

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

# **Origem e estabilidade de nanoestruturas de InAs sobre ligas de InP e InGaAs**

**Luis Nieto González**

Orientadora: Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta

## **Banca Examinadora**

Prof. Dr. Euclides Marega Júnior (IF/USP/ CAMPUS SÃO CARLOS)

Prof. Dr. Rogério Magalhães Paniago (DF/UFMG)

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso (DFA/IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Shulz (DFMC/IFGW/UNICAMP)

Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”  
da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do  
título de Doutor em Ciências

Novembro de 2007

*Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Doutorado defendida  
pelo aluno Luis Nieto González e aprovada pela Comissão Julgadora*

Campinas, 04 de abril de 2011



---

Dra. Mônica Alonso Cotta

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

N558o

Nieto González, Luis

Origem e estabilidade de nanoestruturas de InAs sobre ligas de InP e InGaAs / Luis Nieto González. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.

Orientador: Mônica Alonso Cotta.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Microscopia de força atômica. 2. Nanofios. 3. Pontos quânticos. 4. Nanoestruturas. 5. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. 6. Processo de crescimento. 7. Nanosensores. I. Cotta, Mônica Alonso. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Origin and stability of InAs nanostructures on InP and InGaAs alloys
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Atomic force microscopy
  2. Nanowires
  3. Quantum dots
  4. Nanostructures
  5. High resolution transmission electron microscopy
  6. Growth process
  7. Nanosensors
- **Área de Concentração:** Estrutura de Líquidos e Sólidos; Cristalografia
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca Examinadora:**

Profª Mônica Alonso Cotta  
Prof. Euclides Marega Júnior  
Prof. Rogério Magalhães Paniago  
Prof. Lisandro Pavie Cardoso  
Prof. Peter Alexander Bleinroth Schulz
- **Data da Defesa:** 22-11-2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **LUIZ NIETO GONZÁLEZ - RA 013343**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 22/11/2007.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mônica Alonso Cotta – DFA/IFGW/UNICAMP  
(Orientadora do Candidato)

Prof. Dr. Euclides Marega Júnior – IF/USP/CAMPUS SÃO CARLOS

Prof. Dr. Rogério Magalhães Paniago – DF/UFMG

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso – DFA/IFGW/UNICAMP

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

*A minha mãe,  
A mi mamá,  
Balbina González Fernández.*

## **Agradecimentos**

A minha Orientadora de Doutorado, professora Mônica Alonso Cotta, pela tolerância, compreensão e amizade, pelos seus conselhos e pela paciência.

Ao professor Mauro M. G de Carvalho, pelo apoio no Laboratório CBE.

Ao meu amigo Humberto pela oportunidade, a liberdade, o exemplo e sinceridade.

Ao meu amigo Klaus, pela ajuda, em qualquer instante, e por os altos papos.

Ao meu amigo Zé Roberto, pela ajuda e pelo apoio.

Ao pessoal do laboratório João Hermes, Alberto, Guilherme e Thalita pelo companheirismo e convivência agradável.

À Márcia pela eficiência e por sua simpatia sem fim.

Ao pessoal do DFA, Totó, Rosa e Hélio pela ajuda e pela fraternidade;

À CNPq pelo apoio financeiro nos primeiros quatro anos.

À UNICAMP e ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” pela oportunidade.

A minha sofrida pátria pela essência.

À minha família pelo carinho incondicional, pela distância e o tempo.

À David pelo apoio e compreensão nos momentos mais difíceis, pela motivação e carinho durante todo o tempo e por inúmeros momentos de alegria durante esta jornada.

A todos àqueles que aqui não estão citados, mas de uma forma ou outra foram importantes, durante este tempo e que contribuíram também ao feliz termino deste doutorado.

A mi papá, a quién amo y respeto profundamente, por su apoyo y comprensión de toda una vida; por su ejemplo, sus convicciones y por ser un padre como pocos. - Te extraño mucho papi!

Finalmente, quiero agradecer a mi mamá, a quién también tengo dedicado esta tese, por darme la vida, por su amor verdadero, incondicional y eterno; porque se estuviese entre nosotros ahora seria la madre más feliz del mundo y porque yo se que aún puedo contar con ella. - Mami, yo te amo!

## Resumo

Neste trabalho estudamos os mecanismos de crescimento durante a epitaxia por feixe químico de nanoestruturas III-V baseadas no sistema InAs/InP. Particularmente, foram estudados nanofios e ilhas de InAs sobre uma camada *buffer* InP(001) e nanofios de InAs sobre uma matriz de InGaAs/InP (com mesmo parâmetro de rede). Apresentaremos, nesta tese, as diferenças e similaridades destes sistemas quanto a condições de crescimento, distribuição de tamanho, forma e os efeitos de volume da camada de InGaAs sobre as nanoestruturas de InAs quando comparadas ao sistema InAs/InP.

Nossa escolha do InGaAs/InP como camada *buffer* para a nucleação dos fios de InAs, foi feita porque facilitaria a utilização deste sistema em diversas aplicações, proporcionando maior flexibilidade no desenho dos dispositivos. Por outro lado, este material abre a possibilidade de controlar as características das nanoestruturas através das propriedades de *bulk* e superficiais da liga ternária InGaAs. Além disso, ligas ternárias podem exibir efeitos de volume que afetam suas propriedades superficiais. Estes fenômenos podem afetar a nucleação dos fios quânticos e por isso foram objeto de nosso estudo.

Para isso utilizamos e correlacionamos medidas *in situ* de difração de elétrons de alta energia (RHEED), microscopia de força atômica (AFM) e eletrônica de transmissão (TEM), com os resultados obtidos por difração de raios X com incidência rasante (GIXD). Verificamos, deste modo, tanto a influência das condições de crescimento, como o comportamento da relaxação da energia elástica nas nanoestruturas.

Com todos estes resultados mostramos como acontece a evolução da deformação nos nanofios e pontos quânticos de InAs/InP e como acontecem as transições de forma entre estes dois tipos de nanoestruturas, em função das condições de crescimento e tipo de superfície do substrato utilizado. Mostramos, também que a introdução de um composto ternário (InGaAs) entre o InAs e o InP não afeta significativamente a forma e tamanho das nanoestruturas quando comparadas ao caso InAs/InP. Em particular, a interdifusão gerada por variações locais da composição na camada *buffer* em nanofios de InAs pode ser minimizada através de mudanças nas condições de crescimento do InGaAs.

## Abstract

In this work we study the growth mechanisms of III-V nanostructures by chemical beam epitaxy (CBE) based on the InAs/InP materials system. Particularly, nanowires and nanodots of InAs on InP (001) and InAs nanowires on InGaAs/InP (lattice matched) buffer layers were studied. The differences and similarities of these systems are presented in this text, as a function of growth conditions, size distribution, as well as the bulk effects of the InGaAs layer on InAs nanostructures when compared to the InAs/InP system.

Our choice of InGaAs/InP buffer layer for InAs nanowire nucleation was due to the possible use of this system in many applications, providing greater flexibility in device design. Furthermore, this material opens up the possibility of controlling nanostructures characteristics through bulk and surface properties of the InGaAs ternary alloy. In other hand, ternary alloys may present volume effects that affect their surface properties. These phenomena can affect quantum wires nucleation and thus became one of the subjects of our study.

With these goals in mind, we have correlated in situ high-energy electrons diffraction (RHEED) measurements, atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM) images with the results obtained by grazing incidence X-ray diffraction (GIXD). We report here the influence of the growth conditions on nanostructure shape as well as the behavior of elastic energy relaxation within the nanostructures.

Our results show how the evolution of deformation within InAs/InP nanowires and quantum dots occur and how the shape transition between these two types of nanostructures depend on the growth conditions and the substrate surface type used. We also show that the introduction of a ternary compound (InGaAs) between InAs and InP does not significantly affect the shape and size of nanostructures as compared to the InAs / InP case. In particular, the interdiffusion generated in InAs nanowires by local variations in the buffer layer composition can be minimized through changes in InGaAs growth conditions.

# Índice

<b>CAPÍTULO</b>	<b>PÁGINA</b>
<b>1. Introdução Geral</b>	<b>01</b>
1.1. Semicondutores.	01
1.2. Crescimento Epitaxial	03
1.3. Auto-formação de Nanoestruturas em Sistemas Tensionados	05
1.4. Objetivos da Tese	08
1.5. Referências	10
<b>2. Metodologia experimental: técnicas de crescimento e caracterização</b>	<b>12</b>
2.1. Introdução	12
2.2. Crescimentos e tipos de substratos	12
2.2.1. Epitaxia por feixe químico	12
2.2.2. Substratos utilizados	14
2.3. Difração de elétrons de alta energia	15
2.4. Microscopia de força atômica	17
2.5. Microscopia eletrônica de transmissão	18
2.5.1. Preparação de amostras para TEM	21
2.6. Difração de raios X convencional	23
2.7. Difração de raios X com incidência rasante (LNLS)	23
2.8. Referências	32
<b>3. Resultados experimentais para o InAs/InP</b>	<b>35</b>
3.1. Introdução	35
3.2. Influência do Substrato	36
3.3. Influência das Condições de Crescimento	37
3.4. Nanofios de InAs/InP	43
3.5. Pontos quânticos de InAs/InP	46
3.6. Conclusões do capítulo	56
3.7. Referências	57
<b>4. Resultados experimentais para o InAs/InGaAs/InP</b>	<b>58</b>
4.1. Introdução	58
4.2. Condições de Crescimento do InGaAs/InP	59
4.3. Nanofios de InAs/InGaAs/InP	63
4.4. Conclusões do capítulo	74
4.5. Referências	74
<b>5. Conclusões Gerais</b>	<b>76</b>
<b>Lista de Publicações</b>	<b>78</b>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Semicondutores.

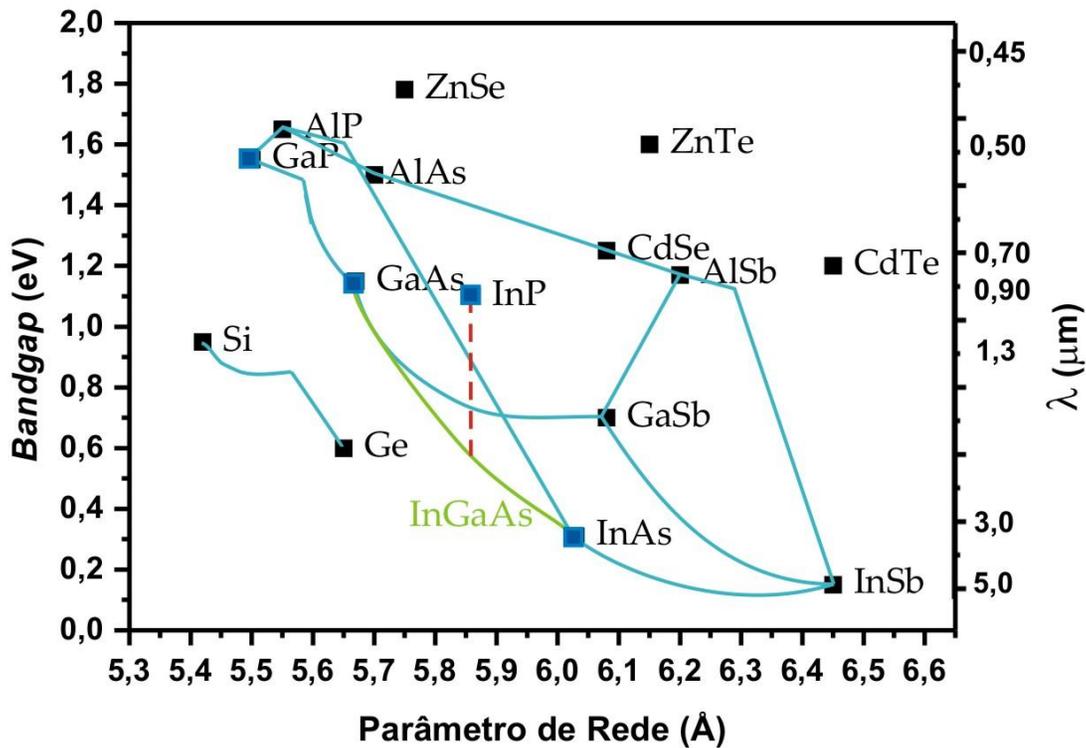
Na atualidade, a ciência de materiais é pressionada significativamente pelas indústrias eletrônica e microeletrônica, que necessitam de novos dispositivos capazes de realizar tarefas cada vez mais complexas e diversificadas. A ciência de materiais, e particularmente a de semicondutores, estão entre as áreas mais dinâmicas da atualidade. A indústria e a sociedade em geral necessitam dos mais variados sistemas eletrônicos que devem exibir altas velocidades de processamento, menor consumo de energia e um aumento significativo da estabilidade e durabilidade.

Ainda hoje a maioria dos dispositivos eletrônicos são construídos com base no semicondutor silício (Si). O silício na forma de sílica e silicatos é o segundo elemento mais abundante da face da terra. Pode-se crescer monocristais de Si com grandes volumes de forma relativamente simples e a um baixo custo. E por último, a alta qualidade do dióxido de silício que, além de ser um ótimo isolante elétrico, pode ser crescido sobre o próprio Si de forma relativamente rápida [1].

Porém, no caso do silício, a recombinação elétron-buraco é indireta, o que aumenta o tempo de resposta dos dispositivos construídos a partir deste elemento. A necessidade de dispositivos com maior velocidade de resposta do sistema facilitou posteriormente a introdução, no desenho de dispositivos, de outro semicondutor, o Germânio (Ge). Isto flexibilizou os dispositivos a base de Si aumentando significativamente sua velocidade de resposta e a variedade de desenhos. Posteriormente, surgiram os dispositivos baseados em semicondutores III-V, que têm recombinação direta, com velocidade de resposta ultra-rápida, e que satisfazem setores como o de transistores para telefonia celular e comunicações via satélite [1].

Os semicondutores III-V, em particular, são ligas entre elementos do grupo III (por exemplo, Ga e In) e do grupo V (por exemplo, P e As), que formam ligas binárias (InAs e InP), ternárias (InGaAs e InGaP) e quaternárias (InGaAsP). Em sua grande maioria, estes materiais são obtidos por técnicas de crescimento epitaxial [2], e se mostraram eficientes e estáveis.

Mudanças na composição de qualquer elemento semiconductor não afetam somente fatores estruturais (parâmetro de rede), mas também suas propriedades eletrônicas, o que pode ser visto na figura 1.1, na qual mostramos o diagrama de *bandgap* versus parâmetro de rede para diversos materiais semicondutores. Neste diagrama, as linhas contínuas representam todas as possíveis ligas formadas pelos compostos situados nos extremos. Ao nos movimentar por uma dessas linhas, podemos variar continuamente a composição, alterando assim o parâmetro de rede do composto e a energia de sua banda proibida. Por exemplo, a linha verde representa todas as possíveis variações da liga ternária  $In_xGa_{1-x}As$ , onde  $x$  representa a quantidade de In dentro do composto. Quando o valor de  $x = 0.468$  (linha descontínua vermelha na figura 1.1) é atingido, o InGaAs possui o mesmo parâmetro de rede do InP. Isto permitiria, em teoria, depositar InGaAs sobre InP sem acúmulo de tensão na interface de ambas, e com energia de *bandgap* diferentes (a energia de *bandgap* do InGaAs é menor que a do InP). Esta possibilidade, de poder variar intencionalmente tanto o parâmetro de rede quanto o *bandgap*, se mostra de muita utilidade para o desenvolvimento da área de opto-eletrônica, pois permite a fabricação de dispositivos de múltiplas camadas que trabalham em diferentes faixas do espectro eletromagnético [3,4].



**Figura 1.1:** Diagrama da energia do *gap* versus parâmetro de rede para diversos semicondutores. Os semicondutores III-V destacados com pontos em azul podem ser crescidos no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do IFGW-UNICAMP [5]. As linhas contínuas correspondem a ligas formadas pelos materiais por elas conectados. Diferentes posições sobre estas linhas indicam diferentes composições. Em particular a liga InGaAs com composição  $x=0.468$  possui o mesmo parâmetro de rede do InP, que corresponde, no gráfico, ao ponto de intersecção da linha descontinua vermelha com a verde.

## 1.2 Crescimento Epitaxial.

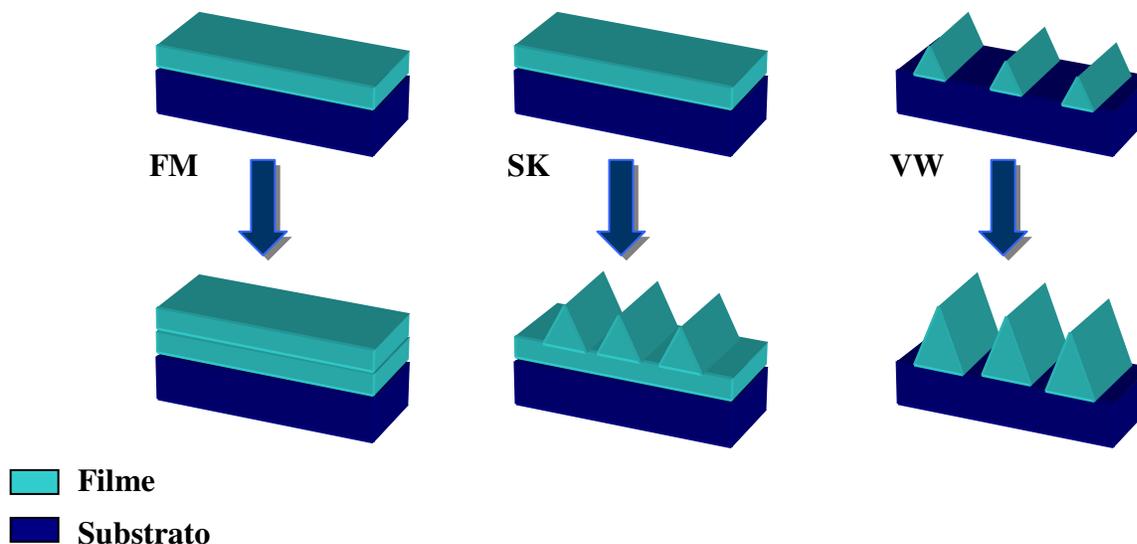
A obtenção de novos sistemas semicondutores a partir de crescimento epitaxial facilitou a criação de estruturas semicondutoras de baixa dimensionalidade. Por exemplo, poços, fios e pontos quânticos que possuem estruturas eletrônicas e características de transporte próprias, que vão desde condutividade quantizada (poços quânticos) até estruturas eletrônicas similares a átomos isolados (pontos quânticos). Estes resultados permitem a obtenção de nanoestruturas que têm estimulado a fabricação de dispositivos quânticos de nova geração, com um aumento de suas possíveis aplicações práticas e estudos em física fundamental. Entre os dispositivos podemos encontrar: transistores de um único elétron [6,7], diodos de tunelamento ressonantes [8] e lasers semicondutores de alta eficiência de emissão [9]. Assim, o crescimento epitaxial abriu um novo marco na fabricação de dispositivos quânticos para a opto-eletrônica e computação quântica [10].

O crescimento epitaxial de nanoestruturas semicondutoras autoformadas pode ser entendido como a formação de uma camada cristalina com a mesma orientação cristalográfica do substrato [11]. A princípio, os átomos que formam a camada são organizados de tal forma que o parâmetro de rede nas primeiras monocamadas se iguala ao da superfície do substrato, ou seja, o substrato funciona como um molde que será seguido pela camada que está sendo depositada, a partir das ligações químicas livres da última monocamada da superfície do substrato. Deste modo, para que ocorra um crescimento epitaxial, a superfície do substrato deve estar livre de impurezas ou regiões amorfas e devem ser estabelecidas condições de crescimento favoráveis para que os átomos formem as ligações químicas corretas (pressão, temperatura do substrato, etc.).

Existem diferentes técnicas de crescimento epitaxial que se caracterizam pela fase (líquida, vapor) em que os átomos a serem depositados se encontram e pelo tipo de material fonte destes átomos (precursores) [2,12,13]. Uma técnica de crescimento que se destaca particularmente é o MBE [13] (*molecular beam epitaxy*), pela simplicidade e estabilidade. Nesta técnica podemos controlar a temperatura do substrato dentro de uma câmara de alto vácuo, que permite um alto controle da espessura da camada crescida, diminuindo a interface entre camadas de composição química diferentes. O alto vácuo também garante que os átomos ou moléculas cheguem ao substrato em condição de fluxo molecular (o caminho livre médio das espécies é maior que a distância da fonte ao substrato). Este fluxo molecular será formado por átomos ou moléculas do material que constituirá a camada epitaxial. Por exemplo, para crescer InAs utilizamos átomos de In e moléculas de As<sub>2</sub>.

Quando não há diferenças entre estrutura cristalina e composição química da camada a depositar e o substrato, o crescimento é denominado homoepitaxial e ambas as camadas devem possuir o mesmo parâmetro de rede, como no caso do InP/InP. O processo de crescimento homoepitaxial depende exclusivamente das propriedades superficiais. Este não é o caso do crescimento heteroepitaxial, onde camada e substrato não necessitam ter o mesmo parâmetro de rede, nem composição química [14]. Aqui o processo de crescimento pode depender também das propriedades de *bulk* dos materiais envolvidos e das características da interface formada entre eles. São exemplos: In<sub>0.468</sub>Ga<sub>0.532</sub>As/InP (mesmo parâmetro de rede) e InAs/InP (~ 3.2 % de diferença no parâmetro de rede), neste último caso temos a auto-formação de estruturas tridimensionais (3D).

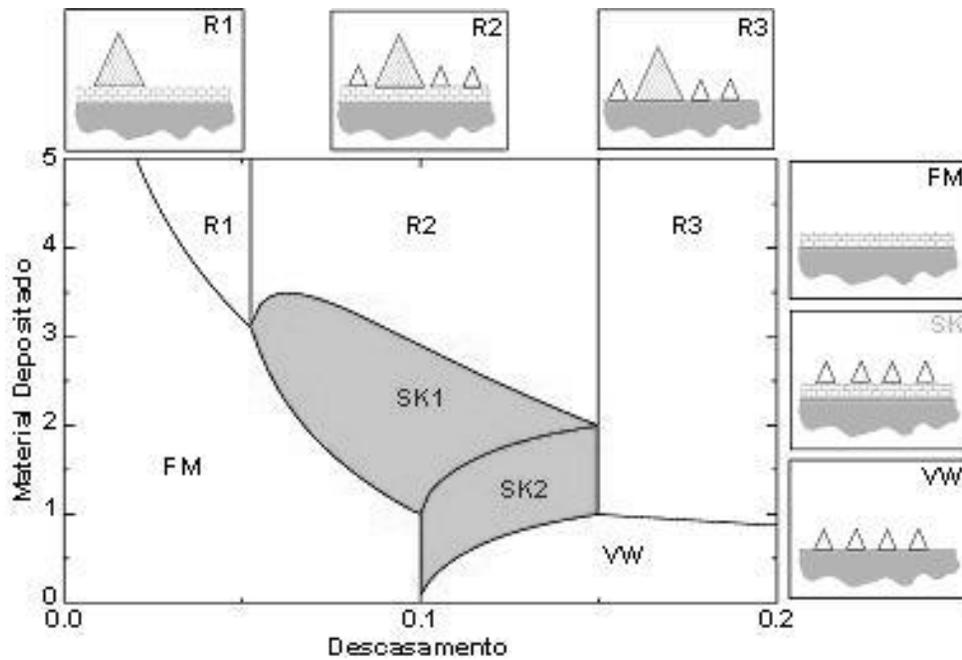
### 1.3 Auto-formação de Nanoestruturas em Sistemas Tensionados.



**Figura 1.2:** Esquema dos três modos principais de crescimento heteroepitaxial. No modo FM, o crescimento ocorre camada a camada (2D), formando um filme fino sobre o substrato. No modo SK, para os primeiros instantes de deposição aparece uma fina camada tensionada (parte superior). Com o aumento da quantidade de material depositado, começam a se formar ilhas 3D coerentes que coexistem com uma “camada molhante”. Já no modo VW a morfologia é caracterizada pela presença apenas de ilhas 3D, sem ocorrer a formação da camada molhante.

A partir de técnicas de crescimento epitaxiais, tanto homoepitaxiais quanto heteroepitaxiais, podemos identificar, basicamente, três modos de crescimento que determinam a deposição da camada (filme) sobre o substrato [15,16,17]. Eles são: Frank-van der Merwe (FM), Stranski-Krastanov (SK) e Volmer-Weber (VW). A figura 1.2 mostra esquematicamente a essência de cada um destes modos de crescimento. No modo FM, o crescimento ocorre camada a camada, ou de modo bi-dimensional (2D), como no caso da homoepitaxia. No SK, nos primeiros instantes da deposição forma-se uma fina camada tensionada (parte superior da figura 1.2); na medida em que aumenta a quantidade de material depositado, aumenta a espessura desta camada até um valor crítico, onde começam a se formar ilhas 3D ainda coerentes com o substrato. Estas ilhas coexistem com a fina camada próxima à interface, geralmente chamada de “camada molhante”. A formação dessas ilhas se deve ao ganho energético do sistema que a relaxação parcial da tensão na ilha, obtida a partir da sua deformação e à do substrato ao seu redor, permite, apesar do aumento de energia associado à formação de novas superfícies e ao

consequente aumento da área superficial. No modo VW, a morfologia é caracterizada apenas pela presença de ilhas 3D, sem a formação da camada molhante.



**Figura 1.3:** Diagrama de fase em função do descasamento e quantidade de material no crescimento de sistemas tensionados [15,16]. As fases em que ocorrem os modos de crescimento Frank-van der Merwe (FM), Stranski-Krastanov (SK) e Volmer-Weber (VW) são indicadas por suas siglas. As fases indicadas por R1, R2 e R3 exibem ilhas 3D que crescem indefinidamente, no processo de amadurecimento (*ripening*) de Ostwald. Os painéis ao lado do diagrama de fase apresentam um esquema das estruturas presentes em cada fase. Em particular, este modelo não considera a possibilidade de haver relaxação da tensão através de defeitos (deslocações ou discordâncias) dentro do filme 2D.

Deste modo, o descasamento do parâmetro de rede entre os dois materiais, a relaxação da energia na interface e os processos cinéticos envolvidos durante a deposição vão determinar o modo de crescimento. Na figura 1.3, mostramos um diagrama de fase em função do descasamento e da quantidade de material depositado para uma relação específica entre as energias de superfície do filme e do substrato. Este diagrama foi apresentado por Daruka e Barabási [15,16], a partir de um modelo de equilíbrio termodinâmico (deste modo, limitações cinéticas não são consideradas). Apesar das diferentes técnicas de crescimento serem basicamente de não-equilíbrio, este modelo, como outros, consegue capturar a essência do processo de auto-formação das nanoestruturas [15,16,18-20]. Nestes casos, a energia livre por átomo é minimizada em função de um determinado conjunto de parâmetros do sistema, entre eles, descasamento e quantidade de material depositado.

No diagrama da Figura 1.3 são representadas as características básicas de cada modo de crescimento, enquanto nos quadros ao lado do diagrama, as estruturas presentes em cada fase são esquematizadas. Podemos verificar que para pequenos valores de descasamento temos o modo FM, onde o filme se mantém bidimensional para qualquer espessura. Conforme aumenta o descasamento, a espessura crítica para o início de um crescimento 3D se torna cada vez menor; a partir de certo valor, começam a se formar ilhas 3D coerentes, que coexistem com uma camada bidimensional na interface, ou seja, teremos o modo SK. Quando os valores de descasamento são muito altos, não há formação de camada bidimensional (camada molhante) e o modo de crescimento é basicamente de VW. As ilhas 3D coerentes que se formam no modo SK exibem aproximadamente o mesmo parâmetro de rede do substrato na base, relaxando de forma linear e contínua até seu próprio parâmetro de rede. O mecanismo responsável pela formação espontânea destas estruturas é a relaxação da tensão por meio da deformação coerente do filme e do substrato, associada a compressão ou expansão lateral de suas redes cristalinas. Por outro lado, o aumento da área superficial aumenta a energia livre de superfície; a formação e evolução das estruturas 3D dependerão da relação entre a energia superficial e a energia elástica no volume, além de um termo que caracteriza a energia de interface.

O modo mais estudado para o crescimento de estruturas heteroepitaxiais tensionadas é o Stranski-Krastanov. As nanoestruturas formadas neste modo exibem efeitos de confinamento quântico dos portadores e níveis discretos de energia. Das propriedades eletrônicas, podemos concluir que as nanoestruturas que são alongadas em uma direção podem confinar os portadores em duas dimensões, enquanto nas ilhas 3D o confinamento é em três dimensões. Por este motivo, elas são normalmente denominadas como fios e pontos quânticos, respectivamente. No modo de crescimento SK, as nanoestruturas autoformadas se distribuem aleatoriamente na superfície e em geral apresentam pequena dispersão da distribuição de tamanhos. A existência de um tamanho ‘ótimo’ é consequência da minimização da energia total do sistema [21]. Contudo, sua forma e composição pode variar bastante dependendo das condições de crescimento. Por estes motivos, diversos trabalhos teóricos e experimentais na literatura tiveram como objetivo tornar este processo o mais controlável possível [10,14,22-26], uma vez que a organização espacial e homogeneidade são desejáveis dependendo da aplicação pretendida [10,22]. Estes trabalhos mostram que a escolha adequada das condições de crescimento podem minimizar os efeitos estocásticos inerentes ao crescimento de filmes tensionados.

