

Universidade Estadual de Campinas

**Crescimento e Caracterização Estrutural de Nanoestruturas
Semicondutoras Baseadas na Liga InP**

por

José Roberto R. Bortoleto

Orientação: Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta

DFA/IFGW-UNICAMP

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

Campinas, Fevereiro de 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

B648c	<p>Bortoleto, José Roberto Ribeiro Crescimento e caracterização estrutural de nanoestruturas semicondutoras baseadas na liga InP / José Roberto Ribeiro Bortoleto. -- Campinas, SP: [s.n.], 2005.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Mônica Alonso Cotta. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p style="text-align: center;">1. Epitaxia. 2. Nanoestrutura. 3. Microscopia. 4. Filmes finos – Superfície. 5. Fosfeto de índio. I. Cotta, Mônica Cotta. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p>
-------	--

- Palavras-chave em inglês (Keywords):
 1. Epitaxy
 2. Nanostructures
 3. Microscopy
 4. Indium phosphide
 5. Thin films - Surfaces
- Área de concentração: Física da Matéria Condensada
- Titulação: Doutor em ciências
- Banca examinadora:
 - Prof^a Mônica Alonso Cotta
 - Prof. Wagner Nunes Rodrigues
 - Prof. Harry Westfahl Júnior
 - Prof. Eliermes Arraes Meneses
 - Prof. Peter Alexander Bleinroth Schulz
- Data da defesa: 17.02.2005



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO – RA 983007 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 17 / 02 / 2005.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Wagner Nunes Rodrigues – ICEX/UFMG

Prof. Dr. Harry Westfahl Junior – LNLS

Prof. Dr. Eliermes Arraes Meneses – DFMC/IFGW/UNICAMP

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

*A Deus, que ilumina nosso caminho, por mais sinuoso que o
tenhamos traçado.*

Agradecimentos

Em especial, à minha Orientadora de Mestrado e Doutorado, professora Mônica Alonso Cotta, pelo exemplo profissional, e pela tolerância, compreensão e amizade despendida desde o dia em que nos conhecemos;

Ao professor Lisandro P. Cardoso pelo uso do sistema de difratometria de duplo cristal do LDRX/IFGW, e ao Rogério Marcon e Rogério Gelamo pelas medidas de raios-X efetuadas em dezenas de amostras;

Aos professores Fernando Iikawa, Maria José S. P. Brasil pela oportunidade de realizar as medidas de fotoluminescência em diversas amostras;

Ao professor Eliermes Arraes e ao André Gazoto pelas discussões sobre o caráter óptico das heteroestruturas estudadas em conjunto;

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

Ao meu amigo Humberto e ao Jefferson Bettini pelas inúmeras discussões, e pela imprescindível ajuda com o CBE e no Laboratório de Microscopia Eletrônica;

Ao meu amigo Klaus pela ajuda, em qualquer instante, com a parte eletrônica dos equipamentos, hardware e software;

Ao pessoal do laboratório Gabi, João, Alberto, Priscila, Nieto e João Guilherme pelo companheirismo e convivência agradável;

À Márcia pela eficiência como secretaria e por sua simpatia como pessoa;

Ao pessoal do DFA, Ari, Totó, Eduardo, Rosa, Hélio e Lu por quaisquer ajuda e pela fraternidade;

À Aninha 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;

Aos meus pais e família pelo carinho incondicional;

A todos àqueles que aqui não estão citados, mas de uma forma ou outra foram importantes, e sabem disso, durante este período;

À Unicamp e ao Instituto de Física Gleb Wataghin pela oportunidade;

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho estudamos os mecanismos de crescimento durante a epitaxia de estruturas III-V baseadas na liga InP. Em particular, o principal objetivo foi correlacionar os mecanismos cinéticos durante a nucleação de nanoestruturas auto-formadas com as propriedades estruturais da camada que serve de substrato.

Todas as amostras foram crescidas usando um sistema de epitaxia por feixe químico (CBE). De forma geral as amostras foram caracterizadas usando microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de elétrons de alta energia (RHEED) e difração de raios-X.

Na primeira parte deste trabalho correlacionamos as mudanças morfológicas nos filmes homoepitaxiais de InP com o padrão de RHEED exibido durante o crescimento epitaxial. Mostramos que as mudanças morfológicas de 3D para 2D com os parâmetros de crescimento estão diretamente relacionadas com as reconstruções superficiais 2x1 e 2x4, respectivamente. Além disso, indicamos que a formação de defeitos morfológicos é devido à dimerização In-P, através da ativação local do mecanismo de *bias* na difusão. Por outro lado, também investigamos o efeito dos parâmetros de crescimento (temperatura, taxa de crescimento e quantidade de material) na nucleação e auto-formação de ilhas de InP sobre InGaP/GaAs.

Na segunda parte desta tese concentramos nossa atenção no efeito das propriedades da camada buffer de InGaP sobre nanoestruturas auto-formadas, principalmente sobre a sua organização espacial. Para tanto, em primeiro lugar, investigamos as propriedades de *bulk* da liga de InGaP e a dependência com os parâmetros de crescimento. Nossos resultados mostram que o InGaP exibe tanto ordenamento atômico de rede quanto modulação de composição.

Estes dois fenômenos estão correlacionados com o tipo de reconstrução superficial. Em específico, a liga de InGaP apresenta ordenamento $CuPt_B$ quando a superfície exibe reconstrução superficial 2x1, conforme descrito na literatura. Por outro lado, a reconstrução superficial 2x4 desempenha um papel importante no fenômeno de modulação de composição. De fato, tanto a modulação de composição quanto a morfologia superficial do filme depende dos mecanismos cinéticos de superfície, que envolvem tanto os átomos adsorvidos de In quanto de Ga.

Por fim mostramos que a modulação de composição na liga de InGaP pode organizar espacialmente a nucleação de ilhas de InP em uma rede quadrada. Além disso, mostramos que é possível criar redes bidimensionais de pontos quânticos de InAs/GaAs a partir do arranjo espacialmente ordenado das ilhas de InP/InGaP.

Abstract

In this work we study the growth mechanisms during epitaxy of III-V structures based on InP. The main goal was to correlate the kinetic mechanisms during nucleation of self-assembled nanostructures with the bulk properties of the buffer layer.

All samples were grown by chemical beam epitaxy (CBE) and characterized using atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM), reflection high-energy electron diffraction (RHEED) and X-ray diffraction.

In the first part of this work we correlate the morphological changes in homoepitaxial InP films with the RHEED pattern during growth process. We show that the morphological transition from 3D to 2D with growth parameters is related to changes in surface reconstruction, from 2×1 to 2×4 . Moreover, we point out that the formation of morphological defects is due to mixed In-P dimerization, via the local activation of the diffusion bias mechanism. On the other hand, we also investigate the influence of the growth parameters (temperature, growth rate and amount of deposited material) on the nucleation and self-assembly of InP islands grown on InGaP/GaAs layers.

In the second part of this work we concentrate our attention on the InGaP bulk properties, and their effect on the self-assembled InP nanostructures, mainly regarding their spatial ordering. In this way, we first investigate the dependence of InGaP bulk properties with the growth parameters. Our results show that our InGaP layers exhibit atomic ordering as well as compositional modulation.

Both phenomena are correlated to the surface reconstruction exhibited by the InGaP surface during growth process. The InGaP alloy presents CuPt_B atomic ordering when the RHEED pattern shows 2×1 reconstruction, in agreement with reports in literature. On the other hand, the 2×4 -type reconstruction plays an important role in the compositional modulation phenomena. Actually, both compositional modulation and surface morphology of InGaP films depend on surface kinetic mechanisms, and thus on In and Ga adatom mobilities.

At last we show that the compositional modulation in the InGaP alloy can be used to organize spatially the InP islands in a square lattice. Moreover, we point out that it is possible to produce bidimensional lattices of InAs/GaAs quantum dots starting from a template of laterally organized InP/InGaP nanostructures.

