claro comportamento não linear nas características IV , o que sugere a existência de uma barreira na interface metal-óxido que leva aos fenômenos de retificação observados. Recentemente, por meio de medidas por $STEM$ e $EELS^{(1)}$, resultados experimentais sugerem que o óxido fabricado por Oxidação Local por AFM é estequiométrico. Apesar disto, as características químicas do material na interface devem ainda ser objeto de estudos mais detalhados.

Apesar dos resultados, restam ainda pontos importantes que devem ser estudados com mais detalhe, procurando a otimização deste novo tipo dispositivos eletrônicos, para a sua implementação em escalas industriais. Desta forma, dois pontos essenciais continuam em aberto: *i*) melhoramento do tempo de vida útil dos dispositivos, sendo que por meio de repetidos processos de chaveamento é possível observar que o tempo de vida dos dispositivos é limitado, já que o contato direto com a atmosfera, invariavelmente leva a uma maior oxidação do material e consequentemente a interrupção dos fenômenos de chaveamento e, *ii*) identificação do mecanismo de transporte presente neste tipo de dispositivos. Com o objetivo de esclarecer este ponto, estudos em função da temperatura devem ainda ser realizados.

A incógnita proposta por J. C. Scott[9] sobre a existência de uma memória imortal (não volátil) continua sem uma resposta definitiva até hoje. Apesar disto, os dispositivos memoristores, baseados em estruturas de TiO_2 se apresentam com um candidato de grande potencial para se tornar, a curto prazo, as novas memórias não voláteis, procuradas pela indústria de semicondutores.

⁽¹⁾Estes estudos estão sendo realizados em colaboração com B. S. Archanjo e D. L. Batista, do INMETRO

Lista de Figuras

1	Atributos de custo-desempenho para os sistemas de memória atuais.	3
2	Novos conceitos de memória não volátil.	4
1.1	Captura e emissão de portadores de carga nos níveis de armadilhas.	8
1.2	Modelos simplificados para barreiras de potencial retangular e triangular.	13
1.3	Diagrama da estrutura de bandas de energia no processo de emissão térmica.	17
1.4	Mecanismos de transporte de portadores na presença de campo elétrico.	18
2.1	Modelo de <i>Stranski-Krastanov</i> para crescimento de QD's de <i>InAs</i> sobre <i>GaAs</i>	26
2.2	Efeito da camada redutora de estresse em QD's de <i>InAs</i>	27
2.3	Estrutura de capacitor implementada para estudos em QD's de <i>InAs</i>	28
2.4	Movimentação das bandas de energia devido à aplicação de tensão V_g+V_{ac}	30
2.5	Tratamento matemático para correções geométricas da capacitância.	33
2.6	Circuito equivalente proposto para descrever a estrutura da amostra.	35
2.7	Montagem experimental para as medidas de fotoluminescência (<i>PL</i>).	40
2.8	Espectros característicos de fotoluminescência (<i>PL</i>).	41
2.9	Montagem experimental para Espectroscopia de Capacitância.	42
2.10	Montagem experimental para medidas de capacitância em baixa frequência.	43
2.11	Montagem experimental para medidas de capacitância em alta frequência.	44
2.12	Capacitância geométrica e curvas típicas por Espectroscopia de Capacitância.	45
2.13	Determinação experimental da frequência ω_0	47
2.14	Capacitância e condutância com função da frequência e temperatura.	48
2.15	Mapas <i>2D</i> de capacitância e condutância normalizada.	49
2.16	Frequência de ressonância (f_0) em função de $1/T$ para os níveis de energia s_1 e s_2	50
2.17	Mapas <i>2D</i> no espaço de frequência e temperatura em função da espessura de t_b	51
2.18	Gráficos de <i>Arrhenius</i> : frequências de tunelamento f_0 como função de $1/T$	52
2.19	Influência da barreira de tunelamento nos processos de emissão.	53
2.20	Influência do campo elétrico nos processos de emissão de portadores de carga.	54
2.21	Taxas de emissão teóricas e experimentais para processos na presença de \mathbf{E}_{ele}	56
3.1	Escrita de padrões metálicos em filmes de <i>LaAlO₃</i> com litografia por <i>AFM</i>	59
3.2	Fenômenos de chaveamento elétrico e confinamento em filmes finos de <i>SrTiO₃</i>	60

3.3	Geometrias de coordenação de íons metálicos mais comuns em óxidos.	61
3.4	Estruturas típicas de óxidos metálicos.	62
3.5	Estruturas de <i>bulk</i> para as fases cristalinas de TiO_2 : rutilo e anatásio.	64
3.6	Variações de cor associadas aos defeitos formados pela redução do TiO_2	64
3.7	Identificação de vacâncias de O_2 em TiO_2 com resolução atômica por <i>AFM</i> . . .	67
3.8	Modelo da estrutura de TiO_2 – rutilo e vacâncias de oxigênio.	68
3.9	Mecanismos de difusão por adsorção de átomos de O_2 na superfície do TiO_2 . . .	69
3.10	Diagrama do sistema de evaporação por <i>Sputtering DC</i>	70
3.11	Diagrama do conjunto geral de amostras de filmes finos de TiO_2	72
4.1	Espectros típicos de <i>RBS</i> para filmes de TiO_2	76
4.2	Estequiometria dos filmes de óxido de titânio obtida por meio de <i>RBS</i>	76
4.3	Espectros típicos de <i>XPS</i> para filmes de TiO_2	77
4.4	Razão O_2/Ti para filmes de TiO_2 obtidas através de <i>XPS</i>	78
4.5	Espectro de <i>XPS</i> para diferentes concentrações de O_2 em filmes de TiO_2	79
4.6	Topografia de filmes de TiO_2 com diferentes condições de crescimento.	80
4.7	Defeitos de crescimento para filmes de TiO_2	80
4.8	Padrões de difração para as diferentes fases cristalinas do TiO_2	82
4.9	Padrão de difração de raio-X em TiO_2 para diferentes tipos de <i>annealing</i>	83
4.10	Difração de filmes de TiO_2 para diferentes temperaturas de <i>annealing</i>	83
4.11	Difração de filmes de TiO_2 considerando baixa concentração de oxigênio.	84
4.12	Índice de refração em função das condições de evaporação por <i>Sputtering DC</i> . . .	85
4.13	Índice de refração em função da temperatura de tratamento térmico (<i>annealing</i>). .	87
5.1	Esquema do princípio de funcionamento básico do <i>AFM</i>	91
5.2	Princípio básico do processo de oxidação anódica.	94
5.3	Sistema de controle de umidade para processos de oxidação por meio de <i>AFM</i> . . .	96
5.4	Montagem experimental para o sistema <i>Nanoscope IIIa</i> da <i>Digital Instruments</i> . . .	97
5.5	Montagem experimental para o sistema <i>Solver PRO</i> da <i>NT-MDT</i>	98
5.6	Influência da tensão aplicada no processo de oxidação anódica local para <i>Ti</i>	99
5.7	Influência da velocidade de varredura no processo de oxidação anódica local <i>Ti</i> . .	100
5.8	Influência da umidade relativa no processo de oxidação anódica local para <i>Ti</i> . . .	101
6.1	Variáveis e elementos fundamentais para circuitos elétricos de dois terminais. . .	105
6.2	Modelo teórico do fenômeno de memoristância e características <i>IV</i> típicas. . . .	107
6.3	Características elétricas típicas para um memoristor e um sistema memorístico . .	108
6.4	Processo de chaveamento reversível em dispositivos a base de TiO_2	109
6.5	Estrutura planar de $Ti-TiO_2-Ti$ fabricada por litografia por <i>LAO</i>	110
6.6	Variação da resistência antes e depois da Oxidação Anódica Local por <i>AFM</i>	111
6.7	Montagem experimental utilizada para estudo dos fenômenos de memoristância. .	112
6.8	Estrutura $Ti-TiO_2-Ti$ e ciclos de chaveamento.	114
6.9	Imagens combinadas de <i>AFM</i> e <i>EFM</i> para uma estrutura lateral $Ti-TiO_2-Ti$	114

6.10	Características memorísticas e chaveamento para estados de alta e baixa condução.	115
6.11	Características de retificação para uma estrutura $Ti-TiO_2-Ti$.	116
6.12	Retificação direta e reversa para as estruturas $Ti-TiO_2-Ti$, e circuito equivalente.	117
A.1	Circuito equivalente utilizado para determinar a resistência em série R_s .	127
A.2	Resposta em frequência para determinar os valores da resistência parasita R_s .	128
B.1	Componentes real e imaginária de $\varepsilon(\omega)$ para o modelo de relaxação de <i>Debye</i> .	133
C.1	Processo de polimento nas amostras crescidas por <i>MBE</i> .	136
D.1	Diagrama dos processos de tratamento térmico para os filmes de TiO_2 .	138
E.1	Diagrama de bandas de energia para o caso de um contato <i>Schottky</i> .	141
E.2	Diagrama de bandas de energia para o caso de uma junção <i>p-n</i> .	142

Lista de Tabelas

1.1	Descrição geral de mecanismos de condução em materiais semicondutores.	14
1.2	Fatores que influenciam o transporte de carga em semicondutores.	21
2.1	Características estruturais das amostras.	37
2.2	Resultados gerais para o conjunto de amostras.	55
3.1	Exemplos de alguns tipos de estruturas de óxidos metálicos. Fonte: [63].	63
3.2	Processos de tratamento térmico e resistividade em cristais de TiO_2 . Fonte: [62].	65
4.1	Características gerais das diferentes técnicas de análise utilizadas.	74
4.2	Razões de Ti e O_2 obtidas por <i>RBS</i> para TiO_2 sem tratamento térmico.	75
4.3	Razões de Ti e O_2 obtidas por <i>RBS</i> para TiO_2 (<i>annealing</i> de 600°C).	75
4.4	Razões O_2/Ti obtidas por <i>XPS</i> para filmes de óxido de titânio (espessura:200nm)	78
4.5	Índice de refração do TiO_2 obtidos por meio de Elipsometria.	86
F.1	Razões de Ti e O_2 obtidas por <i>RBS</i> para TiO_2 (<i>annealing</i> de 300°C).	143
F.2	Razões de Ti e O_2 obtidas por <i>RBS</i> para TiO_2 (<i>annealing</i> de 900°C).	143

Apêndice A

Correções por resistência parasita R_s

Existe uma correção que deve ser realizada no processamento e tratamento dos dados, tanto de capacitância quanto de condutância, na qual devem ser considerados os efeitos da resistência parasita R_s presente na superfície da amostra. Este tipo de resistência pode-se originar por vários fatores: *i*) problemas nos contatos elétricos fabricados nos processos de litografia, *ii*) contaminação da superfície da amostra onde são fabricados estes contatos e, *iii*) problemas de uniformidade da distribuição de cargas livres no substrato[52].

Para obter experimentalmente o valor de R_s deve ser realizada uma curva de resposta em frequência do dispositivo eletrônico, isto é, o sinal de saída de tensão (o qual está relacionado à corrente elétrica que circula através do dispositivo) como função da frequência. Pode-se considerar o circuito equivalente apresentado na Fig. A.1 para determinar o valor de R_s .

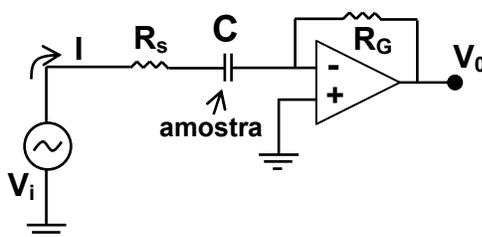


Fig. A.1: Circuito equivalente utilizado para determinar a resistência em série R_s . Aqui, V_i e V_0 correspondem as tensões de entrada e saída, respectivamente. C é a capacitância da amostra, I representa a corrente elétrica e R_s e R_G indicam a resistência parasita e o ganho do amplificador, respectivamente.

A partir da Fig. A.1 pode-se escrever a tensão de saída (V_0) como: $V_0 = -R_G I$, sendo $I = V_i / Z$, e $Z = R_s + (1/SC) = R_s + (1/2\pi f j C)$. Assim, após algumas manipulações matemáticas, é possível obter a seguinte expressão para a tensão de saída do circuito:

$$V_0 = \frac{-jR_G 2\pi f C V_i}{1 + j2\pi f C R_s} \quad (\text{A.1})$$

$$|V_0| = \frac{R_G 2\pi f C V_i}{\sqrt{1 + (j2\pi f C R_s)^2}} \quad (\text{A.2})$$

Sabendo valores como o ganho do amplificador, a frequência e a tensão de entrada, pode-se ajustar a equação anterior para determinar o valor de R_s e, inclusive, o valor da capacitância da amostra, como ilustrado na Fig. A.2. Pode-se observar como, para altas frequências, a resposta do dispositivo não é linear – devido aos efeitos da resistência R_s . No ajuste apresentado na Fig. A.2, m_1 e m_2 representam os valores de capacitância [F] e a resistência parasita R_s [Ω], respectivamente, obtidos para o caso da amostra de referência (amostra R).

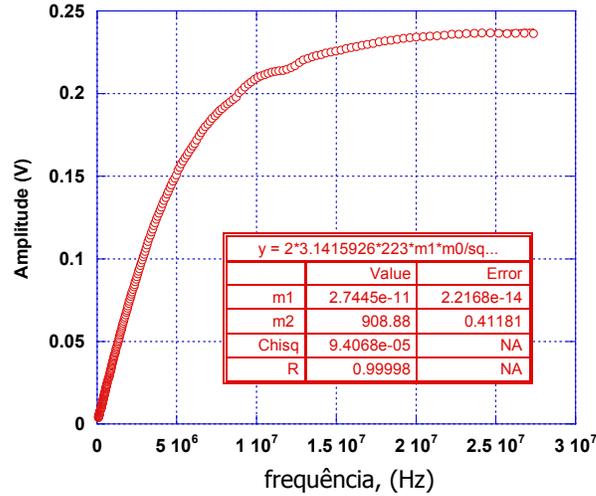


Fig. A.2: Curva de resposta em frequência utilizada para determinar os valores da resistência parasita R_s , para o caso particular da amostra R – que apresenta uma capacitância geométrica de ~ 27 pF e uma resistência parasita de $\sim 908\Omega$.

A presença deste tipo de resistência pode diminuir a sensibilidade da medição e alterar os sinais de capacitância e condutância obtidos, especialmente quando trabalhando em altas frequências. Os efeitos desta resistência podem ser minimizados nos processos de crescimento das heteroestruturas, realizando as medidas de Espectroscopia de Capacitância em baixa frequência, ou determinando o valor de R_s para cada amostra e aplicando uma série de correções aos valores experimentais. Esta última, foi a opção implementada neste trabalho. A expressão para R_s , assim como as expressões corrigidas tanto da capacitância quanto da condutância, são dadas pelas equações expostas a seguir [52]. Aqui, C_{med} e G_{med} representam os valores de capacitância e condutância obtidos experimentalmente, $\omega = 2\pi f$ e $a = G_{med} - (G_{med}^2 + \omega^2 C_{med}^2) R_s$.

$$R_s = \frac{G_{med}}{G_{med}^2 + \omega^2 C_{med}^2} \quad (\text{A.3})$$

$$C_{corrigida} = \frac{(G_{med}^2 + \omega^2 C_{med}^2) C_{med}}{a^2 + \omega^2 C_{med}^2} \quad (\text{A.4})$$

$$G_{corrigida} = \frac{(G_{med}^2 + \omega^2 C_{med}^2) a}{a^2 + \omega^2 C_{med}^2} \quad (\text{A.5})$$

Apêndice B

Modelo de relaxação de Debye

Como mencionado no capítulo 2 desta tese, a dependência em frequência, tanto da capacitância quanto da condutância, segue o comportamento de um processo de relaxação de *Debye*, análogo aos processos observados em materiais dielétricos, como descrito neste anexo.

Quando um campo elétrico é aplicado em um material dielétrico produz-se um deslocamento D dado por:

$$D = \varepsilon E_{ele} \quad (\text{B.1})$$

onde ε é a constante dielétrica do material e E_{ele} é o campo elétrico aplicado. Resumidamente, a constante dielétrica é um tensor, e por isto, o vetor de deslocamento não necessariamente se encontra direcionado paralelamente ao campo elétrico aplicado. Considera-se aqui o caso da constante dielétrica ser um escalar, de forma que os vetores de deslocamento e campo elétrico são paralelos.