Nos últimos anos, muitos trabalhos têm sido dedicados ao estudo de nanoestruturas autoformadas de InAs depositados sobre InP ou InGaAs/InP devido a sua estrutura eletrônica e propriedades óticas [27-29]. Estas nanoestruturas têm uma potencial aplicação na fabricação de

dispositivos principalmente por suas possíveis aplicações em dispositivos opto-eletrônicos tais como diodos emissores de luz e lasers semicondutores, por exemplo, que funcionem com comprimentos de onda entre 1.33 – 1.50  $\mu\text{m}$  e pela qualidade das nanoestruturas obtidas, principalmente no caso InAs/InP. Por anos as pesquisas estiveram concentradas principalmente na obtenção de nanoestruturas com distribuições de tamanho e forma homogêneas [28-30], que tem uma influência direta nas propriedades óticas e elétricas de dispositivos baseados nestas estruturas. Porém, a crescente miniaturização dos componentes eletrônicos e sua conseqüente demanda fez com que as propriedades individuais das nanoestruturas começassem a ser investigadas. Do ponto de vista do material, alguns autores observaram que nanoestruturas auto-formadas de InAs crescidas num substrato de InP podem se apresentar na forma de fios (alongadas) ou de ilhas (radialmente simétricas) dependendo das condições de crescimento. Os mecanismos de formação e as condições para obter uma forma ou outra destas nanoestruturas, porém, ainda não estão claras na literatura [26,30,31].

#### 1.4 Objetivos da Tese.

O principal objetivo desta tese é o estudo dos mecanismos de crescimento durante a epitaxia por feixe químico de estruturas III-V baseadas no sistema InAs/InP. Para isso utilizamos e correlacionamos medidas *in situ* de difração de elétrons de alta energia (RHEED), microscopia de força atômica (AFM) e eletrônica de transmissão (TEM), com os resultados obtidos por difração de raios X com incidência rasante (GIXD). Verificamos, deste modo, tanto a influência das condições de crescimento, como o comportamento da relaxação da tensão nas nanoestruturas. Além disso, verificamos os efeitos de volume e interdifusão que podem ocorrer com a introdução de compostos ternários.

Em particular, foram crescidos nanofios e ilhas de InAs pelo modo SK sobre uma camada *buffer* InP(001) e nanofios de InAs sobre uma matriz de InGaAs/InP (com mesmo parâmetro de rede). Apresentaremos as diferenças e similaridades destes sistemas em quanto a condições de crescimento, tamanho, forma, distribuição na superfície e os efeitos de volume da camada de InGaAs sobre as nanoestruturas de InAs quando comparadas ao sistema InAs/InP. Há dois motivos principais para se ter escolhido o InGaAs/InP como camada *buffer* para a nucleação dos fios de InAs ao invés de estudar apenas a deposição direta sobre InP. Em primeiro lugar, esta escolha facilitaria a utilização deste sistema em diversas aplicações, proporcionando maior flexibilidade no desenho dos dispositivos [3,4]. Em segundo lugar, abre a possibilidade de controlar as características das nanoestruturas através das

propriedades de *bulk* e superficiais da liga ternária InGaAs. Além disso, ligas ternárias ou quaternárias podem exibir variações locais em sua composição e que são dependentes do volume. Estes fenômenos podem afetar a nucleação dos fios quânticos e por isso foram investigados.

Com todos estes resultados pretendemos mostrar como ocorre a relaxação da tensão nos nanofios e pontos quânticos de InAs/InP e como acontecem as transições de forma entre estes dois tipos de nanoestruturas, em função das condições de crescimento e tipo de superfície do substrato utilizado. Mostraremos como a introdução de um composto ternário (InGaAs) entre o InAs e o InP não afeta significativamente a forma, distribuição e tamanho das nanoestruturas quando comparadas ao caso InAs/InP. Mostraremos também como podem ser eliminados os efeitos do *bulk* e de interdifusão, a partir de alterações nas condições de crescimento do composto ternário, nas nanoestruturas finais de InAs.

## 1.5 Referências

- [1] S. M. Sze, “Semiconductor devices, physics and technology”, John Wiley & Sons (1985).
- [2] “Chemical beam epitaxy and related techniques”, editado por J. S. Foord, G. J. Davies e W. T. Tsang, Wiley (1997).
- [3] “Quantum well lasers”, editado por P. S. Zory, Jr., Academic Press (1993).
- [4] B. R. Nag, “Physics of quantum well devices”, Kluwer Academic Publishers (2000).
- [5] J. Bettini, “Crescimento de InGaP sobre GaAs por Epitaxia de Feixe Químico”, tese de doutorado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2003).
- [6] M. H. Devoret e H. Grabert, “Single charge tunneling”, Plenum Press (1991).
- [7] L. Zhuang, L. Guo, e S. Y. Chou, Appl. Phys. Lett. **72**, 1205 (1998).
- [8] E. E. Vdovin, A. Levin, A. Patane, L. Eaves, P. C. Main, Y. N. Khanin, Y. V. Dubrovskii, M. Henini, e G. Hill, Science **290**, 122 (2000).
- [9] D. Bimberg, M. Grundmann, F. Heinrichsdorff, N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, M.V. Maximov, Y.M. Shernyakov, B.V. Volovik, A.F. Tsatsul'nikov, P.S. Kop'ev e Zh.I. Alferov, Thin Solid Films **367**, 235 (2000).
- [10] P. M. Petroff, A. Lorke, e A. Imamoglu, Physics Today, **46** (May 2001).
- [11] “Handbook of crystal growth, thin films and epitaxy”, volume 3a, editado por D. T. J. Hurle, Elsevier Science, Amsterdam (1994).
- [12] R. T. H. Roen, “Chemical beam epitaxy of  $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{As}/\text{InP}$  multiple layer structures”, tese de doutorado apresentada na University of Technology of Eindhoven (Eindhoven, 1996).
- [13] M.A. Herman e H. Sitter. "Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status". editado por M.B. Panish, Springer-Verlag (1989).
- [14] Z. I. Alferov, Semiconductors **32**, 1 (1998).
- [15] I. Daruka e A. –L. Barabási, Phys. Rev. Lett. **79**, 3708 (1997).
- [16] I. Daruka e A. –L. Barabási, Appl. Phys. Lett. **72**, 2102 (1998).
- [17] J. Y. Tsao. “Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy” (Academic, San Diego, CA, 1993).
- [18] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, P. S. Kop'ev e D. Bimberg, Phys. Rev. Lett. **75**, 2968 (1995).
- [19] B. J. Spencer e J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **79**, 4858 (1997).
- [20] I. Daruka, J. Tersoff e A.-L. Barabási, Phys. Rev. Lett. **82**, 2753 (1999).

- [21] Martin Zinke-Allmang, Leonard C. Feldman and Marcia H. Grabow. Surf. Sci. Rep. **16**, 377 (1992).
- [22] D. Bimberg, M. Grundmann, e N. N. Ledentsov, “Quantum dot heterostructures”, John Wiley & Sons Ltd. (1999).
- [23] D.J. Eaglesham e M. Cerullo, Phys. Rev. Lett. **64**, 1943 (1990).
- [24] G. Medeiros-Ribeiro, A. L. Bratkovski, T. I. Kamins, D. A. A. Ohlberg e R. S. Williams, Science **279**, 353 (1998).
- [25] H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, e M. M. G. de Carvalho, Appl. Phys. Lett. **79**, 3854 (2001).
- [26] H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, J. R. R. Bortoleto e M. M. G. de Carvalho, J. Appl. Phys. **92**, 7523 (2002).
- [27] V. M. Ustinov, E. R. Weber, S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, A. E. Zhukov, A. Yu. Egorov, A. R. Kovsh, A. F. Tsatsulnikov, and P. S. Kopev, Appl. Phys. Lett. **72**, 362 (1998).
- [28] H. Li, T. Daniels-Race, and M. A. Hasan, Appl. Phys. Lett. **80**, 1367 (2002).
- [29] F. Suárez, D. Fuster, L. González, Y. González, J. M. García and M. L. Dotor, Appl. Phys. Lett. **89**, 091123 (2006)
- [30] J. M. García, L. González, M. U. González, J. P. Silveira, Y. González, and F. Briones, J. Cryst. Growth **227**, 975 (2001).
- [31] G. Saint-Girons, A. Michon, I. Sagnes, G. Beaudoin, and G. Patriarche, Phys. Rev. B **74**, 245305 (2006).

## Capítulo 2

# Metodologia experimental: técnicas de crescimento e caracterização

### 2.1 Introdução.

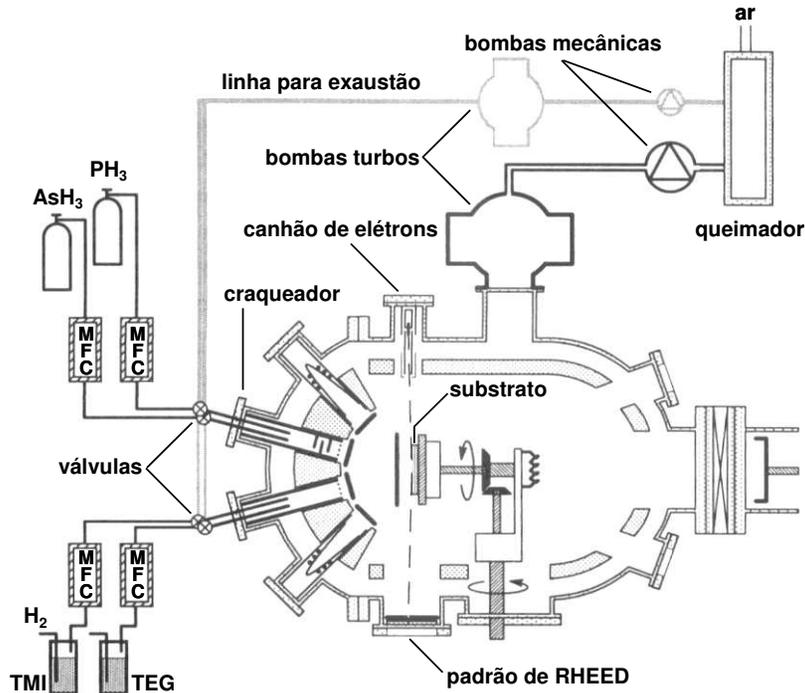
Todas as amostras utilizadas nesta tese foram crescidas no sistema CBE (*Chemical Beam Epitaxy*) do IFGW/UNICAMP. Várias teses de alunos do grupo abordam uma descrição mais detalhada do sistema de crescimento quanto de algumas das técnicas de caracterização estrutural aqui também utilizadas [1-4]. Por este motivo apresentaremos apenas uma descrição mais sucinta das técnicas e metodologia usadas neste trabalho, proporcionando informações adicionais que não estão presentes nas referências mencionadas acima. Por outro lado, apresentaremos com maior detalhe a técnica de difração de raios-X por incidência rasante, que foi determinante para a obtenção dos resultados originais desta tese.

### 2.2 Crescimentos e Tipos de Substratos.

#### 2.2.1 Epitaxia por Feixe Químico.

A figura 2.1 mostra o diagrama do equipamento CBE, de fabricação francesa, modelo Riber 32 do IFGW-UNICAMP. Nele, durante o crescimento, o substrato onde ocorrerá a deposição é mantido a temperatura controlada, numa câmara de alto vácuo (pressão base  $\sim 10^{-10}$  Torr). Nesta câmara são injetados os elementos precursores para os filmes de interesse: hidretos como fonte de átomos do grupo V e vapores de organometálicos como fonte do grupo III. Em particular, trimetilíndio (TMI) e trietilgálio (TEG) são levados à câmara de crescimento através de um gás portador (neste caso,  $H_2$  ultra-puro). Os hidretos,  $AsH_3$  e  $PH_3$ , são decompostos termicamente em  $As_2$  e  $P_2$  ao serem injetados na câmara com o uso de um craqueador de alta temperatura ( $\sim 1000^\circ C$ ). A temperatura da superfície do

substrato é monitorada, *in situ*, com um pirômetro operando no infravermelho calibrado pelo ponto de fusão do InSb [5]; deste modo qualquer variação na temperatura no substrato, é registrada e corrigida. As pressões de trabalho são da ordem de  $10^{-5}$  Torr, portanto a introdução de impurezas nos filmes é naturalmente minimizada.



**Figura 2.1:** Esquema do sistema CBE; usado no crescimento epitaxial das amostras. Observe-se a disposição do canhão de elétrons (20 keV) e da tela de fósforo do sistema RHEED acoplado à câmara.

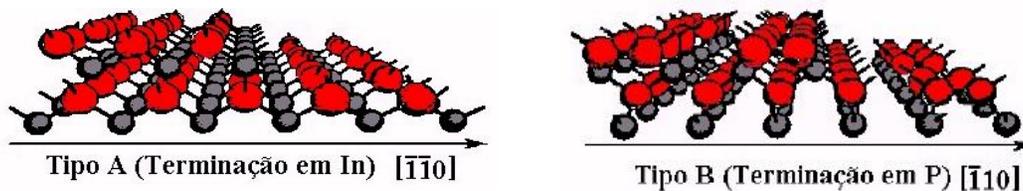
Existe um aumento da complexidade no CBE quando utilizamos precursores não elementais como no caso do MBE (Epitaxia por Feixe Molecular – BEM, *Molecular Beam Epitaxy*). Do ponto de vista de modelamento dos processos microscópicos na superfície, porém, assume-se geralmente que a evolução do crescimento epitaxial é controlada pelos mesmos processos físicos considerados na técnica MBE, ou seja, deposição, difusão e dessorção principalmente dos átomos do grupo III e, às vezes, também do grupo V. Entretanto, algumas condições experimentais devem ser respeitadas. Uma das mais importantes diz respeito à temperatura de crescimento. A quebra dos organometálicos deve ser suficientemente rápida para que outros mecanismos químicos sobre a superfície possam ser desprezados. Tal suposição é normalmente satisfeita nas faixas de temperatura usualmente utilizadas (450 – 530°C para o InP). Nesse intervalo, a taxa de crescimento é praticamente constante, pois os processos de dessorção, tanto do átomo metálico quanto de moléculas intermediárias do processo de pirólise, podem ser desprezados [6-9]; por outro lado, a eficiência do processo de pirólise proporciona a

liberação rápida dos átomos do grupo III, tornando possível modelar o crescimento por CBE considerando-se principalmente os mesmos mecanismos de superfície do MBE.

Após o crescimento das amostras, elas são em geral resfriadas num ambiente de sobrepressão do elemento do grupo V, até temperaturas abaixo de 250°C. No caso particular de nanoestruturas, porém, o tratamento térmico indiretamente realizado durante o resfriamento da amostra pode acarretar diferenças significativas na forma das nanoestruturas, como mostrou o trabalho de Gutiérrez et al. em nosso grupo [10]. Neste mesmo trabalho, foi mostrado que o resfriamento em vácuo na câmara de crescimento permitia preservar as formas das nanoestruturas. Por este motivo, todas as amostras com nanoestruturas na superfície mostradas nesta tese foram resfriadas em vácuo.

### **2.2.2 Substratos utilizados.**

Os filmes discutidos nesta tese foram crescidos sobre substratos nominais e vicinais de InP (001). Idealmente, a superfície do substrato nominal seria constituída por um plano singular; na prática, devido ao erro no ângulo de corte do cristal, a superfície do substrato nominal é formada por grandes terraços separados por degraus, os quais possuem ligações pendentes da rede cristalina na direção paralela ao plano singular. Já os substratos vicinais são obtidos escolhendo-se intencionalmente um ângulo e direção de corte, o que origina uma superfície com maior densidade de degraus. Assim, a densidade de degraus superficiais depende do ângulo de corte do cristal, enquanto a terminação química do degrau depende da direção do corte, como ilustra a Figura 2.2. No caso dos substratos de InP (001) nominal, com erro no ângulo de corte  $\leq 0.1^\circ$ , o tamanho médio dos terraços é da ordem de 100 nm, e o corte ocorre sem direção preferencial. No caso dos substratos vicinais, foram utilizados dois tipos, com o mesmo ângulo de corte ( $2^\circ$ ): o vicinal tipo A com corte  $2^\circ$  *off* na direção [-1-10] e o tipo C onde o corte é feito a  $2^\circ$  *off* na direção [011]. No primeiro caso, temos uma superfície com terraços alinhados ao longo da direção [1-10] e degraus com terminação em In. No segundo, a superfície é mista, apresentando degraus com terminações nos dois elementos da rede cristalina. A desoxidação dos substratos foi feita termicamente dentro da câmara de crescimento, imediatamente antes da deposição dos filmes. Neste processo, os substratos foram mantidos à temperatura de 535°C com sobre-pressão de P<sub>2</sub> durante 10 min.



**Figura 2.2:** Representação dos diferentes tipos de corte em substratos vicinais tipo A e tipo B de InP. Observe os degraus formados e o tipo de terminação. Átomos vermelhos representam o P, os átomos escuros representam o In.

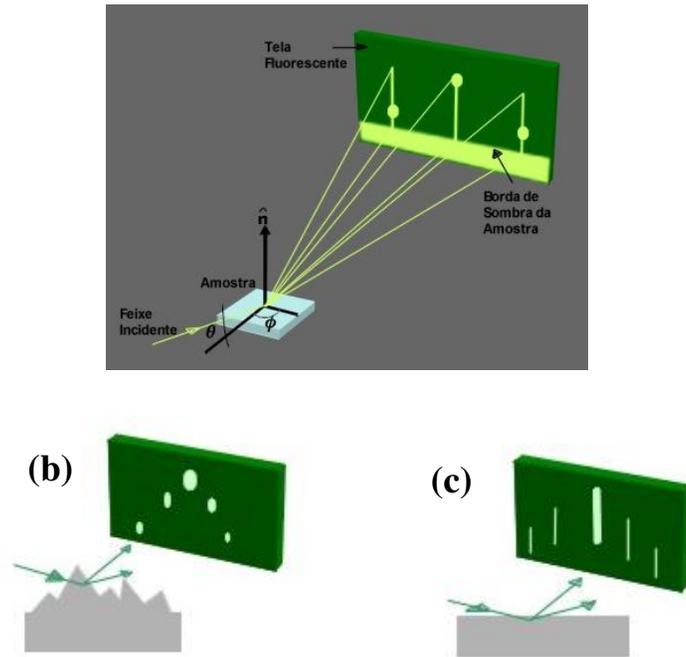
### 2.3 Difração de Elétrons de Alta Energia.

A pressão na câmara durante o crescimento por CBE é razoavelmente baixa, da ordem de  $10^{-5}$  Torr; logo, é possível monitorar a superfície cristalina *in situ* através da difração de elétrons de alta energia por reflexão, RHEED (do inglês *reflection high-energy electron diffraction*). Isto possibilita o estudo estrutural da superfície do filme durante o crescimento e nos dá informações complementares importantes para a análise das nanoestruturas crescidas. Em particular, em nosso sistema CBE temos um sistema RHEED, cuja disposição está ilustrada na figura 2.1. Aqui, um feixe de elétrons com energia de 20 keV incide no substrato com um ângulo  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 5^\circ$ ), como mostrado na figura 2.3a. O padrão de difração gerado pela interação dos elétrons com a superfície da amostra é projetado numa tela de fósforo situada em uma das janelas da câmara de crescimento. A imagem do padrão é filmada por uma câmara conectada a uma placa de captura de vídeo, digitalizada e finalmente armazenada no computador para análise posterior.

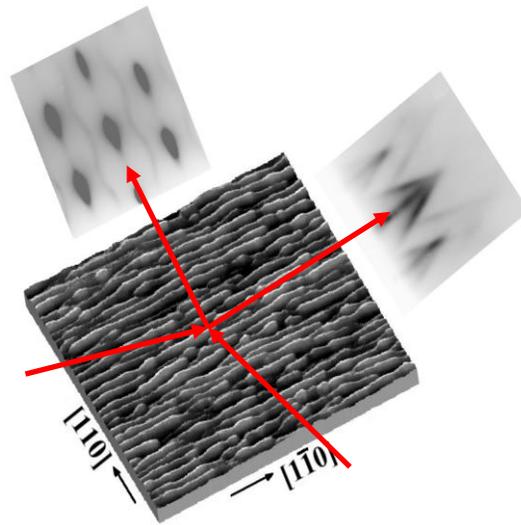
Os padrões de RHEED são otimizados girando o azimute<sup>1</sup> da amostra (ângulo  $\phi$  na figura 2.3a) até que a direção cristalina desejada fique paralela à direção de incidência do feixe de elétrons. O padrão de difração do feixe incidente geralmente corresponde a conjuntos de pontos e/ou linhas (dependendo da topografia da superfície da camada) normais à borda de sombra da amostra [11,12]. Estes pontos e/ou linhas (conforme mostra a Figura 2.3b,c) estão superpostos num fundo de intensidade bastante uniforme cuja origem é devida aos elétrons espalhados inelasticamente na superfície da amostra. Os diferentes padrões de difração são geralmente utilizados para monitorar a reconstrução superficial e a própria evolução da morfologia dos filmes em crescimento, fornecendo uma avaliação da qualidade das interfaces crescidas. Em particular, a mudança no padrão RHEED serve também para determinar a espessura crítica, em que há a transição 2D-3D da morfologia, no modo de crescimento

<sup>1</sup> Aqui o termo azimute se refere à direção de incidência do feixe.

SK (que descrevemos no capítulo 1), bem como observar a formação de facetas em tempo real [1,2,5,13-15].



**Figura 2.3:** Geometria do RHEED e modos de difração de elétrons; (a) o feixe de elétrons incide com um baixo ângulo ( $\theta$ ) e azimuth ( $\phi$ ) no plano da superfície, produzindo um padrão de difração que depende da morfologia da superfície, (b) difração por transmissão-reflexão, cujo resultado é um padrão de pontos e (c) difração por reflexão, resultando num padrão de linhas.



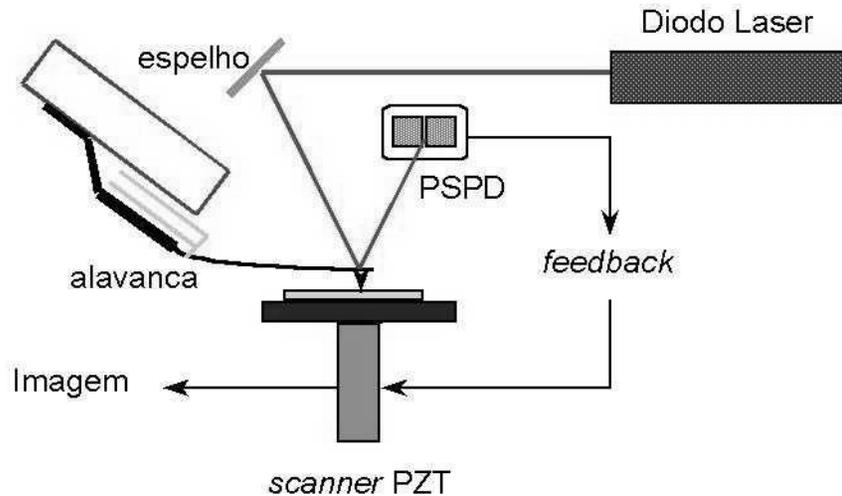
**Figura 2.4:** Difração de elétrons no RHEED para nanofios. Dependendo da posição dos fios com respeito ao feixe incidente obteremos padrões tipo ponta de flecha (incidência paralela ao comprimento dos nanofios) ou tipo *chevron*/ponto (com incidência perpendicular ao comprimento dos nanofios).

Em relação a este último item, podemos observar a presença de *chevrons* - linhas inclinadas com relação ao padrão da superfície como mostrado na figura 2.4. Fenomenologicamente, os *chevrons* são a superposição de padrões de RHEED provenientes de superfícies cristalinas que diferem na sua orientação. Isto significa que, na prática, pode-se determinar o tipo de faceta cristalina através do ângulo de inclinação que os *chevrons* exibem [13-15]. Um outro tipo de padrão observado é o de ponta de flecha, onde existe uma linha intermediária entre as linhas inclinadas do *chevron*, correspondendo ao padrão de difração do plano da superfície (topo) de ilhas 3D truncadas [1,13,15].

## **2.4 Microscopia de Força Atômica.**

A análise topográfica das superfícies das amostras foi feita por microscopia de força atômica (AFM, *atomic force microscopy*) [16-18] no ar. No modo de medida mais comum desta técnica, a interação atômica (forças de Van der Waals) entre uma ponta de prova situada na extremidade de uma alavanca flexível e a superfície é usada para mapear a topografia. Outros tipos de caracterização superficial, tal como elétrica ou magnética podem também ser utilizados com esta técnica. Na topografia, a resolução vertical pode ser da ordem de 1 Å enquanto a resolução lateral é da ordem de alguns nanômetros; esta última é bem mais difícil de quantificar uma vez que depende das dimensões e forma da ponta com relação às da superfície analisada. Na figura 2.5 mostramos um esquema geral da montagem e funcionamento do AFM.

O mapeamento topográfico é feito através do movimento relativo lateral entre ponta-amostra e monitoramento simultâneo da força entre a ponta e a superfície em cada ponto. A força de interação ponta-superfície depende da distância entre elas; a alavanca onde a ponta é montada é utilizada como sensor desta grandeza. Através de um mecanismo de retro-alimentação no movimento vertical, a altura local da superfície é medida. Os movimentos relativos laterais e verticais são feitos geralmente por um dispositivo piezo-elétrico (na fig. 2.5 o *scanner* PZT).



**Figura 2.5:** Representação geométrica do AFM; esta configuração simples permite grande variedade de aplicações.

Vários modos de operação podem ser utilizados, dependendo do tipo de superfície (material) e mesmo do tipo de microscópio. No caso dos microscópios usados neste trabalho, o *AutoProbe CP* da *Thermomicroscopes* e o *PicoPlus (5500)* da *Molecular Imaging* (atual Agilent), a topografia foi adquirida no modo não contato. Neste caso, a força de interação entre a ponta e a alavanca é atrativa, e esta é forçada a oscilar numa frequência próxima a sua frequência de ressonância natural. Através do mecanismo de retro-alimentação, as variações da amplitude de vibração da alavanca causadas pela mudança da distância entre a ponta e a amostra durante a varredura são compensadas com o movimento em **z** do *scanner*. A amplitude de vibração da alavanca é medida com um foto-detector sensível à posição (PSPD) monitorando-se o feixe laser refletido pela parte superior, geralmente metalizada, da alavanca.

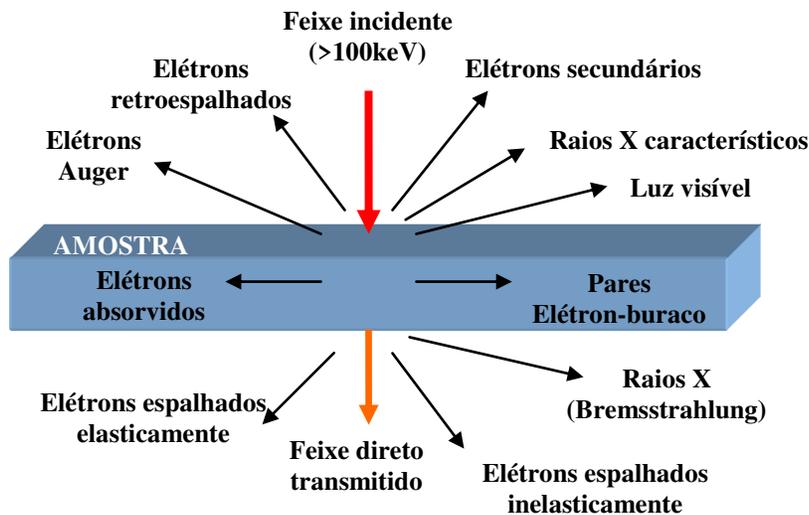
As imagens de AFM apresentadas nesta tese foram feitas em ar, com o microscópio operando no modo não contato. Foram utilizadas pontas cônicas de silício com raio típico de curvatura de 10 nm e razão de aspecto de 3:1, montadas em alavancas com frequência de ressonância em torno de 80 kHz e constante de mola na faixa de 1.8 a 3.2 N/m.

## 2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Outra técnica de microscopia muito útil na caracterização de materiais é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *transmission electron microscopy*). Nesta técnica, utiliza-se a

interação de um feixe de elétrons com o material a ser analisado. No TEM, o canhão de elétrons gera um feixe de alta energia ( $>100$  keV) que é direcionado por um sistema primário de lentes magnéticas (condensadoras). Este feixe de elétrons passa através da amostra preparada especialmente para esta medida com espessura de algumas dezenas de nanômetros. Com um segundo sistema de lentes (objetiva, intermediárias e projetrizes) é possível obter a imagem direta da amostra ou o padrão de difração dos elétrons transmitidos através dela [19].