Conteúdo

1. Introdução Geral	01
1.1. Introdução	01
1.2. Crescimento Epitaxial	03
1.3. Mecanismos Cinéticos de Superfície	04
1.4. Auto-formação de Nanoestruturas em Sistemas Tensionados	07
1.5. Apresentação da Tese	11
1.6. Referências	12
2. Técnicas Experimentais	15
2.1. Epitaxia por Feixe Químico e Tipo de Substrato	15
2.2. Difração de Elétrons de Alta Energia (RHEED)	17
2.3. Microscopia por Ponta de Prova	19
2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão	20
2.5. Fotoluminescência e Difração de Raios-X	22
2.6. Referências	23
3. Homoepitaxia de InP	25
3.1. Introdução	25
3.2. Morfologia e Reconstrução Superficial	26
3.3. Evolução Temporal dos Terraços e Degraus	30
3.4. Dimerização e Formação de Defeitos Locais	32
3.5. Referências	36
4. Heteroepitaxia de InP/InGaP	38
4.1. Introdução	38
4.2. Efeito da Temperatura	39
4.3. Efeito de Taxa de Crescimento	41
4.4. Quantidade de Material e Nucleação	43
4.5. Forma das Ilhas de InP	47
4.6. Referências	49
5. Propriedades da <i>Buffer</i> de InGaP/GaAs	52
5.1. Introdução	52
5.2. Condições de Crescimento e Topografia	54
5.3. Ordenamento Atômico tipo CuPt _B	57
5.4. Modulação de Composição	61

5.5. Referências	66
6. Mecanismos de Superfície no InGaP	68
6.1. Introdução	68
6.2. Razão V/III e Reconstrução Superficial	70
6.3. Quantidade de In e Tipo de Substrato	74
6.4. Referências	76
7. Ordenamento Lateral de Ilhas Auto-Formadas	78
7.1. Introdução	78
7.2. Arranjo Bidimensional e Modulação de Composição	80
7.3. Grau de Descasamento e Razão V/III	83
7.4. Arranjo Lateral e Vertical em InAs/GaAs	86
7.5. Referências	91
Conclusões Gerais	94
Lista de Publicações	97

Capítulo 1

Introdução Geral

1.1 Introdução

A crescente demanda da tecnologia pela sociedade tem gerado a necessidade de um grande volume de dispositivos, eletrônicos e opto-eletrônicos, que possam realizar tarefas cada vez mais complexas. Isto motiva o desenvolvimento e aprimoramento dos mais variados circuitos integrados, os quais devem exibir alta velocidade de processamento, estabilidade e consumo reduzido.

Na área da Eletrônica, a grande maioria dos dispositivos é baseada no semicondutor silício (grupo IV da tabela periódica). Um dos motivos do silício ser o elemento dominante nesta área é a alta qualidade do dióxido de silício, que é um ótimo isolante e pode ser termicamente crescido sobre o silício. Além disso, Si na forma de sílica e silicatos perfaz cerca de 25% da crosta terrestre, fato que torna o Si a alternativa mais barata entre as várias outras possíveis [1].

Por outro lado, a recombinação elétron-buraco no silício é indireta; por este motivo, dispositivos opto-eletrônicos (por exemplo, lasers de estado sólido) e mesmo dispositivos eletrônicos que necessitam de respostas ultra-rápidas, tal como transistores para telefonia celular, são baseados em semicondutores III-V [1].

Os semicondutores III-V são ligas formadas entre os elementos do grupo III (por exemplo, Ga e In) e do grupo V (por exemplo, P e As), originando ligas binárias tais como InAs, InP e GaAs, ou mesmo ligas ternárias (por exemplo, InGaAs e InGaP) e quaternárias (por exemplo, InGaAsP). Tais materiais são mais comumente obtidos através de técnicas de crescimento epitaxial [2].

A mudança na composição não afeta somente fatores estruturais (parâmetro de rede), mas também as propriedades eletrônicas. A figura 1.1 mostra o diagrama de *bandgap* versus parâmetro de rede para diversos materiais semicondutores. As linhas contínuas representam ligas formadas pelos compostos situados nos extremos. A composição destas ligas pode ser variada continuamente. Por exemplo, a linha

laranja representa a liga ternária $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ (onde x representa a quantidade de In). É interessante notar que quando $x=0.485$, a liga de InGaP possui o mesmo parâmetro de rede do GaAs embora possua uma energia de *bandgap* mais alta. Esta possibilidade de poder variar intencionalmente tanto o parâmetro de rede quanto o *bandgap* é de extrema utilidade para o desenvolvimento da área de opto-eletrônica, pois permite a fabricação de dispositivos que trabalham em diferentes faixas do espectro eletromagnético. Além disso, permite a obtenção de estruturas formadas por várias camadas semicondutoras com o mesmo parâmetro de rede, mas propriedades eletrônicas distintas, permitindo a fabricação de outras classes de dispositivos. Um bom exemplo são os lasers de poços quânticos [3,4].

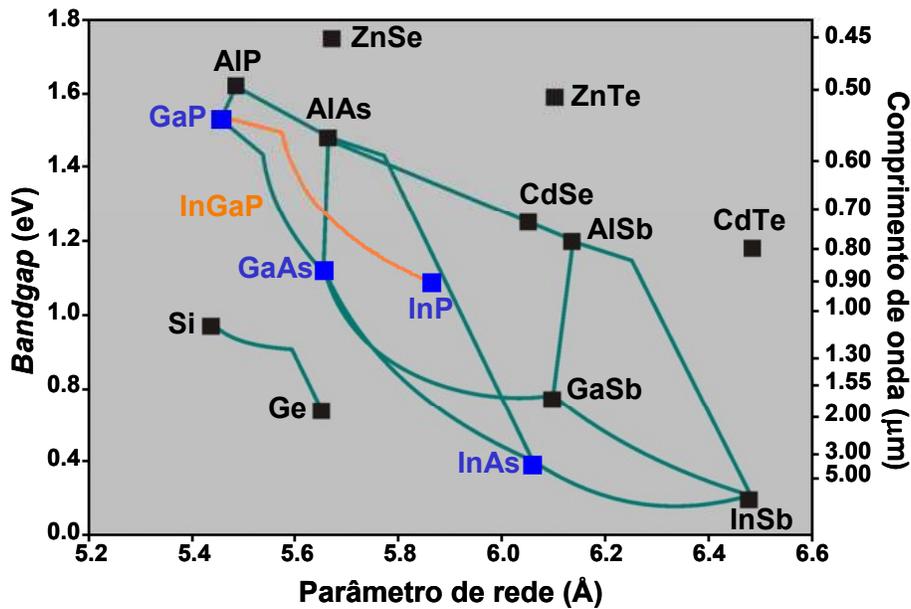


Figura 1.1: Diagrama da energia de *Gap* versus parâmetro de rede para diversos semicondutores. Os semicondutores III-V destacados em azul podem ser crescidos no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do IFGW-UNICAMP. As linhas contínuas correspondem a ligas formadas pelos materiais por elas conectados. Diferentes posições sobre estas linhas indicam diferentes composições. Em particular a liga InGaP com composição $x=0.485$ possui o mesmo parâmetro de rede do GaAs.

Em particular, nos últimos anos, a liga ternária $\text{In}_{0.485}\text{Ga}_{0.515}\text{P}$ crescida sobre GaAs(001) tem sido bastante aplicada industrialmente e estudada cientificamente, inclusive pelo Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do IFGW-UNICAMP [5]. Sua energia de *bandgap* em torno de 1,92 eV a 300K possibilita seu emprego como substituto da liga AlGaAs [6], cujo crescimento por algumas técnicas de epitaxia é dificultado pela eficiência do alumínio em se ligar com o oxigênio e o carbono, originando níveis profundos. Além disso, a heterojunção InGaP/GaAs apresenta maior descontinuidade na banda de valência, seletividade a ataques químicos e maior velocidade de recombinação superficial, favorecendo seu emprego na fabricação de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos.

Por outro lado, estruturas semicondutoras com baixa dimensionalidade (poços, fios e pontos quânticos) exibem características de transporte e estrutura eletrônica próprias, que vão desde condutividade quantizada até estruturas eletrônicas similares à dos átomos isolados. Por este motivo, a obtenção de nanoestruturas tem estimulado tanto estudos fundamentais em física quântica quanto a fabricação de dispositivos quânticos de nova geração, tais como transistores de um só elétron [7,8], diodos de tunelamento ressonante [9], memórias ópticas baseadas em pontos quânticos [10] e lasers semicondutores com alta eficiência de emissão [11]. A possibilidade da fabricação de dispositivos quânticos abre um novo horizonte nas áreas de óptica e opto-eletrônica bem como nos campos da criptografia e computação quânticas [12].

Na área dos semicondutores III-V [12,13,14], há duas maneiras mais comuns de se fabricar nanoestruturas. A primeira envolve processos de litografia, corrosão úmida e seca, recrescimento em amostras processadas e/ou epitaxia seletiva. A segunda maneira aproveita o acúmulo de tensão em estruturas tensionadas (ou seja, que possuem materiais com diferença no parâmetro de rede) durante o crescimento epitaxial para propiciar a auto-formação de nanoestruturas. A última técnica possui diversas vantagens em relação à primeira [12,13], e por este motivo, na última década ela tem se mostrado uma área de pesquisa intensa.

1.2 Crescimento Epitaxial

A produção de estruturas semicondutoras é feita normalmente por crescimento epitaxial, que pode ser compreendido, na maioria dos casos, como o crescimento de uma camada cristalina com a mesma orientação e estrutura cristalina exibida pela camada que serve de substrato [15]. Os átomos que formarão a camada são organizados em uma rede cristalina que, a princípio, segue o molde fornecido pelas ligações químicas pendentes na superfície do substrato cristalino. Em outras palavras, o substrato funciona como um modelo que será seguido pelo filme a ser formado. É bom ressaltar que, para haver crescimento epitaxial, algumas condições são imperativas: (i) ausência de impurezas ou regiões amorfas sobre a superfície do cristal; (ii) condições favoráveis para que os átomos formem as ligações químicas corretas.