Seguindo o trabalho mostrado por G. L. Miller [103], temos que é possível escrever a constante dielétrica (ε) como uma quantidade complexa da forma:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (\text{B.2})$$

Isto se deve ao fato que por meio da aplicação de um campo elétrico senoidal dependente do tempo $E_{ele}(t)$, a resposta do vetor de deslocamento dependente do tempo pode apresentar um retardo na fase, o que resulta congruente com o fato da resposta a um sinal de excitação senoidal de frequência ω somente pode ser uma função senoidal da mesma frequência, podendo apresentar diferenças de amplitude ou fase. Esta resposta dependente do tempo (relaxação) é basicamente composta de uma superposição de funções de forma senoidal amortecidas - cada uma com diferentes fases, amplitudes e frequências. As frequências e fatores de amortecimento podem ser definidos de acordo com o sistema físico em estudo. É possível introduzir também uma frequência complexa da forma:

$$p = \sigma + i\omega \quad (\text{B.3})$$

onde o significado físico da componente real e imaginária são dados pelo amortecimento e a frequência, respectivamente⁽¹⁾. Neste ponto é importante considerar que a constante dielétrica deve apresentar ao menos uma singularidade, sendo que esta singularidade corresponde a um processo físico que apresenta uma relaxação exponencial com uma constante de tempo τ , e é representada por uma constante dielétrica complexa cuja resposta em frequência é dada pela equação:

$$\varepsilon_L(p) = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + p\tau} \quad (\text{B.4})$$

onde ε_0 e ε_∞ representam a constante dielétrica para os valores assintóticos de baixa e alta frequência, respectivamente. Esta função apresenta uma singularidade em $p=-1/\tau$. Como $p=i\omega$, é possível obter, após um tratamento matemático, uma expressão da constante dielétrica:

$$\varepsilon = \left[\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \right] - i \left[\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right] \quad (\text{B.5})$$

A dependência das componentes, real e imaginária, da constante dielétrica como função de $\omega\tau$ é ilustrada na Fig. B.1. É possível observar como a componente imaginária de $\varepsilon(\omega)$ apresenta um comportamento característico de um pico de perda com um valor máximo quando $\omega = 1/\tau$. Assim, para este determinado valor de frequência, as perdas dielétricas no material apresentam seu valor máximo. Esse fenômeno pode ser entendido considerando que para o caso de baixas frequências, o vetor de deslocamento D pode seguir a orientação do campo elétrico aplicado sem apresentar perda. Como exemplo pode-se considerar a polarização ou rotação de dipolos dentro do material. Já para o caso de altas frequências, o material não tem tempo suficiente para responder ao sinal de excitação gerado pelo campo elétrico. Considerando aqui o exemplo da orientação dos dipolos dentro do material, estes não têm tempo suficiente para seguir o campo elétrico alternado. Para um determinado valor intermediário de frequências, esta perda apresenta seu valor máximo.

O principal objetivo deste anexo, é de exemplificar este modelo de relaxação de *Debye* em um sistema físico conhecido (como os materiais dielétricos) e mostrar como esta formulação de dependência do espaço da frequência resulta análoga aos resultados obtidos por meio das medidas de capacitância no espaço de frequência, como descrito no capítulo 2 desta tese.

⁽¹⁾Mais detalhes sobre este tratamento matemático podem ser obtidos em [103].

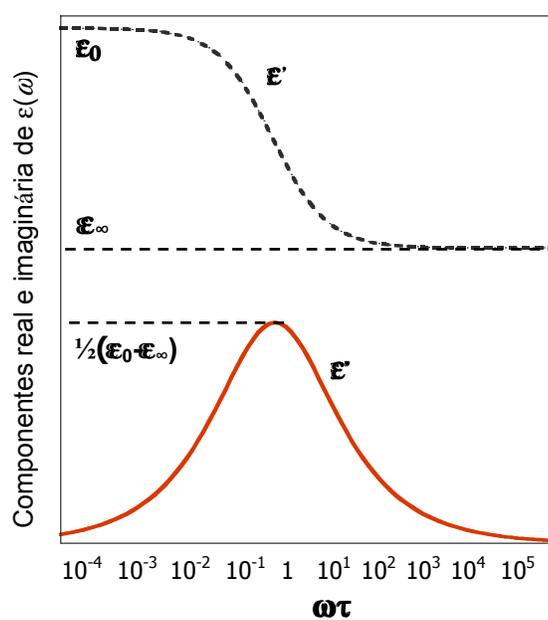


Fig. B.1: Componentes real e imaginária de $\epsilon(\omega)$ como função de $\omega\tau$, seguindo o modelo de relaxação de *Debye*. Fonte: Adaptada de [103].

Apêndice C

Processos de polimento

Durante os processos de crescimento das amostras com a técnica de *MBE*, índio (*In*), utilizado para fixar os substratos de *GaAs* nos blocos de molibdênio dentro das câmaras de crescimento, permanecem na parte posterior das mesmas (ver Fig. C.1(a)).

O *In* representa uma grande dificuldade no processamento de amostras para fabricação de dispositivos eletrônicos – especialmente porque as amostras podem ser facilmente clivadas ou quebradas durante processamento. Desta forma, processos de polimento para a remoção do *In* existente na parte posterior das amostras foram cuidadosamente realizados. Inicialmente as amostras são fixadas sobre uma “*giga*” de polimento, conforme Fig. C.1. Esta é uma peça rotatória, metálica e robusta que permite realizar o polimento uniformemente e sem trincar ou riscar a superfície posterior da amostra (onde se encontram as estruturas dos pontos quânticos de *InAs*). O polimento é realizado sobre uma superfície uniforme de vidro e utilizando uma solução granular de alumina e H_2O . Isto que permite obter uma superfície homogênea e livre de *In*.

A colagem da amostra na “*giga*” de polimento deve ser realizada de forma cuidadosa para evitar danificar a parte frontal da amostra durante o processo de polimento. Nessa superfície são elaborados os diferentes contatos elétricos dos dispositivos. Assim, a fixação da amostra é realizada em duas etapas, inicialmente um *wafers* de *Si* é colado sobre a “*giga*”, de forma tal que sobre a superfície polida do mesmo será posteriormente colada à amostra, veja Fig. C.1(b). A superfície da amostra descansa sobre a superfície polida do *Si*, diminuindo as possibilidades de danificar a superfície de interesse da amostra. São utilizadas também duas colas com ponto de fusão e pureza diferentes em cada uma das etapas. A cola utilizada para colar a amostra ao substrato de *Si* é de alta pureza e ponto de fusão menor do que a cola utilizada para fixar o *wafers* de *Si* na “*giga*”, facilitando a remoção da amostra posterior ao processo de polimento e evitando a contaminação da superfície da amostra. Na Fig. C.1(c), mostra-se a superfície posterior da amostra após ter sido realizado o processo de polimento e a remoção do *In*.

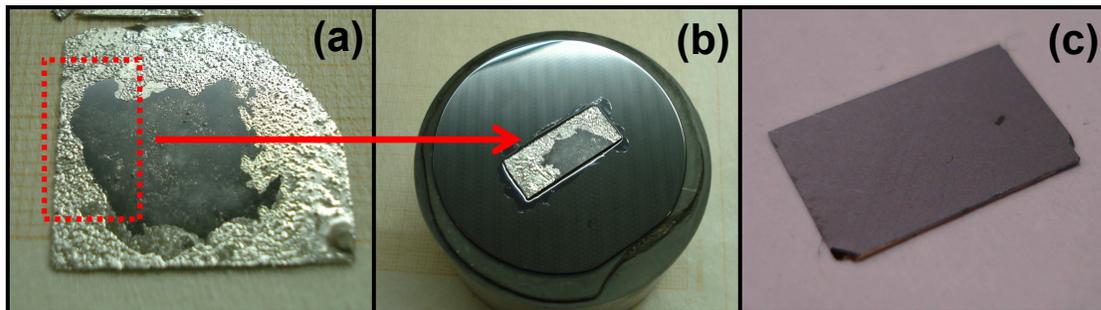


Fig. C.1: Processo de polimento para remoção de *In* na parte posterior das amostras crescidas por *MBE*.

Apêndice D

Processos de tratamento térmico

Como descrito na seção 3.5.2 do capítulo 3, o sistema de *RTA* (*Rapid Thermal Annealing*) é utilizado para a realização do tratamento térmico dos filmes amorfos de TiO_2 . Esta técnica também é utilizada para fabricação dos contatos ôhmicos nos dispositivos descritos no capítulo 2 desta tese (detalhes sobre a preparação dos contatos ôhmicos podem ser encontrados em [50]).

O tratamento térmico (*annealing*) consiste em levar o filme de TiO_2 à uma determinada temperatura para que ocorra a cristalização do mesmo sobre o substrato de *Si* (111). As altas temperaturas promovem o ordenamento dos átomos de *Ti* e O_2 em estruturas mais estáveis, do ponto de vista energético, permitindo assim, a formação das diferentes fases cristalinas do TiO_2 : anatásio, rutilo, fases de Magneli etc.

Conforme ilustrado na Fig. D.1, inicialmente a temperatura é elevada com uma taxa de 30°C/s até uma atingir a temperatura de 200°C . Após 10s, a temperatura incrementa-se com uma taxa de 30°C/s (a) até obter uma temperatura de 300°C , ou 80°C/s (b, c) até obter uma temperatura de 600°C e 900°C , respectivamente. Estas temperaturas máximas são mantidas em todos os casos durante 30s. Finalmente, a amostra é levada até a temperatura ambiente novamente.

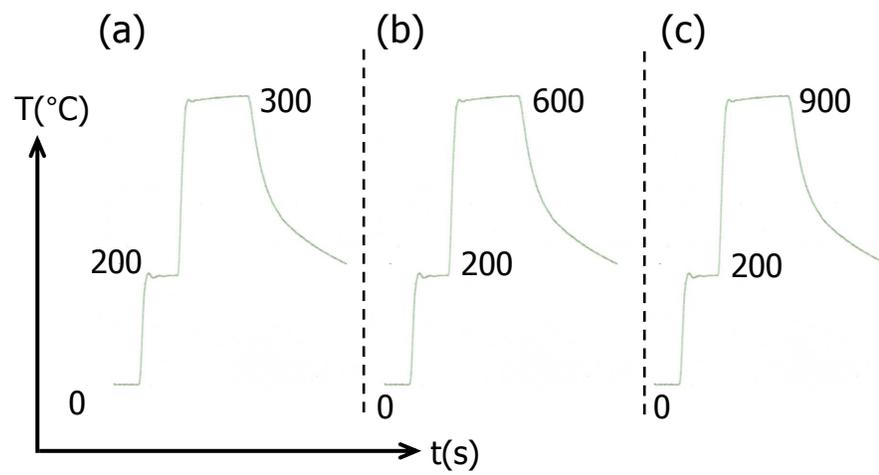


Fig. D.1: Diagrama dos processos de tratamento térmico para os filmes de TiO_2 , para o caso de 300°C (a), 600°C (b) e 900°C (c).

Apêndice E

Região de depleção

Quando um metal é depositado em contato com um material semiconductor, as bandas de valência (E_V) e condução (E_C) do semiconductor experimentam uma série de modificações procurando obter um equilíbrio energético em relação ao nível de *Fermi* (E_F) do metal. Desta forma, quando um metal e um semiconductor (ou dois semicondutores com diferentes níveis de dopagem) se encontram em contato elétrico, os portadores de carga livre são trocados entre os diferentes materiais até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido e o nível de *Fermi* seja o mesmo ao longo de toda a estrutura.

Como consequência deste processo, doadores e receptores (ambos ionizados) de portadores de carga encontram-se presentes na interface, enquanto que os portadores de carga livre são deslocados, conforme apresentado na Fig. E.1. Essa região, da qual os portadores de carga livre são deslocados, é conhecida como região de depleção. A espessura dessa camada depende da concentração de dopantes nos materiais, bem como da diferença de potencial, sendo que esta última pode ser facilmente modificada por meio da aplicação de uma voltagem externa (como descrito, por exemplo, no capítulo 2 desta tese).

Um contato elétrico com a estrutura metal-semiconductor é definido como: contato tipo *Schottky*. Por outro lado, a junção de um material semiconductor tipo *p* e um material semiconductor tipo *n* é definida como: junção *p-n*. Para ambos tipos de estrutura, a região de depleção controla os mecanismos de transporte na interface dos materiais.

E.1 Contato *Schottky*

Um contato metal-semiconductor é normalmente descrito em termos do modelo *Schottky*, o qual permite uma boa descrição da dinâmica das bandas de energia, como mostrado na Fig. E.1. Considerando este modelo, a altura da barreira de potencial (ϕ_B) dentro do metal não depende da tensão externa aplicada.

O diagrama de bandas de energia (veja Fig. E.1) é construído mantendo como referência o nível de vácuo. Este nível é definido como a energia requerida por um portador de carga livre

para conseguir sair do material. A função trabalho do metal (ϕ_m) e a afinidade eletrônica do semiconductor (χ_s) são definidas como a energia necessária para conseguir remover um elétron do nível de *Fermi* (E_F) do metal (no caso da função de trabalho) ou da borda da banda de condução de semiconductor (no caso da afinidade eletrônica), para ser levado até o nível de vácuo. Define-se também que estas propriedades devem ser constantes para um determinado material e que o nível de vácuo se mantém constante ao longo da interface.

Como mencionado anteriormente, o nível de *Fermi*, tanto no metal quanto no semiconductor, deve-se manter igual – no caso de equilíbrio térmico – o que resulta em um diagrama de bandas, como o mostrado na Fig. E.1.

Por outro lado, para entender o conceito da barreira de potencial, é preciso considerar que o nível de vácuo se mantém constante ao longo da interface do metal e do semiconductor de forma tal que se cria uma espécie de “degrau” entre o nível de *Fermi* do metal e a borda da banda de condução do semiconductor. Este degrau corresponde à barreira de potencial e pode ser definido como:

$$\phi_B = \phi_m - \chi_s - eV_m \quad (\text{E.1})$$

A flexão das bandas no metal é muito pequena por causa da alta densidade de estados eletrônicos e, desta forma, o termo eV_m costuma ser tratado como desprezível. Assim, a barreira *Schottky* pode ser escrita como:

$$\phi_B = \phi_m - \chi_s \quad (\text{E.2})$$

A flexão das bandas é um efeito do deslocamento de portadores de carga livres, os quais deixam uma distribuição de cargas positivas fixas, de forma que a região de depleção tenha seu ponto final onde as bandas se tornam planas e o campo elétrico associado é zero. Por sua vez, a espessura da região de depleção pode ser obtida por meio da equação de *Poisson*, como descrito no capítulo 2 desta tese.