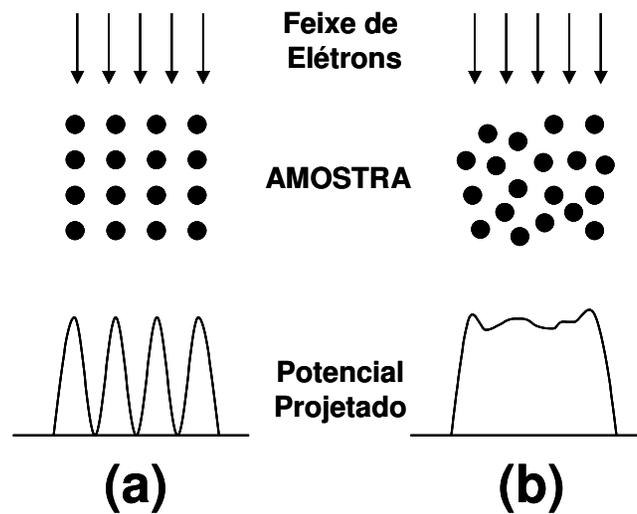
A interação elétrons-amostra gera uma gama de sinais secundários, como mostrado na figura 2.6. A combinação da alta energia dos elétrons (que tem uma implicação direta na resolução do equipamento) e a geração destes sinais secundários propicia a obtenção de informações sobre o material com resolução subnanométrica. Estas informações abrangem desde campos de tensão, defeitos e estrutura cristalina até composição química.



**Figura 2.6:** Sinais secundários gerados quando o feixe de elétrons de alta energia interage com a amostra.

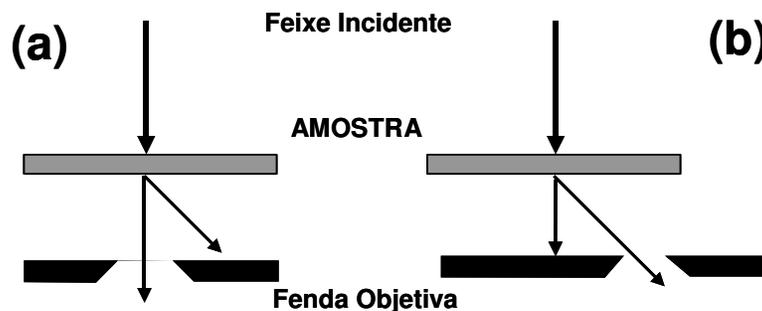
Nesta tese, a análise estrutural das nanoestruturas auto-formadas de InAs e das propriedades de *bulk* das camadas de InGaAs foi realizada utilizando-se os seguintes modos de medida por TEM: alta-resolução e campo escuro com contraste cristalográfico.

As imagens de alta resolução mostram a projeção da rede cristalina em uma determinada direção cristalina. A interação entre os átomos que compõem o material e os elétrons que passam pela amostra causa uma mudança na fase destes últimos; a interferência resultante produz a imagem das colunas atômicas paralelas ao feixe incidente de elétrons [19]. A figura 2.7 mostra um esquema das imagens de amostra cristalina orientada e de uma amostra de material amorfo.



**Figura 2.7:** Formação da imagem de alta-resolução: (a) potencial projetado pela interação com o feixe de elétrons para um cristal orientado, (b) para um sólido amorfo.

Pode-se também aumentar o contraste na imagem para obter informação das propriedades locais da amostra selecionando-se o feixe direto ou algum dos feixes difratados para formar a imagem [19]. Desta forma obtém-se imagens de campo claro (BF, *bright field*) ou campo escuro (DF, *dark field*), respectivamente. A figura 2.8 mostra como é feita essa seleção. Estas formas de operação do TEM são sensíveis a variações de massa bem como distorções na rede cristalina, provenientes, por exemplo, de discordâncias (deslocações), campos de tensão e ordenamento atômico.



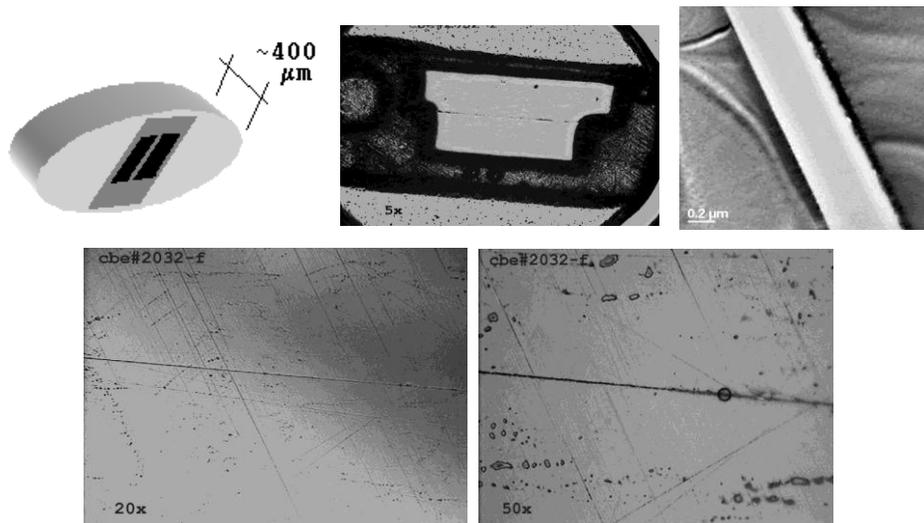
**Figura 2.8:** Diferentes usos da fenda de lente objetiva para selecionar o feixe diretor ou um dos feixes espalhados, formando imagens de (a) campo claro ou (b) campo escuro.

Usualmente, o feixe incidente é inclinado de tal forma que os elétrons espalhados permaneçam no eixo principal (*centered dark-field*). Porém a amostra também pode ser inclinada de forma que só um determinado feixe difratado e o feixe principal sejam mais intensos (*two-beam condition*). Este é outro modo de maximizar o contraste na imagem, que pode ser encontrado com mais detalhe na literatura especializada [19].

As medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (alta resolução, *dark field*, difração de elétrons) foram feitas no JEM3010 URP operado a 300kV do LME/LNLS. A resolução espacial no modo alta resolução foi de 2 Å. Em geral, preparou-se para cada amostra duas seções ortogonais nas direções [110] e [-110] via polimento mecânico e *ion milling* de Ar<sup>+</sup> com resfriamento de N<sub>2</sub> líquido. A preparação das amostras no caso do InP é um passo crítico, pois este material é consideravelmente mais macio que outros semicondutores (GaAs, Si). Por este motivo, mostramos a seguir alguns detalhes do procedimento.

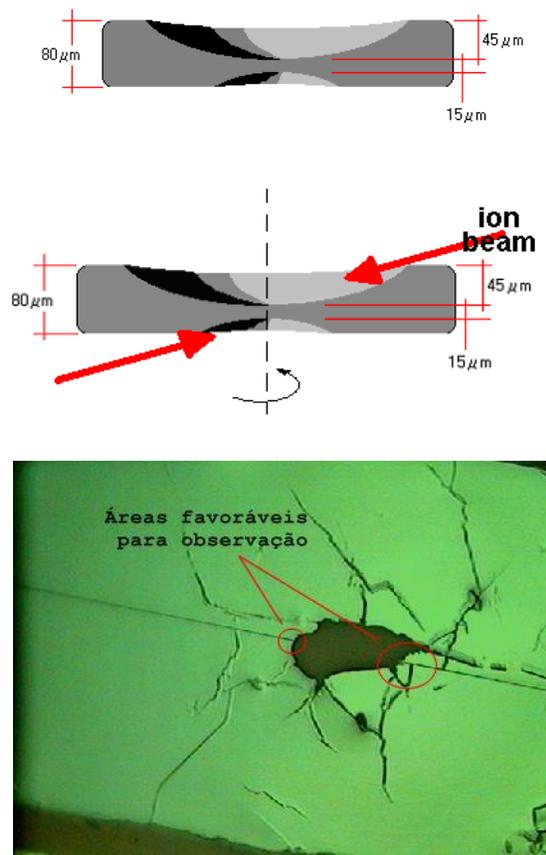
### 2.5.1 Preparação de amostras para TEM.

A espessura das amostras levadas ao TEM é um fator crítico, e deve chegar a algumas dezenas de nanômetros. Cada sistema e/ou material requer um procedimento diferente de preparação. A escolha deste procedimento também depende do objetivo da medida, ou seja, que característica específica do sistema se está querendo estudar. O tempo de preparação pode levar até três dias dependendo da complexidade da amostra.



**Figura 2.9:** Imagens de Microscópio ótico da seção transversal das amostras onde é possível ver a cola (amorfa) entre as amostras. Estes estágios são anteriores a abertura do buraco pelo feixe de íons.

Nas nossas amostras o objetivo foi observar a seção transversal (XTEM) das camadas crescidas epitaxialmente. O processo de preparação de amostras neste caso inclui duas etapas de polimento mecânico [20], uma manual até a amostra ficar com uma espessura entre 70-90 $\mu\text{m}$  e outra automática (no *dimpler* [20]) até chegar a aproximadamente 15 $\mu\text{m}$  de espessura (veja figura 2.9). A partir deste ponto a redução da espessura deve ser realizada com um feixe de íons. Na etapa final, o ângulo de incidência deve ser da ordem de 4 graus e a velocidade de rotação não deve ser uniforme, a fim de favorecer a incidência do feixe de íons perpendicularmente à linha de cola. Em particular substratos de InP são muito frágeis e toda a manipulação da amostra exige extremo cuidado. Na figura 2.10 mostramos as etapas finais da preparação das amostras.



**Figura 2.10:** Representação esquemática dos processos finais da preparação das amostras para TEM em *cross-section*. Imagem de Microscópio ótico da seção transversal da amostra onde é possível ver buraco feito pelo feixe de íons e as regiões mais favoráveis para a medida do TEM.

## **2.6 Difração de Raios-X convencional.**

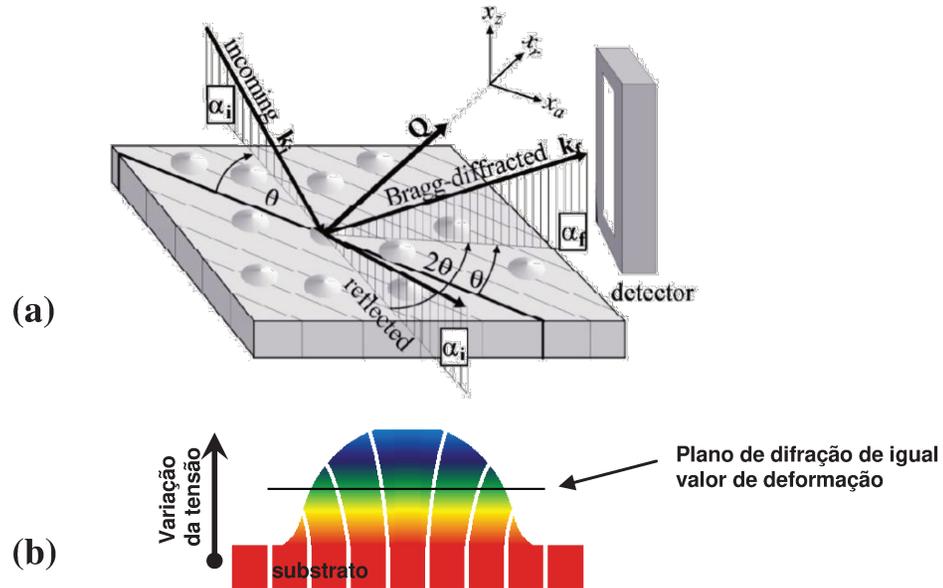
O descasamento entre a camada de InGaAs e InP foi caracterizado pela técnica de difração de raios-X (XRD – X ray diffraction), usando curvas rocking (004) [2,21,22]. As medidas foram feitas no sistema de difratometria de duplo cristal do LDRX/IFGW. Este sistema compõe-se de um gerador de raios-X, um monocromador, um colimador com fenda, um motor de passo conectado a um micrômetro (que permite a varredura angular) e um detector conectado a um microcomputador para aquisição do sinal. O monocromador é um cristal ajustado para fornecer a reflexão (004) da linha  $K\alpha_1$  do Cobre (1.54056 Å). Isto possibilita uma resolução de cerca de 12 seg. de arco para as amostras de InGaAs/InP.

## **2.7 Difração de Raios-X com Incidência Rasante (LNLS).**

O controle do crescimento de nanoestruturas autoformadas depende sensivelmente de diversos parâmetros de crescimento, que determinam seu tamanho, forma e a composição final. Como por sua vez a estrutura eletrônica dos fios e pontos quânticos dependem de seu tamanho, forma e a composição, temos que encontrar as condições apropriadas de crescimento para obter nanoestruturas com propriedades desejadas e pequenas flutuações. Logo, técnicas de caracterização complexas são necessárias para o estudo das propriedades físicas fundamentais assim como para a otimização dos parâmetros de crescimento de estruturas de baixa dimensionalidade. Como vimos anteriormente, para a investigação da forma e do tamanho de nanofios e de pontos na superfície (topografia), podemos usar o AFM e RHEED; em estruturas enterradas, o TEM é frequentemente aplicado; e finalmente, diversos métodos de difração de Raios X podem ser usados para trazer informação adicional ou complementar aos resultados obtidos pelas técnicas antes mencionadas.

Um problema particular na caracterização destas estruturas é que a composição dos fios e dos pontos quânticos pode diferir consideravelmente da composição nominal do material depositado devido a processos de troca ou interdifusão. A composição e deformação de um conjunto de nanoestruturas podem ser estudadas a partir da técnica de Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXD - Grazing Incidence X- ray Diffraction).[23-,29]. Neste ponto, é interessante ressaltar que, considerando o regime elástico válido para todos os casos aqui analisados, tensão (força aplicada) e deformação serão proporcionais. As definições de tensão (stress) e deformação (strain) utilizadas para nanoestruturas estão de acordo com a teoria da elasticidade para sólidos macroscópicos, uma vez

que esta teoria tem se mostrado correta até a escala de algumas distâncias atômicas [30]. Deste modo, a deformação é compreendida como o valor pelo qual um pequeno elemento de um sólido é distorcido em relação a uma configuração de referência – em geral, a estrutura de equilíbrio deste sólido, sem forças externas. Do ponto de vista experimental, usaremos a técnica de GIXD para quantificar a deformação em função da altura dentro da nanoestrutura, a partir da interface com o substrato. Com isso, poderemos verificar a relaxação elástica associada à tensão em nossas amostras.

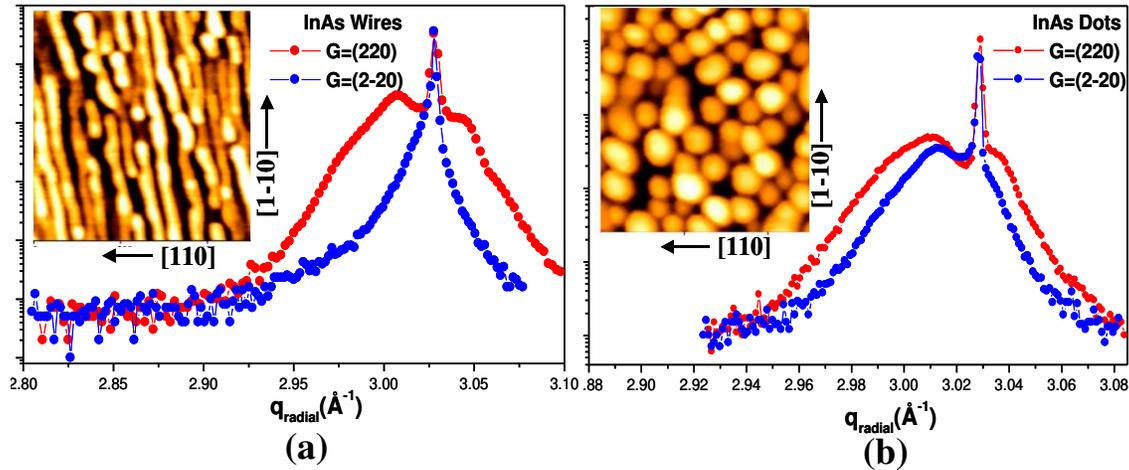


**Figura 2.11:** Representação esquemática do GIXD. (a) nesta geometria, os ângulos de incidência e saída, do feixe de raios-X, são pequenos [34]. (b) representação do modelo de planos de *iso-strain*; observe como os planos com o mesmo valor de deformação são paralelos a superfície do substrato.

Em GIXD (Fig. 2.11a), os ângulos de incidência e de saída com relação à superfície ( $\alpha_i, f$ ) são pequenos, permitindo ajustar a penetração dos raios X nas amostras. Se  $\alpha_i$  for mantido baixo, o ângulo crítico da reflexão externa,  $\alpha_f$ , será baixo também e a profundidade de penetração da radiação será da ordem de algumas dezenas ou centenas de nanômetros; o processo de difração em GIXD envolve somente planos com  $G$  paralelo à interface. Em nosso trabalho consideramos um modelo amplamente utilizado [31,32] onde a tensão acumulada é maior na interface com o substrato e relaxa a partir dela até o topo da nanoestrutura. Como podemos apreciar da figura 2.11b, neste modelo cada plano paralelo a interface está igualmente tensionado, ou seja, apresenta o mesmo valor de deformação (por isso estes planos são chamados de *iso-strain*). Existem modelos onde as superfícies de *iso-strain* não são constantes [33] e na nanoestrutura a tensão relaxa mais rapidamente no centro que nas bordas. Entretanto, devido às limitações experimentais observadas, optamos pelo modelo mais simples que

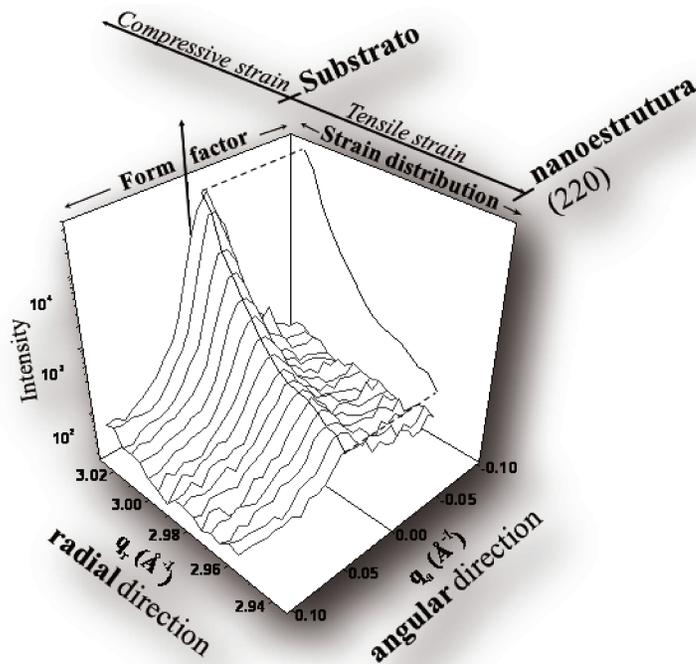
permitisse o estudo da relaxação da tensão e das variações de composição ao longo do sentido do crescimento (altura  $z$ ) em nossas amostras.

Mostraremos a seguir os resultados de GIXD obtidos para nanofios de InAs/InP por Gutiérrez et al. [34] em nosso grupo, detalhando o procedimento utilizado para sua obtenção. Este mesmo procedimento será aplicado neste trabalho, como descrito posteriormente nos capítulos 3 e 4 desta tese.



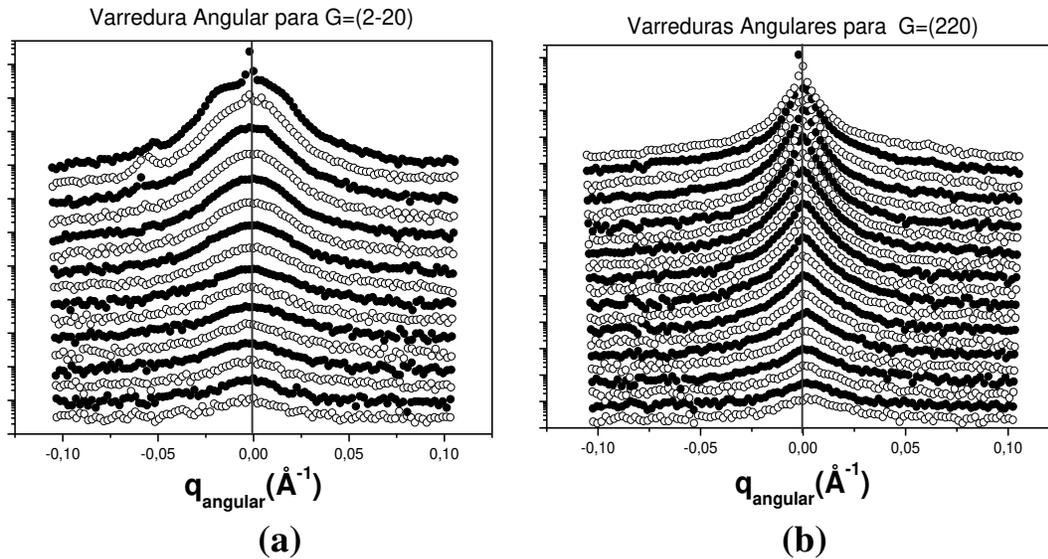
**Figura 2.12:** Resultados das varreduras radiais do GIXD para nanofios e pontos quânticos. (a) observe como são diferentes as varreduras radiais nas direções (220) e (2-20). Nestas varreduras a largura dos picos pode ser uma medida qualitativa do comportamento da relaxação da deformação dentro da nanoestrutura. Neste caso, a varredura que corresponde a seção transversal dos fios indica uma maior deformação nesta direção. (b) varreduras radiais para ilhas onde a largura dos picos sofre pouca variação indicando a presença de estruturas isotrópicas.

A figura 2.12 mostra as varreduras radiais da difração de raios X com incidência rasante para nanofios (a) e ilhas (b) de InAs/InP. Nestes casos, existe uma diferença substancial entre varreduras radiais para estruturas anisotrópicas (nanofios), onde em direções perpendiculares o comportamento das curvas é marcadamente diferente (Fig. 2.12a); para o caso de pontos quânticos (Fig. 2.12b), as curvas têm o mesmo comportamento e as diferenças são bem menores que para os nanofios. Nestes, a maior relaxação da tensão foi medida ao longo da direção [110] que, conforme a figura de AFM inserida no gráfico é perpendicular ao comprimento dos fios.



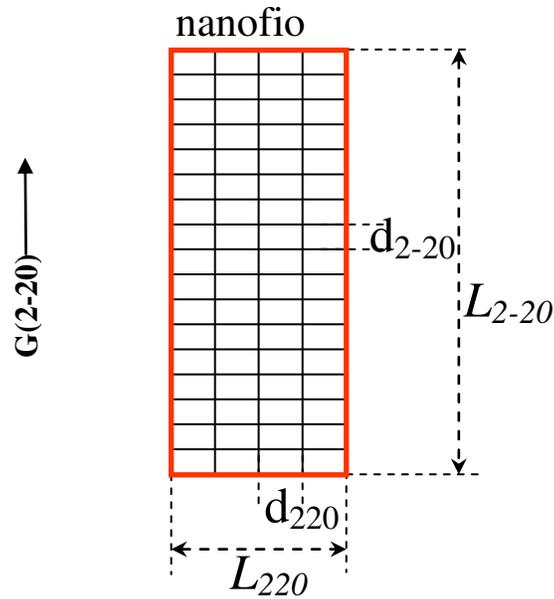
**Figura 2.13:** Gráfico 3-D do GIXD para o caso InAs/InP, da distribuição de intensidades perto de uma superfície com reflexão de Bragg ( $hk0$ ). A dependência da largura lateral com o parâmetro de rede se reflete na largura do máximo central. Observe como a varredura radial é sensível a distribuição da tensão, entretanto as varreduras angulares são dependentes da forma da estrutura.

Na figura 2.13, a medida é feita em função de  $q_{\text{radial}}$  ou  $q_{\text{angular}}$ ; onde  $q_{\text{radial}} = q_r = (4\pi/\lambda)\text{sen}(2\theta/2)$ . As medidas radiais são sensíveis às variações da deformação na amostra, dependentes de  $\omega$  e  $2\theta$  (Fig. 2.11a). As distribuições de intensidades neste caso estão associadas à relaxação da tensão e podem ser equacionadas a partir da lei de Bragg,  $2d\text{sen}(2\theta/2) = \lambda$ . Regiões da nanoestrutura com pequenas diferenças no espaçamento dos planos de rede ( $d_{hkl}$ ) difratam o feixe com um ângulo  $2\theta$  ligeiramente diferente.



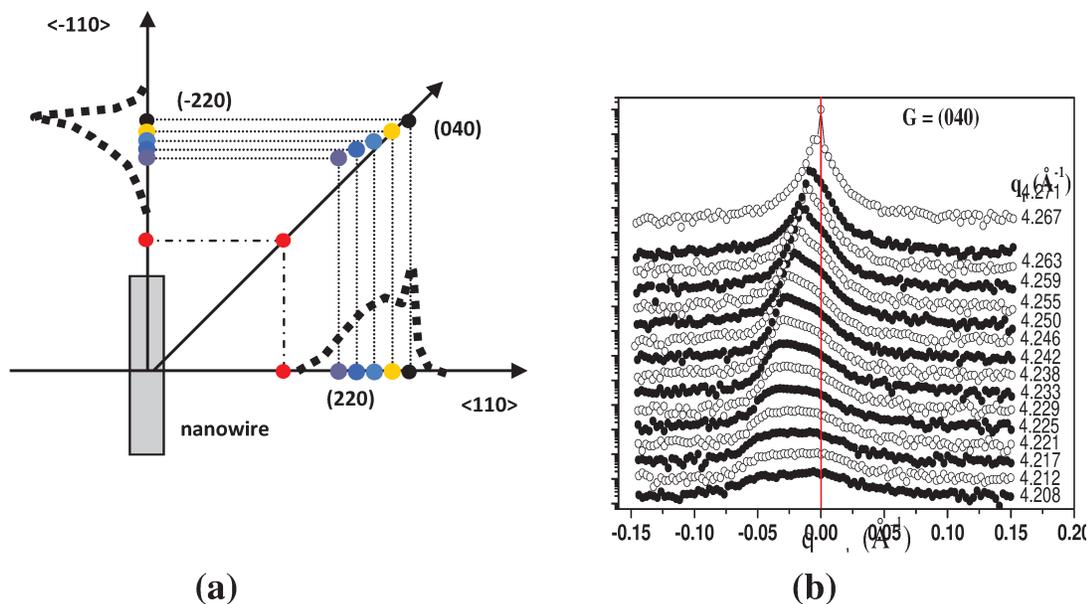
**Figura 2.14:** Resultados das varreduras angulares do GIXD para nanofios. Observe as diferenças entre os grupos de varreduras angulares nas direções (220) e (2-20).

Para determinar a interdependência da deformação com a forma da nanoestrutura utilizamos varreduras angulares para valores diferentes de  $q_r$  como vemos na figura 2.14. Neste caso, as intensidades difratadas são medidas em função de  $q_{\text{angular}} = q_a = q_r \cdot \sin[(2\theta/2) - \omega]$ . O tamanho  $L$  da região da nanoestrutura associada com um valor de  $q_r$  (e assim a um valor da deformação) é determinada pela largura a meia altura  $\Delta q_a$  do máximo na varredura angular, isto é,  $L = 2\pi/\Delta q_a$ . Este tamanho representa o comprimento da nanoestrutura ao longo da direção perpendicular ao vetor  $\mathbf{G}_{\text{hkl}}$ , como ilustra a figura 2.15. Por exemplo, o tamanho ao longo da direção (220) se obtém das varreduras angulares na vizinhança do ponto da rede recíproca (2-20) e vice versa. Para pontos quânticos simétricos, os sentidos são equivalentes e a suposição de um plano de *iso-strain* a uma determinada altura  $\mathbf{z}$  pode ser considerada válida [29,31,32,35,37]. Entretanto, no caso de nanofios, que são assimétricos e onde a anisotropia da tensão é significativa, encontramos dois problemas: (1) não podemos determinar o comprimento dos fios a partir da largura máxima a meia altura do pico (FWHM) porque as varreduras angulares estão limitadas pelo erro experimental e (2) a suposição de planos de *iso-strain* paralelos a superfície para cada valor de  $\mathbf{z}$  não é mais válida, devido a relaxação anisotrópica da tensão.