No caso em que não há diferenças na estrutura e composição química da camada a ser depositada e do substrato, o crescimento é denominado homoepitaxial. Nesse caso, tanto substrato quanto camada epitaxial possuem o mesmo parâmetro de rede, e o processo de crescimento depende exclusivamente das propriedades superficiais. Exemplos são os sistemas GaAs/GaAs e InP/InP. Por outro lado, quando há diferença na composição química e/ou na estrutura cristalina, o crescimento é denominado heteroepitaxial. Camada e substrato podem ter ou não o mesmo parâmetro de rede, e o processo de crescimento pode depender também das propriedades de *bulk* dos materiais envolvidos. Exemplos são o $\text{In}_{0.485}\text{Ga}_{0.515}\text{P}/\text{GaAs}$

(mesmo parâmetro de rede) e InP/GaAs (~3.8% de diferença no parâmetro de rede). Neste último ocorre a auto-formação de nanoestruturas 3D.

Há diferentes técnicas de crescimento epitaxial, que variam conforme a fase em que os átomos a serem depositados se encontram (líquida, vapor ou molecular) e o tipo de precursor (material fonte desses átomos) [2,16,17]. Dentre todas, destaca-se a técnica MBE [17] (do inglês *molecular beam epitaxy*) pela sua simplicidade em termos de uso e modelamento. Trata-se da deposição física, que permite um alto grau de controle sobre a espessura das camadas crescidas e a diminuição na largura das interfaces entre camadas com composições distintas. Nesta técnica, o substrato é mantido aquecido dentro de uma câmara de ultra alto vácuo, de forma que os átomos ou moléculas o atingem sob a condição de fluxo molecular, ou seja, o caminho livre médio das espécies é maior que a distância da fonte ao substrato. Isso possibilita transições abruptas na escala atômica entre diferentes camadas através da interrupção do feixe molecular. O feixe molecular é formado por átomos ou moléculas do próprio material que constituirá a camada epitaxial. No caso do crescimento de GaAs, são átomos de Ga e moléculas de As₂ ou As₄.

1.3 Mecanismos Cinéticos de Superfície

A dinâmica dos átomos no crescimento epitaxial, no caso da técnica MBE, é governada basicamente por três processos cinéticos; (1) deposição, (2) difusão e (3) dessorção, esquematizados na figura 1.2a [18].

Na deposição o átomo incidente interage com a superfície cristalina, se prendendo a ela. Isto pode ocorrer de duas formas: por uma adsorção física, ou seja, interação de natureza coulombiana através de forças de Van der Waals, permanecendo em poços de potencial rasos de onde pode escapar facilmente; ou por adsorção química, isto é, incorporação à superfície através da formação de ligações químicas com os átomos do substrato.

O principal processo de relaxação superficial é a difusão dos átomos adsorvidos sobre a superfície. Este movimento depende das barreiras de potencial associadas às configurações locais da superfície bem como da temperatura do substrato.

Já a dessorção é o processo no qual o átomo deixa a superfície do cristal retornando à fase vapor. Dependendo da temperatura do substrato ou da sobre-pressão proporcionada pelo feixe molecular, o átomo adsorvido na superfície pode escapar da superfície (mesmo às custas do rompimento de ligações químicas) antes que seja definitivamente incorporado à camada epitaxial. A probabilidade de um átomo dessorvido depositar-se novamente é praticamente nula.

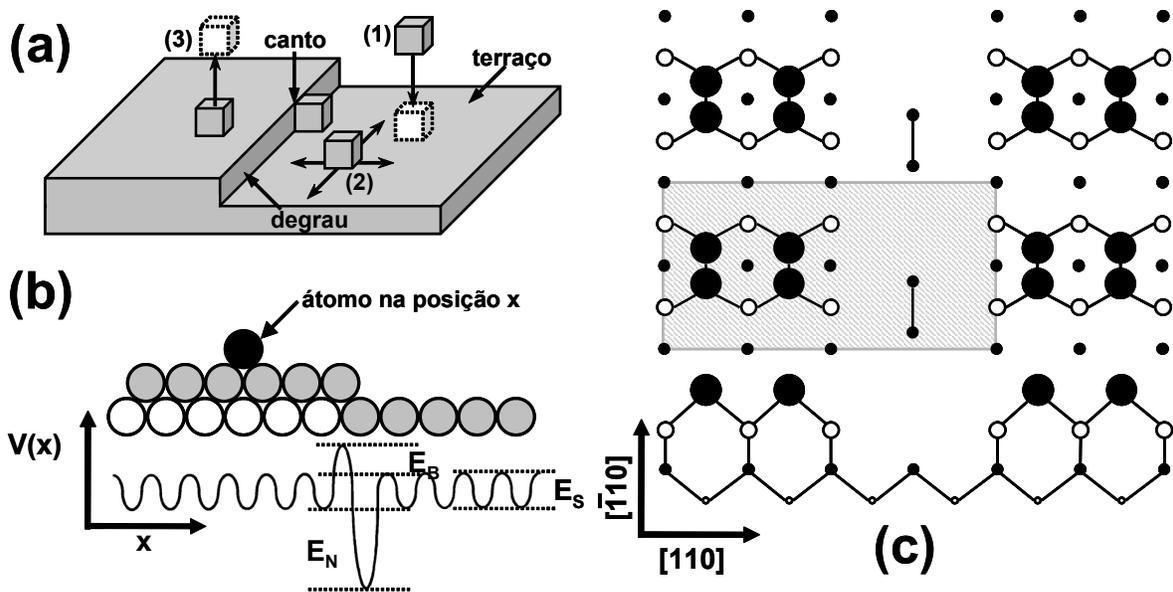


Figura 1.2: (a) mecanismos (1-deposição, 2-difusão e 3-dessorção) e estruturas microscópicas durante o crescimento epitaxial, (b) mecanismo de *bias* na difusão e (c) reconstrução superficial 2x4 com dímeros da mesma espécie.

Os processos de difusão e dessorção são termicamente ativados. Isso significa que existe uma competição entre esses dois processos durante o crescimento. Contudo, na faixa de temperatura normalmente empregada na técnica MBE, considera-se que a taxa do processo de dessorção é praticamente desprezível em comparação à de difusão.

A probabilidade de ocorrer o processo de difusão depende da configuração superficial em que o átomo adsorvido se encontra. Por isso, o tipo de superfície e as microestruturas presentes têm um papel fundamental na cinética superficial dos átomos. Normalmente, a superfície do cristal não é formada por um único plano cristalino, mas por planos cristalinos (terraços) separados por degraus, os quais, por sua vez, podem apresentar descontinuidades (cantos de degrau), conforme esquematizado na figura 1.2a. Tanto nos degraus como nos cantos há um número maior de ligações químicas pendentes, devido à ausência dos átomos laterais. Dessa forma, caso um átomo adsorvido alcance uma dessas posições, sua interação com a superfície tornar-se-á mais forte. A figura 1.2b mostra o esquema de uma superfície unidimensional, na qual o potencial do átomo adsorvido (destacado em preto), em relação à superfície durante o processo de difusão, é apresentado em função de sua posição. Para que o átomo passe da posição atual para uma posição vizinha (no mesmo terraço) é necessário desfazer a interação com o átomo diretamente abaixo, representada pela energia E_S . Na verdade, na maioria dos modelos, E_S é uma energia efetiva que leva em conta a interação do átomo com outros átomos vizinhos que se encontram no plano inferior (interação com o plano). Por outro lado, se o átomo estiver justamente no degrau, ele tenderá a formar ligações químicas laterais com os átomos do degrau, e conseqüentemente, sua energia de interação

será $E_S + E_N$. De forma análoga, se o átomo estiver num canto o número de ligações laterais aumentará, e sua energia será dada por $E_S + nE_N$, onde n representa o número de ligações laterais.

Além disso, os degraus podem influenciar no processo de difusão dos átomos adsorvidos através da descontinuidade criada nos terraços; a falta de simetria na superfície do cristal em torno de um degrau pode modificar o processo de difusão dos átomos localmente. Baseando-se neste argumento, Schwoebel e Shipsey [19] propuseram um mecanismo cinético para explicar seus resultados experimentais, denominado *bias* na difusão ou Barreira Schwoebel. De maneira simplificada, os átomos que se aproximam do degrau pelo lado superior precisam de uma energia extra para ultrapassá-lo. Isso significa que a probabilidade do átomo ser refletido pelo degrau é superior à probabilidade do átomo alcançar o terraço inferior.

Esta anisotropia na difusão leva a uma incorporação preferencial dos átomos adsorvidos nos degraus dos terraços superiores, gerando uma corrente ascendente de átomos. Esta corrente ascendente é puramente de não-equilíbrio, pois ocorre no sentido inverso ao esperado para a relaxação superficial. Conseqüentemente, o crescimento pode se tornar instável, no sentido em que a superfície torna-se mais rugosa, mesmo às custas da formação de um maior número de ligações pendentes, ou seja, do aumento da energia superficial [18].

Normalmente, os detalhes do mecanismo de *bias* na difusão e sua implementação variam conforme o modelo proposto [20]. Entretanto, em termos do potencial de interação, geralmente assume-se uma energia extra no processo de difusão do átomo. No caso do esquema da figura 1.2b, E_B representa a energia extra no potencial do átomo adsorvido caso ele se aproxime do degrau pela borda superior.