Finalmente, para definir o potencial intrínseco (V_b) é preciso considerar que a densidade de estados no metal é maior do que a densidade de dopantes no semiconductor. Desta forma, pode-se assumir que a diferença de potencial no metal, próximo ao contato (V_m), é pequena quando comparada ao caso do semiconductor (V_s). Sendo assim, a potencial intrínseco (ver Fig. E.1) pode ser escrito como:

$$eV_b \approx eV_s = \phi_m - \chi_s - (E_C - E_F) = \phi_B - (E_C - E_F) \quad (\text{E.3})$$

E.2 Junção *p-n*

O caso de uma junção do tipo *p-n* pode ser considerado de forma similar ao descrito para o contato metal-semiconductor. Na Fig. E.2 são apresentadas, superficialmente, as características da junção *p-n*. De forma análoga ao caso anterior, as características do nível de vácuo e do nível

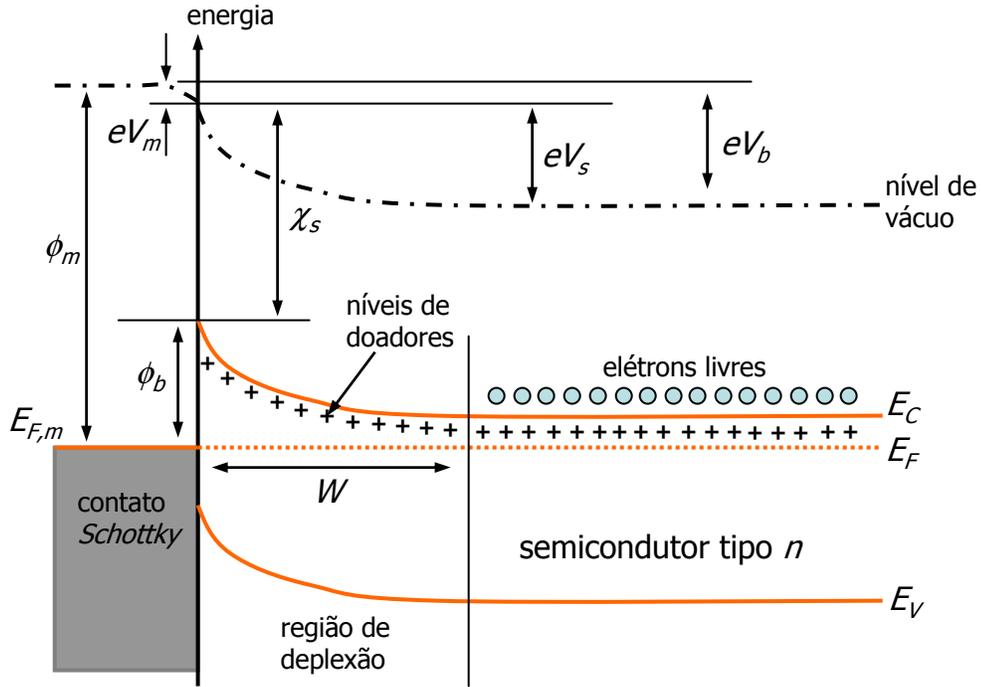


Fig. E.1: Diagrama de bandas de energia para o caso de um contato *Schottky*. A espessura da região de depleção (W) depende da concentração de dopagem no material semiconductor. Uma tensão intrínseca (V_b) encontra-se presente sem a aplicação de uma tensão externa. Esta tensão intrínseca V_b surge devido à flexão das bandas de energia na região de depleção.

de *Fermi* devem-se manter, ou seja: o nível de vácuo é contínuo ao longo de toda a junção e, em condições de equilíbrio térmico, o nível de *Fermi* se mantém constante ao longo da junção *p-n*. Conforme ilustrada na Fig. E.2, a afinidade eletrônica (χ_s), tanto do material tipo *p* quanto do material tipo *n*, é igual para ambos os lados da junção.

Sendo assim, a deflexão das bandas de energia é causada pela diferença do nível de *Fermi* em relação a banda de condução, tanto do material tipo *p* quanto do material tipo *n*. A partir da Fig. E.2, o potencial intrínseco V_b , pode ser descrito como:

$$eV_b = E_g - (E_F - E_{V,p}) - (E_{C,n} - E_F) \quad (\text{E.4})$$

onde $E_{V,p}$ e $E_{C,n}$ representam a banda de valência para o caso do semiconductor tipo *p* e a banda de condução para o caso de semiconductor tipo *n*, respectivamente. Enquanto que E_g é o *gap* ou banda de energia proibida. O potencial intrínseco pode ser entendido como a diferença total de potencial eletrostático entre o semiconductor tipo *p* e o semiconductor tipo *n*.

Para o caso de uma junção *p-n*, a região de depleção existe em ambos os lados da junção, onde as densidades de doadores e receptores de carga ionizados produzem a curvatura das bandas de

energia. Sendo que a carga total na junção $p-n$ é igual a zero (quando a concentração de dopantes em ambos os materiais é igual), a espessura da região de depleção no lado p e n da junção deve ser comparável. Apesar disto, é possível que a concentração de dopagem seja maior para um dos materiais semicondutores, fazendo com que a região de depleção esteja localizada, quase totalmente, em um dos lados da junção (comportando-se de forma similar ao caso da região de depleção no contato *Schottky* descrita antes). Este tipo de junções não simétricas são geralmente denotadas como p^+-n (onde a densidade de doadores é muito menor que a densidade de receptores) e n^+-p (onde a densidade de receptores é muito menor que a densidade de doadores).

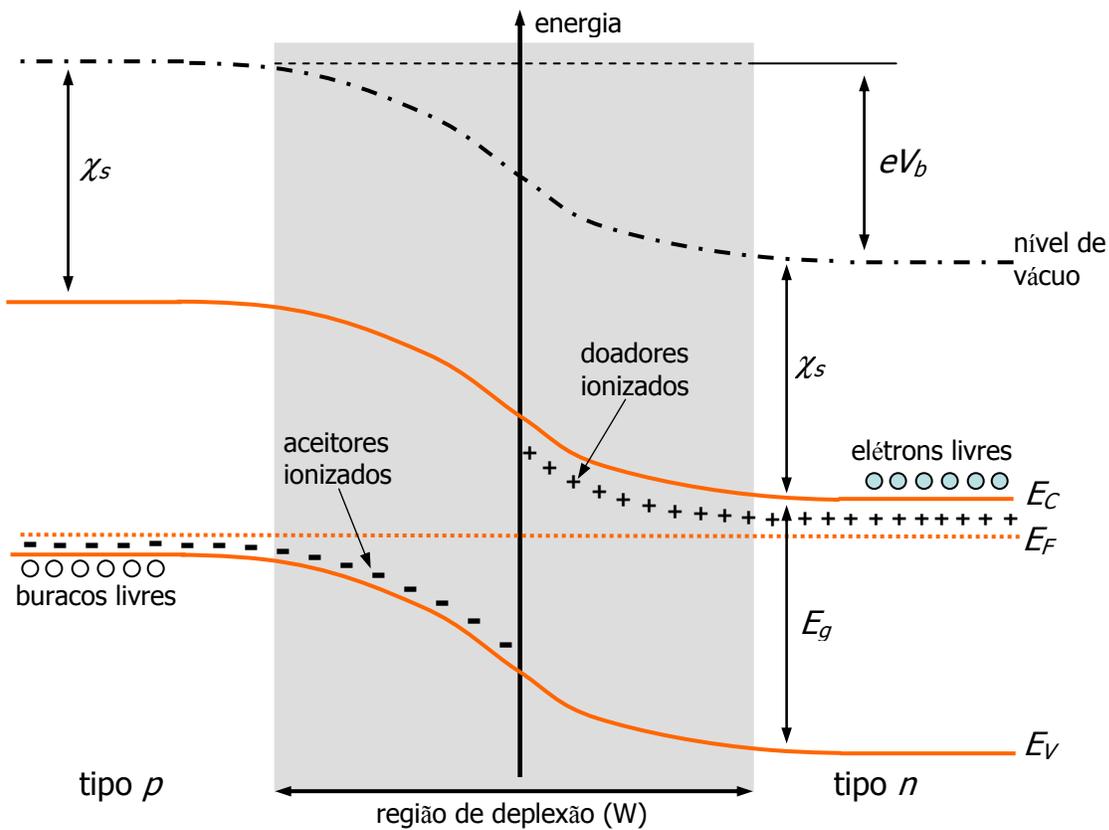


Fig. E.2: Diagrama de bandas de energia para o caso de uma junção $p-n$.

Apêndice F

Resultados análise *RBS*

As tabelas mostradas a continuação resumem os resultados de análises de *RBS*, considerando parâmetros experimentais diferentes dos mostrados no capítulo 4.

Tab. F.1: Razões de *Ti* e *O*₂ obtidas por *RBS* para *TiO*₂ (*annealing* de 300°C).

200nm	$x (TiO_x)$	Δx	35nm	$x (TiO_x)$	Δx
A	1.20	0.05	A	2.06	0.08
B	1.72	0.07	B	1.83	0.07
C	1.87	0.07	C	1.94	0.08
D	1.94	0.08	D	1.97	0.08

Tab. F.2: Razões de *Ti* e *O*₂ obtidas por *RBS* para *TiO*₂ (*annealing* de 900°C).

200nm	$x (TiO_x)$	Δx	35nm	$x (TiO_x)$	Δx
A	1.37	0.05	A	1.98	0.08
B	1.67	0.07	B	1.99	0.08
C	1.73	0.07	C	1.88	0.08
D	1.94	0.08	D	1.91	0.08

Apêndice G

Nanoscale lateral switchable rectifiers fabricated by Local Anodic Oxidation

[Artigo submetido à Journal of Applied Physics]

Nanoscale Lateral switchable rectifiers fabricated by Local Anodic Oxidation

P. Fernández-Siles^{1,2}, B. S. Archanjo³, D. L. Baptista³, J. Joshua Yang⁴, B. R. A. Neves⁵, G. Medeiros-Ribeiro⁴

1 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brazil

2 Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, SP, Brazil

3 Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), Duque de Caxias, RJ, 25250-020, Brazil

4 Hewlett-Packard Laboratories, 1501 Page Mill Road, Palo Alto, California 94304

5 Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 30123-970, Brazil

Abstract

Scanning probe lithography as a mean to pattern, implement and discover new devices in different materials systems provides an elevated degree of flexibility, permitting one to tailor device geometries and structures at will, in particular by virtue of modification of the local chemistry. Here we define metal-insulator-metal junctions exhibiting a switchable rectifier behavior by patterning titanium channels through local anodic oxidation (LAO) techniques. The nanoscale TiO₂ junctions thus formed exhibit IV characteristics with Non-Volatile Switchable rectification and memristive behavior due to ionic motion through the metal-semiconductor interfaces.

Semiconductor devices have been shrinking inexorably for the past few decades, fueled by advanced lithography techniques¹. Although size decrease has been a constant, invariably the

progress is incremental, primarily because it is made on existing technologies. This is easily understood, given the existing infrastructure that is optimized to operate at those constraints. At this point, the development of devices with not only reduced sizes, but also increased functionality may enable quantum leaps in novel circuitry and architecture¹⁻⁴. From this point of view, creation of new memory devices amenable to more compact architectures^{2,3} is one major contributing factor for further development, in particular if it is carried out with fab-friendly materials. The concept of Non-volatile memory (NVRAM) based on the resistance change of a material observed many decades ago on transition metal oxides⁵ and also on chalcogenides⁶ is currently under investigation by many groups in the search of solid-state storage drives (SSD)⁷.

Metal oxide materials^{5,8-11} present interesting perspectives for integration with conventional CMOS technologies¹². Switching of individual TiO₂ resistive switches allows for reconfigurable¹¹ hardware, which is yet another interesting perspective, in the context of fine grain FPGA (Field Programmable Gate array). Other applications that go beyond the ON-OFF non-volatile characteristics of such devices offer significant challenges, from both technological as well as scientific standpoints.

From a circuit network point of view, L. Chua¹³ introduced the theoretical concept of memristor (memory-resistor contraction) which completes a set of four fundamental passive circuit elements. Although the phenomenon of memristance has been observed in numerous experiments throughout the years, connection with the original memristor proposal was lacking, in particular because that work referred to an ideal device, which is very seldom found in nature. More recently D. Strukov et al.¹⁴ proposed a simple physical model based on a two-terminal electrical device, showing that memristive resistance switching arises naturally in

nanoscale systems, while J. Joshua Yang et al.¹⁵ came up with a set of convincing experimental evidence of a real yet non-ideal memristor. By means of simple Pt/TiO₂/Pt vertical structures, fast bipolar Non-Volatile switching behavior was observed. This behavior has been related to the drift of charged oxygen vacancies in a metal-oxide interface under the presence of an electric field. These vacancies behave as native n-type mobile dopants, transforming the insulating wide-bandgap oxide material into an electrical conductive semiconductor. The oxidation-reduction nature of these species upon drift-diffusion within the material can create meta-stable phases of different electronic properties in localized regions, which can form the basis of a robust technology against poor retention¹⁶.

Often not clearly disclosed in the literature, the electroforming step¹⁷ creates regions with reduced oxide, forming the localized channels for conduction. The precise details of such channels have been the subject of recent sophisticated experiments^{16, 18}, but a direct correlation with microscopic electronic models is still a conundrum. Switching can be taking place in the form of filaments, ionic motion, or interface effects, or any combination of the above^{8, 19}. In one scenario, memristive switching characteristics suggest changes in these Schottky-like barriers of the metal-oxide interface. Nevertheless, the macroscopic concept of Schottky barrier might not be adequate in situations in which significant reaction takes place between the material and the electrode metal, even though a potential barrier does exist at that interface, which modulates the conduction of such devices. In this letter, by means of scanning probe microscopy (SPM)-based Local Anodic Oxidation (LAO) of Ti thin films, we demonstrate memristive operation for laterally defined devices, as well as the modulation of interface barriers in a bipolar fashion.

Typical memristive devices are defined as nano-crosspoints vertical structures^{12, 15}, where there is no direct access for material or physical characterizations to the active part of the devices. Access to the switching layer channels in a longitudinal view is a desired goal in better understanding the switching phenomena. Analogous to a conventional anodic oxidation process, LAO lithography²⁰ is a very well known and routine technique: first, a thin Ti channel, a few micrometers wide and 5-10 nm thick, is fabricated by means of optical lithography. Then, a transverse oxide line is patterned (electrochemically formed) via LAO lithography in order to define the metal-semiconductor-metal planar structure as shown in Fig. 1. Under a well-controlled humidity environment (see S1²¹), the SPM probe is always grounded while a positive DCbias is applied directly over the Ti sample surface.

Not differently from the vertical device geometry counterparts¹⁷, lateral MIM structures require an electroforming step, as shown in the inset in Fig. 1(b), in order to drive the device to a higher conductive state and initialize the Non-Volatile switching process. Composite atomic force microscopy (AFM) and electric force microscopy (EFM) data of the MIM junction patterned by LAO, before (Fig. 1a) and after the electroforming step and several IV switching cycles (Fig. 1b), show the physical state and structural modifications of the junction. In contrast with the laterally uniformly distributed gradient of the electric field in the virgin device (1a), after forming, modulation of that gradient is clearly displayed. Interestingly, upon comparison with other experiments exploiting the conductivity²², chemistry²³ and structure¹⁶ of reduced regions¹⁷, we find that the regions of higher conductivity reside in the vicinity of the region experiencing the largest modification. In figure 1b, those regions can be identified by exhibiting a lower contrast, which is indicative of a smaller electric field gradient occurring in materials with larger conductivity. Although qualitative, this observation illustrates that the conduction also takes place in localized channels for lateral devices, even if there are only two elemental components

in the device system, Ti and O. This fact eliminates the possibility of other gate electrode metals, such as Au, Pt etc., inside the junction being the sole factor in resistive switching, which has been a concern in many cases.

The bipolar switching IV characteristics of a 100 nm-wide device are observed in Figure 2. A more conductive state is observed as the AC bias frequency is increased. Increase of frequency leads to a smaller loop of the IV behavior, a major characteristic of the original memristor¹³. The voltage for which switching occurs takes place over a relatively wide range, until the device stabilizes in the high resistance, OFF state. Considering the lowest frequency in Fig. 2, the resistance device in the OFF state (R_{OFF}) is about ten times the resistance in the ON state (R_{ON}), $R_{OFF} \sim 10R_{ON}$. Nevertheless, caution must be exercised in defining ON-OFF ratios for any memristive device, since the resistance is changing dynamically, and it is an exponential function of the applied bias²⁴. We show about 5 switching cycles for each sweep frequency, starting from high to low sweep frequencies. Given the fact that these devices have their switching interface open to the environment, the endurance is quite poor and they invariably fail in a stuck open mode, consistent with a continuing oxidation process induced by the test voltage, which further verified that role of oxygen in the switching. This is the primary reason for the continuous increase in resistance at each cycle, despite the fact that the bistability is observed for all cycles and all frequencies.

Beyond the frequency dependence of these devices which show a pinched hysteresis loop that starts collapsing at high frequencies, the non-linearities in the IV characteristics of this device indicate the existence of interface barriers. The oxidation process of Ti films by LAO produces stoichiometric TiO_2 (see supplemental information, STEM and EELS data in LAO layers²¹); nevertheless, the interface boundary chemistry lacks a thorough understanding. It is plausible

that there are no sharp interfaces for this system, which also means that by vacancy motion they can be modulated to be more or less TiO₂-rich, thus producing some level of rectification. An interesting phenomenon which we further examine in Fig. 2 is the polarity switching^{11,25}. Upon OFF switching, we find that the direction of rectification is also reversed. This result can be understood in terms of interface switching, given the fact that Redox reactions could be taking place in alternate interfaces, depending on the polarity.

The IV characteristics in Fig. 2 can be fit (See S²¹) by a Frenkel-Poole model for the reverse direction and an exponential behavior on the applied voltage for the limited voltage range, for which the device is on the ON state for positive bias (or OFF, for the negative bias)^{11,25}. Frenkel-Poole emission consists of a thermal carrier emission process favored by the reduction of the semiconductor barrier because of the presence of an electric field in the metal-semiconductor-metal structure. The purpose of performing the fits is not to clearly identify the transport mechanism, which would require temperature dependent experiments, for example, but to illustrate how the data for both quadrants can be explained by the same model, showing how symmetric these devices are.