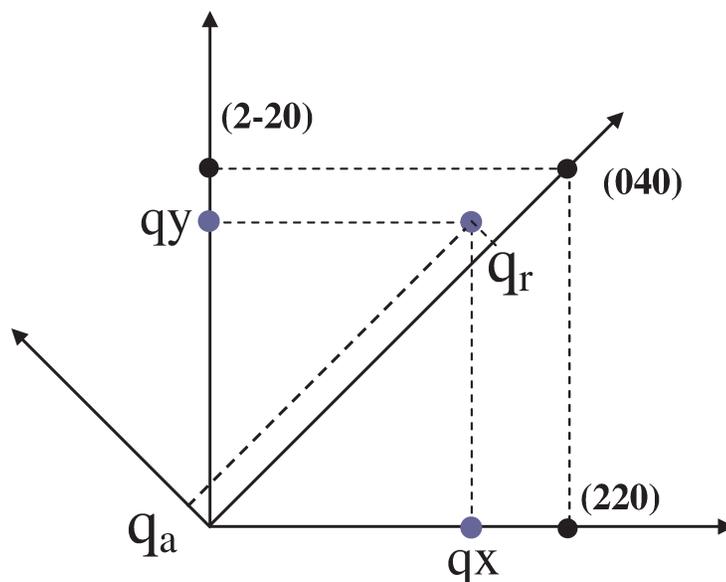


**Figura 2.15:** Esquema do nanofio e direções cristalográficas nas medidas de GIXD.

Para solucionar estes problemas procuramos uma relação independente entre as distâncias interplanos ao longo das direções  $[220]$  e  $[2-20]$  ( $d_{220}$  e  $d_{2-20}$ , respectivamente) para cada altura  $z$  na nanoestrutura. Com esse objetivo fizemos varreduras angulares nas vizinhanças do ponto da rede recíproca  $(040)$ , que, por se encontrar a  $45^\circ$  entre as direções  $(220)$  e  $(2-20)$ , permite correlacionar estas duas direções. Na figura 2.16a mostramos o desvio esperado (com respeito à direção cristalina  $[040]$ ) de uma estrutura fcc) da posição de máximo do pico da varredura angular quando ocorre a relaxação anisotrópica da tensão na nanoestrutura de InAs/InP. A mudança na posição do pico pode ser observada nos resultados experimentais mostrados na fig. 2.16b; onde usamos um ajuste gaussiano para obter a posição do pico ( $q_a$ ) para cada valor de ( $q_r$ ). Para pequenas variações do ângulo  $\theta$ , a componente  $q_a$  é perpendicular a  $q_r$ . Conseqüentemente, considerando o ângulo de  $45^\circ$  entre a direção  $[040]$  e  $[220]$  ou  $[2-20]$ , calculamos os componentes de  $q_r$  ao longo dessas direções por uma transformação (rotação) de coordenadas, como esquematizado na figura 2.17. Desta forma, obtemos a relação entre  $d_{2-20}$  e  $d_{220}$  para cada plano de “*iso-strain*” [ $d_{2-20} = F_2(d_{220})$ ]. Com este ajuste é possível então correlacionar os resultados do tamanho lateral em função do espaçamento interplanos numa mesma direção cristalográfica,  $L_{220} = F_1[F_2(d_{220})]$ .



**Figura 2.16:** Esquema da relação entre as intensidades difratadas nas diferentes direções cristalográficas. À direita, resultados das varreduras angulares do GIXD para nanofios na direção (040).



**Figura 2.17:** Transformação de eixos que permite correlacionar  $q_{220}$  e  $q_{2-20}$  utilizando as medidas na vizinhança do ponto (040). Os pontos pretos mostram a relação esperada para uma rede isotrópica, enquanto os pontos azuis ilustram a situação do InAs/InP.

Para estudar a composição na nanoestrutura é possível utilizar também varreduras radiais e angulares de GIXD sob condições de dispersão anômala [35,38]. Isto pode ser feito porque, no caso da radiação síncrotron, podemos variar a energia do feixe incidente para valores na borda de absorção de

um elemento e fora dela. Isto possibilita termos a concentração do elemento a partir da relação entre as intensidades difratadas para varreduras em ambas as energias.

De modo geral consideremos primeiro o caso de nanoestruturas de um elemento B depositadas num substrato C, de modo que teríamos uma interface B/C (por exemplo, Ge/Si). Para calcular a concentração do elemento C nas nanoestruturas de B, substituímos as intensidades medidas fora da borda de absorção de C ( $I_1$ ) e na borda de absorção ( $I_2$ ) na equação, para a reflexão fundamental:

$$I_i = A(f_i^B C^B + f_i^C C^C)^2, \quad (2.1)$$

onde A é uma constante dependente das características do feixe incidente,  $C^{B,C}$  é a concentração de cada elemento dentro da amostra, que será a mesma nas duas condições e  $f_i^{B,C}$  representa o fator de espalhamento na borda e fora dela para os elementos B e C. Na grande maioria dos casos, o fator de espalhamento de elementos diferentes daquele que estamos tentando determinar (neste caso, o elemento B) permanece constante para as duas energias medidas ( $f_1^B \cong f_2^B = f^B$ ), como podemos ver na Fig.2.18 para o As nas energias perto da borda de absorção do Ga. Se na equação anterior consideramos esses fatores e que  $C^B + C^C = 1$ , obteríamos a equação [35] para o cálculo da concentração do elemento C no interior das nanoestruturas de B:

$$\frac{I_1}{I_2} = \left( \frac{C^C f_1^C + C^B f^B}{C^C f_2^C + C^B f^B} \right)^2, \quad (2.2)$$

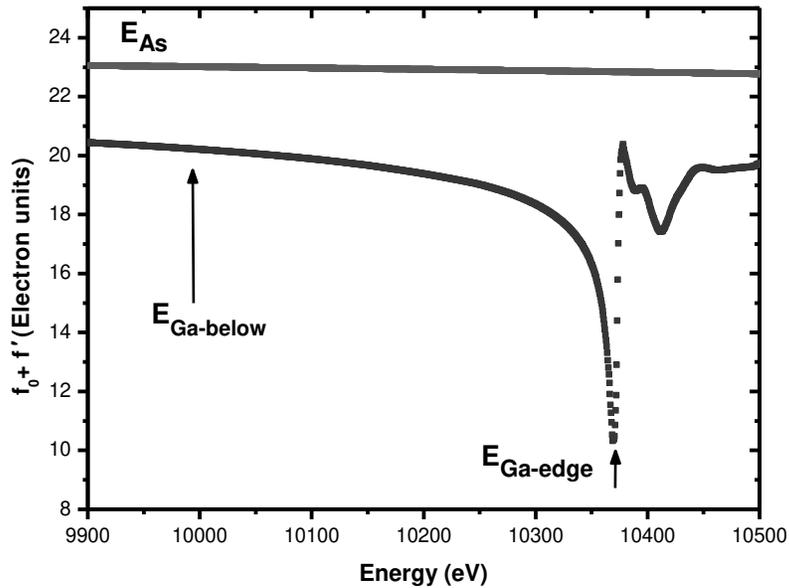
de onde,

$$C^C = \left[ \frac{1 + f_2^C \sqrt{I_1} - f_1^C \sqrt{I_2}}{f^B (\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1})} \right]^{-1}. \quad (2.3)$$

Vamos considerar agora o caso de um composto ternário  $A_{1-x}C_xB$  (como o InGaAs) sobre o qual depositamos nanoestruturas de AB. Neste caso pretendemos avaliar a presença de C, proveniente da camada de  $A_{1-x}C_xB$ , dentro das nanoestruturas de AB. O procedimento aqui é idêntico ao caso binário, apenas devemos considerar mais um elemento no cálculo. Da relação entre a diferença na intensidade das varreduras radiais na energia fora da borda de absorção ( $I_1$ ) e da energia na borda de absorção de C ( $I_2$ ), podemos obter a concentração deste elemento no interior da nanoestrutura, de acordo com [39]:

$$I_i = A(f_i^{In} C^{In} + f_i^{Ga} C^{Ga} + f_i^{As} C^{As})^2, \quad (2.4)$$

A metodologia usada aqui é válida para todos os ternários, como veremos, particularmente para o InGaAs, no capítulo 4.



**Figura 2.18:** Curva de absorção do Ga. As medidas de composição do GIXD se fazem mudando a energia do feixe incidente para dentro e fora da borda de absorção. Neste caso, a energia da borda do Ga é 10367 eV.

As medidas de GIXD foram feitas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [40]. A montagem experimental utilizada é detalhada nas Refs. 34 a 36. Todas as medidas foram feitas na geometria do GIXD como uma função do ângulo de espalhamento ( $2\theta$ , radial) e da rotação da amostra ( $\omega$ , angular). O comprimento de onda e o ângulo de incidência do feixe de raios X, no estudo da deformação, foram  $E = 7600$  eV e  $\alpha_i = 0.3^\circ$ , respectivamente. Já no caso do estudo da composição (espectros anômalos) as energias do feixe incidente foram:  $E_1=10$  keV e  $E_2=10367$  eV.

## 2.8 Referências.

- [1] H. R. Gutiérrez, “Nanoestruturas e efeitos de tamanho na epitaxia de compostos III-V”, tese de doutorado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2001).
- [2] J.R.R.Bortoleto, “Crescimento e Caracterização Estrutural de Nanoestruturas Semicondutoras Baseadas na Liga InP” tese de doutorado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2005).
- [3] J.R.R.Bortoleto, “Estudo da dinâmica de crescimento de filmes de InP homoepitaxiais: análise das características fractais” tese de mestrado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2000).
- [4] K.O.Vicaro, “Estudo de propriedades elétricas no sistema tensionado InAs/InP” tese de mestrado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2002).
- [5] J. Bettini, “Crescimento de InGaP sobre GaAs por Epitaxia de Feixe Químico”, tese de doutorado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2003).
- [6] H. Heinecke, B. Baur, A. Miklis, R. Matz, C. Cremer e R. Höger, *J. Cryst. Growth* **124**, 186 (1992).
- [7] Yu-Min Houg, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **17**, 277 (1992).
- [8] T. Martin, C. R. Whitehouse e P. A. Lane, *J. Cryst. Growth* **107**, 969 (1991).
- [9] J. E. Van Nostrand, S. J. Chey, D. G. Cahill, A. E. Botchkarev e H. Morkoç, *Surf. Sci.* **346**, 136 (1996).
- [10] H.R.Gutiérrez, M.A.Cotta, J.R.R.Bortoleto and M.M.G.de Carvalho, *J.Appl.Phys.* **92**, 7523(2002).
- [11] M. A. Herman e H. Sitter, "Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status", editado por M.B. Panish, Springer-Verlag (1989).
- [12] E. Bauer, "Reflection electron diffraction in Techniques of Metals Research", volume 2, editado por R.F. Bunshah, Wiley-Interscience (1970).
- [13] B. Jonas Ohlsson and Mark S. Miller. *J. Cryst. Growth* **188**, 387 (1998).
- [14] D.W. Pashley, J.H. Neave and B.A. Joyce. *Surf. Sci.* **476**, 35 (2001).
- [15] A. Feltrin, A.Freundlich, *J. Cryst. Growth* **301**, 38(2007).
- [16] Dror Sarid, “Scanning force microscopy; with application to electric, magnetic, and atomic forces, Oxford University Press (1991).
- [17] S. N. Magonov e M. –H. Whangbo, “Surface analysis with STM and AFM, experimental and theoretical aspects of image analysis”, VCH Publishers, Inc (1996).
- [18] “Atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy 2”, editado por S. H. Cohen e M. L. Lightbody, Plenum Press (1997).

- [19] D. B. Williams e C. B. Carter, “Transmission electron microscopy: a textbook for materials science”, Plenum Press (1996).
- [20] “Thin Foil Preparation of Electron Microscopy”. P.J. Goodhew, *Practical methods in Electron Microscopy*, Vol. 11. ed. By Audrey M. Glauert, Elsevier Amsterdam (1985).
- [21] M. A. G. Halliwell e M. H. Lyons, *J. Cryst. Growth* **68**, 523 (1984).
- [22] C. R. Wie, *Mat. Sci. Eng. R* **13**, 1 (1994).
- [23] A.J. Steinfort, P.M.L.O. Scholte, A. Ettema, F. Tuinstra, M. Nielsen, E. Landmark, D.M. Smilgies, R. Feidnhans’l, G. Falkenberg, L. Seehofer, R.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2009 (1996).
- [24] V. Holy, A.A. Darhuber, J. Stangl, S. Zerlauth, F. Schäffler, G. Bauer, N. Darowski, D. Lübbert, U. Pietsch, I. Va’vra, *Phys. Rev. B* **58**, 7934 (1998).
- [25] I. Kegel, T.H. Metzger, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, D. Smilgies, *Phys. Rev. B* **60**, 2516 (1999).
- [26] Z. Kovats, M. Rauscher, T.H. Metzger, J. Peisl, R. Magalhães-Paniago, H.D. Pfannes, J. Schulze, I. Eisele, F. Boscherini, S. Ferrer, *Phys. Rev. B* **62**, 8223 (2000).
- [27] J. Stangl, T. Roch, G. Bauer, I. Kegel, T.H. Metzger, O.G. Schmidt, K. Eberl, O. Kienzle, F. Ernst, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3953 (2000).
- [28] I. Kegel, T.H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, K. Nordlund, *Phys. Rev. B* **63**, 035318-1 (2001).
- [29] A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, B. R. A. Neves, W. N. Rodrigues, M. V. B. Moreira, H.D. Pfannes, A. G. de Oliveira, S. Kycia, and T. H. Metzger, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4342 (2001).
- [30] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003
- [31] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1694 (2000).
- [32] I. Kegel, T. H. Metzger, P. Fratzl, J. Peisl, A. Lorke, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, *Europhys. Lett.* **45**, 222 (1999).
- [33] J. Stangl, V. Holy’, G. Springholz, G. Bauer, I. Kegel, T.H. Metzger, *Materials Science and Engineering C* **19**, 349 (2002).
- [34] H.R. Gutiérrez, R. Magalhães-Paniago, J.R.R. Bortoleto and M.A. Cotta, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3581(2004).]
- [35] R. Magalhães-Paniago, G. Medeiros-Ribeiro, A. Malachias, S. Kycia, T. I. Kamins, and R. S. Williams, *Phys. Rev. B* **66**, 245312 (2002).

- [36] A. Malachias, S. Kycia, G. Medeiros-Ribeiro, R. Magalhães-Paniago, T. I. Kamins, and R. Stan Williams, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 176101 (2003).
- [37] S. Grenier, M. G. Proietti, H. Renevier, L. González, J. M. García, and J. García, *Europhys. Lett.* **57**, 499 (2002).
- [38] M. S. Leite, J. L. Gray, R. Hull, J. A. Floro, R. Magalhães-Paniago, and G. Medeiros-Ribeiro, *Phys. Rev. B* **73**, 121308 (2006).
- [39] M. Sztucki, T.U. Schüllic, T.H. Metzger, E. Beham, D. Schuh, V. Chamard, *Superlattices and Microstructures* **36**, 11 (2004).
- [40] <http://www.lnls.br>

## Capítulo 3

### Resultados experimentais para o InAs/InP

#### 3.1 Introdução.

Neste capítulo, estudaremos o processo de formação de nanoestruturas de InAs crescidas sobre substratos de InP. Concentraremos nossa atenção no estudo do comportamento da relaxação da tensão para pontos quânticos (0D) que aparecem neste sistema durante o processo de auto-formação de nanoestruturas. Veremos a influência de diferentes parâmetros de crescimento como: morfologia da superfície, tipo de substrato (nominal ou vicinal), taxa de crescimento, temperatura de crescimento e quantidade de material depositado. Analisaremos em detalhe o comportamento da relaxação da tensão em pontos quânticos de InAs, a influência das facetas e do tamanho da ilha. É importante destacar, que os nanofios de InAs/InP foram obtidos e estudados anteriormente por H. R. Gutiérrez, em nosso grupo[1]; correspondendo-me apenas o crescimento e comparação com as ilhas do mesmo material, e o comportamento das transições durante o crescimento.

Nossas amostras foram todas crescidas usando o sistema CBE descrito no capítulo anterior. No caso da camada *buffer* de InP, as fontes dos grupos III e V foram TMI e PH<sub>3</sub> craqueada termicamente para P<sub>2</sub>. No caso do InAs, as fontes usadas foram TMI e AsH<sub>3</sub> craqueada termicamente para As<sub>2</sub>. Antes do crescimento, a camada de óxido presente na superfície do substrato de InP (nominal ou vicinal) foi retirada aquecendo-se o substrato a 535°C, com um fluxo de P<sub>2</sub> incidindo sobre a superfície. Este fluxo cria uma sobrepressão de P na superfície do substrato, evitando que o fósforo presente na superfície se evapore, compensando, assim, a alta pressão de vapor deste elemento (a temperatura utilizada está acima da temperatura de evaporação congruente). O tempo de desoxidação é de aproximadamente 10 minutos, de modo a garantir tanto a remoção total do óxido presente na superfície como a reconstrução 2x4. Esta reconstrução pode ser observada *in situ* através do RHEED, como será mostrado nas próximas seções. O tipo de morfologia final da camada de InP pode ser escolhido mudando a temperatura de crescimento.

### 3.2 Influência do Substrato.

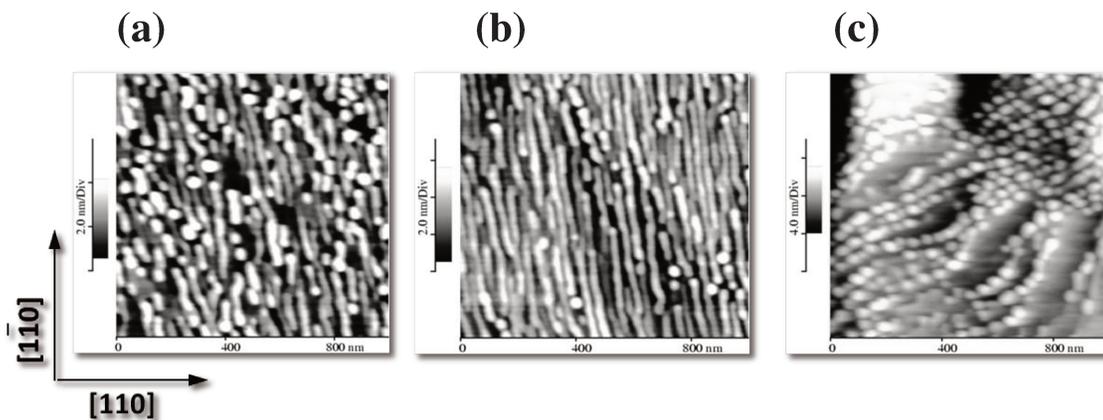
A figura 3.1 mostra imagens de AFM da superfície de uma seqüência de amostras de InAs crescido sobre filmes de InP em função do tipo de substrato (nominal ou vicinal, tipos A e C) de InP(001), a uma temperatura constante de 490°C e com taxa de deposição de 0.3 nm/s. Observamos desta figura que, dependendo do tipo de substrato, teremos diferentes tendências na formação das nanoestruturas de InAs. A fig. 3.1(a) mostra o resultado para um substrato nominal, isso é, um substrato onde o corte foi feito no plano singular (001) com erro no ângulo de corte de  $\theta \leq 0.1^\circ$ . Aqui a tendência é a formação tanto de ilhas como fios para as condições de crescimento utilizadas; como mostraremos mais à frente, outras condições de crescimento podem determinar a formação predominante de um tipo ou outro de nanoestrutura neste substrato. Para os substratos vicinais utilizados, porém, temos efeitos diferentes. No vicinal tipo A (fig.3.1(b)), observa-se majoritariamente nanofios, mais longos e homogêneos do que no caso do substrato nominal. Já no vicinal tipo C (fig.3.1(c)), podemos notar uma cadeia de ilhas 3D orientadas aproximadamente a 45° da direção [1-10].

A difusão superficial anisotrópica pode ter um papel importante na formação dos nanofios. A presença de terraços e degraus na superfície em crescimento pode inibir ou acentuar esta anisotropia, dependendo de sua orientação (e terminação química). Isto pode explicar a diferença entre os 3 casos mostrados na Fig.3.1; nanofios mais curtos, porém, ainda são observados no substrato nominal, onde a largura dos terraços pode chegar a centenas de nanômetros, após a desoxidação e reconstrução da superfície antes do crescimento. Deste modo, a única característica da superfície que pode induzir a formação dos nanofios é a reconstrução 2x4 observada por RHEED antes do crescimento do InAs [2,3]. Cálculos de primeiros princípios [4] para GaAs mostram que a barreira de ativação para a difusão de átomos adsorvidos ao longo das linhas sem dímeros é três vezes menor que para a direção perpendicular (no caso do InP com reconstrução 2x4, as linhas de “dímeros ausentes” são paralelas à direção [1-10]).

Substratos vicinais tipo A apresentam terraços paralelos à direção [1-10], com largura nominal de 8nm. Neste caso, barreiras Schwoebel [5] muito provavelmente reduzem a mobilidade dos átomos adsorvidos perpendicularmente à direção [1-10], deste modo contribuindo para acentuar a difusão anisotrópica associada à reconstrução superficial. Este mecanismo pode explicar a melhor homogeneidade dos nanofios observada na Figura 3.1(b). Por outro lado, a superfície do substrato

vicinal tipo C apresenta ambos os tipos de degraus, A e B; os terraços são, então, cheios de cantos e orientados ao longo da direção [010]. Esta configuração aumenta a probabilidade de nucleação de ilhas 3D, preservando a orientação geral dos degraus da superfície. Nossos resultados estão de acordo com estudos anteriores sobre o efeito de barreiras de energia na superfície na nucleação de pontos quânticos de InAs [6,7]. Em particular, cadeias de pontos quânticos de InAs similares às mostradas na Figura 3.1(c) foram observadas em superfícies vicinais de GaAs [8]; sua formação também foi associada à nucleação de ilhas ao longo dos degraus da superfície.

Deste primeiro experimento, podemos concluir que a formação de nanofios pode ser inibida pela introdução de barreiras de degrau (substratos tipo C) que compensam a anisotropia intrínseca induzida pela reconstrução superficial 2x4 presente na superfície do InP (001). No substrato tipo A, a difusão anisotrópica e, conseqüentemente, a homogeneidade dos nanofios de InAs são acentuadas pela presença dos degraus.



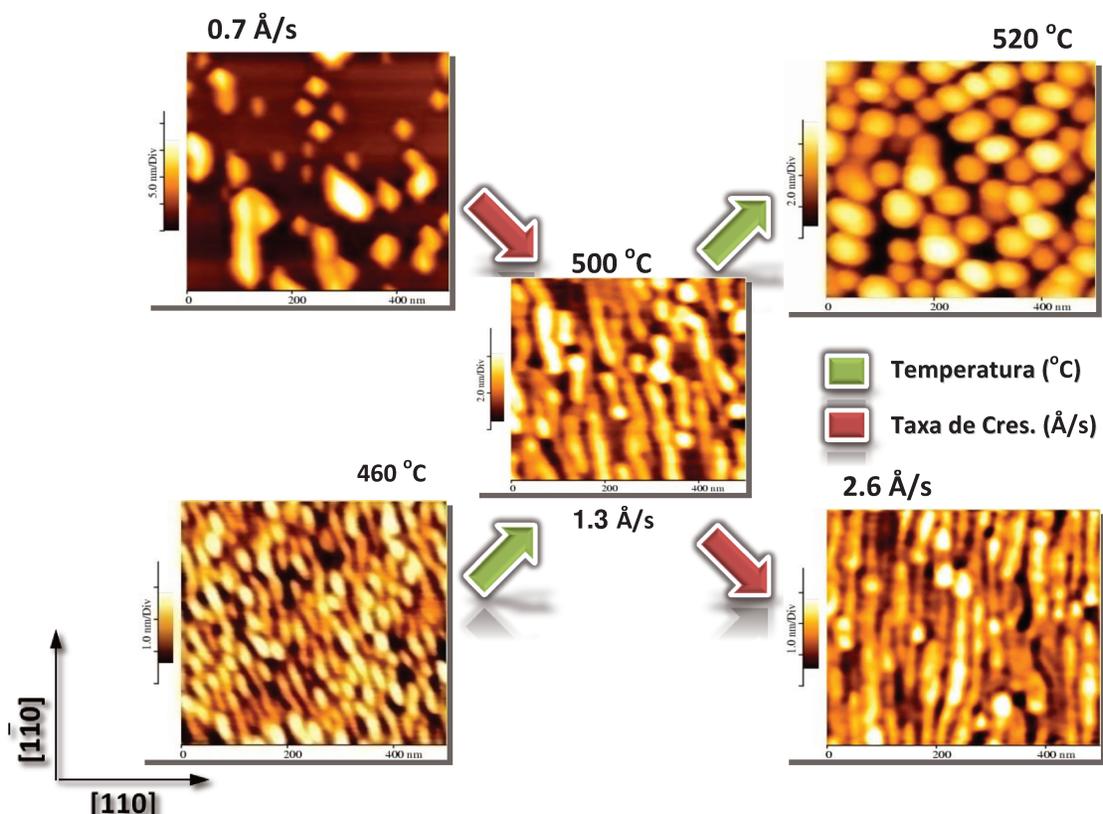
**Figura 3.1:** Morfologia nas direções [110] e [1-10] da superfície de InAs em função do tipo de corte no substrato. A temperatura de crescimento constante é de 490°C: (a), (b) e (c) substratos nominal, vicinal tipo A e vicinal tipo C, respectivamente.

### 3.3 Influência das Condições de Crescimento.

Nas nossas amostras, tanto os fluxos quanto a temperatura foram escolhidos de modo a garantir uma superfície plana, típica do crescimento bidimensional na camada *buffer* de InP. Neste caso, a temperatura do substrato foi de 530°C e a taxa de crescimento foi de aproximadamente 2 Å/s. A seguir, foi realizado o crescimento de InAs sobre essa camada de InP. A troca dos fluxos foi realizada segundo

a metodologia desenvolvida por H.R.Gutiérrez [9]. Por exemplo, no caso da interface InP/InAs, fechamos o fluxo de  $\text{PH}_3$  por alguns segundos antes de abrir o de  $\text{AsH}_3$ . Com isso, temos uma superfície de InP rica em In, de modo a minimizar a troca P-As que ocorre naturalmente devido às diferenças de pressão de vapor destes elementos na superfície cristalina.

Com ajuda do RHEED, a superfície das amostras foi monitorada constantemente durante o crescimento. Depois de retirar as amostras da câmara de crescimento, analisamos a morfologia da superfície, no ar, com o AFM, utilizando pontas convencionais. Também obtivemos imagens da seção transversal das amostras em diferentes direções cristalinas utilizando HRTEM, com o objetivo de estudar o tamanho e a forma dessas nanoestruturas.



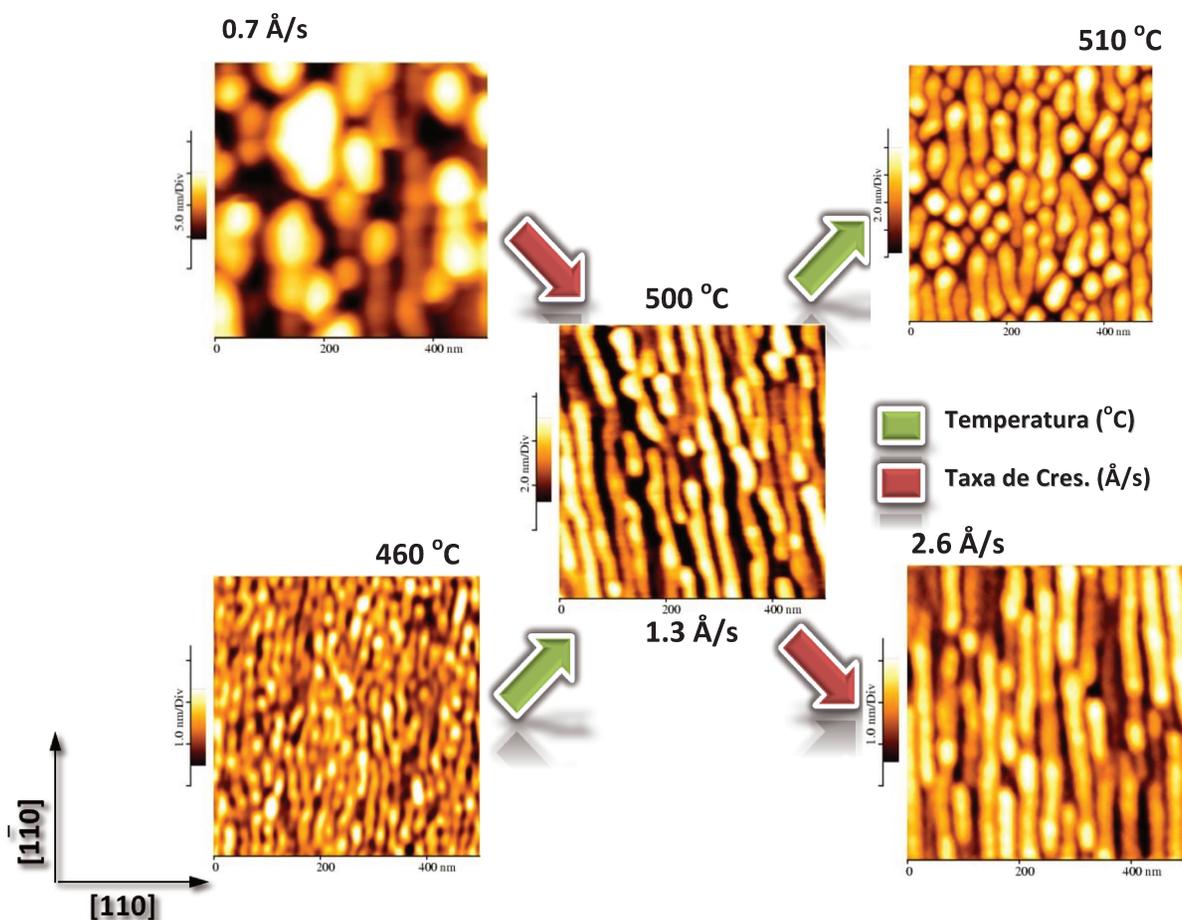
**Figura 3.2:** Morfologia de amostras com nanoestruturas de InAs sobre superfície de InP com reconstrução 2x4: dependência com a taxa de crescimento e temperatura para um substrato nominal.