Por fim, mesmo sobre os terraços, há características superficiais que afetam o processo de difusão. O arranjo atômico da superfície não é igual ao apresentado pelo material em *bulk*. Para minimizar o número de ligações atômicas pendentes, os átomos superficiais se re-arranjam diferentemente do que aqueles dentro do cristal. Este fenômeno é denominado reconstrução superficial. A figura 1.2c mostra uma reconstrução típica da superfície do GaAs(001) [21]. Essa reconstrução é denominada 2x4 uma vez que há uma célula unitária (parte hachurada) bem definida com comprimento de 2 distâncias atômicas e largura de 4 distâncias atômicas entre átomos da mesma camada atômica (átomos menores em preto). Além disso, apresentam dímeros da mesma espécie, no caso, 2 átomos superficiais do grupo V ligados (átomos maiores em preto). O tipo de reconstrução depende tanto das características da superfície cristalina quanto das condições de crescimento (temperatura, pressão, etc). Por exemplo, a reconstrução superficial do GaAs (001) passa de 2x4 com dímeros As-As para 4x2 com dímeros Ga-Ga na ausência de sobre-pressão de As_2 [22].

Do ponto de vista de simulação Monte Carlo cinético, esses detalhes da estrutura superficial são incorporados através de energias de ligação, por exemplo, E_S , E_N e E_B no esquema da figura 1.2b, que

representam a interação efetiva do átomo adsorvido com a configuração estrutural da superfície. Dessa forma, embora seja difícil ter uma comparação direta com mecanismos microscópicos envolvidos, modelos desse tipo, através dos processos básicos de difusão, deposição e dessorção, permitem o estudo de diversos detalhes do crescimento epitaxial, tal como a evolução superficial da camada sendo crescida.

Em resumo, o crescimento epitaxial é o resultado de um fenômeno fora do equilíbrio envolvendo a interação de um número muito grande de átomos sobre uma superfície cristalina. As interações dependem tanto das propriedades extrínsecas (temperatura em que se mantém o substrato, taxa de deposição ou mesmo morfologia inicial do filme) como das propriedades intrínsecas (tipo de rede cristalina e energia de ligação que os átomos fazem entre si) ao material.

1.4 Auto-formação de Nanoestruturas em Sistemas Tensionados

Como citado anteriormente, o crescimento heteroepitaxial ocorre quando um filme de um determinado material é depositado num substrato cristalino de composição química distinta. Diferentemente do caso homoepitaxial, a evolução superficial durante o crescimento heteroepitaxial também depende das propriedades de *bulk* do filme e do substrato bem como da interface formada entre eles. Basicamente, três modos de crescimento podem ocorrer durante a deposição do filme sobre o substrato [23,24]: Frank-van der Merwe (FM), Stranski-Krastanow (SK) e Volmer-Weber (VW). A figura 1.3 mostra esquematicamente as características básicas da cada modo de crescimento. No modo FM, o crescimento ocorre camada a camada (2D) de maneira similar à homoepitaxia. Um exemplo é o crescimento de $\text{In}_{0,485}\text{Ga}_{0,515}\text{P}$ sobre $\text{GaAs}(001)$. No modo SK para os primeiros instantes de deposição aparece uma fina camada tensionada (parte superior da figura 1.3). Com o aumento da quantidade de material depositado a espessura do filme torna-se maior que uma certa “espessura crítica”. Neste ponto, começam a se formar ilhas 3D coerentes que coexistem com um filme fino chamado “camada molhante”. A formação das ilhas permite a relaxação parcial da tensão através da deformação do filme e do substrato. Este é o caso do sistema $\text{InP}/\text{GaAs}(001)$. No modo VW a morfologia é caracterizada pela presença apenas de ilhas 3D, sem ocorrer a formação da camada molhante. Um exemplo em sistemas semicondutores III-V é o $\text{InAs}/\text{GaP}(001)$.

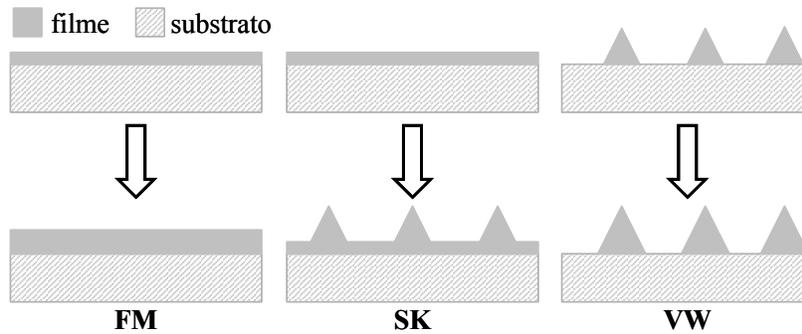


Figura 1.3: Esquema dos três modos principais de crescimento heteroepitaxial. No modo FM, o crescimento ocorre camada a camada (2D), formando um filme fino tensionado sobre o substrato. No modo SK, para os primeiros instantes de deposição aparece uma fina camada tensionada (parte superior). Com o aumento da quantidade de material depositado a espessura do filme torna-se maior que uma certa “espessura crítica”. Neste ponto, começam a se formar ilhas 3D coerentes que coexistem com um filme fino chamado “camada molhante”. Já no modo VW a morfologia é caracterizada pela presença apenas de ilhas 3D, sem ocorrer a formação da camada molhante.

A evolução em um ou outro modo de crescimento depende da tensão acumulada no sistema filme e substrato (devido ao descasamento de parâmetro de rede entre os dois materiais), da relação entre as energias nas interfaces e dos processos cinéticos envolvidos durante a deposição.

A figura 1.4 mostra uma 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 substrato. Este diagrama foi obtido por Daruka e Barabási [23,24] a partir de um modelo de equilíbrio termodinâmico. Embora as técnicas de crescimento sejam basicamente de não equilíbrio, diversos modelos que usam somente considerações de equilíbrio conseguem capturar a essência do processo de auto-formação das nanoestruturas [23-27]. Nesse caso, a energia livre (ou a energia interna, considerando que a contribuição da entropia do sistema seja desprezível) por átomo é minimizada em função da configuração estrutural do sistema. Em outras palavras, determina-se o arranjo que minimiza a energia livre para um determinado conjunto de parâmetros do sistema, dentre os quais, encontram-se o descasamento e a quantidade de filme depositado.

Nesse diagrama são esquematizadas as características básicas de cada modo de crescimento descrito acima. Os painéis ao lado do diagrama de fase apresentam um esquema das estruturas presentes em cada fase. Para pequenos valores de descasamento entre filme e substrato, o crescimento ocorre no modo FM e, o filme se mantém bidimensional até uma certa espessura crítica. A partir dessa espessura, formam-se estruturas 3D na superfície do filme (ilhas hachuradas na figura 1.4), cujo parâmetro de rede não segue o do substrato. Elas são geralmente denominadas ilhas relaxadas.

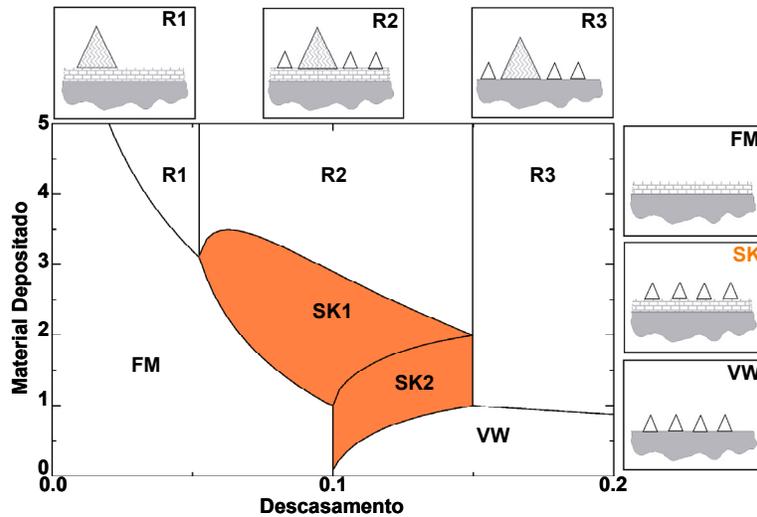


Figura 1.4: Diagrama de fase em função do descasamento e quantidade de material no crescimento de sistemas tensionados [23,24]. As fases em que ocorrem os modos de crescimento Frank-van der Merwe (FM), Stranski-Krastanow (SK) e Volmer-Weber (VW) são indicadas por suas siglas. As fases indicadas por R1, R2 e R3 exibem ilhas 3D que crescem (ilhas hachuradas) indefinidamente através do mecanismo denominado *Ripening*. 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) dentro do filme 2D.