As stated by Shima et al.²⁵, the oxygen vacancies in the metal-TiO₂-metal structure can be electrically controlled by an external bias, indicating that the switching mechanism of the rectifiers may be understood according to the simple model shown in Fig. 3. A forward or backward rectifier configuration determines the movement of the vacancies in the semiconductor in one or another direction, enabling the switching process, as shown in Fig. 3(a) and Fig. 3(b), respectively. We propose here an equivalent circuit as shown in Fig. 3(c). Upon switching one memristor into a high conductive state, one shunts the parallel rectifier, and thus the current is determined by the series combination, which remains ON until the other

memristor switches into a high conductive state. Although relatively simple, this model permits the conception of devices as suggested recently²⁷, which can have a very important effect in memory cross-bar applications.

In summary, we have shown results on a pure Ti-O MIM system fabricated by LAO thus enabling successful lateral device operation. The IV characteristics exhibit a switchable diode nature, which can be extremely important for future memory architectures. The authors would like to acknowledge CNPq (redeSPM Brasil), HP Brazil and FAPESP (Contract Project 05/04643-7) for financial support.

References:

1. <http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/Home2009.htm>
2. D. B. Strukov and K. K. Likharev, *Nanotechnology* **16**, 888, (2005).
3. D. B. Strukov and K. K. Likharev, *Nanotechnology* **16**, 137, (2005).
4. J. Borghetti, G. S. Snider, J. Kuekes, J. J. Yang, D. R. Stewart, R. S. Williams, *Nature* **464**, 873 (2010)
5. F. Argall, *Solid-State Electron.* **11**, 535 (1968).
6. S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1469 (1968).
7. G. I. Meijer, *Science* **319**, 1625 (2008).
8. R. Waser, M. Aono, *Nat. Mater.* **6**, 833 (2007).
9. C. Ceni, S. Thiel, G. Hammerl, C. W. Schneider, K. E. Andersen, C. S. Hellberg, J. Mannhart J. Levy, *Nat. Mater.* **7**, 298 (2008).
10. C. Cen, S. Thiel, J. Mannhart, J. Levy, *Science* **323**, 1026 (2009).

11. J. J. Yang, J. Borghetti, D. Murphy, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *Adv. Mater.* **21**, 3754 (2009).
12. Q. Xia, W. Robinett, M. W. Cumbie, N. Banerjee, T. Cardinali, J. J. Yang, W. Wu, X. Li, W.M. Tong, D. Strukov, G. Snider, G. Medeiros-Ribeiro, R. S. Williams, *NanoLetters* **9**, 3640 (2009).
13. L. O. Chua, *IEEE Trans. Circuit Theory* **18**, 507 (1971).
14. D. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams, *Nature* **453**, 80 (2008).
15. J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart R. S. Williams, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 429 (2008)
16. J. P. Strachan, M. D. Pickett, J. J. Yang, S. Aloni, A. L. D. Kilcoyne, G. Medeiros-Ribeiro, R. S. Williams, *Adv. Mat.* in press
17. J.J. Yang, F. Miao, M. D Pickett, D. A. A. Ohlberg, D. R Stewart, C. N. Lau R. S. Williams, *Nanotechnology* **20**, 215201 (2009).
18. D. H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X. S. Li, G. S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 148 (2010).
19. A. Sawa, *Mater. Today* **11**, 28 (2008).
20. J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2001 (1990).
21. See supplementary material at [URL will be inserted by AIP].
22. R. Münstermann, J. J. Yang, J. P. Strachan, G. Medeiros-Ribeiro, R. Dittmann, R. Waser, *Phys. Status Solidi RRL* **4**, 16 (2010)
23. J. P. Strachan, J.J. Yang, R. Münstermann, A. Scholl, G. Medeiros-Ribeiro, D. R Stewart, R. S. Williams, *Nanotechnology* **20**, 485701 (2009).
24. M. D. Pickett, D. B. Strukov, J. L. Borghetti, J. J. Yang, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams, *J. Appl. Phys.* **106**, 074508 (2009).
25. H. Shima, N. Zhong, H. Akinaga, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 082905 (2009).
26. S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices* (Wiley, New York, 1981, pp. 403).
27. E. Linn, R. Rosezin, C. Kügeler, R. Waser, *Nat. Mater.* **9**, 403 (2010)

Captions

Figure 1. (a) Composite AFM-EFM image of a lateral MIM junction defined by local anodic oxidation by SPM of 10nm thick Ti films deposited on SiO_2 . The color is keyed to the EFM response upon applying a *DC* bias to the Ti electrodes, portraying an enhanced electric field gradient at the junction. This provides a demonstration of the insulating nature of the barrier material. The double feature that is seen in the AFM micrograph comes from a double tip effect created during the oxidation process. (b) Composite AFM-EFM image of the MIM junction after forming step; the color is keyed to the electric field gradient, as measured by EFM; inset: forming IV characteristics.

Figure 2. Pinched hysteretic IV loops in a MIM junction. Inset: set up for electrical measurement. Arrows indicate the bias scan sequence within each frequency-dependant switching process.

Figure 3. (a) Forward rectifier switching schematics. Vacancies (V_0) leave the right contact (oxidation and Schottky barrier formation) moving towards left side of the device upon an applied electric field, thus creating a forward biased rectifier. (b) Backward rectifier switching schematics. Vacancies (V_0) leave the left contact (oxidation and Schottky barrier formation) moving towards the right side of the device upon an applied electric field, thus reducing the TiO_2 and providing an ohmic contact. (c) Equivalent circuit for the lateral MIM junctions.

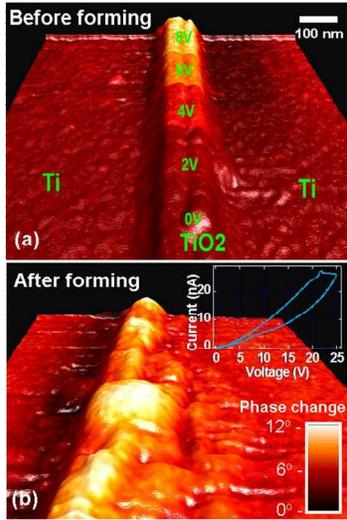


FIG.1

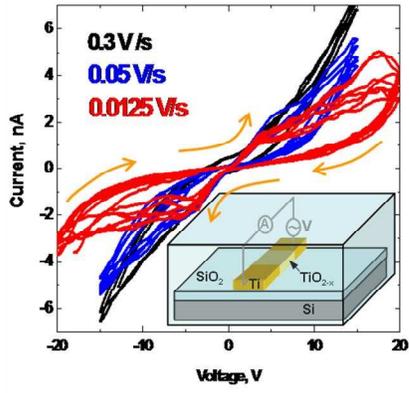


FIG.2

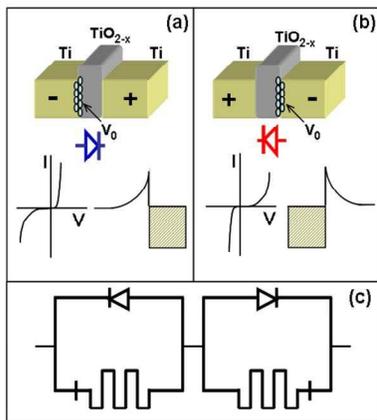


FIG.3

Nanoscale Lateral switchable rectifiers fabricated by Local Anodic Oxidation

P. Fernández-Siles^{1,2}, B. S. Archanjo³, D. L. Baptista³, J. Joshua Yang⁴, B. R. A. Neves⁵, G. Medeiros-Ribeiro⁴

1 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brazil

2 Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, SP, Brazil

3 Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), Duque de Caxias, RJ, 25250-020, Brazil

4 Hewlett-Packard Laboratories, 1501 Page Mill Road, Palo Alto, California 94304

5 Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 30123-970, Brazil

Supplementary Information

Figure S1 shows the schematic diagram of the home-made humidity control system.

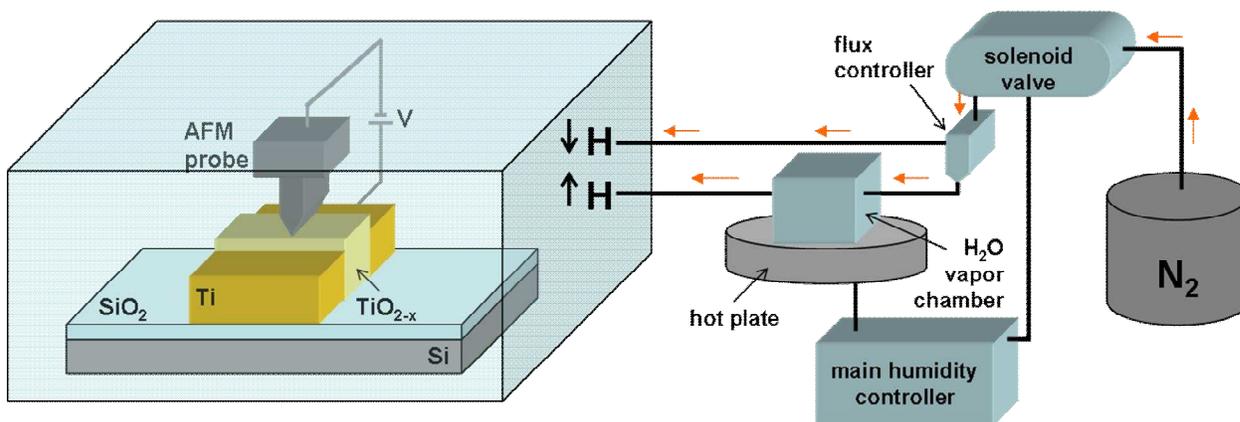


Figure S1. Schematic diagram of a home-made humidity control system for local anodic oxidation processes in the Ti films. The oxidation takes place in a well controlled humidity environment (better than 1%). In order to obtain an specific humidity inside the main chamber, the main humidity controller set the temperature in the H₂O vapor chamber and opens the solenoid valve permitting the flux of N₂ (to decrease humidity) or N₂+H₂O hot vapor (to increase humidity) to the main chamber where the LAO process is performed. Since it able to perform all the experiments *in-situ*, this humidity control is of great importance. LAO processes are performed in a relatively high humidity values while electrical

measurements requires low values inside the chamber in order to reduce any influence of the environment during the switching processes of the device.

Figure S2 shows experimental IV characteristics of the switchable rectifiers in Ti-TiO_x-Ti junctions and their respective fitting using a Frenkel-Poole model.

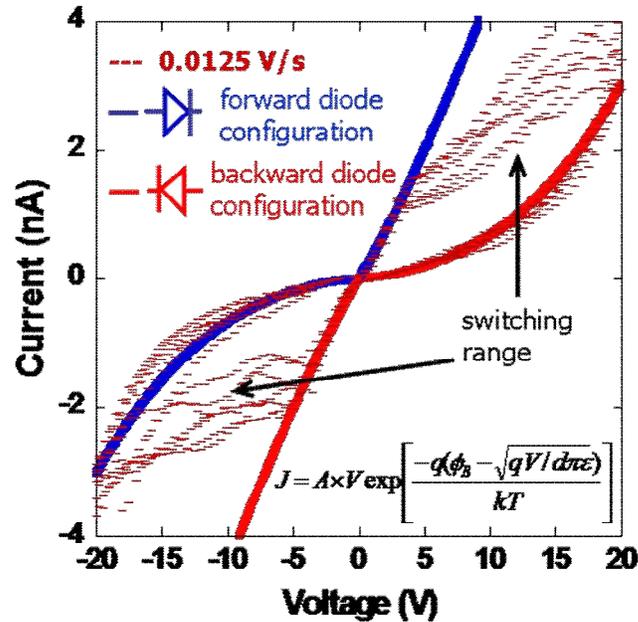


Figure S2. Switchable rectifiers in a MIM junction. Solid lines represent the fitted IV characteristics assuming Frenkel-Poole emission (dominant for high fields and high temperatures [1]). Dashed lines represent the experimental data.

Structural and chemical analysis

The structural and chemical analysis was performed via high resolution analytical transmission electron microscopy (HRTEM) of the LAO oxide patterns before the step formation. Initially, a 50 nm-thick Ti film is evaporated, by DC sputtering, on a SiO₂ substrate. Ti thin film is then patterned by LAO processes, in a 60% relative humidity atmosphere, by applying 10V bias voltage and typical tip-sample velocity within 1-10 μm/s. The result can be hardly seen (figure S3a) in a field emission gun scanning electron microscope working at 10 keV accelerating energy and 50 pA beam current. Using a dual beam (focused ion beam and electron beam) TEM sample preparation technique, we could take the oxidized Ti film and attach it to a TEM grid. The figures S3a, b and c show the sample preparation steps. First, a platinum layer is deposited using the electron beam in order to protect the oxidized Ti surface. Ion beam is used to mill material from

both sides of the protected area and the micromanipulator is used to transport the sample to a TEM grid. The sample is then thinned and cleaned (figure S3d), in order to become electron-transparent, and presents a thickness between 10 and 100 nm.

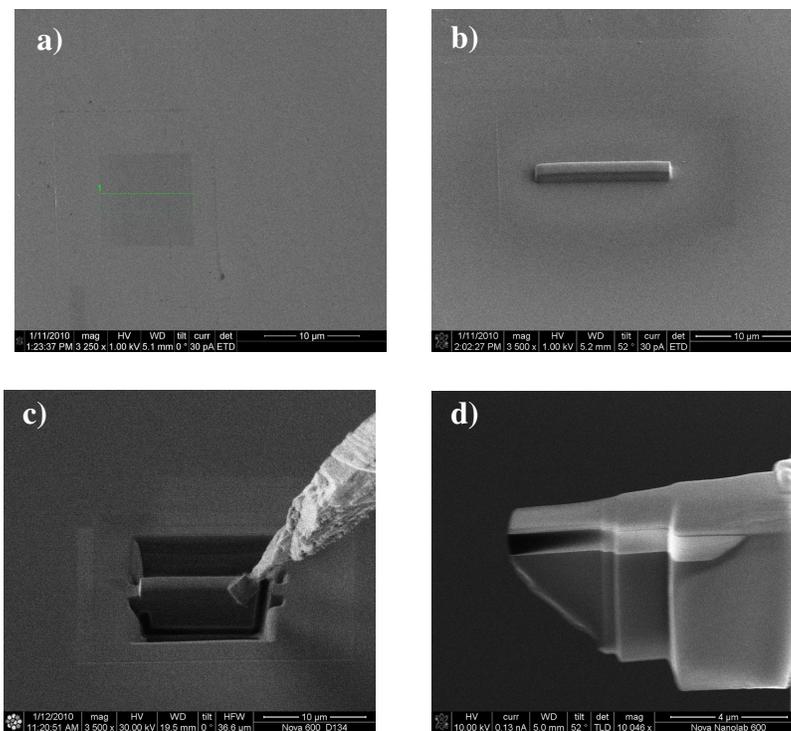


Figure S3. Steps of dual beam TEM sample preparation technique of a local anodized area of Ti film.

HRTEM cross section images of the oxidized Ti film are presented in the figures S4 (a) and (b). The fig. S4 (a) presents a general view of the layer structure of the sample. The granular Pt protection layer is observed on the top of the image. The TiO_x/Ti film is situated just below the protection layer, above the SO_2 substrate. A bright stripe representing the TiO_x layer is clearly observed in the figure S4 (b). However, a well-defined interface between TiO_x and Ti is not evidenced. The analysis of the HRTEM images show that the Ti film is constituted by a nanometric polycrystalline structure, while in the TiO_x layer an amorphous phase seems to dominate. The figure S5 (a) shows a high angular annular dark-field image (HAADF) obtained through the scanning transmission electron microscopy (STEM) of the same sample. The brighter regions represent higher density or higher average Z atomic number zones. In this context, the TiO_x layer is much more easily observed as a 4nm dark layer above the Ti film. In the figures S5 (b) and (c), the spatially localized STEM-EELS spectra of Ti $L_{2,3}$ core-loss and O K core-loss for the TiO_x layer and Ti film are presented. A shift for large energies of about 1 eV in the Ti $L_{2,3}$ core-loss spectrum for the TiO_x compound when compared to the metallic Ti is observed. As expected, the oxygen signal is present for the TiO_x part, (whereas there is almost no oxygen

signal for the metallic Ti one). When comparing the obtained Ti $L_{2,3}$ core-loss spectrum for TiO_x with others published in the literature [2, 3], it is also confirmed that the TiO_x is either nanocrystalline or amorphous, since it shows broader EELS signals and a large superposition of them.