A figura 3.2 mostra os resultados para o caso de um substrato nominal, onde camadas de InAs foram depositadas com diferentes taxas e temperaturas de crescimento, mantendo constante o tempo de crescimento. Em cada caso foram obtidas nanoestruturas de InAs em forma de fios alongados ou ilhas, porém as características destas estruturas (período, comprimento, altura e homogeneidade) foram diferentes para cada condição usada. Quando a temperatura de crescimento é mantida constante em 500 °C podemos observar que, para taxas de crescimento de 0.7 Å/s, teremos a formação de grandes

estruturas de forma alongada e também algumas ilhas de modo isolado na superfície. Este tipo de morfologia sugere um processo de difusão superficial intensificado e morfologias esperadas para o processo de amadurecimento de Ostwald [10]; devido, porém à baixa taxa de crescimento, a probabilidade de troca P-As na superfície em crescimento não pode ser desprezada. Deste modo, a quantidade efetiva de InAs depositado pode ser significativamente maior nesta amostra.

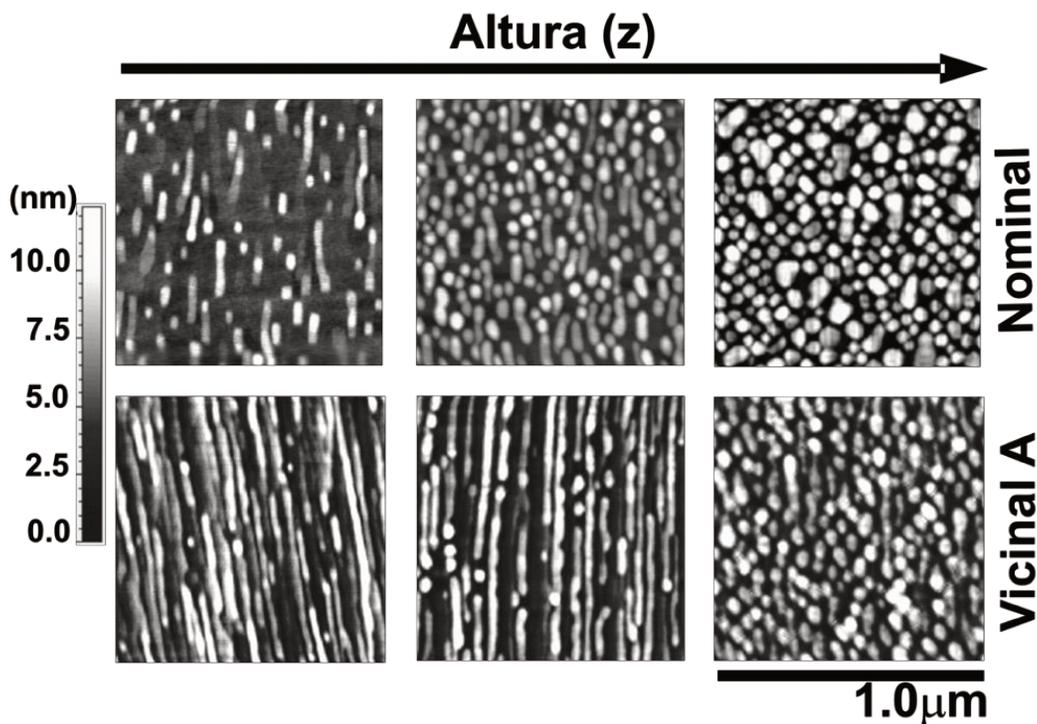
Para taxas de crescimento entre 1.3 e 2.6 Å/s (mantendo a temperatura em 500°C) as características das nanoestruturas não mudam muito. Neste caso a presença de ilhas é mantida; para os nanofios o período oscila entre 150 e 400 Å com um valor médio de ~ 250 Å; a altura média dos nanofios é de aproximadamente 30 Å. Porém quando a taxa é de 2.6 Å/s vemos que a morfologia dos nanofios de InAs da superfície é mais homogênea que para a taxa menor. Nesta última condição estruturas em forma de fios podem ser observadas na superfície, juntamente com ilhas de forma menos anisotrópica. O aumento da taxa de crescimento diminui o comprimento de difusão dos átomos na superfície. Em crescimentos homoepitaxiais isto pode produzir uma transição de um modo de crescimento 2D para um 3D [11,12]. Em sistemas tensionados, como é nosso caso, a morfologia final da superfície é determinada por processos mais complexos que envolvem não só mecanismos cinéticos mas também a relaxação da energia elástica acumulada no filme tensionado. Contudo, o comportamento observado sugere que a formação dos nanofios pode estar associada a uma anisotropia na difusão. Essa anisotropia será relativamente mais importante quando usamos taxas de crescimento que reduzem a mobilidade dos átomos na superfície, impedindo que um estado de equilíbrio final seja alcançado devido à limitação cinética.

Por outro lado, mantendo constante a taxa de crescimento (1.3 Å/s) e aumentando a temperatura de 460 para 520 °C, podemos ver que as estruturas em forma de fios são predominantes para baixas temperaturas, sendo mais finas e homogêneas tanto em altura como em comprimento; contudo, mesmo neste caso, um pequeno número de ilhas 3D é sempre observado. Observamos também, que à medida que aumentamos a temperatura estas estruturas (na forma de fios) ficam mais largas e inhomogêneas até que à temperatura de 520 °C elas desaparecem dando lugar a estruturas em forma de ilhas, muito mais isotrópicas e homogêneas. Logo o aumento da temperatura favorece a formação de ilhas isotrópicas de InAs.



**Figura 3.3:** Morfologia de amostras com nanoestruturas de InAs sobre superfície de InP com reconstrução 2x4: dependência com a taxa de crescimento e temperatura para um substrato vicinal tipo A.

Na figura 3.3 fazemos análise semelhante, desta vez para um substrato vicinal tipo A e com temperatura máxima de 510 °C. Aqui podemos observar, de forma geral, que quando aumentamos a taxa de crescimento mantendo constante a temperatura em 500 °C, favorecemos a formação de nanofios ao longo da direção [1-10]. Quando a taxa de crescimento é muito baixa (0.7 Å/s) o resultado é similar ao da figura 3.2, só que neste caso, entre as ilhas e grandes estruturas 3D, ainda observamos a formação de fios. Isto se pode justificar basicamente pelo tipo de substrato, como mostrado na Figura 3.1. No substrato vicinal tipo A a maior densidade de degraus reduz a difusão dos átomos adsorvidos favorecendo assim a formação destas estruturas alongadas. Já para o intervalo de taxas de crescimento entre 1.3 e 2.6 Å/s (mantendo a temperatura em 500 °C) os nanofios continuam presentes. Percebe-se apenas um aumento na definição e homogeneidade dos fios com o aumento da taxa de crescimento. Logo, o aumento da taxa de deposição de InAs unido às características do corte do substrato vicinal tipo A de InP mantendo a temperatura constante, favorece a formação de nanofios.



**Figura 3.4:** Evolução temporal de nanoestruturas de InAs sobre a superfície do InP, com a altura e a quantidade de material depositado, para substratos vicinais tipo A e nominais. A temperatura e taxa de crescimento são 500°C e 1.3 Å/s, respectivamente.

Quando neste mesmo tipo de substrato mudamos a temperatura mantendo constante a taxa de crescimento, o resultado é similar ao da figura 3.2, onde utilizamos um substrato nominal. A diferença fundamental está que a 510 °C ainda aparecem nanofios, porém estes são mais curtos e fragmentados que a temperaturas mais baixas. Podemos concluir então que independente do tipo de substrato, existem condições de crescimento (temperatura e taxa de deposição) que podem favorecer tanto a formação de ilhas 3D como a de nanofios.

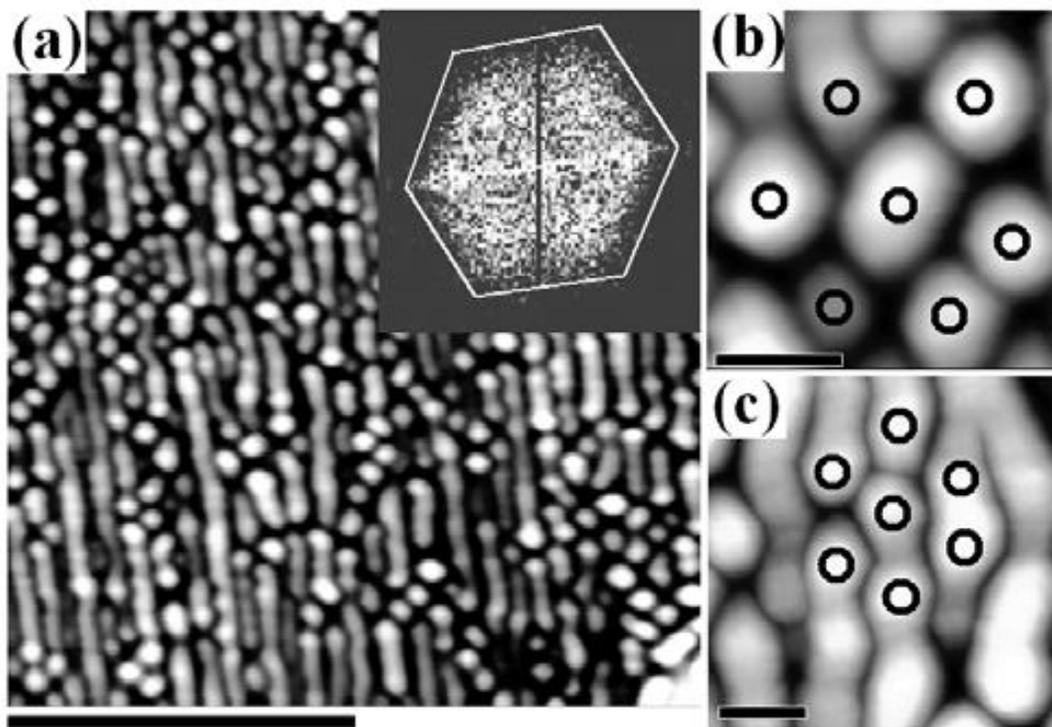
Pelas morfologias observadas a mais altas temperaturas, podemos assumir que os fios estão relaxando e se fragmentando, dando lugar a formação de ilhas, como sugerido por H.R.Gutiérrez [9]. Estas nanoestruturas, de forma mais isotrópica, deveriam então corresponder à forma de equilíbrio do InAs na superfície de InP, uma vez que dominam a morfologia do filme crescido quando a temperatura é mais alta e limitações cinéticas tornam-se menos importantes.

Contudo, apesar de trabalharmos na faixa de temperaturas em que a taxa de crescimento de ligas binárias no CBE é relativamente constante, podemos avaliar, das imagens mostradas nas Figuras 3.2 e 3.3, que o volume depositado não se manteve constante. Isso pode ocorrer por vários motivos, desde

variações na pirólise do organometálico devido à variação de temperatura de crescimento à maior depleção de material da camada molhante [3]. Por este motivo, para uma análise comparativa da evolução das estruturas em função da temperatura, fizemos crescimentos onde o tempo de deposição era variado, mantendo todos os demais parâmetros constantes. Com isso verificaremos a dependência das formas na superfície crescida em função do volume de material depositado. A temperatura escolhida foi de 500°C, e a taxa de crescimento 2.6 Å/s, o que permitiria uma maior nucleação de fios de acordo com nossas observações anteriores,

Na figura 3.4 mostramos esta seqüência para substratos nominais e vicinais tipo A. Para o caso de substratos nominais, vemos que a tendência é de uma maior densidade de ilhas do que no tipo A, como já comentado anteriormente. Para pequenas quantidades de material observamos a formação simultânea de ilhas e de fios no substrato nominal. À medida que aumentamos a quantidade de material depositado, contudo, a densidade de ilhas cresce enquanto a de fios diminui, sendo que também estes ficam mais curtos e irregulares. Finalmente, para os maiores volumes de material depositado, os fios cedem lugar às ilhas 3D, algumas delas ainda mantendo uma forma anisotrópica.

Para o caso do substrato vicinal, a formação de fios é favorecida, mesmo para pequenos volumes de material. À medida que este volume aumenta, a densidade de ilhas cresce e os fios ficam mais curtos e mais largos. Isto sugere que maior quantidade de material depositado produz o colapso dos fios; finalmente, os fios se quebram dando lugar a formação de ilhas 3D mais isotrópicas em forma. Essa transição fica mais clara se observarmos a figura 3.5 onde mostramos uma imagem AFM de uma amostra contendo tanto fios e ilhas 3D na superfície. A transformada de Fourier 2D da imagem sugere uma leve simetria hexagonal. Procurando por esta simetria na imagem, podemos verificar a existência de ilhas nucleando em torno de um centro, associado em alguns pontos à extremidade de um fio com maior espessura que ao longo de seu comprimento. A nucleação das ilhas seria então afetada pelo campo de tensão gerado por esta variação de espessura, e o arranjo hexagonal corresponderia ao empacotamento de nanoestruturas mais denso possível nesta condição.



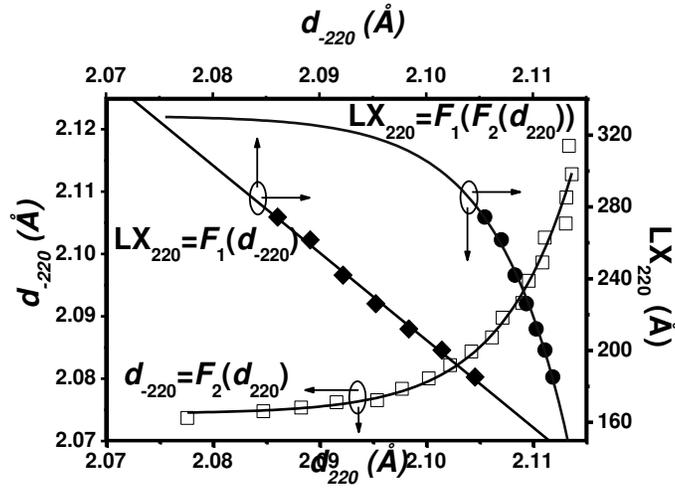
**Figura 3.5:** (a) imagem de AFM feita com ponta de nanotubo de carbono, cedida por H.R.Gutiérrez. No canto superior direito mostramos a Transformada de Fourier da imagem. A barra de escala é de 500 nm. (b) e (c) magnificação de duas regiões da mesma amostra com distribuição espacial hexagonal das ilhas, os círculos indicam os pontos de maior altura nas ilhas. As barras das escalas são de 50 nm.

### 3.4 Nanofios de InAs/InP.

Para o caso da obtenção e estudo de nanofios por GIXD faremos um resumo dos resultados já obtidos e publicados por Humberto R.Gutiérrez em nosso grupo. As conclusões de Gutiérrez et al. [1] indicam que, neste caso, existe uma diferença substancial entre varreduras GIXD radiais em direções perpendiculares. A maior relaxação da tensão foi verificada ao longo da direção [110] que, como vemos da imagem de AFM inserida no gráfico da figura 2.12 (a), é perpendicular ao comprimento dos fios.

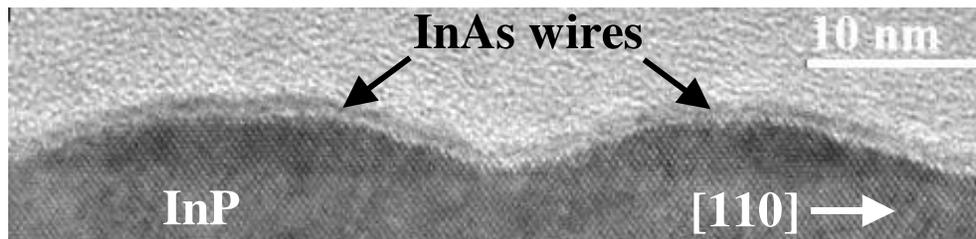
A obtenção da correlação entre as componentes paralelas da deformação desde a superfície do substrato e sua variação com a altura ( $z$ ) dentro da nanoestrutura tornou possível construir um mapa tridimensional do comportamento da relaxação da tensão dentro do nanofio. Todas as medidas de GIXD, como explicado anteriormente no capítulo 2, são uma função do ângulo de espalhamento radial ( $2\theta$ , radial) e da rotação da amostra ( $\omega$ , angular). A energia e o ângulo de incidência do feixe de raios X

foram fixados em  $E = 7600 \text{ eV}$  e  $\alpha_i = 0.3^\circ$ , respectivamente. Para determinar a interdependência das componentes da deformação com a forma da nanoestrutura, foram feitas varreduras angulares para os diferentes valores de  $q_r$  (fig.2.14).

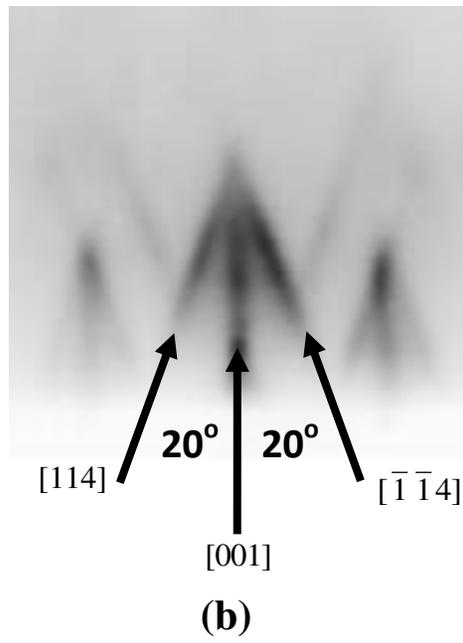


**Figura 3.6:** Curvas obtidas a partir do ajuste do máximo dos picos das varreduras angulares dos nanofios na direção (040). Os resultados destes ajustes permitirão obter as relações  $L_{hkl}$  vs  $d_{hkl}$  para cada plano de *iso-strain*.

Dos resultados dos valores das varreduras radiais e angulares nas direções [220] e [2-20] encontramos as relações entre as distâncias interatômicas ao longo destas direções ( $d_{220}$  e  $d_{2-20}$ , respectivamente) para a altura  $z$  ao longo da nanoestrutura, utilizando para isso os resultados das varreduras angulares nas vizinhanças da reflexão (040).



(a)



**Figura 3.7:** Resultados do RHEED e HRTEM. (a) o ângulo observado nas imagens de TEM é de aproximadamente 20° para as facetas dos nanofios. É possível também determinar a altura dos nanofios e o tamanho da base e comparar estes valores com os resultados das imagens de AFM. (b) as medidas de RHEED realizadas *in situ* permitem identificar facetas com um ângulo de 20° com respeito a superfície do substrato o que corresponde bem com os resultados do HRTEM e AFM.

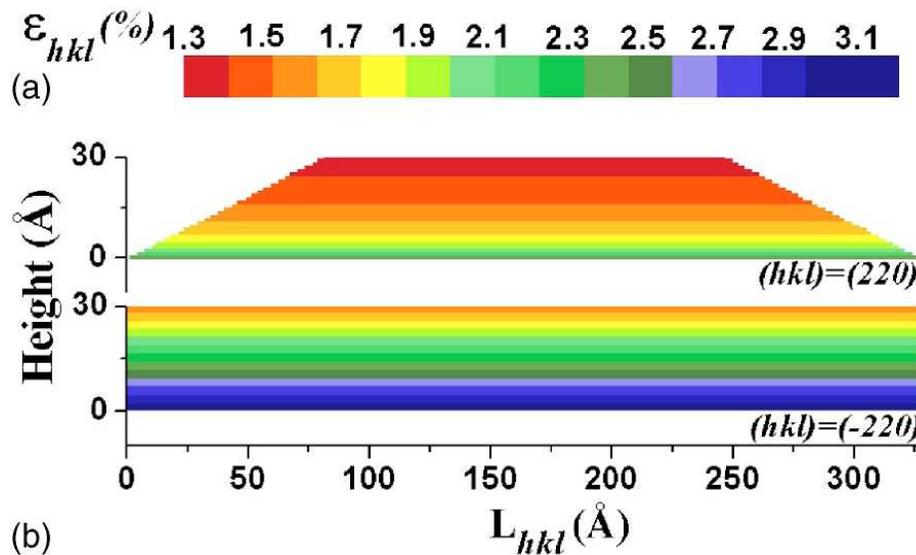
Conseqüentemente, considerando que [040] está rotacionada de 45° com respeito às direções [220] e [2-20], calculamos os componentes de  $q_r$  ao longo dessas direções numa transformação de rotação de coordenadas, como mencionado na seção 2.7 (figura 2.17). Desta forma, obtemos a relação entre  $d_{2-20}$  e  $d_{220}$  para cada plano de “*iso-strain*” [ $d_{2-20} = F_2(d_{220})$ ] como mostrado na figura 3.6. Neste caso,  $F_2$  é uma função exponencial crescente obtida através de ajuste dos dados experimentais, que descreve a relação entre as distâncias interplanares nas direções [220] e [2-20]:

$$d_{2-20} = 2.074 + 0.00026 e^{\left[\frac{(d_{220}-2.08)}{0.0067}\right]}. \quad (3.1)$$

Por outro lado, o tamanho lateral ( $L$ ) ao longo da direção [220] é uma função de  $d_{2-20}$  [ $L_{220} = F_1(d_{2-20})$ ] como mostrado na figura 3.6] e se obtém a partir da largura a meia altura dos máximos dos picos nas varreduras angulares ( $\Delta q_a$ ) para cada valor de  $q_r$ . No caso das ilhas, o ajuste pode ser feito a partir de uma função linear  $L_{220} = F_1[F_2(d_{220})]$ , de onde teremos a relação entre o tamanho lateral e a distância interplanar ao longo da direção [220]. Neste caso,  $L_{220} = 333 - 1.27 e^{\left[\frac{(d_{2-20}-2.08)}{0.0067}\right]}$ . A partir desta equação, para  $d_{220} = d_{hP} = 2.075 \text{ \AA}$ , obtemos que o tamanho lateral  $L_{220}$  é

aproximadamente 332 Å. Este valor está em bom acordo com o valor médio da base dos fios (335 Å) medidos por AFM e HRTEM.

Os resultados de HRTEM e RHEED mostram que os nanofios de InAs apresentam facetas paralelas em {114} e {-1-14} como mostrado na figura 3.7(a-b). Considerando a forma da sessão transversal do fio (medidos por AFM e HRTEM) e o valor médio das larguras da base medidos por GIXD, obtemos a relação direta entre a deformação e a altura dos nanofios. A figura 3.8 mostra o mapa da relaxação de tensão para os fios ao longo das direções [220] e [2-20]. Aqui percebemos claramente que a relaxação é muito maior na sessão transversal dos fios que ao longo deles, como se esperava dos resultados mostrados na figura 2.12. Esta rápida relaxação da tensão na sessão transversal do nanofio pode justificar a formação destas estruturas tensionadas alongadas; contudo, estes resultados isoladamente não explicam a origem da transição de forma (de fios para ilhas) observada.

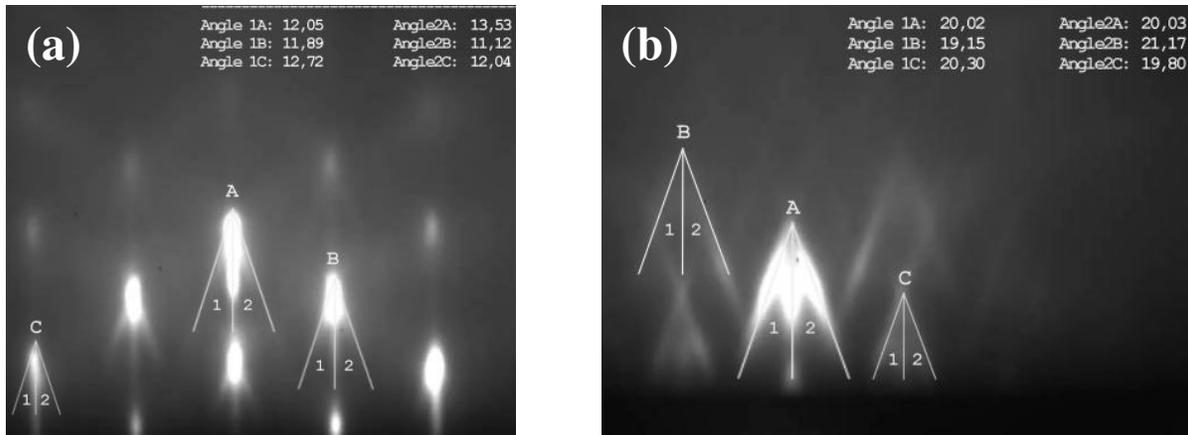


**Figura 3.8:** Mapa de relaxação da tensão nos nanofios de InAs/InP [1], resultado das medidas de GIXD. Os resultados de GIXD unidos aos de RHEED, HRTEM e AFM permitem a construção de um fio padrão onde podem ser observadas a relaxação de tensão calculada a partir dos dados do GIXD: (a) na secção transversal do fio a tensão relaxa mais rapidamente que ao longo do fio (b).

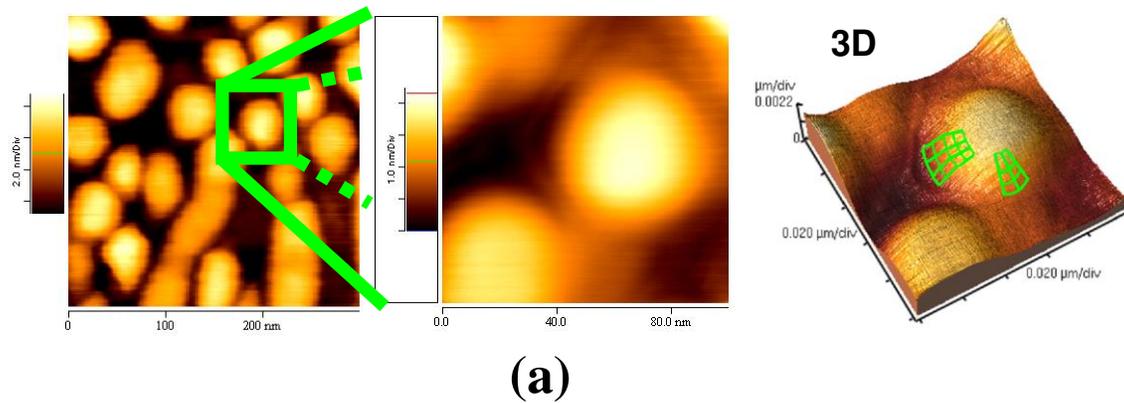
### 3.5 Pontos Quânticos de InAs/InP.

A partir dos resultados anteriores concluímos que os nanofios se formam, fundamentalmente, devido a difusão anisotrópica na camada *buffer* de InP durante a formação das primeiras monocamadas de InAs. Um ligeiro aumento na temperatura de crescimento permite que os átomos superem as barreiras

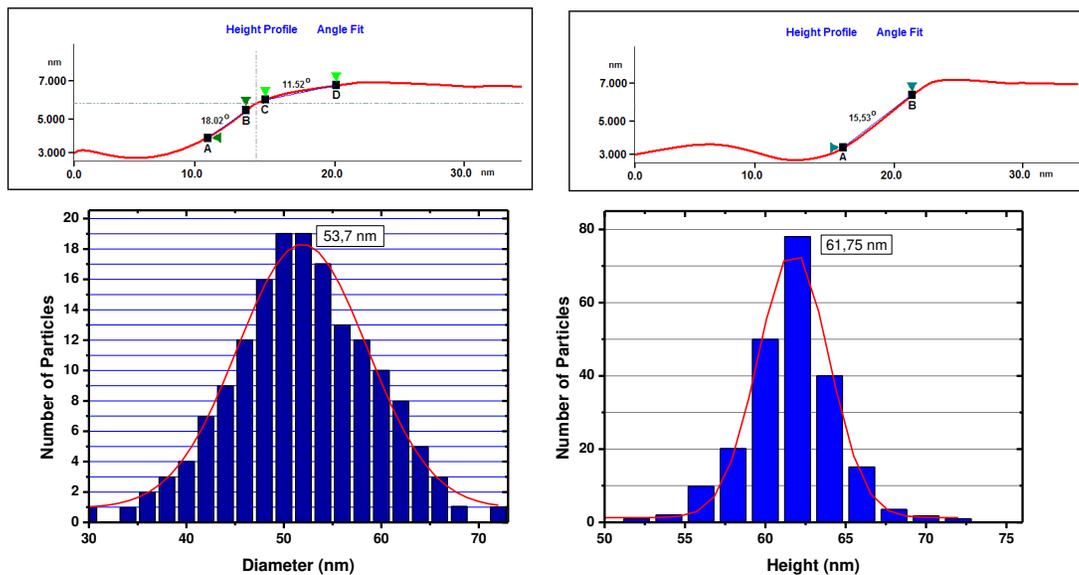
cinéticas impostas pela reconstrução e tipo de superfície. Nossos resultados sugerem que, para baixas temperaturas, a relaxação anisotrópica da tensão é o fator que controla a estabilidade e formação dos nanofios pela relaxação da energia elástica na direção perpendicular ao sentido do comprimento do fio. Entretanto, em temperaturas ligeiramente mais altas, o equilíbrio elástico dos componentes da deformação  $\epsilon$  do plano de *iso-strain* poderia também ter um papel importante na formação de nanoestruturas mais simétricas. Assim, a obtenção de nanoestruturas definidas, sejam elas nanofios (1D) ou pontos quânticos (0D), vai depender sensivelmente das condições de crescimento para o sistema. Como mostramos anteriormente, a escolha dos parâmetros corretos (temperatura, taxa de crescimento, tipo de substrato) vai determinar a formação majoritária de fios ou de ilhas na amostra. Assim, para obtermos ilhas devem ser utilizadas temperaturas mais altas (510 – 520 °C) enquanto para a obtenção de nanofios temperaturas mais baixas (490-500°C) e taxas de crescimento da ordem de 2.6 Å/s são mais indicadas. Estes intervalos de condições de crescimento determinam então a distribuição de tamanhos e homogeneidade das nanoestruturas resultantes. Contudo, para conhecer a dinâmica da transição de forma observada, temos que poder comparar a relaxação da tensão nos dois tipos de nanoestruturas.