Por outro lado, conforme se aumenta o descasamento entre filme e substrato, a espessura crítica torna-se cada vez menor. A partir de um certo valor de descasamento, o crescimento ocorre no modo SK, isto é, formação de uma camada bidimensional juntamente com ilhas 3D coerentes. Na figura 1.4, para valores de descasamento mais altos ainda, não há a formação da camada molhante e o modo de crescimento é basicamente o VW. Tanto no SK quanto no modo VW, formam-se ilhas 3D coerentes, isto é, que exibem aproximadamente o mesmo parâmetro de rede do substrato. O mecanismo responsável pela formação espontânea dessas estruturas 3D é a relaxação parcial da tensão através da deformação coerente do filme e do substrato. A distribuição tridimensional do material depositado (filme) permite, através da expansão ou compressão lateral locais da rede cristalina tanto do filme como do substrato, a redução da energia elástica acumulada dentro do filme e substrato, na região próxima à superfície. Por outro lado, o aumento da área superficial aumenta a energia livre de superfície. Portanto, a formação e a evolução dessas estruturas 3D dependem do balanço entre as energias de tensão filme e substrato e a energia superficial.

O diagrama de fase da figura 1.4 não somente prediz os modos básicos de crescimento, mas também produz uma caracterização detalhada das possíveis fases em termos da densidade de ilhas, tamanho de equilíbrio e onde aplicável, da espessura crítica da camada molhante. De fato, vários aspectos experimentais observados nos sistemas heteroepitaxiais CdSe/ZnSe, Ge/Si e InAs/GaAs são preditos [28].

Por exemplo, a redução da espessura crítica com o grau de descasamento [29] e que a estabilidade das ilhas 3D depende da quantidade de material depositado [30,31].

Por outro lado, o modelo de Daruka e Barabási [23,24] não engloba os efeitos dos processos cinéticos discutidos na seção anterior por ser um modelo de equilíbrio termodinâmico. Nesse caso, não é capaz de prever a influência das condições de crescimento (temperatura e taxa de deposição) bem como a aleatoriedade na nucleação das ilhas 3D. Portanto, pode ser comparado diretamente apenas em situações em que o processo é quase de equilíbrio ou pode servir de ponto inicial para a análise de processos fora do equilíbrio.

Na verdade, características tais como tamanho e distribuição espacial das nanoestruturas auto-formadas durante o crescimento epitaxial de filmes tensionados dependem da coexistência de efeitos de equilíbrio e de não equilíbrio. Isso é tanto verdade que, por exemplo, Ramachandran et al [32] mostraram experimentalmente a formação de estruturas quase-3D durante a transição de filme 2D para ilhas 3D no sistema InAs/GaAs(001). Isso indica uma maior complexidade na evolução morfológica do sistema que a prevista pelos modelos termodinâmicos.

A fim de explicar os efeitos dos processos cinéticos em sistemas tensionados, modelos dinâmicos e simulações Monte Carlo cinético também têm sido desenvolvidos [28,33-36]. Estes modelos teóricos explicam razoavelmente bem a maioria dos resultados experimentais em seus pontos essenciais, entretanto ainda são limitados. Em sistemas heteroepitaxiais, a mobilidade de um átomo é determinada não somente pela configuração local da superfície, mas também pelo campo de tensão não-local. Já que a tensão depende da morfologia superficial completa e da composição, modelar o crescimento de sistemas tensionados ao nível atômico é muito caro do ponto de vista computacional.

O modo geralmente mais estudado em crescimentos de sistemas heteroepitaxiais tensionados é o modo Stranski-Krastanow (SK). Isto ocorre porque as nanoestruturas formadas neste modo exibem efeitos de confinamento quântico dos portadores e níveis discretos de energia. Por outro lado, o crescimento pode ser controlado de forma a evitar as ilhas 3D relaxadas, que exibem diferentes propriedades eletrônicas devido aos defeitos presentes no material. Em relação às propriedades eletrônicas, as nanoestruturas que são alongadas em uma direção podem confinar os portadores em duas dimensões enquanto as ilhas 3D podem confinar os portadores em três dimensões. Por este motivo, elas são normalmente denominadas fios e pontos quânticos, respectivamente.

A exibição de propriedades quânticas torna a formação espontânea de nanoestruturas semicondutoras pelo modo de crescimento SK um meio promissor no desenvolvimento de dispositivos com novas propriedades ópticas e eletrônicas. Entretanto, em geral, as nanoestruturas auto-formadas distribuem-se aleatoriamente e não possuem homogeneidade absoluta em tamanho, forma e/ou composição. Por outro lado, organização espacial e homogeneidade são imprescindíveis dependendo da

aplicação que se pretende [12,13]. Nesse contexto, diversos trabalhos teóricos e experimentais têm sido desenvolvidos com o objetivo de entender os mecanismos básicos que determinam a nucleação e as características (distribuição espacial, forma, composição, etc) destas nanoestruturas [12-14,37-41] e, por consequência, tornar o processo controlável.

1.5. Apresentação 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 na liga InP, que tem sido estudada pelo nosso grupo nos últimos anos. Neste trabalho, tanto a evolução morfológica do filme homoepitaxial quanto de sistemas heteroepitaxiais é investigada. Nos sistemas heteroepitaxiais, tenta-se correlacionar os mecanismos cinéticos com as propriedades estruturais da camada que serve como substrato.

Em particular, foram crescidas ilhas 3D de InP pelo modo SK sobre uma *buffer* de InGaP/GaAs(001). A diferença de parâmetro de rede entre InP e $\text{In}_{0,485}\text{Ga}_{0,515}\text{P}/\text{GaAs}$ é de 3.8%, ou seja, a mesma do sistema InP/GaAs. Há dois motivos principais para se ter escolhido o InGaP/GaAs como camada *buffer* para a nucleação de ilhas de InP ao invés da deposição direta sobre GaAs. Em primeiro lugar, esta escolha evita a troca entre os elementos do grupo V, isto é, entre As e P. Este efeito pode modificar tanto a composição quanto a forma das nanoestruturas [41]. Em segundo lugar, abre a possibilidade de controlar as características das nanoestruturas através das propriedades de *bulk* e superficiais da liga ternária InGaP. Em particular, no trabalho de tese de doutorado realizado no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do IFGW-UNICAMP, J. Bettini mostrou que o InGaP crescido por epitaxia por feixe químico exibe regiões de até ~70 nm com ordenamento atômico e estruturas superficiais distintas [5]. Além disso, ligas ternárias ou quaternárias podem exibir variações locais em sua composição. Estes fenômenos podem afetar a nucleação dos pontos quânticos e por isso foram investigados.

Esta tese está dividida da seguinte maneira. O capítulo 2 apresenta a técnica de epitaxia utilizada para o crescimento das estruturas semicondutoras, bem como as técnicas de caracterização estrutural e óptica empregadas para análise dos diversos sistemas crescidos. No capítulo 3 é discutido o efeito da reconstrução superficial da superfície do InP(001) na evolução superficial de camadas homoepitaxiais. Ao mesmo tempo, discute-se qualitativamente a influência nos mecanismos cinéticos de superfície. O capítulo 4 trata da auto-formação de ilhas de InP/InGaP. Em particular, investiga-se a influência dos mecanismos cinéticos através da mudança das condições de crescimento nas características das ilhas 3D formadas. No capítulo 5 são apresentados os fenômenos de *bulk* presentes na liga ternária de InGaP e a influência das condições de crescimento. Por outro lado, o capítulo 6 trata da correlação do fenômeno de modulação de

composição e da morfologia superficial do InGaP com o tipo de reconstrução superficial durante o crescimento da liga. No capítulo 7 estuda-se a possibilidade de se obter ilhas de InP organizadas lateralmente utilizando-se o campo de tensão periódico criado pela modulação de composição dentro da *buffer* de InGaP. Discute-se também a auto-formação de redes bi e tridimensionais de pontos quânticos a partir de um *template* de InP/InGaP organizado lateralmente.

1.6. 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] W. T. Tsang, “Very low current threshold GaAs/Al_{0,5}Ga_{0,5}As double-heterostructure lasers grown by chemical beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 511 (1986).
- [7] M. H. Devoret e H. Grabert, “Single charge tunneling”, Plenum Press (1991).
- [8] L. Zhuang, L. Guo, e S. Y. Chou, “Silicon single-electron quantum-dot transistor switch operating at room temperature”, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1205 (1998).
- [9] E. E. Vdovin, A. Levin, A. Patane, L. Eaves, P. C. Main, Y. N. Khanin, Y. V. Dubrovskii, M. Henini, e G. Hill, “Imaging the electron wave function in self-assembled quantum dots”, *Science* **290**, 122 (2000).
- [10] 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, “Quantum dot lasers: breakthrough in optoelectronics”, *Thin Solid Films* **367**, 235 (2000).
- [11] A.J. Shields, M.P. O'Sullivan, I. Farrer, D.A. Ritchie, K. Cooper, C.L. Foden e M. Pepper, “Optically induced bistability in the mobility of a two-dimensional electron gas coupled to a layer of quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 735 (1999).
- [12] P. M. Petroff, A. Lorke, e A. Imamoglu, “Epitaxially self-assembled quantum dots”, *Physics Today*, 46 (May 2001).
- [13] D. Bimberg, M. Grundmann, e N. N. Ledentsov, “Quantum dot heterostructures”, John Wiley & Sons Ltd. (1999).