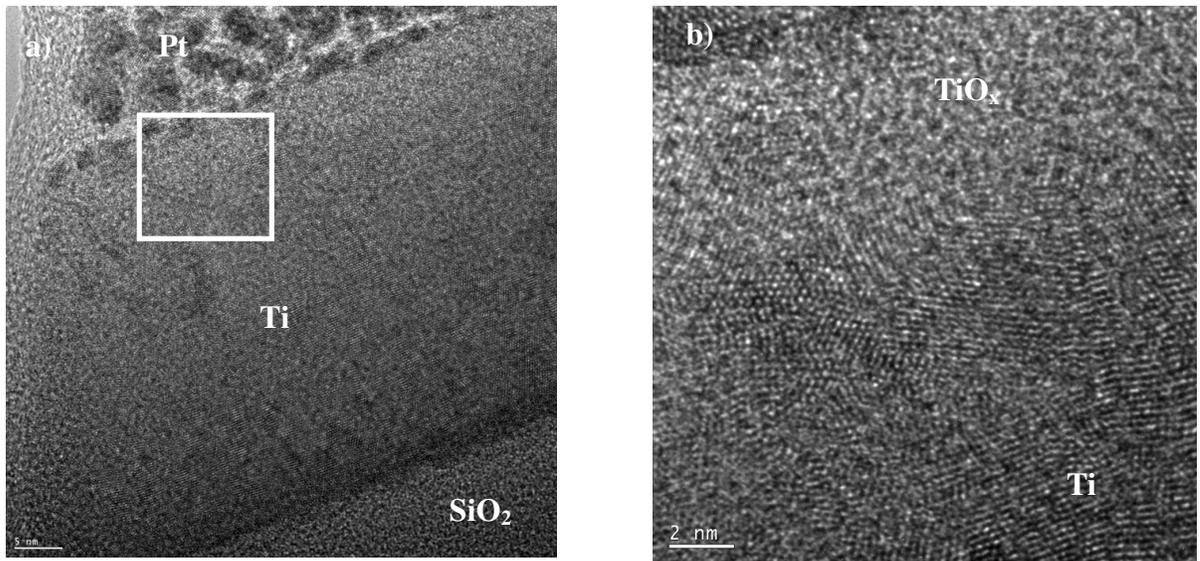


Figure S4 (a), (b) High resolution TEM cross section images.

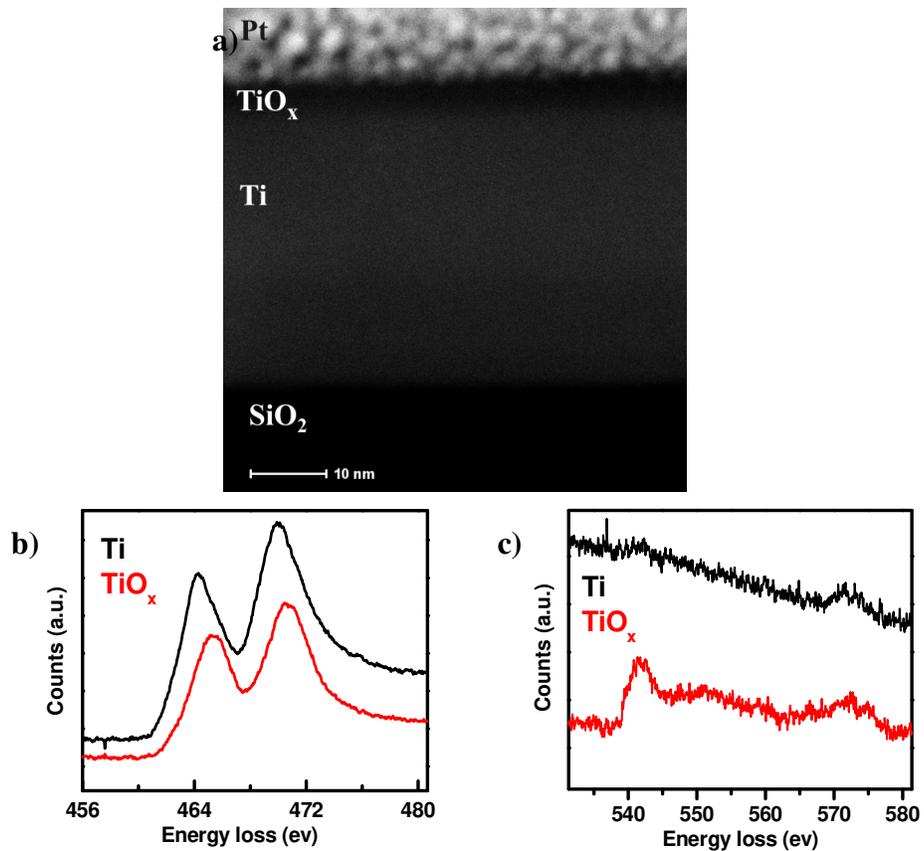


Figure S5 (a) High angular annular dark-field image (HAADF) in STEM mode. STEM-EELS spectra of Ti and TiO_x for (c) Ti L_{2,3} core-loss and (d) O K core-loss.

[1] S.M. Sze, Physics of semiconductor devices (Wiley, New York, 1981).

[2] G. Van Der Laan , Phys. Rev. B. **41** , 12366. (1990)

[3] G. Bertoni, E. Beyers, J. Verbeeck, M. Mertens, P. Cool, E. F. Vansant, G. Van Tendeloo, Ultramicroscopy, **106**, 630 (2006)

Apêndice H

Tunneling and thermo activated transport in InAs self-assembled quantum dots

[Artigo a submeter à Journal of Applied Physics]

Tunneling and thermo activated transport in InAs self-assembled quantum dots

P. Fernández-Siles,^{1,2,*} G. A. Fiorentini,^{2,†} Marina S. Leite,^{2,‡} and G. Medeiros-Ribeiro^{2,§}

¹*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, SP, Brazil*

²*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192, CEP 13083-970 Campinas-SP, Brazil*

(Dated: March 23, 2010)

Self-assembled quantum dots have been extensively studied over the past years since their optical and transport properties present exciting perspective for future semiconductor-based devices. Quantum confinement properties of these atom-like structures give rise to discrete energy levels from where single electrons can be trapped or emitted. These trapping and emission processes can be engineered by changing the barrier thickness, confinement potential and built-in field. For the InAs/GaAs system, charging dynamics can be quite intricate and a number of possible carrier emission mechanisms have been identified. The quantum dot's (QDs) density of states was directly measured by means of capacitance spectroscopy. We also demonstrated that by varying voltage, temperature and frequency one can observe the different emission paths, ranging from pure thermo-activation to tunneling, field assisted tunneling and combinations of the above. Mapping of the emission processes was achieved here by investigating a range of samples through detailed electronic transport experiments.

I. INTRODUCTION

Epitaxial semiconductor self-assembled quantum dot (SAQD's) systems can emulate atoms by virtue of three dimensional (3D) confinement. SAQD's can therefore trap and emit carriers from its discrete levels, in an analogous fashion to impurities. The interesting aspect of SAQD's as charge traps is that one can engineer trapping and emission rates by changing the barrier thickness, confining potential and built-in field. Thus, a clear understanding of these capture and emission processes is critical. The InAs/GaAs system has been object of extensively studies over the past several years.¹⁻⁵ In this system, charge carrier emission processes can exhibit contributions from: (i) pure thermal activation to excited states, (ii) pure tunneling emission, and (iii) their combination.⁶ In capacitance spectroscopy techniques, the energy obtained from a pure thermally activated analysis is not accurate in the presence of tunneling.^{7,8} For instance, tunneling rates can be adjusted by increasing the out-of-plane electric field (increase in rates), or by increasing the in-plane magnetic field (decrease in rates)⁹.

While in the case of pure thermal emission events, the excitation energy should correspond to the binding energy of the ground state, in more complex scenarios it is suggested that transport processes involves thermal activation to excited states from which carriers can rapidly escape by tunneling paths.⁴

The relationship between electric field strength and the emission rates of carriers has also been object of several investigations.^{7,10-15} Different emission mechanisms are considered under the presence of an electric field: (a) increased thermal emission due to a reduction of the potential barrier (Frenkel-Poole effect¹⁶) under low electric fields, (b) pure tunneling emission for high electric fields and low temperatures, and (c) the phonon-assisted tunneling emission, considered as a thermal emission from a deep state into a higher state, followed by a tunneling

event.¹¹

The QD density of states (DOS) can be evaluated from capacitance spectroscopy. Additionally, techniques like Capacitance Frequency Spectroscopy¹⁷ (CFS), Deep Level Transient Spectroscopy^{7,8,18-21} (DLTS) and admittance spectroscopy²² have been used to improve the understanding of charge carrier emission processes.

In this work we present a detailed study of the frequency and temperature dependence for both capacitance and conductance signals on an ensemble of InAs SAQD's. Here, a specific *dc* bias (V_g) is applied to the sample structure in order to fill energy levels of the SAQD's with charge carriers, while an *ac* voltage is applied through the sample structure producing an oscillation in the chemical potential within the SAQD's. As the frequency of the *ac* bias or the temperature of the sample varies, some of the energy levels in the QD's structures may not be filled with charge carriers within one cycle of the *ac* excitation signal, producing a change in the dynamical charge density and therefore a variation in capacitance and conductance signals.

The emission processes dependence on sample structure is investigated by (i) considering strain effects due to the presence of a stress reducing layer (SRL) and (ii) by means of the thickness variation of the tunneling barrier (t_b) in the samples. Finally, the influence of the electric field strength in the emission rates of carriers is also investigated. Field-assisted thermal emission processes are identified by considering different theoretical carrier emission models.

This paper is organized as follows: section II describes theory and the basic equations governing capacitance spectroscopy on SAQD's as a function of temperature, bias and frequency. A simplified equivalent circuit is proposed to conduct the subsequent analysis. Section III describes the experimental conditions and measuring apparatus. The results and discussion (sections IV and V) summarizes our findings, and the conclusion (section VI) draws the final points.

II. THEORY

Capacitance spectroscopy has been used²³ to extract the density of states in SAQD's. In order to properly separate the contribution in the measured data from the geometrical and electronic components for the studied structures, one needs to extract the space-charge related capacitance dependence on the applied bias. The sample structure consisted of a heavily doped back contact, followed by an undoped layer of thickness t_{tot} [Fig. 1(a)]. The quantum dots are embedded in this insulating structure separated from the back contact through a tunneling barrier of thickness t_b . The equivalent circuit is shown in Fig. 1(b), along with the corresponding band diagram. An expression for the geometric capacitance as a function of the applied voltage $C_d(V)$ ²⁴ can be obtained by solving the Poisson equation for this sample structure, neglecting the contribution of the SAQD's:

$$C_d(V) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{t_{tot} + W(V)} \quad (1)$$

$$W(V) = t_{tot} - \sqrt{t_{tot}^2 - \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r}{eN_D}(\phi_B - V)} \quad (2)$$

where $W(V)$ is the thickness of the depletion region within the highly doped layer, A is the area of the sample, ε_0 and ε_r are the dielectric constant and the relative permittivity of vacuum and medium, e is the electric charge, N_D is the doping concentration of the sample, and ϕ_B the Schottky barrier of the structure. Here ϕ_B is obtained by current-voltage characteristics, and thus N_D can be determined by fitting the data to Eq. 1, and cross checked against the expected values from the growth process. The evaluation of $W(V)$ permits the assessment of chemical potential changes within the SAQD's due to the applied bias, which can be expressed as $\Delta\mu = \{[t_b + W(V)]/[t_{tot} + W(V)]\} \Delta V$. The ratio $[t_b + W(V)]/[t_{tot} + W(V)]$ defines the lever arm. Energy (ΔU) and electric field (E_F) in the SAQD's can be written as $\Delta U(V) = e\Delta\mu(V)$ and $E_F(V) = V/[t_{tot} + W(V)]$.

The shell structure of InAs/GaAs QD's is well known, exhibiting one or more bound states, depending primarily on the growth parameters, such as growth rate, temperature and composition, which dictates the island size. By using Eq. 1 to extract the electronic density of states contribution to the measured capacitance, and the lever arm as previously defined, one can evaluate the energy ladder for the QD's.

In admittance spectroscopy experiments, superimposed on a slowly varying dc bias, an ac test signal of small amplitude and frequency is applied, thus allowing charges to move back and forth between the back contact and the quantized levels. From the frequency dependence the proposed equivalent circuit can be verified [Fig. 1(b)], and expressions for the frequency dependent capacitance

and conductance can be utilized in order to extract the charging dynamics into quantum dots¹:

$$C(\omega) = \frac{C_L + C_H(\omega/\omega_0)^2}{1 + (\omega/\omega_0)^2} \quad (3)$$

$$\frac{G(\omega)}{\omega} = \frac{(C_L - C_H)(\omega/\omega_0)}{1 + (\omega/\omega_0)^2} \quad (4)$$

where C_H is the series combination of C_L and C_t and $\omega_0 = 1/[R_t(C_t + C_L)]$. ω_0 ($\omega_0 = 2\pi f_0$) is the frequency at which the charging probability of SAQD's during an ac cycle is 50%. The series resistance R_S , related to the structure of the sample²⁵, was included in the analysis for the frequency range of all samples utilized in this work. Fig. 1(c) shows representative Capacitance-Voltage ($C-V$) characteristics for the charging process of the SAQD's for the reference sample (sample **R**), taken at $\omega < \omega_0$. Dashed lines indicate a bias of -0.11V and -0.011V necessary for charging the s_1 and s_2 energy levels.

This charge dynamics is temperature dependent. At low temperatures, tunneling dominates and thus ω_0 is temperature independent. At high temperatures ω_0 is temperature dependent due to thermo-activated transport over the barrier. This behavior can be expressed empirically by the following equation²⁶:

$$\omega_0 = \Gamma_{tunn} + 2\pi\gamma\sigma T^2 \exp(-E_a/kT) \quad (5)$$

where Γ_{tunn} is the temperature independent tunneling rate, σ is the capture cross-section, γ is a temperature independent constant, E_a is the thermo-activated energy, T is the temperature, and k the Boltzmann constant.

III. EXPERIMENT

The samples were grown by Molecular Beam Epitaxy (MBE), consisting of an undoped 1000 nm-thick GaAs buffer layer, followed by an 80 nm Si-doped back contact layer with a nominal concentration of $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. An undoped GaAs tunneling barrier of thickness (t_b) (Table I) separated the InAs SAQD's from the back contact. The typical QD densities were $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. A strain-reducing layer²⁷ (SRL) of $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 6 nm-thick was deposited over the SAQD's for all samples but reference sample **R**. Finally, an undoped GaAs cap layer of thickness t_{cap} was grown. Schottky and ohmic contacts with an area of $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ were defined by conventional photolithography processes.

Comparing sample **R** to sample **A** allows one to investigate the changes in the transport due to the presence of the strain reducing layer. In order to investigate the different transport regimes, the tunneling barrier thickness was varied from sample **A** through **D**.

$C-V$ measurements were carried out as a function of temperature and frequency. A closed-cycle LHe cryostat

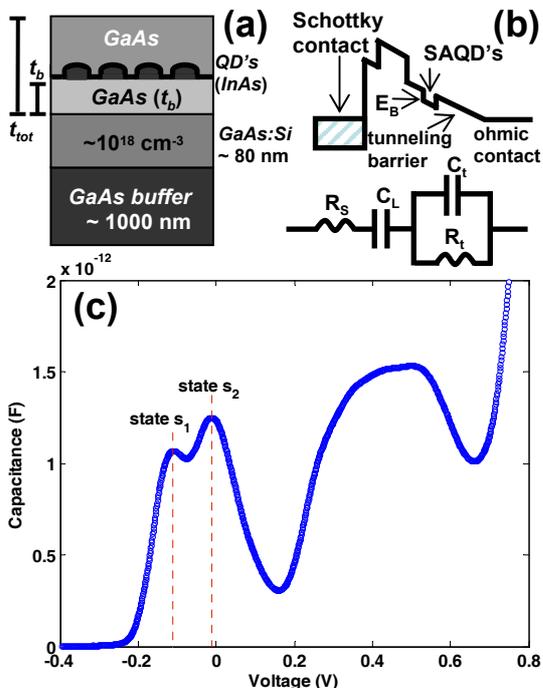


FIG. 1. (a) Schematic representation of sample structure grown by MBE, (b) Band diagram (top) and equivalent proposed circuit (bottom), (c) Typical C - V curve for an ac excitation bias of 10 kHz at 11K. Ground state of the InAs SAQD's occurred at -0.11V.