**Figura 3.9:** Resultados do RHEED para pontos quânticos. (a) Os ângulos das facetas nos primeiros instantes do crescimento revelam um valor de aproximadamente 19°. (b) Na última etapa do crescimento dos nanofios o ângulo da faceta muda para aproximadamente 11°.



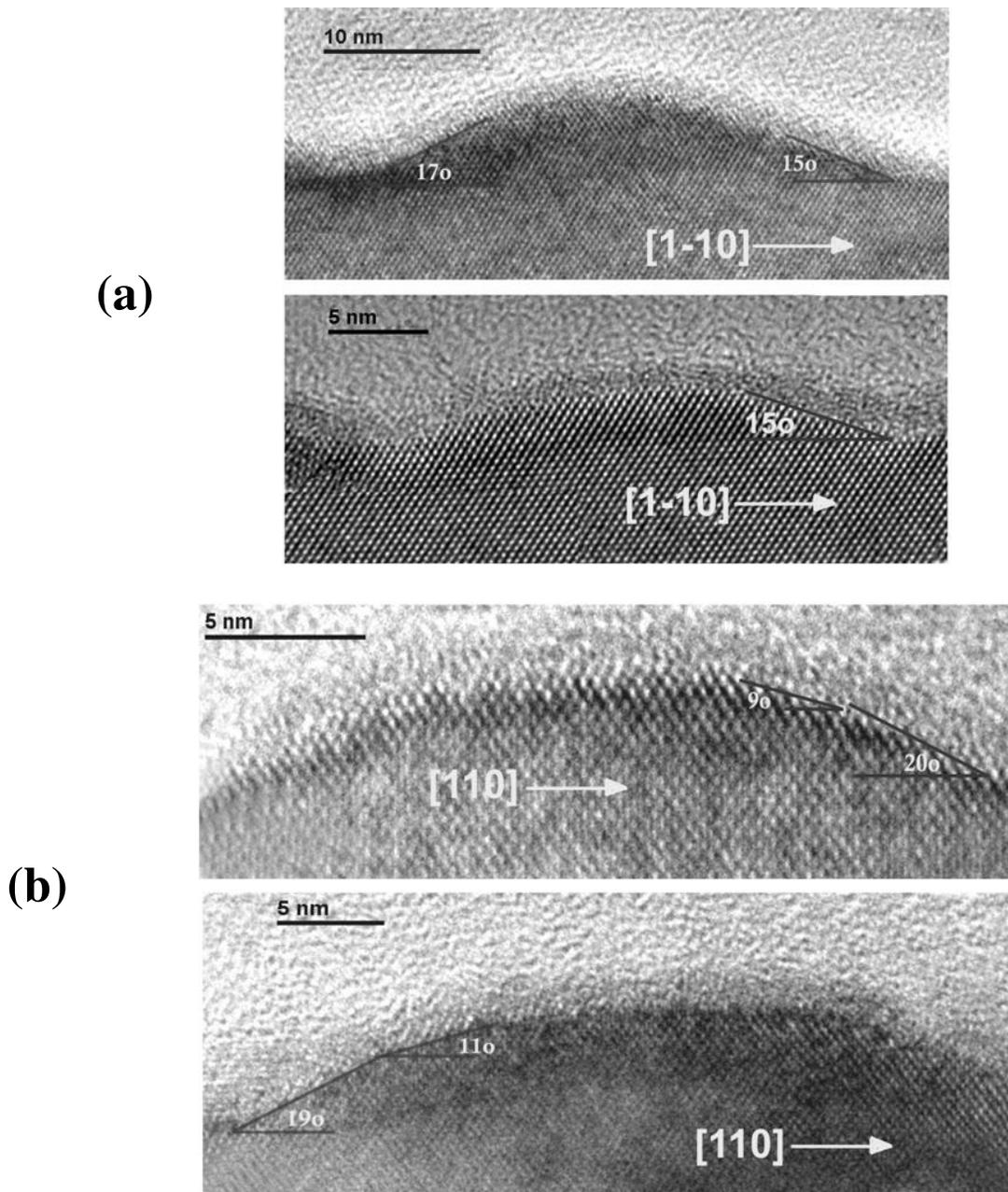
(a)



(b)

**Figura 3.10:** Imagens e resultados do AFM para pontos quânticos. (a) Nas imagens de AFM podemos observar uma mudança na faceta ao longo da direção [110]. (b) A análise feita para os resultados de AFM mostra que temos duas facetas bem definidas em uma direção com um ângulo de  $19^\circ$  próximo à base das ilhas; o ângulo muda para aproximadamente  $11^\circ$  mais perto do topo. Destes resultados podemos determinar também o valor médio da base e a altura média destas nanoestruturas, como mostrado pelos histogramas.

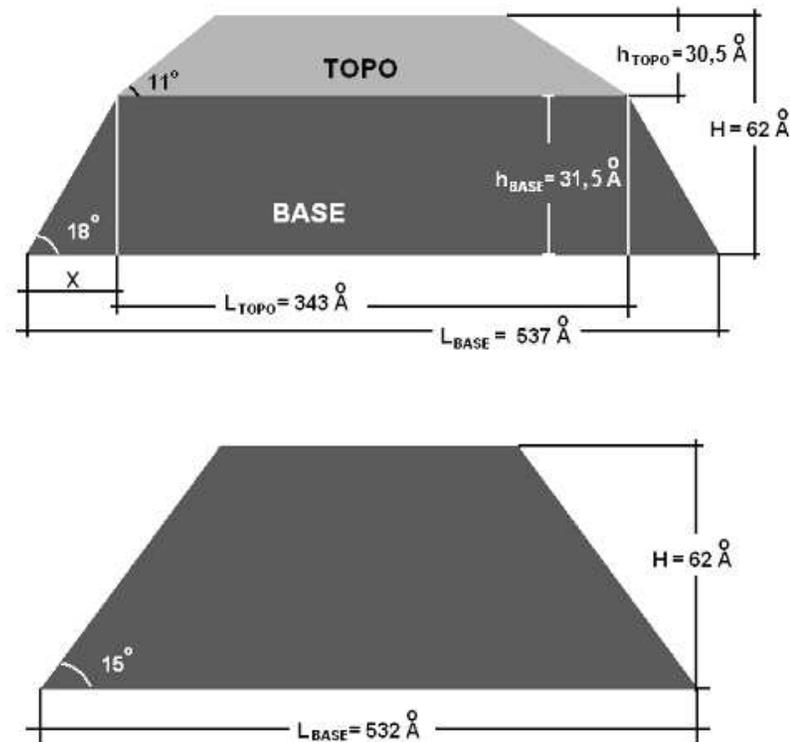
A figura 3.9 mostra os resultados do RHEED na direção [220] obtidos durante o crescimento dos pontos quânticos de InAs/InP. Como podemos observar na fig.3.9(a) os ângulos de inclinação das facetas estão em torno de  $\theta \sim 19^\circ$  nos primeiros estágios do crescimento das ilhas; já na fig.3.9(b), que corresponde aos estágios finais do crescimento, vemos como esse ângulo muda para um valor significativamente menor ( $\theta \sim 11\text{-}12^\circ$ ). Isto indica uma mudança na faceta a uma determinada altura dentro da ilha, provavelmente relacionada a uma mudança na relaxação da tensão dentro da nanoestrutura.



**Figura 3.11:** Imagens de HRTEM para pontos quânticos. (a) As imagens mostram que na direção  $[1-10]$  o ângulo da única faceta presente é de aproximadamente  $15^\circ$ . (b) Os ângulos das duas facetas com valores similares aos obtidos por AFM e RHEED são bem identificados na direção  $[110]$ .

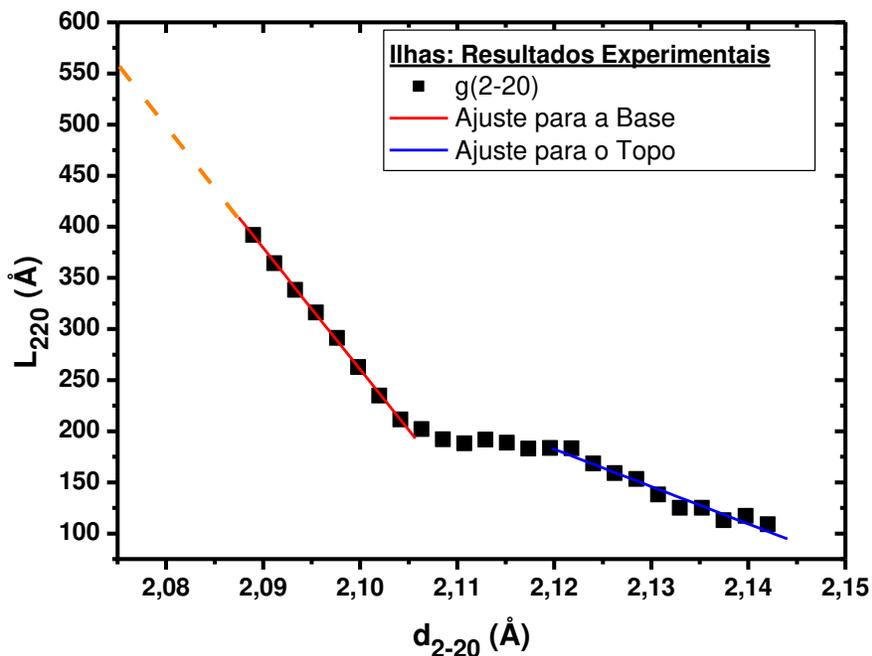
Na figura 3.10 mostramos imagens de AFM onde também é possível identificar essa mudança na faceta. Na figura 3.10(a) mostramos a topografia medida por AFM com a imagem em 3D de uma ilha onde identificamos com uma malha a mudança no ângulo da faceta. Já na figura 3.10(b) mostramos a secção transversal de uma ilha ao longo das duas direções, bem como a distribuição de tamanhos (diâmetro da base e altura) para diferentes imagens. Analisando um maior número de ilhas

em cada caso, podemos identificar que esta mudança de faceta acontece apenas na direção [110]; na direção [1-10] o ângulo da faceta fica com um valor intermediário durante todo o crescimento ( $\theta \sim 15^\circ$ ). Este resultado também foi corroborado pelas imagens de TEM mostradas na figura 3.11; através das imagens em alta resolução é possível ver claramente a mudança de faceta na direção [110], e medir os ângulos para a primeira faceta ( $\theta = 18^\circ$ ) próxima da interface com o InP e para a segunda faceta ( $\theta = 12^\circ$ ) a aproximadamente  $35 \text{ \AA}$  de altura a partir da base, como mostrado na figura 3.11(b). Na outra direção (fig.3.11(a)) é possível observar que não temos mudança na faceta da ilha e que o ângulo é  $\theta = 15^\circ$ , valor este que permanece intermediário aos das facetas na outra direção. Com estes resultados construímos uma ilha “padrão” mostrada na figura 3.12, que contém os valores médios dos resultados obtidos por RHEED, AFM e HRTEM.



**Figura 3.12:** Representação esquemática de uma ilha “padrão”, resultado das medidas de RHEED, AFM e HRTEM.

Na figura 2.12(b) mostramos as varreduras GIXD radiais para as ilhas 3D, ou pontos quânticos. Diferentemente do caso dos nanofios, que mostramos na figura 3.6, os resultados das varreduras radiais nas direções (220) e (2-20) mostram apenas ligeiras diferenças, o que indica uma relaxação mais isotrópica da tensão neste sistema.



**Figura 3.13:** Resultados de GIXD para as ilhas na direção [2-20]. Aqui se podem identificar duas regiões onde  $L_{220}$  muda de tendência, o que pode se correlacionar à mudança de faceta observada por outras técnicas experimentais.

O procedimento para a obtenção da correlação entre as componentes da deformação a partir do substrato, e sua variação com a altura dentro da ilha, é idêntico ao descrito anteriormente para os nanofios e abordado mais detalhadamente no capítulo 2 e na seção 3.4. Depois de calculados os valores

da largura lateral  $L = \frac{2\pi}{\Delta q_a}$  e a obtenção do espaçamento interplanar pela equação de Bragg

$[\lambda = 2d \sin(2\theta/2)]$ , podemos obter a relação entre a largura lateral dos planos de *iso-strain* e a distância

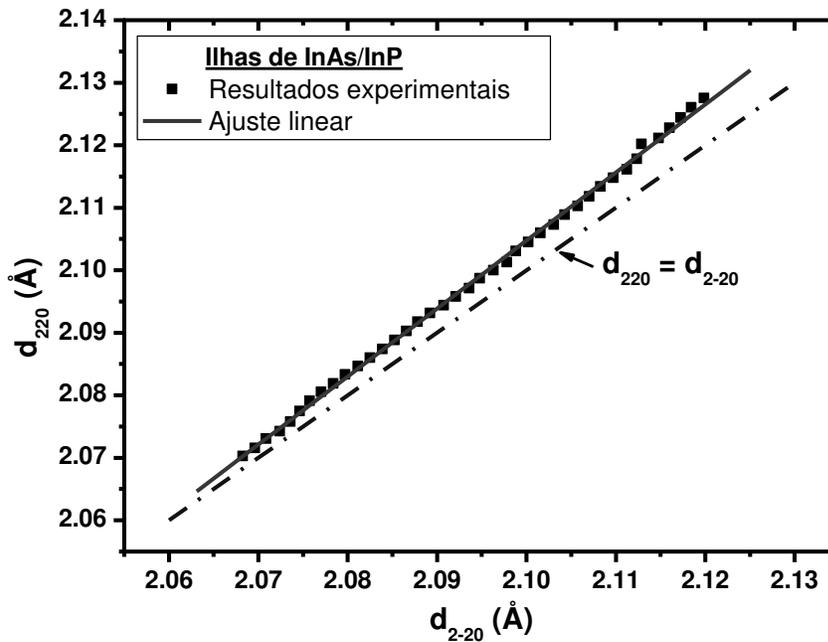
interplanar, que para a direção (2-20) é mostrado na figura 3.13. Aqui obtemos um gráfico onde a curva apresenta três regiões distintas. A primeira delas identificamos como correspondente à região próxima

à base das ilhas, por seus valores do espaçamento interplanar  $d$  - mais próximos aos do InP ( $d_{\text{InP}} = 2.075 \text{ \AA}$ ) - e pelo tamanho lateral dos planos da ilha paralelos à superfície ( $L$ ).

No caso dos valores de  $d$  mais próximos do InP (correspondentes à interface InAs/InP), o tamanho lateral deve estar de acordo com a largura da base das ilhas determinadas anteriormente por AFM e HRTEM ( $L_{\text{base}} \sim 537 \text{ \AA}$ ).

A extrapolação da curva da Figura 3.13 mostra um valor de  $L$  próximo a 55nm para  $d=2.075 \text{ \AA}$ , indicando um bom acordo se levarmos em conta que nossas medidas só foram tomadas a partir de  $d \sim 2.09 \text{ \AA}$

(evitamos os pontos próximos ao substrato para as medidas das angulares). A seguir observamos uma região intermediária de valores de  $d$  onde  $L$  praticamente se mantém constante. À medida que as ilhas relaxam, contudo, e a distância interplanar se aproxima dos valores do InAs,  $L$  volta novamente a variar; a taxa desta variação, contudo, é diferente da observada na região próxima à interface com o InP. Consideramos que estes pontos correspondem ao sinal proveniente do material próximo ao topo da ilha, onde ela deve estar mais relaxada. Estes resultados sugerem então que o comportamento mostrado na Figura 3.13 está associado à mudança de faceta observada através do RHEED, AFM e HRTEM.



**Figura 3.14:** Resultados do GIXD para as ilhas na direção [040]. Aqui podemos observar e determinar o deslocamento entre os planos de *iso-strain* das direções [220] e [2-20], indicativo de uma pequena anisotropia na relaxação de tensão nas ilhas.

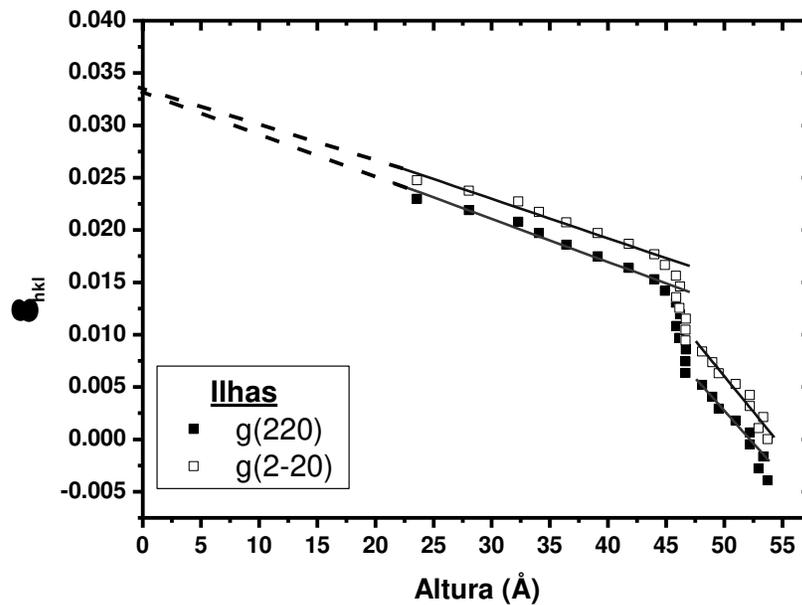
Seguindo o mesmo procedimento usado no caso dos fios, na figura 3.14 mostramos os resultados obtidos a partir do desvio dos máximos centrais das varreduras angulares para a direção (040). As relações entre as distâncias interplanares nas duas direções ( $d_{220}$  e  $d_{2-20}$ ) podem ser ajustadas pela equação:

$$d_{220} = (1.0878)d_{2-20} - 0.17963. \quad (3.2)$$

A partir daí podemos calcular a função linear  $L_{220} = F_1[F_2(d_{220})]$ , de onde teremos a relação entre o tamanho lateral e a distância interplanar ao longo da direção [220]. Estes resultados tomados em conjunto com a forma da ilha “padrão” mostrada na Figura 3.12, permitirão a obtenção da altura e o valor das componentes de deformação no plano da interface para cada plano de *iso-strain* considerado.

Calculando as componentes nas direções (220) e (2-20) na forma  $\varepsilon_{hkl} = \frac{(d_{InAs}^{hkl} - d_{hkl})}{d_{InAs}^{hkl}} \cdot 100\%$ ,

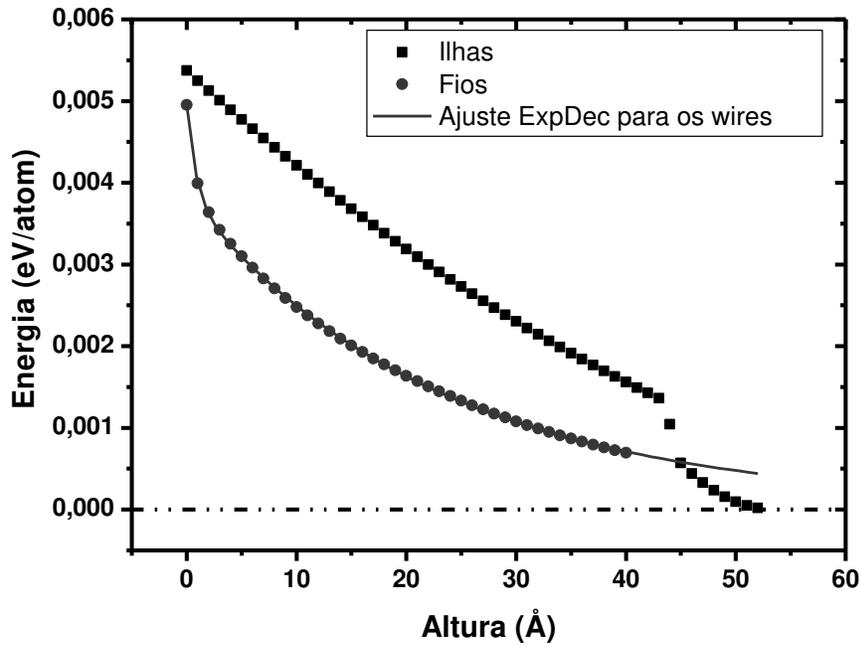
obtemos o gráfico da figura 3.15. Podemos observar destes resultados a relaxação mais rápida na região do topo da ilha e mais lenta na base (região mais próxima à interface com o InP). Além disso, a extrapolação do valor destas componentes para  $h = 0$  (ou seja, a interface InP/InAs), para as duas direções, mostra valores muito próximos aos do descasamento de parâmetros de rede entre InP e InAs (~3.2%).



**Figura 3.15:** Comportamento da componente de deformação no plano para as ilhas nas duas direções cristalográficas em função da altura de cada plano de *iso-strain*. Observe como no topo a ilha relaxa mais rapidamente, devido à mudança na derivada da curva.

Para entender melhor a estabilidade das duas formas, nanofio e ilha 3D, na superfície crescida, e avaliar a origem da transição de formas observada, é essencial compararmos a energia elástica acumulada na estrutura a partir dos dados mostrados na Figura 3.14. Embora o comportamento do sistema como um todo seja ditado pela soma de várias contribuições energéticas [13,14], a contribuição da energia de superfície pode ser estimada a partir nos nossos modelos padrão para o nanofio e ilha 3D.

Por este motivo, para a análise seguinte, levaremos em conta somente a energia elástica, que varia mais significativamente ao longo das nanoestruturas.



**Figura 3.16:** Energia elástica por átomo calculada a partir da equação (3.6) em função da altura para as ilhas e nanofios de InAs/InP.

Considerando a lei de Hooke aplicada a materiais com estrutura cúbica, podemos escrever a energia elástica na forma [1,15]:

$$E_V = \frac{\mu}{(1-\nu)} \cdot (\varepsilon_{220}^2 + 2 \cdot \nu \cdot \varepsilon_{220} \cdot \varepsilon_{2-20} + \varepsilon_{2-20}^2), \quad (3.3)$$

onde  $E_V$  representa a energia elástica total por unidade de volume,  $\mu$  é o módulo de cisalhamento e  $\nu$  é a razão de Poisson. As variáveis  $\varepsilon_{220}$  e  $\varepsilon_{2-20}$  são as componentes da deformação para os planos de *iso-strain* nas direções (220) e (2-20), respectivamente.

O volume por átomo pode ser calculado para cada altura  $z$  na forma:

$$V_{am}^z = d_{002}^z \cdot d_{220}^z \cdot d_{2-20}^z. \quad (3.4)$$

Neste caso, a direção cristalográfica (002) é perpendicular à superfície do substrato (direção da altura  $z$ ), e é livre para relaxar durante o crescimento [15]. A dependência de  $d_{002}$  com  $z$  pode ser então determinada a partir da relação de distorção tetragonal,

$$\varepsilon_{002} = \frac{-\nu}{(1-\nu)}(\varepsilon_{220} + \varepsilon_{2-20}). \quad (3.5)$$

Substituindo  $\varepsilon_{002} = \frac{(d_{InAs}^{002} - d_{002})}{d_{InAs}^{002}}$  na equação (3.5) podemos obter

$$d_{002} = d_{InAs}^{002} \left[ 1 + \frac{\nu}{1-\nu}(\varepsilon_{220} + \varepsilon_{2-20}) \right].$$

Podemos então substituir este resultado na equação (3.4) e determinar a energia elástica por átomo para cada altura  $z$  na forma:

$$E_{atm}^z = \frac{\mu}{(1-\nu)} (\varepsilon_{220}^2 + 2\nu \varepsilon_{220} \varepsilon_{2-20} + \varepsilon_{2-20}^2) V_{atm}^z. \quad (3.6)$$

Na figura 3.16 representamos os valores calculados a partir da relação anterior para nanofios e pontos quânticos considerando os ajustes lineares indicados na figura 3.15. Deste gráfico podemos observar que, na região da interface InAs/InP, a energia elástica por átomo é similar para nanofios e ilhas, embora ligeiramente inferior para os nanofios. Isso concorda com nossa observação experimental que, para pequenos volumes de material depositado, especialmente no substrato nominal, a nucleação de fios e ilhas ocorre simultaneamente. Nossos resultados para a energia elástica indicam porém que a formação dos nanofios permite um ganho energético ao sistema, pela relaxação mais rápida da componente  $\varepsilon_{220}$ . Contudo, quando o volume de material cresce, a formação da faceta de menor ângulo nas ilhas favorece de forma mais intensa a relaxação de energia no sistema, quando comparada aos nanofios. Observando a Figura 3.16, podemos notar que a extrapolação dos valores calculados de energia elástica para os nanofios iguala à das ilhas para alturas da ordem de 4.5 nm. Isso corresponde às nossas observações experimentais. Os nanofios de InAs/InP observados na maior parte das amostras têm altura de ~5nm quando começam a ficar mais irregulares e dar origem às ilhas 3D. É possível que a transição ocorra pela impossibilidade de formação da segunda faceta no fio. Embora no nosso modelo de ilha 3D padrão tratemos as duas direções de forma desacoplada, é grande a possibilidade de formação de pequenas facetas intermediárias às observadas, no sentido de minimizar a energia associada aos cantos (*edges*) que formam as ilhas [13,14] como ocorre, por exemplo, no caso do Ge/Si [16]. Nossas observações experimentais, no entanto, não puderam nos fornecer estas informações, em virtude, principalmente, da alta densidade de nanoestruturas presentes na superfície.

### **3.6 Conclusões do capítulo.**

Os resultados experimentais obtidos e mostrados neste capítulo, para nanofios e pontos quânticos de InAs/InP, mostram alto grau de concordância. Aqui podemos concluir que a partir das primeiras monocamadas, as condições de crescimento específicas para obter fios ou ilhas no sistema InAs/InP, e o tipo de substrato são determinantes quanto a formação de um tipo ou outro de nanoestrutura. Como vemos da fig. 3.16, os nanofios relaxam mais rapidamente que as ilhas até uma altura de 5 nm; a partir deste ponto a tendência mostrada no ajuste exponencial decrescente da figura indica que as ilhas passam a ser a configuração energeticamente mais estável. Esta conclusão encontra suporte nos resultados experimentais mostrados nas imagens de AFM neste capítulo.

### 3.7 Referências.

- [1] H.R.Gutiérrez, R.Magalhães-Paniago, J.R.R.Bortoleto and M.A.Cotta, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3581 (2004).
- [2] H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta and M. G. de Carvalho, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3854 (2001).
- [3] H.R.Gutiérrez, M.A.Cotta, J.R.R.Bortoleto and M.M.G.de Carvalho, *J. Appl. Phys.* **92**, 7523(2002).
- [4] K. Shiraishi, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1363 (1992).
- [5] R.L. Schwoebel, *J. Appl. Phys.* **30**, 77 (1959).
- [6] M. A. Cotta, C. A. C. Mendonca, E. A. Meneses, and M. M. G. de Carvalho. *Surf. Sci.* **388**, 84 (1997).
- [7] O. Bierwagen and W. T. Masselink. *Appl. Phys. Lett.* **86** (11), 113110 (2005).
- [8] Z. M. Wang, Yu. I. Mazur, G. J. Salamo, P. M. Lytvin, V. V. Strelchuk, and M. Ya. Valakh. *Appl. Phys. Lett.* **84** (23), 4681 (2004).
- [9] H. R. Gutiérrez, “Nanoestruturas e efeitos de tamanho na epitaxia de compostos III-V”, tese de doutorado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2001).
- [10] V.M. Kaganer, W. Braun, K.K. Sabelfeld, *Phys. Rev. B* **76**, 075415 (2007).
- [11] M. A. Cotta, R. A. Hamm, S. N. G. Chu, R. Hull, L. R. Harriot e H. Temkin, *Mat. Sci. Eng. B* **30**, 137 (1995).
- [12] M. A. Cotta, R. A. Hamm, T. W. Staley, S. N. G. Chu, L. R. Harriot, M. B. Panish e H. Temkin, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 4106 (1993).
- [13] I. Daruka, J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **66**, 132104 (2002).
- [14] I. Daruka, J. Tersoff, and A.-L. Barabási, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2753 (1999).
- [15] J. Y. Tsao, “Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy”, Academic, San Diego, CA (1993).
- [16] G. Medeiros-Ribeiro, A. L. Bratkovski, T. I. Kamins, D. A. A. Ohlberg e R. S. Williams, *Science* **279**, 353 (1998).