- [14] Z. I. Alferov, "The history and future of semiconductor heterostructures", *Semiconductors* **32**, 1 (1998)
- [15] "Handbook of crystal growth, thin films and epitaxy", volume 3a, editado por D. T. J. Hurle, Elsevier Science, Amsterdam (1994).
- [16] 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).
- [17] M.A. Herman e H. Sitter. "Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status". editado por M.B. Panish, Springer-Verlag (1989).
- [18] A. -L. Barabási, e H. E. Stanley, "Fractal concepts in surface growth". Cambridge University Press (1995).
- [19] R. L. Schwoebel, e E. J. Shipsey, "Step motion on crystal surfaces", *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966).
- [20] K. Kyuno e G. Ehrlich, "Step-edge barriers: Truths and kinetic consequences", *Surf. Sci. Lett.* **383**, L766 (1997).
- [21] D. D. Vvedensky, M. Itoh, G. R. Bell, T. S. Jones e B. A. Joyce, "Island nucleation and growth during homoepitaxy on GaAs (001)-(2x4)", *J. Cryst. Growth* **201**, 56 (1999).
- [22] Q.-K. Xue, T. Hashizume e T. Sakurai, "Scanning tunneling microscopy study of GaAs(001) surfaces", *Appl. Surf. Sci.* **141**, 244 (1999).
- [23] I. Daruka e A. -L. Barabási, "Dislocation-free island formation in heteroepitaxial growth: A study at equilibrium", *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3708 (1997).
- [24] I. Daruka e A. -L. Barabási, "Equilibrium phase diagrams for dislocation free self-assembled quantum dots", *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2102 (1998).
- [25] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, P. S. Kop'ev e D. Bimberg, "Spontaneous ordering of arrays of coherent strained islands", *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2968 (1995).
- [26] B. J. Spencer e J. Tersoff, "Equilibrium shapes and properties of epitaxially strained islands", *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4858 (1997).
- [27] I. Daruka, J. Tersoff e A.-L. Barabási, "Shape transition in growth of strained islands", *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2753 (1999).
- [28] A. -L. Barabási, "Thermodynamic and kinetic mechanisms in self-assembled quantum dot formation", *Mat. Sci. Eng.* **B67**, 23 (1999).
- [29] G. Abstreiter, P. Schittenhelm, C. Engel, E. Silveira, A. Zrenner, D. Meertens e W. Jager, "Growth and characterization of self-assembled Ge-rich islands on Si", *Semicon. Sci. Technol.* **11**, 1521 (1996).
- [30] W. Seifert, N. Carlsson, M. Miller, M. -E. Pistol, L. Samuelson e L. Wallenberg, "In-situ growth of quantum dot structures by the stranski-krastanow growth mode", *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **33**, 423 (1996).

- [31] R. Nötzel, “Self-organized growth of quantum-dot structures”, *Semicon. Sci. Technol.* **11**, 1365 (1996).
- [32] T. R. Ramachandran, A. Madhukar, I. Mukhametzhanov, R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie e P. Chen, “Nature of Stranski–Krastanow growth of InAs on GaAs(001)”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1330 (1998).
- [33] A. –L. Barabási, “Self-assembled island formation in heteroepitaxial growth”, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2565 (1997).
- [34] T. T. Ngo, P. M. Petroff, H. Sakaki e J. L. Merz, “Simulation model for self-ordering of strained islands in molecular-beam epitaxy”, *Phys. Rev. B* **53**, 9618 (1996).
- [35] S. A. Chaparro, J. Drucker, Y. Zhang, D. Chandrasekhar, M. R. McCartney e D. J. Smith, “Strain-driven alloying in Ge/Si(100) coherent islands”, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1199 (1999).
- [36] Ch. Heyn e C. Dumat, “Formation and size evolution of self-assembled quantum dots”, *J. Cryst. Growth* **227**, 990 (2001).
- [37] D.J. Eaglesham e M. Cerullo, “Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)”, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [38] Q. Xie, P. Chen e A. Madhukar, “InAs island-induced-strain driven adatom migration during GaAs overlayer growth”, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2051 (1994).
- [39] G. Medeiros-Ribeiro, A. L. Bratkovski, T. I. Kamins, D. A. A. Ohlberg e R. S. Williams, “Shape transition of germanium nanocrystals on a silicon (001) surface from pyramids to domes”, *Science* **279**, 353 (1998).
- [40] H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, e M. M. G. de Carvalho, “Faceting evolution during self-assembling of InAs/InP quantum wires”, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3854 (2001).
- [41] H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, J. R. R. Bortoleto e M. M. G. de Carvalho, “Role of group V exchange on the shape and size of InAs/InP self-assembled nanostructures”, *J. Appl. Phys.* **92**, 7523 (2002).

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

2.1 Epitaxia por Feixe Químico e Tipo de Substrato

Para o crescimento das amostras foi empregado o sistema CBE (do inglês *chemical beam epitaxy*), modelo Riber 32, do IFGW-UNICAMP. A figura 2.1 mostra o esquema geral do equipamento. Durante o crescimento, o substrato é mantido na câmara de alto vácuo onde são injetados os precursores, hidretos como fonte de átomos do grupo V e vapores de organometálicos como fonte do grupo III. A temperatura da superfície é controlada com a ajuda de um pirômetro infravermelho calibrado pelo ponto de fusão do InSb [1]. Os precursores do grupo V são AsH_3 e PH_3 . Estes hidretos são decompostos termicamente em As_2 e P_2 logo antes de serem injetados na câmara de crescimento. As fontes do grupo III (In e Ga) são trimetilíndio (TMI) e trietilgálio (TEG), ambos arrastados para a câmara por H_2 ultrapuro.

O emprego de um feixe molecular de organometálicos introduz maior complexidade nas reações químicas superficiais no crescimento por CBE quando comparado com o MBE. Isto ocorre porque é preciso que as moléculas de organometálicos sejam quebradas para haver a liberação dos átomos do grupo III, e conseqüentemente, crescimento epitaxial. Como ocorre na Deposição Química de Vapores Organometálicos (MOCVD), a própria superfície do cristal catalisa a quebra por pirólise das moléculas de organometálicos. Isso introduz vantagens e desvantagens à técnica. Por um lado, pode haver a presença residual de carbono ou hidrogênio proveniente das moléculas organometálicas. Por outro, possibilita o crescimento seletivo [2,3], ou seja, que ocorre apenas em áreas pré-determinadas, através do recobrimento prévio da superfície por uma máscara, geralmente de material dielétrico. O material da máscara não catalisa a quebra das moléculas de organometálicos nas áreas recobertas evitando, portanto, a deposição de filme sobre as mesmas. No sistema MBE este tipo de crescimento seletivo normalmente não ocorre.

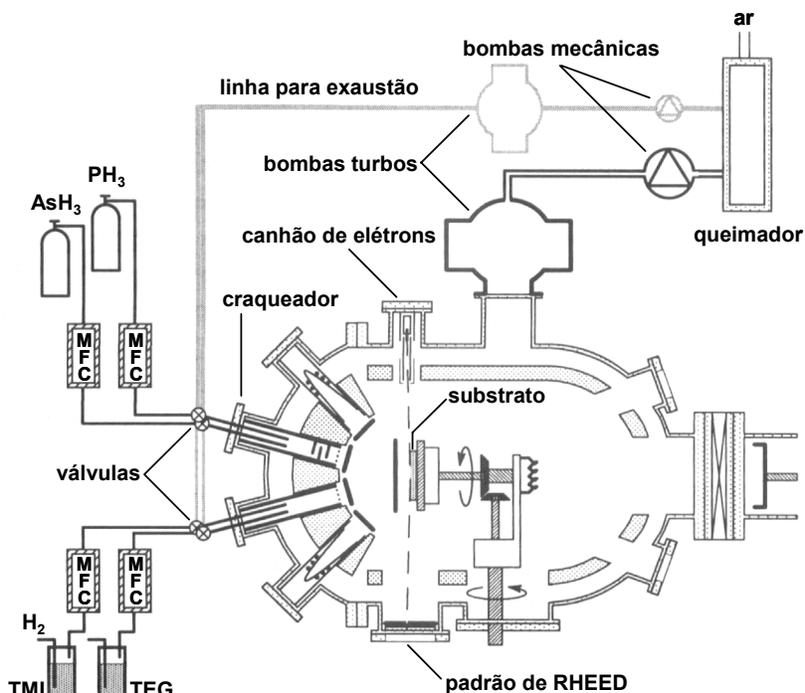


Figura 2.1: Esquema do sistema CBE do IFGW-UNICAMP; usado no crescimento epitaxial das amostras. A figura também ilustra disposição do canhão de elétrons (20 keV) e da tela de fósforo do sistema RHEED acoplado à câmara de crescimento.