TABLE I. Geometrical characteristics for all samples, t_{tot} and t_b are defined as in Fig. 1(a).

Sample	t_{tot} (nm)	t_b (nm)
R	175.0	25.0
A	175.0	25.0
B	215.5	30.0
C	245.0	35.0
D	315.0	45.0

was utilized for setting the temperature from 11K to 120K in 5K intervals, with a Lakeshore temperature controller. The admittance measurements were performed using two Lock-in amplifiers (LIA), depending on the frequency range. For frequencies lower than 100kHz, a Stanford Research SR830 LIA was utilized in conjunction with an external 10MV/A transimpedance amplifier (Femto). For frequencies up to 10 MHz, a Stanford Research SR844 with a Rohde&Schwarz RF generator and a 50kV/A transimpedance amplifier (Femto) were utilized. For both experimental set-ups, the LIA phase was calibrated using a low loss 20pF reference capacitor for each frequency in an automated fashion. The ac and dc signals were summed in a passive summing box comprised of capacitors and resistors. An ac bias of 4mV or 14mV was applied for low (≤ 100 kHz) or high frequencies

(>100 kHz) respectively.

IV. RESULTS

A. Reference Sample

Fig. 2 shows a frequency sweep at 11K [Figs. 2(a) and (b)] showing the Capacitance (C) and normalized conductance (G/ω) voltage characteristics, taken on reference sample **R**. The color scale is keyed to the frequency range for Figs. 2(a) and (b), the temperature scale for Figs. 2(c) and (d), and strength of normalized conductance and capacitance signals for Figs. 2(e) and (f).

As pointed out in a previous work²⁸, the charging dynamics taken at one particular frequency shows the charge fraction transferred to the QD's, and the associated loss (G/ω) of this transfer. At low frequencies all levels can contribute to the capacitance signal¹. As the frequency increases, the capacitance signal (excluding the geometric component C_L) decreases to half its maximum, and the normalized conductance goes through a maximum at the frequency ω_0 , as described in Eqs. 3 and 4. This behavior is illustrated in Figs. 2(c) and (d), along with the fits to Eqs. 3 and 4, for a bias of $V=-0.11$ V, corresponding to the loading of the first electron in the s shell (state s_1). Upon closer inspection, one notes that at low temperatures ω_0 does not vary up to a certain temperature, after which it starts to increase rather rapidly, as captured by equation 5. This can be better visualized by displaying the same data from Figs. 2(c) and (d) in a two dimensional (2D) color map (x axis for temperature, y axis for frequency, and color-signal for capacitance or normalized conductance strength), as shown in Figs. 2(e) and (f). This type of plot is therefore an invaluable tool for a qualitative determination of a dominant transport mechanism at a given temperature or frequency, which will be used in subsequent sections.

B. Effect of the strain reducing layer

Adding the strain reducing layer on top of the QD's produces a red-shift of the energy levels²⁷, and thus deeper levels will lead to lower peak frequencies. With these spectroscopic transport experiments it is possible to obtain a better understanding of the confining potentials. Nevertheless, it is important to quantify the changes in a more precise fashion. The data in Figs. 2(e) and (f) are shown in Fig. 3, along with the fits to Eq. 5, comparing sample **A** to **R** for the s_1 and s_2 ground states. Data points show an Arrhenius behavior for temperature above 60K, and a tunneling-like process for lower temperatures (Fig. 3).

Samples **R** and **A** exhibit measurable differences between the different states, demonstrating the effect of the stressor in the activation energy.

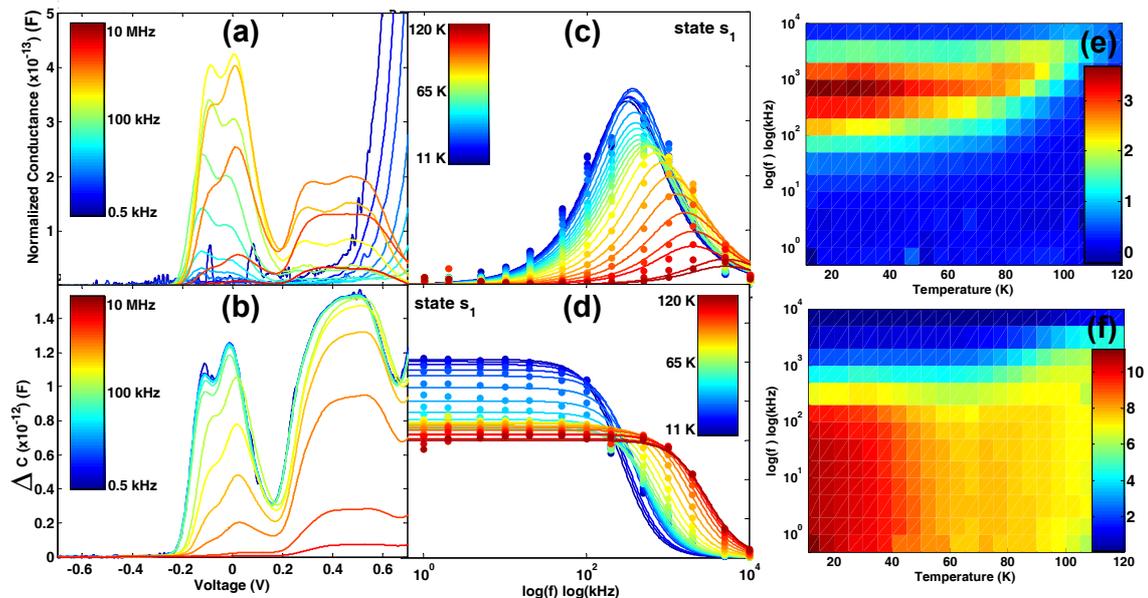


FIG. 2. Frequency dependence of (a) normalized conductance and (b) capacitance, at 11K, for sample **R**. Temperature dependence of capacitance and normalized conductance for the ground state (c) and (d), occurred at -0.11 V. Solid lines correspond to fit according to Eqs. 3 and 4, and symbols correspond to experimental data. (e) and (f) presents a 2D mapping of conductance and capacitance signal as a function of frequency and temperature. Red color is the higher signal intensity while blue is the lower one as indicated in the color bars ($\times 10^{-13}$ F).

C. Effect of the tunneling barrier thickness

A dependence on the tunneling barrier thickness is shown in Fig. 4 for samples **B** to **D**. By means of controlling the tunneling barrier thickness during growing process it is possible to select the transport regimes for the carriers. As tunneling barrier (t_b) increases, a reduction of tunneling events should be expected. This can be experimentally confirmed by the decrease of the temperature independent tunneling rate, Γ_{tunn} (see Eq. 5). Since the electric field varies for different barriers (see Table II), a more detailed analysis will be presented in a subsequent section. Tunneling and thermo-activated regimes are observed for a small t_b , while a reduction of tunneling events is observed as t_b increases. Pure tunneling emission processes (indicated by a temperature independent $C(\omega)$ and $G/\omega(\omega)$ characteristics) disappear for the thickest tunneling barrier (sample **D**), since there is no emission signal at low temperatures, for the lowest excitation frequency (500Hz). As observed in Fig. 4, pure thermo-activated processes become the dominant emission process over a temperature of about 60-70K (indicated by a T dependent $C(\omega)$ and $G/\omega(\omega)$ characteristics). A clear superposition of tunneling and thermo-activated-like transport is present for the case of intermediate tunneling barriers (samples **B** and **C**).

Transport events can be quantitatively analyzed by means of Arrhenius plots shown in Fig. 5. Data is shown here as symbols for all samples but sample **R** while solid lines represent the fit obtained from Eq. 5. Table II sum-

marizes the activation energy values for both s_1 and s_2 energy states for all samples.

Emission rates of carriers are shown in Fig. 6 as a function of the tunneling barrier for s_1 and s_2 states. Since for a certain temperature and excitation frequency range, tunneling and thermo-activated events co-exist, activation energies (E_a) obtained from Eq. 5 do not represent the energy levels position accurately. When tunneling events fade, and thermo-activated processes dominate, the activation energy obtained from Eq. 5 should converge asymptotically to the actual confinement energy levels.

Data showed in Fig. 6 was fitted by means of the expression $f_0 = \sigma t_b \exp(-\tau \sqrt{t_b})$. This expression is obtained from Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) approximation⁶ and considers a pure tunneling emission process. Experimental data are not in complete agreement to the fitting equation. The dispersion between experimental data and the fit increases as the tunneling barrier increases, suggesting that even at 11K there is not a pure tunneling regime but a combination of tunneling and thermo-activated processes. Conversely, for the very thin barrier samples, the strain field from the QD's will modulate the barrier, thus producing discrepancies with the simple triangular model, which is less severe for the thick barrier samples. Sample **D** is not considered in Fig. 6 since there is no evidence of tunneling events, as previously shown in Figs. 4 and 5. Considering the sample structure in Fig. 1(a), a reduction of t_b implies an increment of the electric field strength, as well as the effect of the strain

TABLE II. General results for all samples, thermo activated and energies levels, tunneling rates and electric field, for states s_1 and s_2 . Error for E_a and Γ_{tunn} was obtained from fitting with Eq. 5. In the case of E_L and E_F , the full width at half maximum (FWHM) extracted from C - V measurements was considered.

Set of Samples	E_a (meV)		Γ_{tunn} (kHz)		E_L (meV)		$E_F \times 10^6$ (V/cm)	
	s_1 state	s_2 state	s_1 state	s_2 state	s_1 state	s_2 state	s_1 state	s_2 state
R	20 ± 2	18 ± 2	354 ± 28	462 ± 38	206 ± 15	189 ± 26	2.6 ± 0.5	2.6 ± 0.7
A	26 ± 2	18 ± 3	616 ± 29	835 ± 96	281 ± 15	261 ± 36	5.6 ± 0.4	5 ± 1
B	37 ± 3	34 ± 3	26 ± 5	72 ± 5	285 ± 16	261 ± 32	4.7 ± 0.5	4.0 ± 0.8
C	58 ± 2	63 ± 2	0.5 ± 0.4	4.5 ± 0.7	305 ± 17	280 ± 25	4.2 ± 0.4	3.7 ± 0.6
D	96 ± 6	86 ± 3	—	—	237 ± 34	211 ± 58	2.4 ± 0.7	1.9 ± 0.9

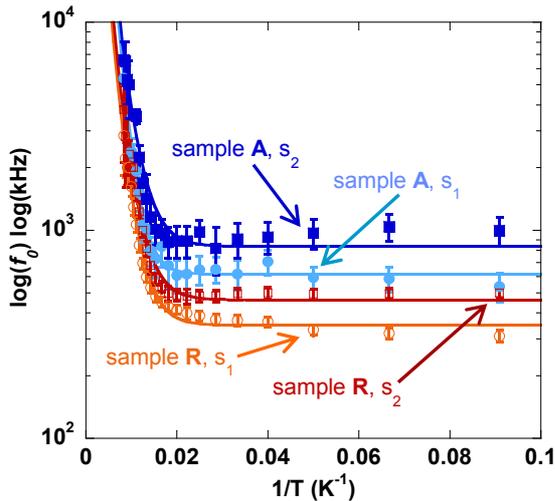


FIG. 3. Frequency f_0 as a function of $1/T$ for s_1 and s_2 energy levels. Symbols represent experimental data while solid lines correspond to adjusted data from where thermal activation energy can be obtained according to Eq. 5. Filled symbols correspond to a sample with *SRL* (sample A), unfilled symbols represent a sample without *SRL* (sample R). Circles correspond to the s_1 energy levels while squares correspond to s_2 energy levels. Error for f_0 was obtained by fitting Eqs. 3 and 4 as shown in Figs. 2(c) and (d).

field of the SAQD's in the barrier. Consequently, in addition to temperature effects, both the influence of E_F on the emission events, and the strain effect in the barrier should be considered, since the experimental data shown in Fig. 6 exhibit frequencies lower than the predicted by the WKB model.

D. Effect of the electric field

The electric field (E_F) strength is an additional factor in determining the transport process in the QD's structures. As previously discussed (see section II), E_F is directly related to the applied bias (V_g) and the tunneling barrier thickness (t_b).

In Fig. 7, energy is shown as a function of the E_F

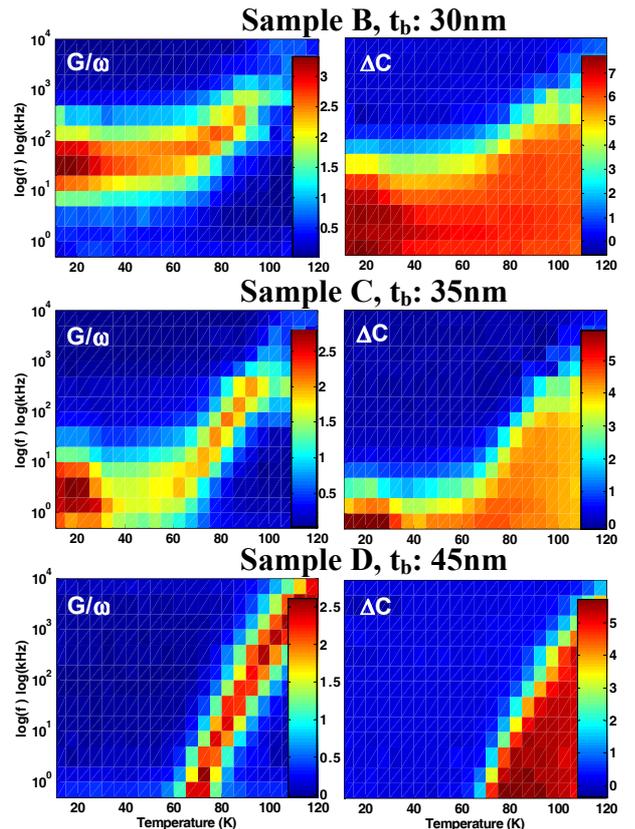


FIG. 4. Frequency f Vs temperature 2D maps for normalized conductance (left side) and capacitance (right side) for samples B, C and D. Data refers to the s_1 state (similar results obtained for s_2 state are summarized in Table II). Red color indicates higher intensities while blue color stands for lower signal intensities as indicated in the color bars ($\times 10^{-13}$ F).

strength for the s_1 and s_2 energy states. Energy axis stands for the thermal activation energy (E_a), the confinement energy (E_L) obtained from capacitance spectroscopy and the energy level (E_{PL}) obtained from photoluminescence (PL) spectra. The variation of the last two figures (E_L and E_{PL}) between samples is larger than their dependence on E_F ; E_L and E_{PL} are nevertheless consistent with each other²⁹. The confinement energy

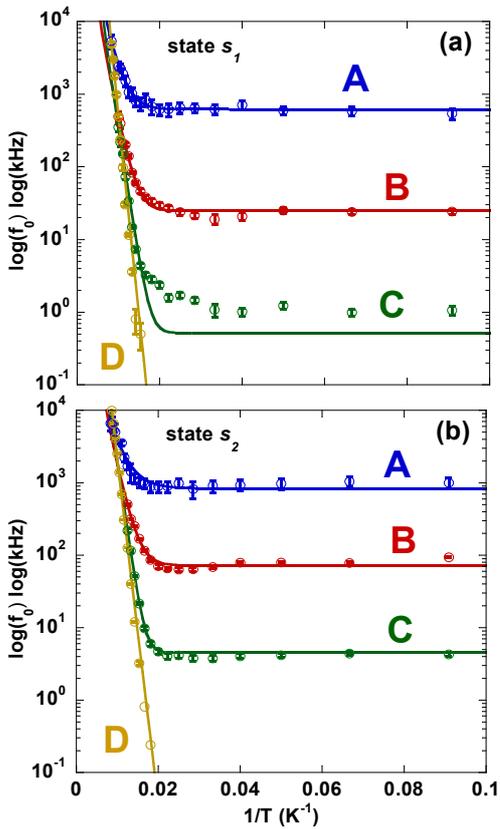


FIG. 5. Arrhenius plots: tunneling frequency f_0 as a function of $1/T$. Both tunneling (low temperature) and thermal activated regimes (high temperature) can be clearly observed. Symbols correspond to experimental data and solid lines correspond to fit according to Eq.5. Error for f_0 was obtained by fitting Eqs. 3 and 4 as shown in Figs. 2(c) and (d).