## Capítulo 4

### Resultados experimentais para o InAs/InGaAs/InP

#### 4.1 Introdução.

Como mencionamos no capítulo 1, os sistemas baseados em elementos do grupo III-V são atrativos essencialmente pela possibilidade de construir dispositivos emissores de luz [1] que trabalhem na região de comprimento de onda entre 1.33 – 1.50  $\mu\text{m}$ . Este é o caso do InAs crescido sobre InP, um sistema que tem sido amplamente estudado nos últimos anos [2-9]. Neste sistema, em contraste com o caso do InAs/GaAs, o processo de formação das nanoestruturas de InAs sobre o substrato de InP está caracterizado pelo descasamento mais baixo ( $\sim 3.2\%$ ) entre o InAs e a camada *buffer*, e é complicado por fatores como interdifusão [2,3] relaxação anisotrópica da tensão [8] e um grande número de materiais possíveis de serem utilizados na camada *buffer* [2-8]. A introdução de um composto ternário (InGaAs) ou quaternário (InGaAsP), particularmente com parâmetro de rede próximo ao do substrato, entre o InAs e o InP se mostra interessante essencialmente porque facilitaria a criação de sistemas multicamadas para dispositivos de fios ou pontos quânticos exibindo um melhor confinamento óptico da radiação [5,7]. Resultados experimentais, no entanto, sugerem que a relaxação da tensão [8] e/ou composição química [5] da camada *buffer* tem um papel fundamental na configuração da forma final das nanoestruturas de InAs. Entretanto, o mecanismo associado a formação de uma morfologia superficial específica das nanoestruturas está ainda em discussão [10].

Neste capítulo, vamos analisar a importância da introdução de uma camada intermediária de InGaAs entre o InAs e a camada *buffer* de InP. As camadas de InGaAs, dependendo das suas condições de crescimento, podem afetar ou não a forma e tamanho dos nanofios de InAs. Os resultados expostos neste capítulo sugerem que um fenômeno como a modulação composicional dentro da camada de InGaAs interfere na formação de nanofios de InAs; um campo de tensão periódico associado à presença da modulação leva à interdifusão de Ga da camada *buffer* para o interior das nanoestruturas.

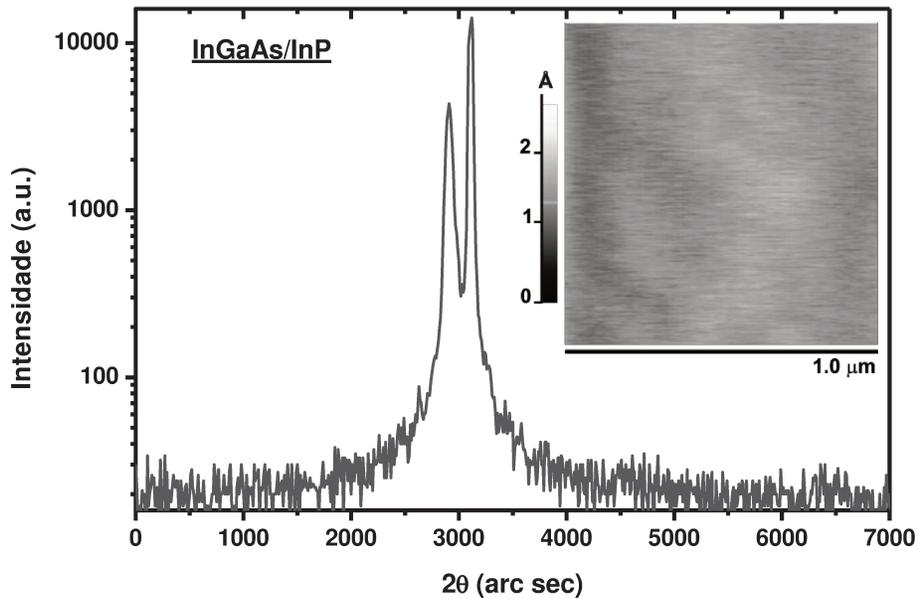
Quando a modulação de composição não está presente, a relaxação da tensão nos nanofios de InAs/InGaAs tem um comportamento muito similar ao caso do InAs/InP. Isto sugere que a introdução de uma camada *buffer* com material diferente do InP tem, ao contrário do sugerido na literatura [6,7] um papel menor na forma e tamanho das nanoestruturas de InAs. Este resultado reforça nossa interpretação da estabilidade de formas baseada na relaxação da energia elástica, apresentada no capítulo 3 desta tese.

## 4.2 Condições de Crescimento do InGaAs/InP.

Todas as amostras estudadas neste capítulo foram crescidas simultaneamente sobre substratos de InP nominais e vicinais tipo A por CBE. Como descrito no capítulo 2 e à semelhança do caso InAs/InP, depois de removida a camada de óxido nativo dos substratos de InP foram depositados ~120 nm para a camada *buffer* de InP com o objetivo de obter uma superfície plana e livre de impurezas para o crescimento subsequente. Em seguida, depositamos camadas de InGaAs onde os parâmetros de crescimento foram variados no sentido de obtermos o casamento de parâmetro de rede da liga ternária com o do substrato de InP.

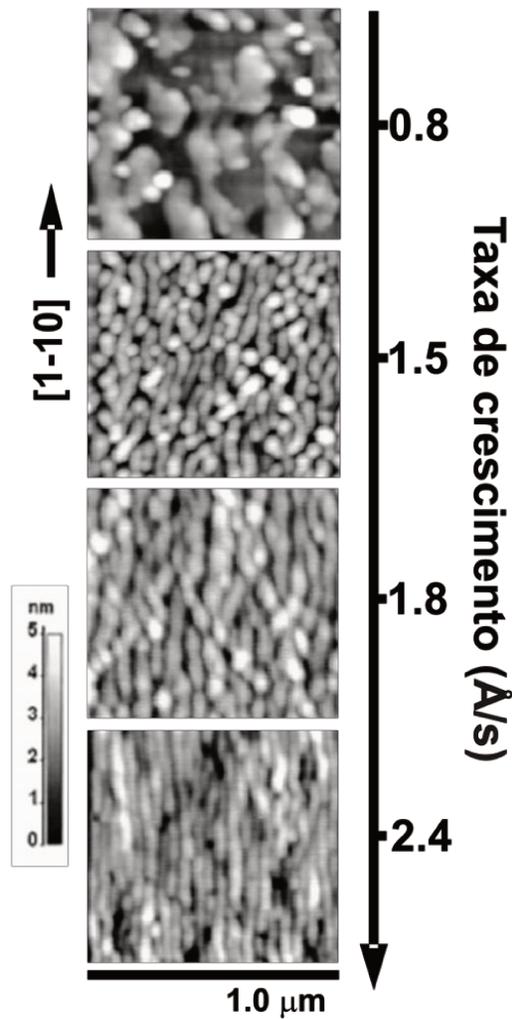
Na figura 4.1 mostramos resultados típicos da difração de raios X (XRD) para camadas de InGaAs (espessuras de aproximadamente 100 nm), crescidas sobre o substrato de InP. Neste caso em particular, a utilização da lei de Vegard estabeleceu as concentrações dos diferentes elementos em  $\text{In}_{0.472}\text{Ga}_{0.528}\text{As}$ . Na figura 4.1 podemos ver que a diferença entre o pico de InP (mais intenso) e o pico do InGaAs é de aproximadamente 200 seg/arc. Consideramos que estes valores de descasamento são apropriados para nosso estudo, uma vez que a introdução de tensão pela diferença de composição para a liga casada ( $\text{In}_{0.4768}\text{Ga}_{0.532}\text{As}$ ) é muito pequena. A taxa de crescimento do InGaAs e a temperatura foram de 0.5 Å/s e 520°C, respectivamente.

Um outro ponto importante é a morfologia da camada crescida, uma vez que estaremos analisando as formas presentes no filme de InAs depositado sobre ela. As condições de crescimento mencionadas acima garantem uma superfície plana para o crescimento subsequente do InAs. Na imagem de AFM inserida na fig. 4.1, podemos ver que a superfície do InGaAs obtida é plana, com rugosidade  $\text{rms} \leq 2$  Å. Isso mostra que a variação de altura ao longo da imagem é da ordem de 1 a 2 monocamadas, similar à encontrada para a camada *buffer* de InP.



**Figura 4.1:** Resultados típicos da difração de raios X e AFM para uma camada InGaAs/InP. A diferença entre os picos é de aproximadamente 200 segundos de arco, enquanto a rugosidade da superfície obtida é similar ao InP.

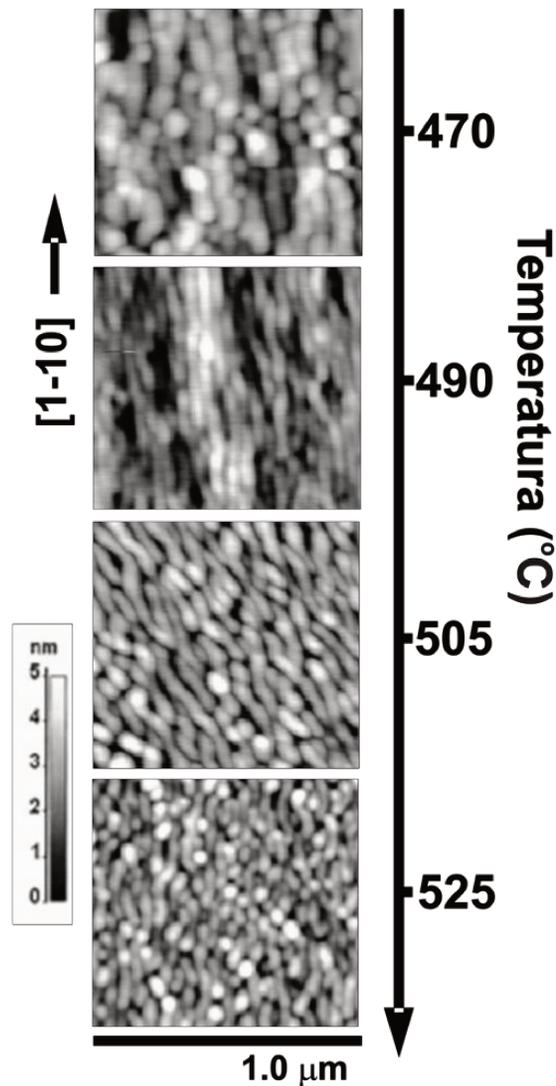
Na figura 4.2 mostramos o comportamento da morfologia do InAs depositado sobre camadas de InGaAs crescidas na condição reportada acima. Analisamos a forma e tamanho dos nanofios de InAs para diferentes amostras. Em todas elas mantivemos constantes a temperatura de crescimento e a espessura da camada de InGaAs em 500°C e 12 nm, respectivamente. A taxa de crescimento do InAs, contudo, foi variada de 0.8 a 2.4 Å/s. Para taxas de crescimento muito baixas, da ordem de 0.8 Å/s, obtivemos alguns pontos quânticos e estruturas tridimensionais sem forma definida, similarmente ao caso InAs/InP. À medida que aumentamos a taxa de crescimento obtemos nanofios que aumentam de tamanho e comprimento, ficando mais uniformes. Com a taxa de 2.4 Å/s, os fios apresentam tamanhos e formas bem definidos e as ilhas praticamente desaparecem. Estes resultados novamente se mostram similares ao caso do InAs/InP que descrevemos no capítulo 3.



**Figura 4.2:** Imagens de AFM de nanofios de InAs/InGaAs/InP. Aqui mantivemos constantes a temperatura (500 °C) e espessura da camada de InGaAs (12 nm) e variamos a taxa de crescimento de 0.8 a 2.4 Å/s. Com o aumento da taxa de crescimento, melhoramos a definição dos nanofios.

Quando variamos a temperatura de crescimento entre 470 e 525°C, como mostrado na figura 4.3, mantendo constantes a espessura do InGaAs e a taxa de crescimento do InAs em 12 nm e 2.4 Å/s, respectivamente, podemos observar a dependência com a temperatura da transição fio-ilha. Uma análise detalhada das imagens de AFM da figura permite identificar que entre 490 e 500°C se obtém nanofios com forma e tamanho melhor definidos, enquanto a temperaturas maiores (505 – 525°C) a presença de ilhas é dominante. Para temperaturas inferiores a 490°C, não é favorecida a formação de fios ou ilhas, ambos se encontrando em número similar e com forma e tamanho irregulares. Outra vez

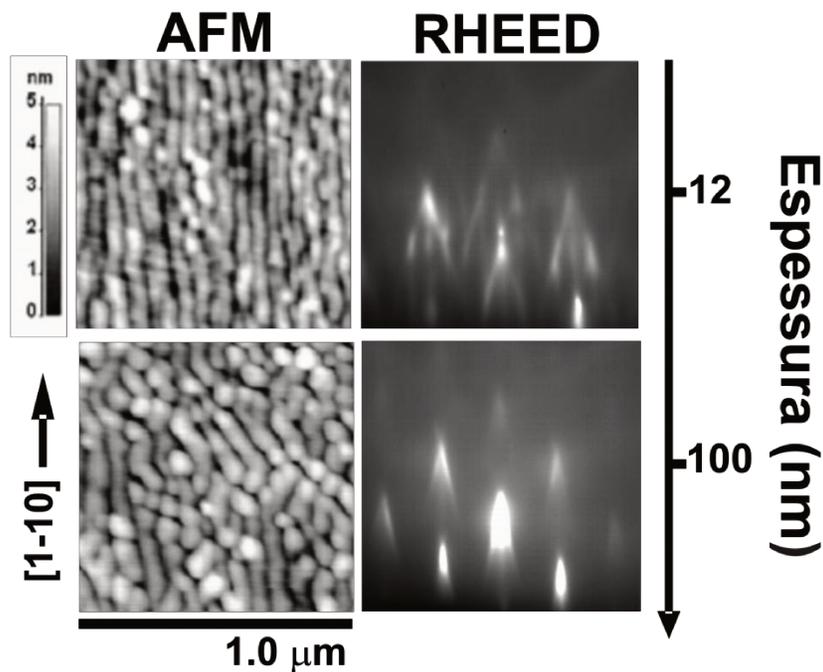
vale destacar que o intervalo de temperaturas onde se obtém os melhores nanofios é similar ao caso do InAs/InP.



**Figura 4.3:** Imagens de AFM de nanofios de InAs/InGaAs/InP. Aqui mantivemos constantes a taxa de crescimento ( $2.4 \text{ \AA/s}$ ) e espessura da camada de InGaAs (12 nm) e variamos a temperatura de crescimento do InAs de 470 a 525°C. Com o aumento da temperatura é possível observar a transição fio-ilha. O intervalo de temperatura ideal para a formação de nanofios com maior definição em forma e tamanho é de 490 a 500°C.

Na figura 4.4 mostramos imagens de AFM e RHEED para o estudo da influência da espessura da camada intermediária de InGaAs na forma e tamanho dos nanofios de InAs. Nestes resultados, escolhemos manter constantes a temperatura de crescimento do InAs em 490°C e a taxa de crescimento em  $2.4 \text{ \AA/s}$ , variando a espessura do ternário de 12 nm para 100 nm. Como podemos ver, quando a

espessura do InGaAs é aumentada, tanto a forma como o tamanho dos nanofios tornam-se cada vez mais irregulares, inclusive com a formação de ilhas; lembramos que as condições de temperatura e taxa de crescimento foram escolhidas para favorecer a obtenção de nanofios. Outro comportamento que pode ser observado nas imagens é a mudança na direção de alongamento dos nanofios, que aparecem em alguns casos rotacionados de  $\sim 45^\circ$ . Nas imagens de RHEED destas amostras pode-se ver uma mudança do formato do padrão de difração, de ponta de flecha (com facetas típicas dos nanofios de InAs/InP) a *chevron* onde o padrão referente às facetas se apresenta ao lado do ponto de difração central mais intenso – padrão típico de ilhas 3D.



**Figura 4.4:** Imagens de AFM e RHEED de nanofios de InAs/InGaAs/InP onde variamos a espessura da camada intermediária de InGaAs, mantendo constantes as condições de crescimento. (a) espessura do InGaAs de 12 nm: nanofios definidos em tamanho e forma, e imagem de RHEED correspondente (padrão de pontas de flecha). (b) espessura da camada de InGaAs de 100 nm: fios irregulares na forma e tamanho e densidade mais alta de ilhas; a imagem correspondente de RHEED na forma de *chevron* típica de ilhas 3D.

### 4.3 Nanofios de InAs/InGaAs/InP.

Os nanofios de InAs obtidos neste trabalho são maiores e mais homogêneos quando crescidos à temperatura e taxa de crescimento de  $490^\circ\text{C}$  e  $2.4 \text{ \AA/s}$ , respectivamente. Por este motivo, escolhemos estas condições para fazer um estudo comparativo que pudesse elucidar o papel da camada *buffer*

intermediária na estabilidade dos nanofios de InAs. As principais diferenças entre as estruturas das amostras crescidas para esta finalidade são a espessura da camada de InGaAs e a sobrepressão de As<sub>2</sub> usada no crescimento de InGaAs. A tabela 4.1 mostra as quatro amostras que apresentam estas características essenciais para nosso estudo:

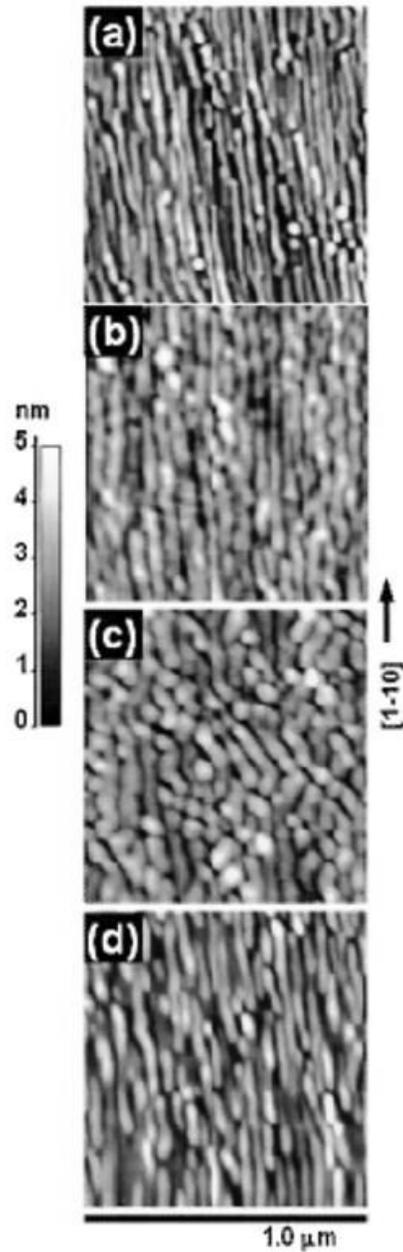
Amostra	Estrutura da Amostra	Sobrepressão de As <sub>2</sub> durante o crescimento do InGaAs
A	InAs/InP	-
B	InAs/InGaAs(12 nm)/InP	1 x
C	InAs/InGaAs(100 nm)/InP	1 x
D	InAs/InGaAs(100 nm)/InP	3 x

**Tabela 4.1:** Estrutura das camadas e sobrepressão de As<sub>2</sub> usada durante o crescimento das amostras aqui estudadas.

Todas as amostras foram resfriadas a vácuo, um procedimento que garante a preservação da forma final da nanoestrutura [11]. Depois de removidas da câmara de crescimento, utilizou-se o AFM para verificar a morfologia resultante da alteração dos parâmetros mostrados na tabela 4.1. Imagens de TEM em secção transversal em campo claro e escuro foram também realizadas para verificar possíveis variações estruturais nas amostras.

Na figura 4.5 mostramos a topografia AFM de nanofios de InAs crescidos sobre InP/InP (amostra A) e InGaAs/InP(amostras B, C e D). Na fig. 4.5(a) mostramos nanofios (amostra A) estendidos uniformemente ao longo da direção [1-10] com largura na base de ~32 nm. Entretanto, para o InAs crescido sobre uma camada de InGaAs de ~12 nm (amostra B), na figura 4.5(b), observamos nanofios mais curtos e largos, com algumas ilhas aparecendo na superfície. Neste caso os nanofios tem uma largura na base de ~45 nm, muito maior que no caso anterior. A forma e tamanho dos nanofios se modifica acentuadamente quando a espessura da camada de InGaAs aumenta para 100 nm (amostra C), crescida nas mesmas condições, como mostrado na Fig. 4.5(c). Como comentado anteriormente para esta mesma amostra, a forma anisotrópica dos nanofios se altera acentuadamente quando comparados aos das imagens anteriores. Entretanto, na Fig. 4.5(d) mostramos que é possível retornar a tamanhos e formas das nanoestruturas de InAs/InGaAs similares ao caso InAs/InP (amostra D). Neste caso, a espessura do InGaAs está em torno dos 100 nm, e a única diferença nas condições de crescimento, com relação ao caso anterior (amostra C), é uma maior sobrepressão de As<sub>2</sub> (Tabela 4.1). Os nanofios aqui

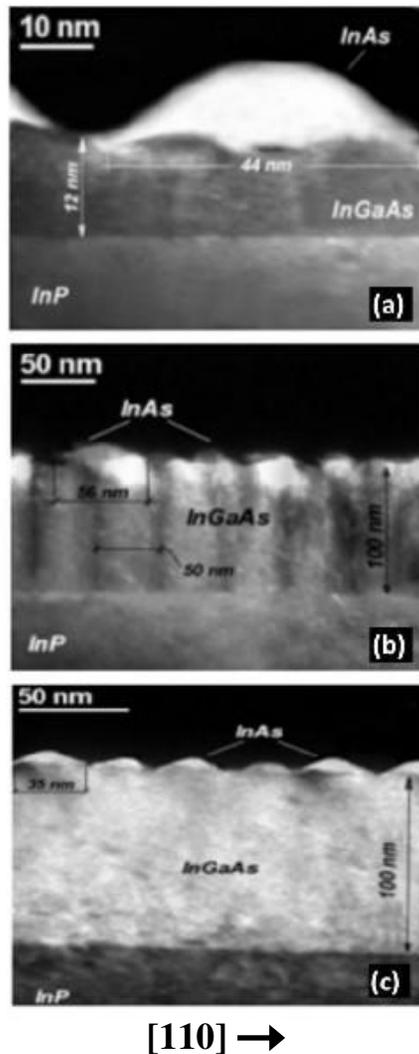
são mais regulares e uniformes, similares aos obtidos no crescimento direto sobre o InP, e a largura da base diminui para ~35 nm.



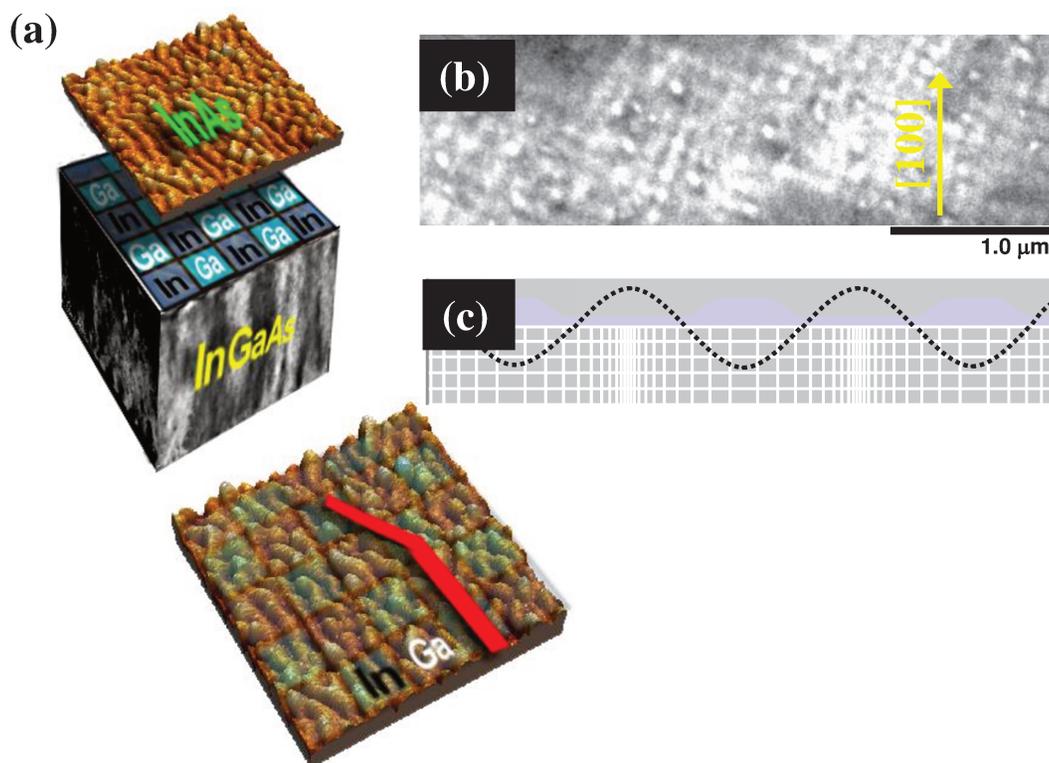
**Figura 4.5:** Imagens de AFM de nanofios de InAs crescidos por CBE: (a) InAs/InP, amostra A; (b) InAs/InGaAs(12nm)/InP, amostra B; (c) InAs/InGaAs(100nm)/InP, amostra C; (d) InAs/InGaAs(100nm)/InP, onde o InGaAs foi crescido com baixa sobrepressão de  $As_2$ .

Como concluímos no capítulo anterior, a formação de nanofios de InAs em InP pode ser atribuída a anisotropia na difusão superficial [12] e ao ganho energético obtido pela relaxação

anisotrópica da tensão [13] Entretanto, para os nanofios de InAs crescidos sobre InGaAs/InP, observamos que sua forma e direção na superfície dependem significativamente da espessura da camada *buffer* de InGaAs, sugerindo um papel importante de efeitos de volume. Estes efeitos podem, em princípio, ser atribuídos a diferentes propriedades elásticas de InGaAs e InP; camadas finas de InGaAs permitiriam que o comportamento do InAs fosse ainda afetado pela resposta elástica do InP (camada *buffer* e substrato). Entretanto, as constantes elásticas destes materiais são muito similares e não podem justificar o efeito observado. De qualquer modo, estes efeitos não dependeriam da mudança nas condições de crescimento do InGaAs, como mostrado na Fig. 4.5(d).



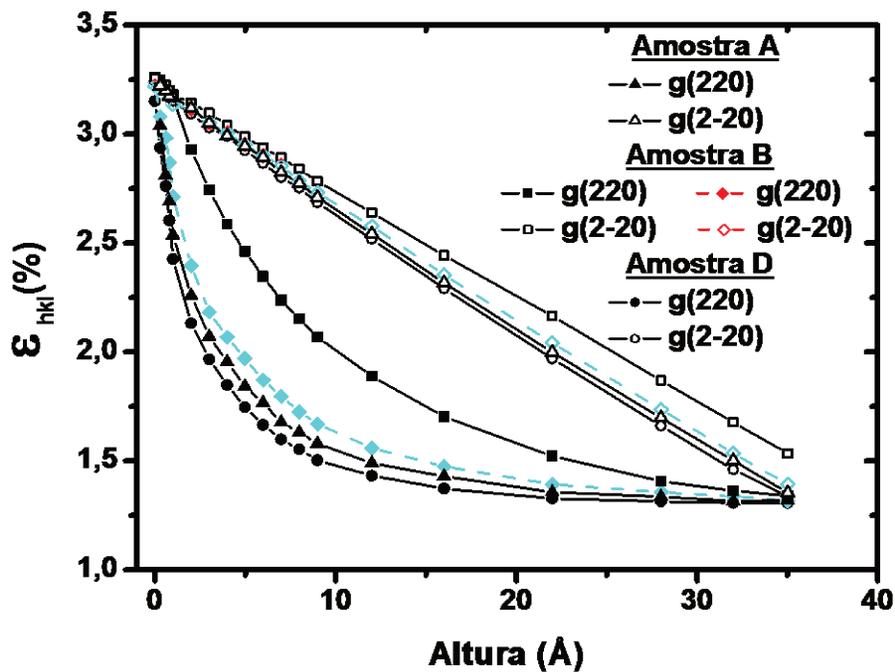
**Figura 4.6:** Imagens em seção transversal em campo escuro de TEM em alta resolução para nanofios de InAs crescidos por CBE: As regiões com diferenças de contraste no interior da camada de InGaAs são tipicamente associadas à modulação de composição. (a) amostra B, (b) amostra C e (c) amostra D.



**Figura 4.7:** (a) representação esquemática da influência da modulação de composição no InGaAs sobre o crescimento de nanofios de InAs; as imagens de AFM deste esquema são imagens reais de nossas amostras (b) Imagem em *plan-view* de TEM para a modulação de composição no InGaP crescido com baixa sobrepressão de  $P_2$  [17] onde podemos verificar a presença de um campo de tensão bidimensional, periódico, na direção [010] e [100]. (c) esquema do campo periódico atribuído à modulação de composição no InGaAs onde os máximos do perfil senoidal tracejado correspondem a regiões ricas em Ga. As imagens de TEM em (a), e as imagens (b) e (c) são cortesia de J.R.R.Bortoleto.