Apesar do aumento da complexidade química devido a utilização de precursores não elementais, assume-se geralmente que a evolução do crescimento epitaxial por CBE 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. Para tanto, certas hipóteses devem ser verificadas experimentalmente. Em primeiro lugar, a quebra dos organometálicos deve ser 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 e 500 – 600° C para o GaAs. Nessas faixas, 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 [4,5]; a eficiência do processo de pirólise proporciona a liberação rápida dos átomos do grupo III. Em segundo lugar, a influência dos resíduos resultantes da pirólise (carbono e hidrogênio) deve ser desprezível, pelo menos do ponto de vista da cinética de crescimento. Em outras palavras, os resíduos não devem causar mudanças significativas na morfologia superficial do filme em crescimento. Esse ponto também é geralmente satisfeito, embora alguns trabalhos apontem uma possível influência do hidrogênio [6].

Os filmes discutidos nesta tese foram crescidos sobre substratos de InP (001) e de GaAs(001). Para a homoepitaxia de InP foram utilizados substratos nominais de InP (001) com erro no ângulo de corte

$\leq 0.1^\circ$. O tamanho dos terraços para esse ângulo é da ordem de 100 nm. Para os filmes heteroepitaxiais foram utilizados substratos nominais de GaAs com erro no ângulo de corte $\leq 0.1^\circ$ e vicinais com ângulo do corte intencional de 2° na direção [110]. A distância entre os degraus neste último caso é da ordem de 10 nm. Nestes substratos vicinais (denominados substratos tipo-A) os degraus formados intencionalmente possuem ligações pendentes terminadas no elemento do grupo III (Ga no caso do GaAs).

A desoxidação dos substratos foi feita termicamente dentro da câmara de crescimento, imediatamente antes da deposição dos filmes. Os substratos de InP foram mantidos à temperatura de 535°C com sobre-pressão de P_2 durante 10 min. De forma análoga, os substratos de GaAs foram mantidos à temperatura de 600°C por 10 min com sobre-pressão de As_2 .

2.2 Difração de Elétrons de Alta Energia (RHEED)

Uma vez que as pressões durante o crescimento por CBE são razoavelmente baixas, da ordem de 10^{-5} Torr, é possível monitorar a superfície cristalina *in situ* por 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 próprio crescimento. Em particular, o sistema CBE do IFGW-UNICAMP possui acoplado um sistema RHEED, cuja disposição está ilustrada na figura 2.1.

Nesta técnica, um feixe de elétrons com energia entre 5-50 keV incide no substrato com um ângulo θ ($0 \leq \theta \leq 5^\circ$), conforme esquematizado na figura 2.2a. Um padrão de difração gerado pela interação dos elétrons com a superfície da amostra é projetado numa tela de fósforo situada apropriadamente em uma das janelas da câmara de crescimento (veja figura 2.1). A imagem do padrão é então filmada por uma câmara conectada a uma placa de captura de vídeo, digitalizada e armazenada no computador para análise posterior.

Os padrões de RHEED podem ser otimizados girando o azimute¹ da amostra (ângulo ϕ na figura 2.2.a) até que a direção cristalina que se deseja analisar fique paralela à direção de incidência do feixe de elétrons. A difração do feixe incidente leva à formação de pontos e/ou linhas (dependendo da topografia do filme) normais à borda de sombra produzida pela amostra [7,8]. Estes pontos e/ou linhas estão superpostos num fundo de intensidade bastante uniforme cuja origem é devida aos elétrons espalhados inelasticamente.

¹ Neste trabalho o termo azimute se refere à direção de incidência do feixe.

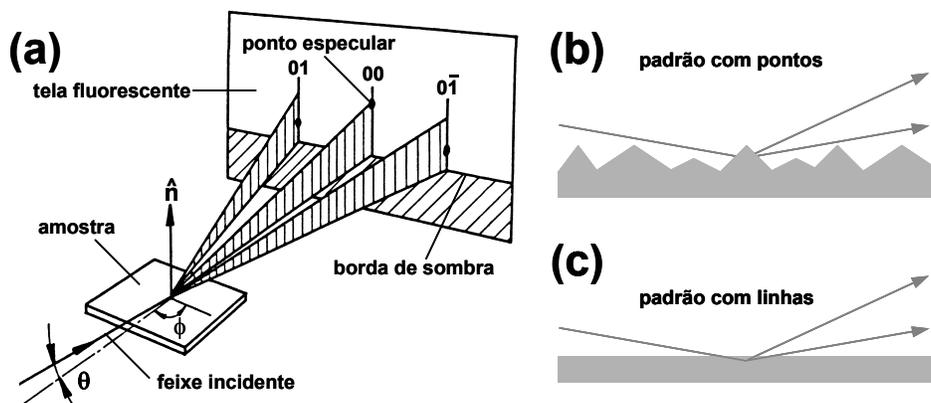


Fig. 2.2: Esquema da geometria do RHEED e modos de difração de elétrons; (a) o feixe de elétrons incide com um baixo ângulo (θ) e azimute (ϕ) no plano da superfície, produzindo um padrão de difração que depende da morfologia da superfície, (b) difração por transmissão-reflexão, cujo resultado é um padrão de pontos e (c) difração por reflexão, resultando num padrão de linhas.

O processo de difração em RHEED não é um fenômeno de reflexão pura. O feixe espalhado geralmente não deixa o material pelo mesmo ponto em que entrou. Muitas superfícies são rugosas e o padrão de difração é produzido na transmissão através das irregularidades da superfície (figura 2.2.b). Mesmo no caso de superfícies atômica e planas, os elétrons ainda penetram nas camadas mais externas do cristal, embora seja normalmente considerada desprezível tal penetração. Os padrões obtidos por transmissão-reflexão e aqueles por reflexão pura frequentemente diferem [8]. No primeiro caso (figura 2.2.b), o padrão de difração apresenta-se na forma de pontos. Já no segundo caso (figura 2.2.c), o padrão é formado por linhas alongadas na direção perpendicular à superfície espalhadora. Estas diferenças nos padrões de difração são geralmente utilizadas para monitorar tanto a qualidade das interfaces crescidas como a evolução da morfologia dos filmes em crescimento. Em particular, a mudança no padrão RHEED serve para determinar a espessura crítica, em que há a transição 2D-3D da morfologia, no modo de crescimento SK.

A análise do padrão de RHEED também permite identificar o tipo de reconstrução e a formação de facetas cristalinas nas superfícies em crescimento. Com relação à reconstrução superficial, a disposição (periodicidade) das linhas e/ou pontos retrata, no espaço recíproco, a célula unitária da reconstrução superficial existente. Assim, através da periodicidade exibida pelo padrão de difração nos diferentes azimutes é possível determinar o tipo de reconstrução. Contudo, é bom notar que a medida é estatística, ou seja, revela o padrão predominante na superfície. Além disso, diferenças dentro da célula unitária (por exemplo, tipo de dimerização) também não podem ser inferidas.

Com respeito à formação de facetas cristalinas, há a presença de *chevrons* (linhas inclinadas com relação ao padrão da superfície). Fenomenologicamente, os *chevrons* são a superposição de padrões de

RHEED oriundos 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 [8].

2.3 Microscopia por Ponta de Prova

A análise topográfica das amostras foi feita por microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*) [9-11]. Nesta 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. Esta técnica é bem versátil e também permite outros tipos de caracterização superficial, tal como elétrica, magnética ou mesmo química, bem como outras aplicações [9-11]. A resolução vertical desta técnica pode ser da ordem de 1 Å e depende basicamente da presença de ruídos (térmicos, elétricos, etc). Por outro lado, a avaliação da resolução lateral é bem mais complicada uma vez que depende das dimensões e forma da ponta com relação às da superfície analisada. Em geral, fica em torno de alguns nanômetros.

No caso do mapeamento topográfico, este 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 o ápice da ponta e a superfície e é avaliada pela deflexão causada na alavanca. Através de um mecanismo de retro-alimentação no movimento vertical, a altura local da superfície é medida. Os movimentos relativos lateral e vertical são feitos geralmente por um dispositivo piezo-elétrico.

Vários modos de operação (mecanismo de retro-alimentação) são utilizados, dependendo do tipo de superfície (material) e mesmo da marca do microscópio. No caso do microscópio *AutoProbe CP da Thermomicroscopes*, usado neste trabalho, a topografia pode ser adquirida nos modos contato e não contato. No primeiro, a ponta é aproximada da superfície o suficiente para haver uma força de interação repulsiva entre ambas, que é medida pela deflexão da alavanca. Durante o movimento lateral (varredura), as variações na deflexão causadas pela mudança topográfica são utilizadas como sinal de retro-alimentação. Este sinal é enviado para o elemento piezo-elétrico, corrigindo a distância relativa ponta-superfície para o valor previamente escolhido. A correção na vertical dá a altura local e por isso é gravada numa matriz que representa a superfície da amostra. Já no modo não contato, a força de interação entre a ponta e a alavanca é atrativa. Além disso, a ponta é forçada a vibrar com frequência próxima à de ressonância da alavanca. Neste caso, o mecanismo de retro-alimentação utiliza as variações da amplitude de vibração da alavanca causadas pela mudança da distância entre a ponta e a amostra durante a varredura. Tanto a deflexão no modo contato quanto a amplitude de vibração da alavanca no modo não

contato são medidas pela posição de um feixe laser refletido pela parte superior da alavanca sobre um foto-detector.

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 (ápice) 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.