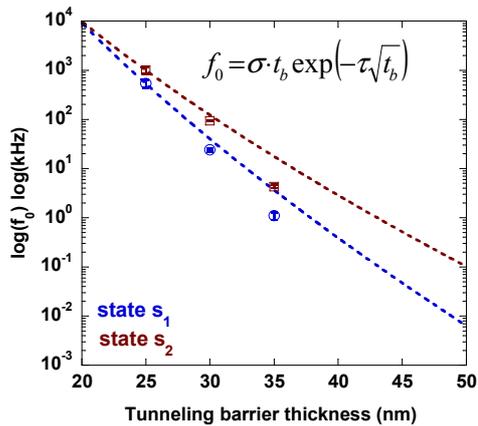


FIG. 6. Influence of t_b in the emission processes. Tunneling frequency f_0 as a function of t_b for samples **A** to **C**. Error for f_0 was obtained by fitting Eqs. 3 and 4 as shown in Figs. 2(c) and (d).

levels (E_L) are evaluated here as described in section II. For all samples but sample **D** we have used the data measured at 11K and at a excitation ac frequency of 1kHz for the calculations of the confinement energy levels. Since sample **D** does not exhibit tunneling (see Fig. 4) at low temperatures as a consequence of its thick tunneling barrier (t_b), data for this sample could not be obtained and thus is not presented in Fig. 7 for the case of E_L .

Considering a Frenkel-Poole field-assisted emission process, the barrier decreases proportionally to the square root of the applied electric field (E_F) as follows¹⁴:

$$\Delta\phi_{E_F} = (q^3/\pi\epsilon)^{1/2} E_F^{1/2} \quad (6)$$

where q is the charge of the carriers and ϵ is the dielectric constant of the material. When $E_F \neq 0$, thermal activation energy becomes field dependent:

$$E_a = E_a(0) - (q^3/\pi\epsilon)^{1/2} E_F^{1/2} \quad (7)$$

where $E_a(0)$ is the thermal activation energy when there is no applied bias, expected to be the same as the confinement energy level (E_L). Fitting the activation energy data using Eq. 7, as shown in Fig. 7 for states s_1 and s_2 , presents a clear example of the effect of presence of E_F . As the electric field increases, the lowering of the barrier defect increases and consequently a lower activation energy is observed for the emission of the carriers. It is also important to note that for the limit of high fields (in this case thinner t_b) this represents a lower bound for the energy, as the strain fields from the QD's exert an additional lowering effect.

It is expected that in the limit of zero electric field, thermal activation energies should equal the confinement energy levels as suggested by the fitting in Figs. 7(a) and (b). From this fit (using Eq. 7), we obtain a field-independent thermal activation energy [$E_a(0)$] of approximately 233 ± 21 meV and 196 ± 42 meV for the s_1 and s_2 states respectively. These values are in good agreement with the values evaluated from the analysis developed in section II, shown in blue for samples **A-C** and denoted as E_L in Table II, in particular considering the strain effects in lowering t_b .

Our experimental data permits to infer that not only the Frenkel-Poole emission process is present in all samples, but also a concurrent set of different emission mechanisms take place, as shown if Fig. 8, where the emission carrier rates are shown as a function of the electric field strength and temperature. Here, a particular experimental E_F strength represents a specific sample. Data is presented for emission processes carried out in temperatures between 11K and 120K. Color-solid lines represent a guide for the eye to follow the characteristic behavior for a particular temperature, while dashed lines represent the theoretical expected behavior for each one of the emission mechanism indicated in the diagrams in Fig. 8(c). Here, we consider four different field-assisted

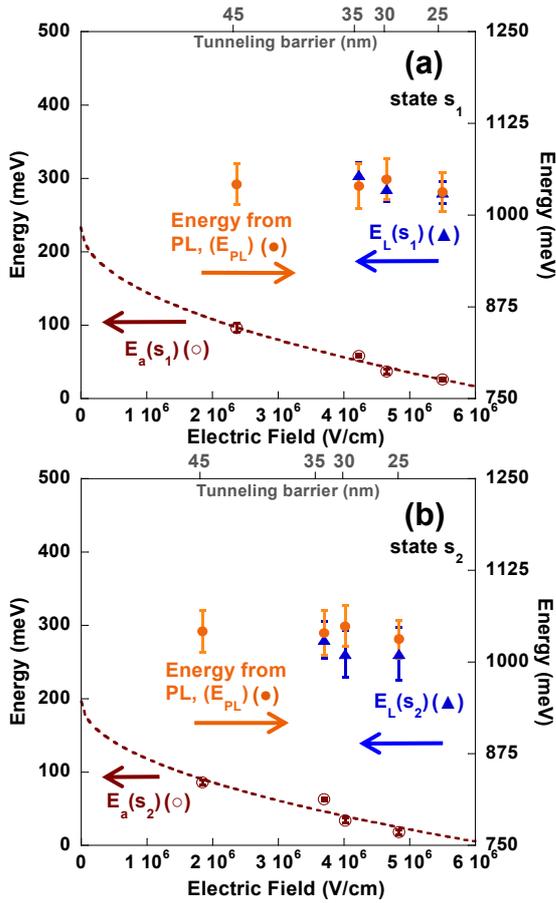


FIG. 7. Influence of the electric field in the emission processes. Confinement and thermo-activated defect energies for s_1 (a) and s_2 (b). Energy for s -level, as obtained from PL data is also shown.

carrier emission mechanisms which importance on transport events depends predominantly on the temperature and electric field strength. For high temperatures emission rates are almost field independent suggesting the presence of a pure thermo-activated process as shown for the case of 120K. Pure thermal emission^{26,30} can be represented by the following relation:

$$f_0(0) = \gamma\sigma T^2 \exp(-E_a/kT) \quad (8)$$

As mentioned before, Frenkel-Poole¹⁶ transport is also a thermal emission process favored by the lowering of the defect barrier because of the presence of the electric field. Following Eqs. 6 and 7, Frenkel-Poole emission model is represented as¹⁴:

$$f_0(E_F) = \gamma\sigma T^2 \exp[-E_L/kT] \exp[(q^3/\pi\epsilon)^{1/2}(E_F^{1/2}/kT)], \quad (9a)$$

$$f_0(E_F) = f_0(0) \exp[(q^3/\pi\epsilon)^{1/2}(E_F^{1/2}/kT)], \quad (9b)$$

where $f_0(0)$, defined by Eq. 8, is the emission rate when $E_F=0$, q is the carrier charge, ϵ is the dielectric constant of the material and k is the Boltzman constant. Pure tunneling emission processes become dominant at low temperatures and high electric fields. The theoretical model in Fig. 8 can be derived from WKB approximation for tunneling through a triangular barrier^{5,11}, described by the following equation:

$$f_0(E_F) = \frac{qE_F}{4(2m^*E_L)^{1/2}} \exp\left[-\frac{4}{3} \frac{(2m^*)^{1/2}(E_L)^{3/2}}{q\hbar E_F}\right] \quad (10)$$

where m^* represents the effective mass. Finally, phonon-assisted tunneling model is characterized for a thermal emission to a higher level followed by a tunneling event through the tunneling barrier, which is given by⁷:

$$f_0(E_F) = \frac{2\pi^{1/2}}{(kT)^{3/2}} \frac{q\hbar E_F}{(8m^*)^{1/2}} \exp\left[\frac{1}{3(kT)^3} \frac{(q\hbar E_F)^2}{8m^*}\right] \quad (11)$$

As temperature decreases and E_F varies, different mechanisms can be identified, comparing experimental data with the theoretical models previously described. When temperature decreases until values of about 70-60K and electric fields are relatively high, phonon-assisted processes become predominant. As the electric field decreases the probability of tunneling events reduces because of a thicker tunneling barrier, and consequently thermal activation of Frenkel-Poole emission dominate the transport processes. Finally, at low temperatures and high electric fields pure tunneling events are clearly favored.

V. DISCUSSION

Results for the effect of t_b and consequently the electric field on the carrier emission and capture processes suggest the existence of an electric field-assisted emission process. As presented in Fig. 6, emission rates decrease as t_b increases and thermo-activated energies of the defects increase once the contribution of tunneling to the electron transport fades. We can model the equivalent circuit describing the sample's structure in Fig. 1(b) considering the WKB approximation⁶ for a triangular barrier, as shown in Fig. 8. It is a plausible assumption to model the tunneling resistance (R_t) from the $R_t C_t$ parallel combination representing the tunneling barrier of the QD's as $R_t \propto \exp(\sqrt{t_b})$. Since $f=1/RC$ and $C_t \propto 1/t_b$, data in Fig. 6 is fitted by the equation in the inset, where σ and τ represent fitting constants. Since electric field strength reduces as tunneling barrier increases, from Fig. 6 we may suggest that as t_b increases, the lowering of the barrier caused by the presence of the E_F becomes smaller reducing the probability of tunneling events and consequently reducing the tunneling emission rates. Additionally, one should note that this approximation will fail for

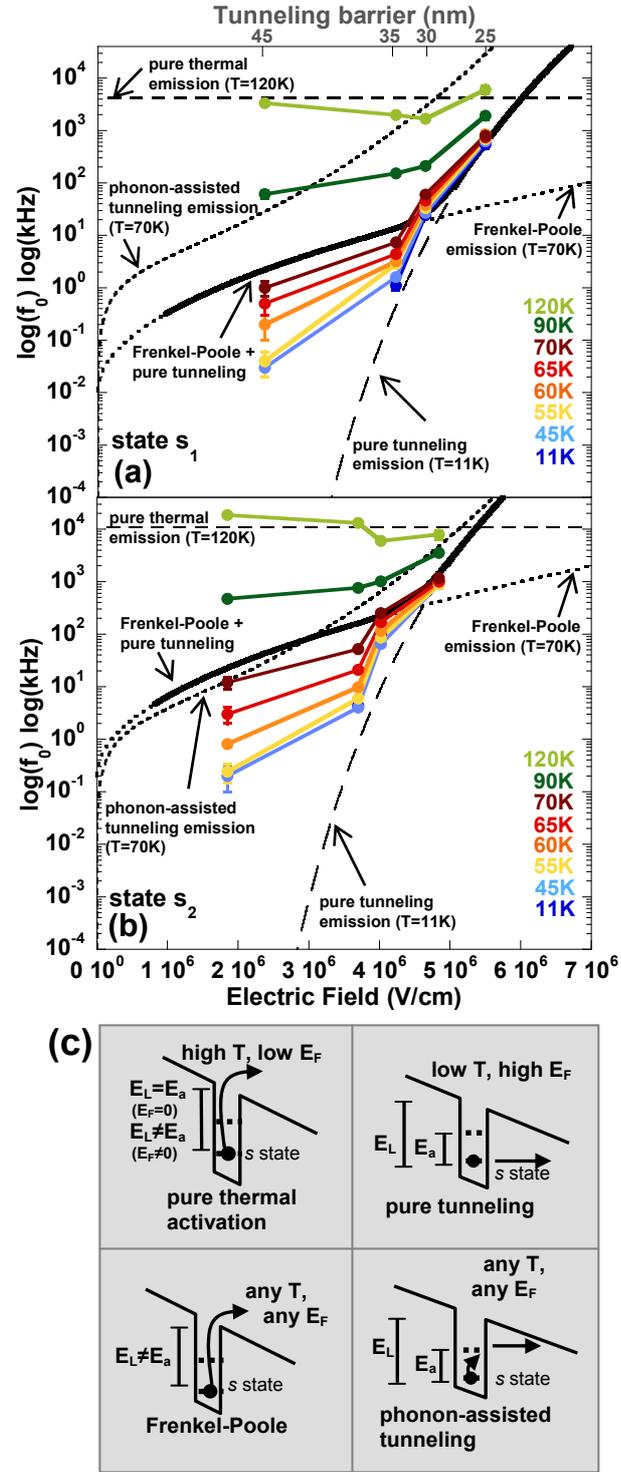


FIG. 8. Carrier emission rates for theoretical and experimental field-assisted emission processes for s_1 (a) and s_2 (b) energy levels. Dashed lines correspond to theoretical models for pure thermal activation, phonon-assisted tunneling, Frenkel-Poole emission and pure tunneling events. Black solid line represents a combination of Frenkel-Poole and tunneling emission. Symbols represent experimental data for emission rates as a function of electric field, considering temperatures between 11K and 120K. For pure thermal activation model we have considered a temperature of 120K, a capture cross section of about $1 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ and an activation energy of about 96 meV and 86 meV for s_1 and s_2 states (sample D). For pure tunneling emission model a temperature of 11K and an effective mass of $0.06m_e$ were considered. By fitting data in pure tunneling regime we obtained confinement energy of $E_L=177.2 \pm 0.1$ and 159.4 ± 0.3 meV for s_1 and s_2 states respectively. For Frenkel-Poole emission model, a temperature of 70K, a capture cross section of about $1 \times 10^{-18} \text{ m}^2$, and an activation energy of $E_L=E_a=177.2 \pm 0.1$ and 159.4 ± 0.3 meV were considered for levels s_1 and s_2 respectively. In the case of phonon-assisted model a temperature of 70K and an effective mass of $0.06m_e$ were employed. Schematic band diagrams for the different emission processes are shown in (c).

barriers that may no longer be triangular, which could be the case for very thin tunneling barriers ($< 25\text{nm}$), since the strain field from the above quantum dots will modulate the band structure of the barrier material, as pointed out previously.

As mentioned before, there are different mechanisms that can be responsible for the electric field-assisted emission rates of a trapped carrier, as shown in Figs. 7 and 8. Because of the characteristic strength of E_F in our samples, we were able to identify different emission mechanisms which are in agreement with theoretical emission models as shown in Fig. 8. We observed processes from pure thermal emission up to pure tunneling events, and intermediate processes as phonon-assisted tunneling and Frenkel-Poole emission. The carrier emission processes observed here are field-assisted, and as a practical result, energies considering thermo-activation differ from the real confinement energy levels, and should be treated as lower bounds, given the additional factors discussed in this work.

VI. CONCLUSIONS

By means of admittance spectroscopy techniques, we have analyzed the frequency and temperature dependence of carrier emission processes on an ensemble of InAs SAQD's. The control of both parameters permits the observation of different emission paths.

The presence of a *SRL* and thus the red-shift of the confined levels exhibit an influence on the temperature independent tunneling rate (Γ_{tunn}), where an increase of about 100% was observed for both s_1 and s_2 energy levels of the ensembles, Figs. 3 and 5.

The thickness of the tunneling barrier was varied which

modulated not only the tunneling probability but also the electric fields. The 2D maps in Fig. 4 provide a clear detail of the characteristics of the emission processes in the frequency-temperature space. The increase of the tunneling barrier directly reduces the electric field and reduces exponentially the possibility of tunneling events while enables pure thermo activated processes, defining an electric field-assisted transport process in the QD's ensembles. Different field-assisted emission processes were identified for samples **A-D**, depending on the temperature and field strength. Presence of the electric field (E_F) reduces the potential barrier and a Frenkel-Poole effect is observed for low fields as phonon-assisted emission is observed as E_F increases. We were able to produce a map which demonstrates that different mechanisms co-exist, depending on the experimental conditions. Transport phenomena ranging from pure thermo-activation to tunneling, including intermediate transport paths and combination thereof were demonstrated. Therefore, care must be exercised in extracting the electronic structure parameters from thermal activated spectroscopy experiments.

This analysis is invaluable for a proper engineering of capture and emission rates, which has a direct impact in the performance of devices that utilize QD's in their active region.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge CNPq, HP Brazil and FAPESP (Contract Project 05/04643-7) for the financial support. P.F.S would like to acknowledge T. P. Mayer Alegre for helpful support with optimization of computer data analysis.

* Electronic address: pablofs@lnls.br

† Currently at: Petrobras, Brazil

‡ Currently at: Thomas J. Watson Laboratory of Applied Physics, California Institute of Technology, 91125 Pasadena, California, USA

§ Currently at: Hewlett Packard Laboratories, 1501 Page Mill Road, 94304 Palo Alto, California, USA

¹ G. Medeiros-Ribeiro, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, *Physical Review B* **56**, 3609 (August 1997).

² O. Engström, and P. T. Landsberg, *Physical Review B* **72**, 075360-1 (August 2005).

³ S. Schulz, A. Schramm, C. Heyn, and W. Hansen, *Physical Review B* **74**, 033311-1 (July 2006).