Neste cenário, se faz necessária uma investigação mais profunda das propriedades da camada *buffer*. Na figura 4.6 mostramos imagens de TEM de campo escuro (*dark field*) na direção [-2-20] para as amostras B, C e D. Um contraste periódico de intensidades pode ser observado nas camadas de InGaAs das Fig. 4.6(a) e (b); este contraste periódico mostra-se mais visível e uniforme ao longo da camada na medida que a espessura do InGaAs aumenta. Entretanto, a imagem de TEM para a amostra D (Fig. 4.6(c)) mostra somente o contraste usual associado ao campo de tensão das nanoestruturas de InAs. Apesar de não ter sido possível realizar medidas diretas da composição local, contrastes como os observados na Fig.4.6(b) podem estar associados a uma modulação composicional no interior da camada de InGaAs; esta modulação aparece e pode se intensificar para baixas sobrepressões de  $As_2$  durante o crescimento do InGaAs. Este fenômeno tem sido observado para diferentes compostos do grupo III – V, tais como InGaAs [14,15], InGaAsP [16] e InGaP [17,18]. Recentemente, Jiao et al.[19] mostraram que este efeito pode ser usado para o controle do posicionamento espacial dos pontos quânticos de InAs crescidos sobre InGaAs/GaAs. A formação de regiões ricas em In e Ga no interior da

camada de InGaAs cria uma estrutura periódica no volume da camada, como o mostrado na representação esquemática da figura 4.7(a). Esta estrutura usualmente é observada ao longo das direções [010] e [100] [18], deste modo rotacionada de 45° do eixo de maior comprimento dos nanofios de InAs, que é na direção [1-10]. Esta rotação pode ser observada na Fig. 4.7(b) onde mostramos uma imagem em *plan-view* de TEM (gentilmente cedida por J.R.R.Bortoleto [17]) para este mesmo fenômeno numa camada de InGaP. A partir das imagens de TEM da Fig. 4.6(a) e (b) podemos estimar o período desta modulação entre ~45 a 50 nm; e verificar que se ajusta bem à largura da base dos nanofios para as amostras B e C. O aumento da sobrepressão de um elemento do grupo V usualmente inibe a formação da modulação de composição em compostos ternários [18]. Deste modo, podemos argumentar que a maior sobrepressão de As<sub>2</sub> durante o crescimento da amostra D evitou a formação da modulação de composição no InGaAs permitindo a obtenção de nanofios de InAs mais próximos aos crescidos sobre InP [13]. A Fig. 4.6(c) mostra uma imagem de TEM similar às obtidas para amostras de InAs/InP.



**Figura 4.8:** Perfil da deformação ao longo da altura do nanofio padrão para as direções [220] e [2-20] obtidos por GIXD, para as amostra A, B e D.

O campo de tensão periódico associado a modulação de composição pode interferir na formação dos nanofios de InAs a partir da adição de uma força generalizada (*driving force*) para a difusão de In ao longo da superfície. Como resultado disto, o InAs se acumula no topo das regiões ricas em In da

superfície do InGaAs, especialmente para algumas das primeiras monocamadas - o que eventualmente determina a posição para a nucleação das nanoestruturas. Para camadas finas de InGaAs, onde este campo de tensão é pequeno, o resultado fundamental será a alteração do aspecto dos nanofios de InAs, com o aumento da largura da base (Figuras 4.5(b) e 4.6(a)). Entretanto, o campo de tensão devido à modulação de composição aumenta com a espessura da camada de InGaAs; isto afeta significativamente a forma e direção das nanoestruturas depositadas em superfícies de camadas mais espessas de InGaAs (Figuras 4.5(c) e 4.6(b)).

Como a modulação do campo de tensão está rotacionada de 45° da direção de alongamento dos nanofios de InAs, a relaxação da tensão no interior do nanofio deve também ser afetada. Assim, para a amostra B, onde a largura da base dos fios é maior e estes ainda se encontram orientados ao longo da direção [1-10], partes de um mesmo fio podem estar depositadas simultaneamente sobre regiões ricas em In e ricas em Ga ao longo da superfície da camada de InGaAs. Logo se faz necessário um estudo da relaxação da tensão e da estabilidade energética dos nanofios de InAs/InGaAs/InP. Por este motivo, repetimos para o InAs/InGaAs/InP a análise feita por GIXD para o caso do InAs/InP, porém realizando as medidas também na condição de espalhamento anômalo (borda de absorção K do Ga) para verificar a possibilidade de interdifusão de Ga no InAs.

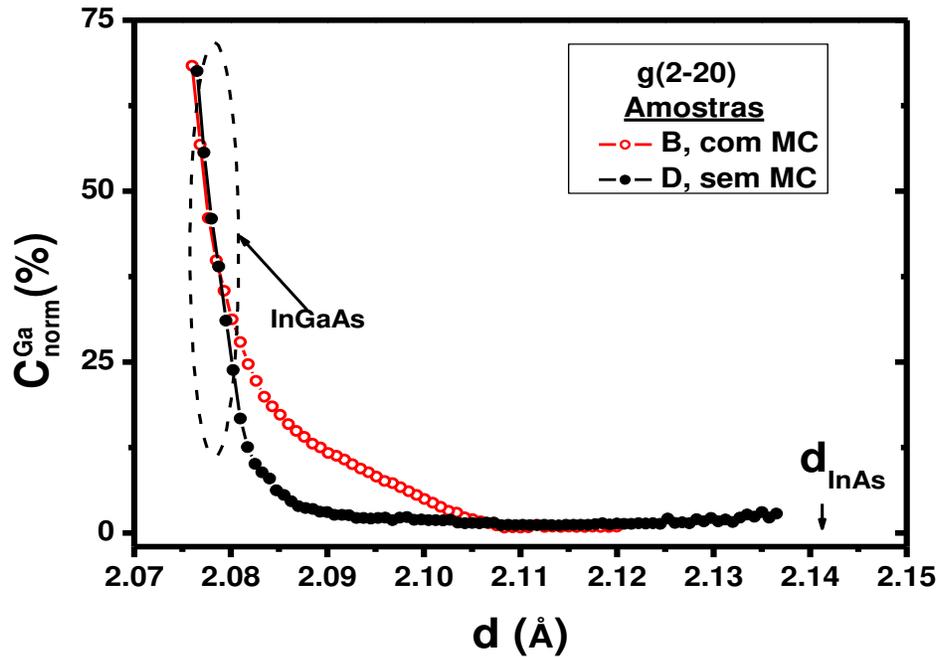
As medidas de GIXD foram realizadas de acordo com o descrito no capítulo 2 desta tese. Neste caso, porém, foram feitas também varreduras radiais e angulares em condições de difração anômala [21] para determinar a presença de Ga no InAs. A diferença de intensidades entre as varreduras radiais feitas em 10 keV ( $I_1$ ) e na energia da borda de absorção K do Ga  $E = 10.367$  keV ( $I_2$ ), fornece a concentração de Ga na nanoestrutura [22], de acordo com:

$$\frac{I_1}{I_2} = \left( \frac{f_1^{In} C^{In} + f_1^{Ga} C^{Ga} + f_1^{As} C^{As}}{f_2^{In} C^{In} + f_2^{Ga} C^{Ga} + f_2^{As} C^{As}} \right)^2, \quad (4.1)$$

onde os fatores de espalhamento  $f$  para o In e As são constantes nos valores de energia usados, como mostrado para o As na figura 2.16. Considerando as duas sub-redes, III e V, da liga ternária InGaAs, temos que as concentrações de In e Ga obedecem à relação  $C^{In} + C^{Ga} = 0.5$  enquanto para concentração do As vale  $C^{As} = 0.5$ . Substituindo em (4.1), temos que:

$$C^{Ga} = \frac{1}{2} (f^{In} + f^{As}) \frac{1 - \sqrt{I_1/I_2}}{\sqrt{I_1/I_2} (f_2^{Ga} - f^{In}) - (f_1^{Ga} - f^{In})}. \quad (4.2)$$

Conseqüentemente, com as varreduras angulares na energia da borda de absorção K do Ga e as imagens de AFM e HRTEM podemos gerar o perfil da concentração de Ga ao longo da altura do nanofio de InAs.

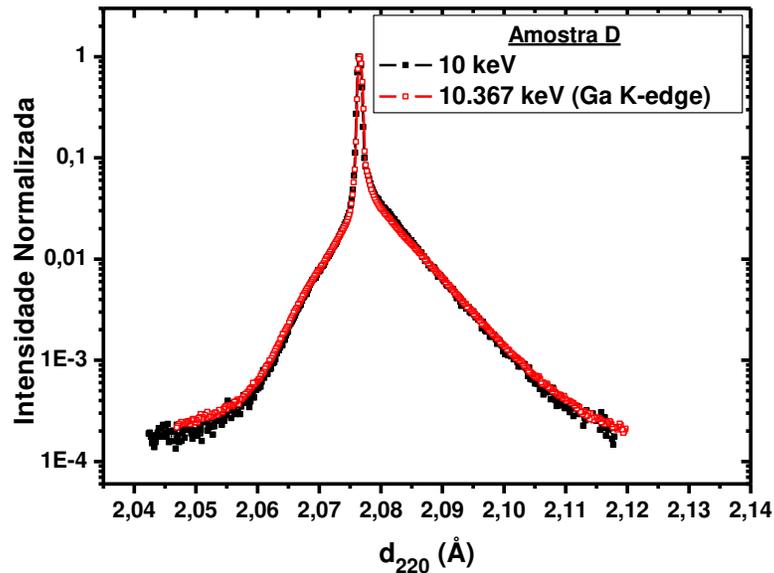


**Figura 4.9:** Perfil da concentração de Ga para as amostras B e D na direção [2-20]; a concentração de Ga aqui está normalizada pelo máximo de concentração de Ga no interior da camada de InGaAs (considerado como 100%). Observe como na amostra com Modulação de Composição (MC), existe interdifusão de Ga no interior dos nanofios de InAs.

Os resultados de GIXD estão resumidos na figuras 4.8, 4.9 e 4.10. A figura 4.8 mostra a comparação da relaxação anisotrópica da tensão para nanofios crescidos sobre InGaAs e InP. Nesta figura representamos a deformação  $\varepsilon_{hkl} = \frac{(d_{InAs}^{hkl} - d_{hkl})}{d_{InAs}^{hkl}}$  como uma função da altura dos nanofios ao longo das direções [220] e [2-20], seguindo o procedimento descrito no capítulo anterior. Podemos notar que as curvas para as amostras A e D são muito similares; os nanofios de InAs crescidos sobre InGaAs (amostra D) relaxam um pouco mais rapidamente que os crescidos diretamente sobre o InP (amostra A). As varreduras anômalas na borda de absorção do Ga para esta amostra não mostram variação de intensidade em relação à energia de 10keV, como mostra a figura 4.10<sup>2</sup>. Este resultado

<sup>2</sup> Os resultados experimentais para as medições das varreduras anômalas devem ser normalizados para o cálculo da concentração de Ga, uma vez que dificilmente teremos condições idênticas de fluxo e alinhamento para as duas amostras.

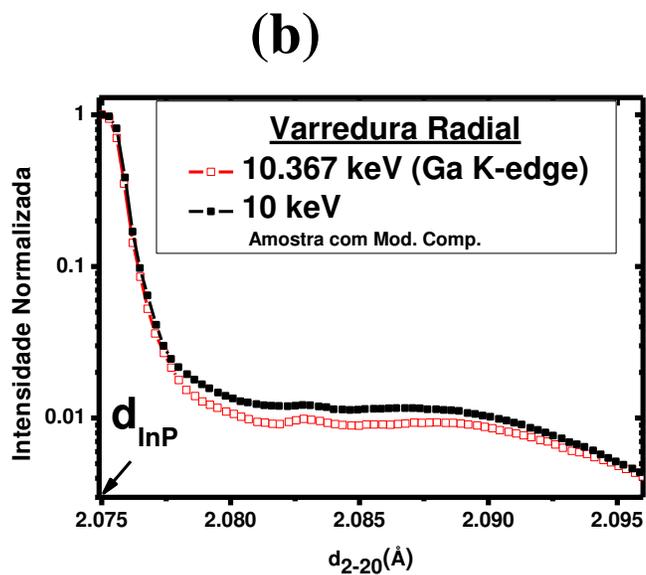
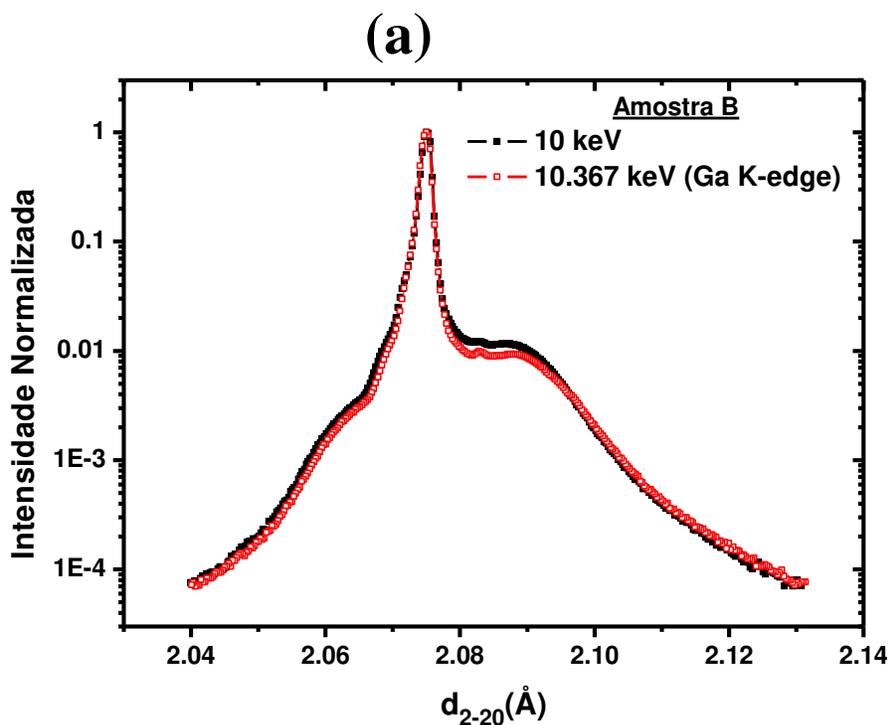
sugere que não ocorre interdifusão significativa de Ga do InGaAs para o interior dos nanofios na amostra D; o perfil de concentração de Ga ao longo do nanofio mostrado na Fig. 4.9 decresce rapidamente a partir do valor para a camada de InGaAs na interface InAs/InGaAs. Estes resultados sugerem que as formas das nanoestruturas no InAs não dependem fortemente do material onde são crescidas mas sim da deformação elástica e consequente relaxação da tensão ao longo da nanoestrutura, bem como de possíveis limitações cinéticas da superfície durante o processo de deposição.



**Figura 4.10:** Resultados do GIXD para as varreduras radiais anômalas fora e na borda de absorção do Ga, para a amostra D. Aqui representamos a normalização feita a partir da intensidade na posição do substrato; o resultado é idêntico ao obtido para a normalização pelo *baseline*. Podemos ver que não existe mudança na intensidade na região próxima à interface entre o InAs e o InGaAs. Os resultados na direção [2-20] são similares aos aqui mostrados.

---

Esta normalização pode ser feita de diferentes formas: (1) normalizando as duas medidas pela base (*baseline*) das curvas (subtraindo o *offset*), ou (2) normalizando pela intensidade na posição do substrato. Na Figura 4.10(a) representamos o segundo caso; contudo, a normalização pelo *baseline* produziu resultados idênticos.



**Figura 4.11:** Resultados do GIXD para varreduras anômalas. (a) varreduras radiais, fora e na borda de absorção do Ga, para a amostra B. Aqui representamos a normalização feita a partir da intensidade na posição do substrato; o resultado é idêntico ao obtido para a normalização pelo *baseline*. (b) ampliação da região onde acontece a interdifusão; podemos ver a mudança na intensidade na região próxima à interface entre o InAs e o InGaAs, que cai à medida que a nanoestrutura cresce (e a distância interplanar aumenta). Os resultados na direção [220] são similares aos aqui mostrados.

Um resultado completamente diferente, entretanto, se obtém para a relaxação de tensão na amostra B, onde a forma anisotrópica dos nanofios foi preservada mesmo na presença da modulação de composição na camada de InGaAs. Aqui, os dados de GIXD tomados a 10keV (Fig. 4.8) indicam que a relaxação da tensão, especialmente para a direção [220], é significativamente diferente do caso anterior. Isso poderia ser interpretado como resultado da diferença de forma (maior base e altura) nos nanofios neste caso. Entretanto, as varreduras radiais anômalas mostram uma diferença não desprezível para a concentração de Ga nesta amostra [Fig. 4.10]. O perfil da concentração de Ga (obtido usando varreduras angulares na borda de absorção do Ga) é mostrado na figura 4.9. Estes resultados sugerem que a interdifusão de Ga aparece como resultado do campo de tensão adicional causado pela modulação de composição na camada de InGaAs. Embora a difusão na superfície também seja afetada neste caso [18,23,24], a taxa de crescimento relativamente alta usada neste estudo (2.4 Å/s) deveria minimizar, se não impedir, a difusão superficial de Ga; uma concentração superficial não desprezível de Ga poderia ocorrer para taxas de crescimento muito lentas, onde a superfície do InGaAs ficaria exposta por mais tempo, ou ainda em caso de processos de troca ou segregação. Estes efeitos são minimizados pela taxa de crescimento mais alta. Entretanto, tendo em mente que a direção preferencial de formação do fio passa por regiões ricas em In e Ga provenientes da modulação de composição no ternário, podemos assumir que partes do nanofio de InAs foram efetivamente depositadas em regiões ricas em Ga, favorecendo deste modo a interdifusão de Ga no InAs.

O perfil de concentração de Ga mostrado na Fig. 4.9 reflete o valor médio obtido com o GIXD para os nanofios de InAs. Se utilizarmos estes dados para re-calcular a curva de deformação ao longo da nanoestrutura, assumindo a Lei de Vegard para a distância interplanar do In(Ga)As para cada plano de “*iso-strain*”, segundo:

$$\varepsilon_{hkl} = \left( d_{In_xGa_{1-x}As} - d_{hkl} \right) / d_{In_xGa_{1-x}As} \quad (4.3)$$

obtemos a curva (em vermelho) mostrada na Fig. 4.8. Podemos notar que a relaxação para a amostra B, neste caso, é muito similar às obtidas para as amostras A e D. As pequenas diferenças entre os resultados obtidos podem estar relacionadas a pequenas variações na forma dos nanofios nas diferentes amostras. Além disso, variações locais de Ga devem existir ao longo dos nanofios que não podem ser resolvidas através do GIXD.

Como podemos observar das dimensões das nanoestruturas nas imagens de TEM na figura 4.6, existem diferenças nos volumes de InAs depositado entre a amostra B e a amostra D, da ordem dos

17%<sup>3</sup>. A quantidade de material depositado, dada pelas condições de crescimento, é a mesma em ambos os casos. Este fato não é apreciável a partir dos resultados de AFM somente, onde a diferença em volume é menor que 3%, devido à limitação da altura nas imagens impostas pela convolução da ponta. Consideramos que esta diferença está relacionada com a interdifusão de Ga; podemos ver da figura 4.9 que a concentração de Ga na amostra B chega a ser mais de duas vezes maior que a da D para algumas regiões ao longo da altura do nanofio. Isto pode justificar em parte a diferença de volume observada nas imagens do TEM; neste trabalho, porém, não temos estatística suficiente das imagens TEM para uma análise quantitativa mais profunda.

#### 4.4 Conclusões do capítulo.

Em resumo, a formação de nanofios de InAs sobre InGaAs/InP, em determinadas condições de crescimento, depende da espessura da camada *buffer* de InGaAs. Nossos resultados sugerem que a presença de modulação de composição no interior da camada de InGaAs provoca variações na forma e tamanho dos nanofios e pode favorecer a interdifusão de Ga. O perfil da deformação ao longo da nanoestrutura, entretanto, é muito similar ao caso dos nanofios de InAs/InP, se a modulação de composição não estiver presente na camada *buffer* ou se a concentração real de Ga nos nanofios, gerada por interdifusão, for considerada no cálculo da deformação. Estes resultados mostram que a introdução de um composto ternário (como InGaAs) entre InAs/InP não afeta significativamente a estabilidade dos nanofios de InAs, se parâmetros de crescimento apropriados forem escolhidos.

#### 4.5 Referências.

- [1] A.D.Yoffe, Adv.Phys. **50**, 1 (2001).
- [2] J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, Y. Dieres, and T. Benyattou, Appl. Phys. Lett. **73**, 2932 (1998).
- [3] H. Yoon, Y. Moon, T. Lee, E. Yoon, and Y. Kim, Appl. Phys. Lett. **74**, 2029 (1999).
- [4] W. Jeong, P. Dapkus, U. Lee, J. Yim, D. Lee, and B. Lee, Appl. Phys. Lett. **78**, 1171 (2001).

---

<sup>3</sup> calculada considerando valores médios para a base e altura dos fios obtidos com imagens TEM, e seu comprimento médio obtido através das imagens AFM, para as amostras B e D.

- [5] V. M. Ustinov, E. R. Weber, S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, A. E. Zhukov, A. Yu. Egorov, A. R. Kovsh, A. F. Tsatsulnikov, and P. S. Kopev, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 362 (1998).
- [6] H. Li, T. Daniels-Race, and M. A. Hasan, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1367 (2002).
- [7] F. Suárez, D. Fuster, L. González, Y. González, J. M. García and M. L. Dotor, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 091123 (2006)
- [8] J. M. García, L. González, M. U. González, J. P. Silveira, Y. González, and F. Briones, *J. Cryst. Growth* **227**, 975 (2001).
- [9] L. González, J.M. García, R. García, F. Briones, J. Martínez-Pastor and C. Ballesteros. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1104 (2000).
- [10] G. Saint-Girons, A. Michon, I. Sagnes, G. Beaudoin, and G. Patriarche, *Phys. Rev. B* **74**, 245305 (2006).
- [11] H.R.Gutiérrez , M.A.Cotta, J.R.R.Bortoleto and M.M.G.de Carvalho, *J.Appl.Phys.* **92**, 7523(2002).
- [12] D. Fuster, M.U. González, Y. González and L. González, *Surf. Sci.* **600**, 23 (2006).
- [13] H.R.Gutiérrez, R.Magalhães-Paniago, J.R.R.Bortoleto and M.A.Cotta, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3581(2004).
- [14] F. Peiró, J. C. Ferrer, A. Cornet, M. Calamiotou, and A. Georgakilas, *Phys. Stat. Sol. (a)* **195**, **32** (2003).
- [15] F. Peiró, A. Cornet, A. Herms, J. R. Morante, S. A. Clark and R. H. Williams, *J. Appl. Phys.* **73**, 4319 (1993).
- [16] M. Ogasawara, *Jap. J. Appl. Phys. Part 1* **42**, 6269 (2003).
- [17] J.R.R. Bortoleto, H.R. Gutiérrez, J.Bettini and M.A. Cotta, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 13105 (2005).
- [18] J.R.R. Bortoleto, H.R. Gutiérrez, M.A. Cotta and J.Bettini, *J.Appl.Phys.* **101**, 64907 (2007).
- [19] Y. H. Jiao, J. Wu, B. Xu, P. Jin, L. J. Hu, L. Y. Liang, Y. Y. Ren and Z.G. Wang, *Nanotechnology* **17**, 5846 (2006).
- [20] H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta and M.M.G. de Carvalho, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3854 (2001).
- [21] A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, B. R. A. Neves, W. N. Rodrigues, M. V. B. Moreira, H.-D. Pfannes, A. G. de Oliveira, S. Kycia and T. H. Metzger. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4342 (2001).
- [22] R. Magalhães-Paniago, G. Medeiros-Ribeiro, A. Malachias, S. Kycia, T. I.Kamins, and R. S. Williams, *Phys. Rev. B* **66**, 245312 (2002).
- [23] Q.Xie, A.Madhukar, P.Chen, and N.P.Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2542 (1995).
- [24] A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, S. Kycia, David G. Gahill *J. Appl. Phys.* **96**, 3234 (2004).

## Capítulo 5

### Conclusões Gerais.

Nesta tese mostramos o estudo dos mecanismos de crescimento durante a epitaxia por feixe químico de estruturas III-V baseadas no sistema InAs/InP. Utilizamos e correlacionamos medidas *in situ* de difração de elétrons de alta energia (RHEED), microscopia de força atômica (AFM) e eletrônica de transmissão (TEM), com os resultados obtidos por difração de raios X com incidência rasante (GIXD). Vimos também, que foram crescidos nanofios e ilhas de InAs pelo modo SK sobre uma camada *buffer* InP(001) e nanofios de InAs sobre uma matriz de InGaAs/InP. Apresentamos as diferenças e similaridades destes sistemas quanto às condições de crescimento, distribuição de tamanhos, formas, orientação na superfície e os efeitos de volume da camada de InGaAs sobre as nanoestruturas de InAs quando comparadas ao sistema InAs/InP. Com todos estes resultados mostramos como ocorre a relaxação da tensão nos pontos quânticos de InAs/InP e, comparando-a com a dos nanofios, pudemos explicar a transição de forma entre estes dois tipos de nanoestruturas.

Como conclusão final gostaríamos de mencionar os aspectos mais relevantes deste trabalho. Primeiramente, mostramos que os resultados experimentais obtidos para nanofios e pontos quânticos de InAs/InP mostram alto grau de concordância. Podemos concluir que a partir das primeiras monocamadas depositadas, as condições de crescimento específicas para obter fios ou ilhas no sistema InAs/InP, bem como o tipo de substrato, têm papel determinante em relação à formação de um tipo ou outro de nanoestrutura. Os nanofios relaxam mais rapidamente que as ilhas até uma altura de aproximadamente 5 nm; a partir deste ponto a tendência observada a partir das curvas da relaxação elástica em função da altura indica que as ilhas passam a ser a configuração energeticamente mais estável. Por sua vez, esta estabilidade está ligada à formação da segunda faceta ao longo da direção [110]. Esta conclusão encontra suporte nos resultados experimentais mostrados nas imagens de AFM do capítulo 3.

Parte importante desta tese engloba as propriedades dos nanofios de InAs sobre InGaAs/InP, onde podemos perceber que, em determinadas condições de crescimento, existe uma dependência com a espessura da camada *buffer* de InGaAs. A presença de modulação de composição no interior da camada de InGaAs provoca variações na forma e tamanho dos nanofios depositados sobre ela, e pode favorecer a interdifusão de Ga no InAs. O perfil da relaxação da tensão ao longo da nanoestrutura,

entretanto, é muito similar ao caso dos nanofios de InAs/InP, se a modulação de composição não estiver presente na camada *buffer* ou se a concentração real de Ga nos nanofios, gerada por interdifusão, for considerada no cálculo da tensão. Estes resultados mostram que a introdução de um composto ternário (como InGaAs) entre InAs/InP não afeta significativamente a estabilidade dos nanofios de InAs, se parâmetros de crescimento apropriados forem escolhidos. Mostramos também como podem ser eliminados os efeitos de *bulk* e de interdifusão, a partir de alterações nas condições de crescimento do composto ternário, nas nanoestruturas de InAs. Este resultado é importante pois torna mais claro o papel da camada *buffer* no crescimento do InAs. Muitos autores analisam o papel desta camada, do ponto de vista do uso de diferentes materiais, utilizando-se somente de técnicas de microscopia, especialmente AFM. Nossa análise mais completa mostra que este procedimento pode levar à conclusões errôneas, e o papel da camada *buffer* pode ser superestimado. Apesar de termos analisado apenas InP e InGaAs, a similaridade entre os resultados dos dois materiais nos leva a crer que a relaxação elástica seja dominante para estabelecer as formas mais estáveis para as nanoestruturas superficiais. Esta estabilidade nas nanoestruturas é uma característica desejável para aplicações em dispositivos opto-eletrônicos onde a flexibilidade no *band gap* é um fator determinante.

# Lista de Publicações

## A – Trabalhos Diretamente Relacionados com a Tese

- 1- L. Nieto, H.R. Gutiérrez, J.R.R. Bortoleto, R. Magalhães-Paniago e M.A. Cotta, “Strain relaxation and stress-driven interdiffusion in InAs/InGaAs/InP nanowires”, *Applied Physics Letters* **91**, 063122 (2007).
- 2- L. Nieto, H.R.Gutiérrez, J.R.R.Bortoleto; R. Magalhães-Paniago; e M.A. Cotta, “Structural investigation of InAs/InGaAs/InP nanostructures: origin and stability of nanowires”, *MRS-2004* 829, (2004).
- 3- L. Nieto, J.R.R. Bortoleto, M.A. Cotta, R. Magalhães-Paniago e H.R.Gutiérrez, “Shape stability of self-assembled InAs nanostructures on InP substrates”, *em produção*.

## B – Trabalhos em Colaboração

- 1- K.O. Vicaro, H.R. Gutiérrez, J.R.R. Bortoleto, L. Nieto, A.A.G. von Zuben, A.C. Seabra, P.A. Schulz, M.A. Cotta, “Electrical properties of individual and small ensembles of InAs/InP nanostructures”, *Physica Status Solidi A-Applications & Materials Science* **203**, 1353 (2006).