⁴ C. M. A. Kapteyn, M. Lion, R. Heitz, D. Bimberg, P. N. Brunkov, B. V. Volovik, S. G. Konnikov, A. R. Kovsh, and V. M. Ustinov, *Applied Physics Letters* **76**, 1573 (March 2000).

⁵ C. M. A. Kapteyn, F. Heinrichsdorff, O. Stier, R. Heitz, M. Grundmann, N. D. Zakharov, D. Bimberg, and P. Werner, *Physical Review B* **60**, 14265 (November 1999).

⁶ S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New

York, 1981).

⁷ S. Schulz, S. Schnüll, Ch. Heyn, and W. Hansen, *Physical Review B* **69**, 195317-1 (May 2004).

⁸ A. Schramm, S. Schulz, Ch. Heyn, and W. Hansen, *Physical Review B* **77**, 153308-1 (April 2008).

⁹ O. S. Wibbelhoff, A. Lorke, D. Reuter, and A. D. Wieck, *Applied Physics Letters* **86**, 092104-1 (February 2005).

¹⁰ S. A. Goodman, F. D. Auret, and W. E. Meyer, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 1949 (April 1994).

¹¹ G. Vincent, A. Chantre, and D. Bois, *J. Appl. Phys.* **50**, 5484 (May 1979).

¹² T. Nowosin, A. Marent, M. Geller, D. Bimberg, N. Akçay, and N. Öncan, *Applied Physics Letters* **94**, 042108-1 (January 2009).

¹³ T. Tsarova, T. Wosinski, A. Makosa, Z. Tkaczyk, *Material Science in Semiconductor Processing* **9**, 351 (February 2006).

¹⁴ O. Mitrofanov, and M. Manfra, *Journal of Applied Physics* **95**, 6414 (June 2004).

¹⁵ P. A. Martin, G. Streetman, and K. Hess, *Journal of Applied Physics* **52**, 7409 (August 1981).

- ¹⁶ J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 647 (August 1938).
- ¹⁷ O. Engström, A. Eghtedari, and M. Kaniewska, *Materials Science & Engineering: C* **27**, 936 (November 2006).
- ¹⁸ D. Lang, *Journal of Applied Physics* **45**, 3023 (July 1974).
- ¹⁹ O. Engström, M. Malmkvist, Y. Fu, H. Ö. Olafsson, and E. Ö. Sveinbjörnsson, *Applied Physics Letters* **83**, 3578 (October 2003).
- ²⁰ O. Engström, M. Kaniewska W. Jung, and M. Kaczmarczyk, *Applied Physics Letters* **91**, 033110-1 (July 2007).
- ²¹ O. Engström, M. Kaniewska, M. Kaczmarczyk, and W. Jung, *Applied Physics Letters* **91**, 133117-1 (September 2007).
- ²² D. Losee, *Journal of Applied Physics* **46**, 2204 (May 1975).
- ²³ H. Drexler, D. Leonard, W. Hansen, J. P. Kotthaus, and P. M. Petroff, *Physical Review Letters* **73**, 2252 (October 1994).
- ²⁴ G. Medeiros-Ribeiro E. Ribeiro, and H. Westfahl Jr., *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **77**, 725 (July 2003).
- ²⁵ E. Nicollian and J. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology* (John Wiley & Sons, New Jersey, 1982).
- ²⁶ W.-H. Chang, W. Y. Chen, M. C. Cheng, C. Y. Lai, T. M. Hsu, N.-T. Yeh and J.-I. Chyi, *Physical Review B* **64**, 125315-1 (September 2001).
- ²⁷ K. Nishi, H. Saito, S. Sugou, and J.-S. Lee, *Applied Physics Letters* **74**, 1111 (February 1999).
- ²⁸ R. J. Warburton, B. T. Miller, C. S. Dürr, C. Bödefeld, K. Karrai, J. P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, P. M. Petroff, and S. Huant, *Physical Review B* **58**, 16221 (December 1998).
- ²⁹ G. Medeiros-Ribeiro, D. Leonard, and P. M. Petroff, *Applied Physics Letters* **66**, 1767 (April 1995).
- ³⁰ M. Geller, E. Stock, C. Kapteyn, R. L. Sellin and D. Bimberg, *Physical Review B* **73**, 205331-1 (May 2006).

Referências Bibliográficas

- [1] *Perfectly imperfect*, Nature Nanotechnology Editorial **5**, 311 (2010).
- [2] L. L. W. Chow, M. M. F. Yuen, P. C. H. Chan, A. T. Cheung, Sensors and Actuators B, **76**, 310-315 (2001).
- [3] A. Arshak, K. Arshak, D. Morris, O. Korostynska, E. Jafer, Sensors and Actuators A, **122**, 242-249 (2005).
- [4] B. S. Archanjo, G. V. Silveira, A-M. B. Gonçalves, D. C. Alves, A. S. Ferlauto, R. C. Lacerda, B. R. A. Neves, Langmuir, **25**, 602-605 (2009).
- [5] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Steward, R. S. Williams, Nature Materials, **7**, 298 (2008).
- [6] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Steward, R. S. Williams, Nature Nanotechnology, **3**, 429 (2008).
- [7] F. A. Kroger, Ann. Rev. Mater. Sci., **7**, 449-475 (1977).
- [8] G. I. Meijer, Science, **319**, 1625 (2008).
- [9] J. C. Scott, Science, **304**, 62 (2004).
- [10] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, New York, (1981).
- [11] A. Schramm, S. Schulz, Ch. Heyn, and W. Hansen, Phys. Rev. B **77**, 153308-1 (2008).
- [12] M. P. Geller. *Investigation of Carrier Dynamics in Self-Organized Quantum Dots for Memory Devices*, PhD Thesis, University of Berlin, April 2007.
- [13] P. Braunlich, *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*. Springer-Verlag, New York, (1979).
- [14] L. El. Mir, J. C. Bourgoin, Phys. Stat. Sol. B, **207**, 577 (1998).
- [15] H. Chaabane, M. Zazouit, Semicond. Sci. Technol., **8**, 2077 (1993).
- [16] M. H. Weichold, S. S. Villareal, R. A. Lux, Appl. Phys. Lett., **55**, 657-659 (1989).

- [17] D. Stievenard, X. Letartre, M. Lannoo, S. Ababou, G. Guillot, Phys. Rev. B, **49**, 10354-10361 (1994).
- [18] C. M. A. Kapteyn, M. Lion, R. Heitz, D. Bimberg, P. N. Brunkov, B. V. Volovik, S. G. Konnikov, A. R. Kovsh, and V. M. Ustinov, Appl. Phys. Lett. **76**, 1573 (2000).
- [19] D. Stievenard, X. Letartre, M. Lannoo, Appl. Phys. Lett., **61**, 1582 (1992).
- [20] S. L. Feng, J. Krynicki, M. Zazoui, J. C. Bourgoin, P. Bois, E. Rosencher, J. Appl. Phys., **74**, 341 (1993).
- [21] H. Chaabane, J. C. Bourgoin, Appl. Phys. Lett., **64**, 1006 (1994).
- [22] P. A. Martin, G. Streetman, and K. Hess, Journal of Applied Physics **52**, 7409 (1981).
- [23] J. Frenkel, Phys. Rev., **54**, 647 (1938).
- [24] J. L. Hartke, Communications, Phys. Rev., 4871 (1968).
- [25] O. Mitrofanov, and M. Manfra, Journal of Applied Physics **95**, 6414 (2004).
- [26] E. P. Sinyavskii, V. A. Kovarskii, Sov. Phys. Solid State **9**, 1142 (1967).
- [27] S. A. Goodman, F. D. Auret, W. E. Meyer, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 1949 (1994).
- [28] G. Vincent, A. Chantre, D. Bois, J. Appl. Phys. **50**, 5484 (1979).
- [29] K. Irmscher, H. Klose, K. Maas, Phys. stat. sol. (a). **7**, 25 (1983).
- [30] U. S. Qurashi, M. Z. Iqbal, C. Delerue, M. Lannoo, Phys. Rev. B **45**, 13331 (1992).
- [31] W.-H. Chang, W. Y. Chen, M. C. Cheng, C. Y. Lai, T. M. Hsu, N.-T. Yeh, J.-I. Chyi, Phys. Rev. B **64**, 125315-1 (2001).
- [32] W.-H. Chang, W. Y. Chen, T. M. Hsu, N.-T. Yeh, J.-I. Chyi, Phys. Rev. B **66**, 195337 (2002).
- [33] C. M. A. Kapteyn, F. Heinrichsdorr, O. Stier, R. Heitz, M. Grundmann, P. Werner, Phys. Rev. B **60**, 14265 (1999).
- [34] S. Schultz, S. Schnüll, Ch. Heyn, and W. Hansen, Phys. Rev. B **69**, 195317-1 (May 2004).
- [35] T. Tsarova, T. Wosinski, A. Makosa, Z. Tkaczyk, Material Science in Semiconductor Processing **9**, 351 (2006).
- [36] A. K. Jonscher, Thin Solid Films **1**, 213 (1967).
- [37] Gilberto Medeiros Ribeiro. *Crescimento e Espectroscopia de Pontos Quânticos de InAs*, PhD Thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

- [38] Raymond Cameron Ashoori. *The density of states in two-dimensional electron gas and quantum dots*, PhD Thesis, Cornell University, 1991.
- [39] Thiago Pedro Mayer Alegre. *Sistemas para Manipulação Quântica em Estado Sólido*, PhD Thesis, Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- [40] A. R. Allnatt, A. B. Lidiard, *Atomic Transport in Solids*. Cambridge University Press, United Kingdom, (1993).
- [41] J. B. Goodenough, Rep. Prog. Phys. **67**, 1915-1993 (2004).
- [42] J. L. Souquet, Ann. Rev. Mater. Sci., **11**, 211-231 (1981).
- [43] G. Medeiros-Ribeiro, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, Phys. Rev. B **56**, 3609 (1997).
- [44] O. Engström, and P. T. Landsberg, Phys. Rev. B **72**, 075360-1 (2005).
- [45] C. M. A. Kapteyn, M. Lion, R. Heitz, D. Bimberg, P. N. Brunkov, B. V. Volovik, S. G. Konnikov, A. R. Kovsh, and V. M. Ustinov, Appl. Phys. Lett. **76**, 1573 (2000).
- [46] *The many aspects of quantum dots*, Nature Nanotechnology Editorial **5**, 381 (2010).
- [47] D. Bimberg, *Quantum Dot Heterostructures*. John Wiley - Sons Ltd, England, (1999).
- [48] K. Nishi, H. Saito, S. Sugou, and J.-S. Lee, Appl. Phys. Lett. **74**, 1111 (1999).
- [49] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy Spectroscopy, Methods and Applications*. Cambridge University Press, Great Britain, (1994).
- [50] Pablo Roberto Fernández Siles. *Litografia por Oxidação Anódica Seletiva de Nanodispositivos através de Microscopia de Força Atômica*, Master Thesis, Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- [51] G. Medeiros-Ribeiro E. Ribeiro, and H. Westfahl Jr., Appl. Phys. A: Materials Science & Processing **77**, 725 (2003).
- [52] E. Nicollian and J. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology* (John Wiley & Sons, New Jersey, (1982).
- [53] R. J. Warburton, B. T. Miller, C. S. Dürr, C. Bödefeld, K. Karrai, J. P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, P. M. Petroff, and S. Huant, Phys. Rev. B **58**, 16 221 (1998).
- [54] G. Medeiros-Ribeiro, D. Leonard, and P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **66**, 1767 (1995).
- [55] D. P. Norton, Materials Science and Engineering R., **43**, 139-247 (2004).

- [56] J. Levy, C. Cen, S. Thiel, G. Hammerl, C.W. Schneider, K. E. Andersen, C.S. Hellberg, J. Mannhart, *Nature Materials*, **43**, 298, (2008).
- [57] N. Reyren, *Science*, **317**, 1196-1199, (2007).
- [58] A. Brinkman, *Nature Materials*, **6**, 493-496 (2007).
- [59] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schneider, J. Mannhart, *Science*, **313**, 1942 (2006).
- [60] Ch. Cen, S. Thiel, J. Mannhart, J. Levy, *Science*, **323**, 1026 (2009).
- [61] R. Waser, M. Aono, *Nature*, **6**, 833 (2007).
- [62] U. Diebold, *Surface Science Reports*, **48**, 53-229 (2003).
- [63] V. Henrich and P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, New York, (1994).
- [64] Y. He, A. Tilocca, O. Dulub, A. Selloni, U. Diebold, *Nature Materials*, **2466**, 1-5 (2009).
- [65] F. A. Grant, *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 646 (1959).
- [66] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI-Plenum Press, New York, (1982).
- [67] E. Yagi, R. Hasiguti, M. Aono, *Phys. Rev. B*, **54**, 7945 (1996).
- [68] P. Kofstad, *J. Less-Common Met*, **13**, 635 (1967).
- [69] J. Sasaki, N. L. Peterson, K. Hoshino, *J. Phys. Chem Solids*, **46**, 1267 (1985).
- [70] H. B. Huntington, G. A. Sullivan, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 177 (1965).
- [71] G. Pacchioni, *Chem. Phys. Chem.*, **4**, 1041 (2003).
- [72] M. A. Wahab, *Solid State Physics: Structure and Properties of Materials*, Alpha Science International Ltd, second edição, (2005).
- [73] L. Horng, T. G. W. Yang, *Chinese Journal of Physics*, **31**, 1181 (1993).
- [74] E. Scorza, U. Birkenheuer, C. Pisani, *J. Chem. Phys.*, **107**, 9645 (1997).
- [75] R. Schaub, E. Wahlström, A. Ronnau, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Science*, **299**, 377 (2003).
- [76] T. Bredow, G. Pacchioni, *Chem. Phys. Lett.*, **355**, 417 (2002).
- [77] C. M. Yim, C. L. Pang, G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 036806 (2010).

- [78] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga, Surf. Sci., **411**, 137-153 (1998).
- [79] C. L. Pang, O. Bikondoa, D. S. Humphrey, A. C. Papageorgiou, G. Cabailh, R. Ithnin, Q. Chen, C. A. Muryn, H. Onishi, G. Thornton, Nanotechnology, **17**, 5397 (2006).
- [80] J. V. Lauritsen, M. Reichling, J. Phys.: Condens. Matter., **22**, 263001 (2010).
- [81] <http://refractiveindex.info/?group=CRYSTALSmaterial=TiO2>.
- [82] P. Zeman, S. Takabayashi, Surface and Coatings Technology, **153**, 93-99 (2002).
- [83] <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell/leball.html>.
- [84] <http://www.lasurface.com>.
- [85] E. Dobois, L. L. Bubbendorff, Solid-State Electronics, **43**, 1085-1089 (1999).
- [86] C. Martín, G. Rius, X. Borrisé, C. P. Murano, Nanotechnology, **16**, 1016-1022 (2005).
- [87] A. V. Krayev, R. V. Talroze, Polymer, **45**, 8195-8200 (2004).
- [88] E. S. Snow, G. G. Jernigan, P. M. Campbell, Appl. Phys. Lett., **76**, 1782 (2000).
- [89] A. Magneli, Acta Cryst., **A53**, 103-104 (1997).
- [90] R. A. Oliver, Rep. Prog. Phys., **71**, 076501 (2008).
- [91] B. Irmer, M. Kehrle, H. Lorenz, J. P. Kotthaus, Appl. Phys. Lett., **71**, 1733 (1997).
- [92] D. Muller, Y. Dufrene, Nature Nanotechnology, **3**, 261-269 (2008).
- [93] *Still feeling the Force*, Nature Nanotechnology Editorial **3**, 241 (2008).
- [94] G. Binning, H. Rohrer, Physics: Novel Lecture, 389 (1986).
- [95] G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett., **56**, 930-933 (1986).
- [96] G. E. Moore, Electronis, **38**, (1965).
- [97] L. O. Chua, IEEE Trans. Circuit Theory, **18**, 507 (1971).
- [98] D. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams, Nature, **453**, 80 (2008).
- [99] D. Strukov, J. L. Borquetti, R. S. Williams, Small, **5**, 1058-1063 (2009).
- [100] P. Kanuth, H. L. Tuller, J. Appl. Phys., **85**, 897-902 (1992).

- [101] M. D. Pikett, D. B. Strukov, J. L. Borghetti, J. J. Yang, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams, *J. Appl. Phys.*, **106**, 074508 (2009).
- [102] H. Shima, N. Zhong, H. Akinaga, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 082905 (2009).
- [103] G. L. Miller, D. V. Lang, L. C. Kimerling, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7**, 377-448 (1977).