2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Outra técnica de microscopia muito útil na caracterização de materiais é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *transmission electron microscopy*). Nesta técnica, da mesma forma que na de RHEED, utiliza-se a interação de um feixe de elétrons com o material a ser analisado. Entretanto, tanto a geometria como as características da amostra e do feixe de elétrons são bem diferentes.

Na técnica de 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 [12].

A interação elétrons-amostra gera uma gama de sinais secundários. 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.

Nesta tese, a análise estrutural das nanoestruturas auto-formadas e das propriedades de *bulk* das camadas de InGaP foi realizada utilizando-se os seguintes modos de medida por TEM: alta-resolução, campo escuro e contraste de massa além do padrão de difração de elétrons.

As imagens de alta resolução de maneira simples mostram a projeção da rede cristalina em uma determinada direção cristalina. Sua formação pode ser explicada considerando o caráter ondulatório dos elétrons. A interação entre os átomos que compõem o material e os elétrons que passam pela amostra causa uma mudança na fase destes últimos. Devido a essa mudança de fase, a interferência resultante produz a imagem das colunas atômicas paralelas ao feixe incidente de elétrons [12]. A figura 2.3 mostra um esquema das imagens de amostra cristalina orientada e de uma amostra de material amorfo.

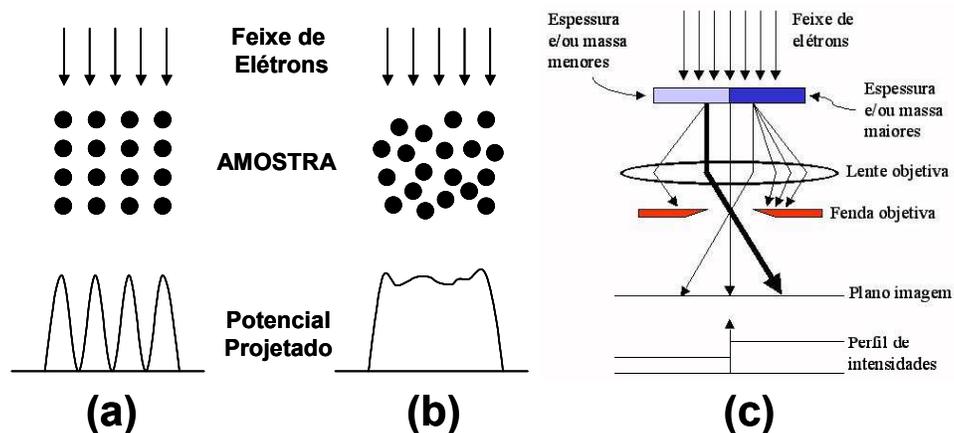


Figura 2.3: Formação da imagem de alta-resolução e de contraste de massa; (a) potencial projetado pela interação com o feixe de elétrons para um cristal orientado, (b) para um sólido amorfo e (c) esquema mostrando os mecanismos de contraste de massa e espessura.

Por outro lado, quando os elétrons atravessam o material, muitos deles são espalhados elasticamente pelos núcleos atômicos. A seção eficaz para o espalhamento elástico depende fortemente do número atômico Z e da espessura da amostra. Regiões com maior Z (maior massa) espalham mais elétrons do que as de menor Z . Além disso, uma vez que o livre caminho médio dos elétrons é constante, quando Z é constante, as regiões mais espessas da amostra também produzem maior espalhamento elástico. Explorando este comportamento, é possível aumentar o contraste de duas regiões da amostra com diferentes massas e/ou espessuras colocando uma fenda apropriada no plano focal da lente objetiva como é mostrado na figura 2.3c. Desse modo, regiões mais escuras (menor intensidade) na imagem formada corresponderão às de maior massa (e/ou espessura) na amostra [12]. A intensidade dos feixes espalhados para ângulos maiores de 5° depende somente de Z . Contudo, é bom notar que se o raio da fenda objetiva for muito pequeno ($< 5^\circ$) outros efeitos, tal como difração de elétrons espalhados inelasticamente, começam a ser relevantes e a interpretação do contraste não é tão evidente.

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 [12]. Desta forma obtém-se imagens de campo claro (BF, do inglês *bright field*) ou campo escuro (DF, do inglês *dark field*), respectivamente. A figura 2.4 mostra como é feita essa seleção. Estas formas de operação do TEM são sensíveis a variações de massa bem como distorções na rede cristalina, tais como deslocamentos, campos de tensão e ordenamento atômico.

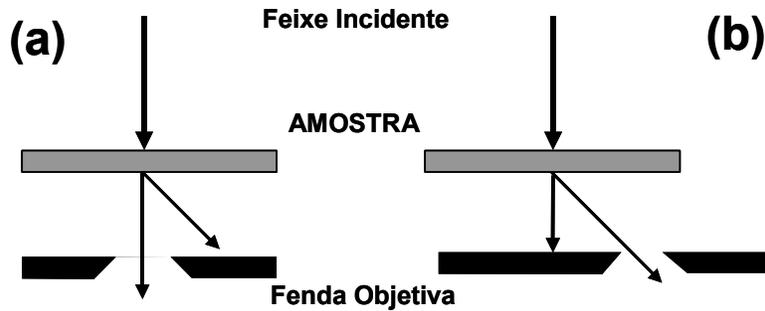


Figura 2.4: Diferentes usos da fenda de lente objetiva para selecionar o feixe diretor ou um dos feixes espalhados, formando imagens de (a) campo claro ou (b) campo escuro.

Usualmente, o feixe incidente é inclinado de tal forma que os elétrons espalhados permaneçam no eixo principal (*centered dark-field*). A amostra também pode ser inclinada de forma que só um determinado feixe difratado e o feixe principal sejam mais intensos (*two-beam condition*). A maneira em que isto pode ser feito e os cuidados que devem ser tomados podem ser encontrados com detalhes na literatura especializada [12].

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⁺ com resfriamento de N₂ líquido. Mais detalhes sobre o método de preparação das amostras podem ser encontrados nas referências 1 e 13 deste capítulo.

2.5 Fotoluminescência e Raios-X

Medidas ópticas das ilhas de InP/InGaP e da camada de InGaP apresentadas nesta tese foram feitas no laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas (GPO) do IFGW-UNICAMP. O aparato experimental utilizado inclui um criostato onde as amostras são imersas em N₂ ou He líquido para se fazer as medidas à baixa temperatura. Através de um sistema de lentes e espelhos o laser de excitação é focalizado na amostra; a radiação emitida pela amostra passa através de um monocromador que seleciona os comprimentos de onda a serem medidos. Na saída do monocromador é colocada uma fotomultiplicadora de GaAs, que transforma o sinal óptico proveniente da amostra num sinal elétrico. Finalmente um computador armazena este sinal para cada comprimento de onda selecionado pelo monocromador. As medidas foram realizadas usando um laser de Ar ($\lambda=5145\text{Å}$) com uma potência de saída de 1-50 mW. As amostras foram mantidas a temperatura de 2K ou 77K e a faixa espectral investigada ficou entre 600 a 1000 nm.

O descasamento entre a camada de InGaP e GaAs foi caracterizado pela técnica de difração de raios-X, usando curvas *rocking* (004) [14,15]. 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 de GaAs (001), 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 InGaP/GaAs.

2.6 Referências

- [1] J. Bettini, “Crescimento de InGaP sobre GaAs por Epitaxia de Feixe Químico”, tese de doutorado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2003).
- [2] H. Heinecke, B. Baur, A. Miklis, R. Matz, C. Cremer e R. Höger, “Evidence for vertical superlattices grown by surface selective growth in MOMBE (CBE)”, *J. Cryst. Growth* 124, 186 (1992).
- [3] Y.L. Wang, A. Feyngenson, R. A. Hamm, D. Ritter, J.S. Weiner, H. Temkim e M.B. Panish, “titulo”, *Appl. Phys. Lett.* 59, 443 (1991).
- [4] Yu-Min Houg. "Chemical beam epitaxy", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 17, 277 (1992).
- [5] T. Martin, C. R. Whitehouse e P. A. Lane, “Growth mechanism studies in CBE/MOMBE”, *J. Cryst. Growth* 107, 969 (1991)
- [6] J. E. Van Nostrand, S. J. Chey, D. G. Cahill, A. E. Botchkarev e H. Morkoç, “Surface morphology of GaAs(001) grown by solid- and gas-source molecular beam epitaxy”, *Surf. Sci.* 346, 136 (1996).
- [7] M. A. Herman e H. Sitter, "Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status", editado por M.B. Panish, Springer-Verlag (1989).
- [8] E. Bauer, "Reflection electron diffraction in Techniques of Metals Research”, volume 2, editado por R.F. Bunshah, Wiley-Interscience (1970).
- [9] Dror Sarid, “Scanning force microscopy; with application to electric, magnetic, and atomic forces, Oxford University Press (1991).
- [10] S. N. Magonov e M. –H. Whangbo, “Surface analysis with STM and AFM, experimental and theoretical aspects of image analysis”, VCH Publishers, Inc (1996).
- [11] “Atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy 2”, editado por S. H. Cohen e M. L. Lightbody, Plenum Press (1997).
- [12] D. B. Williams e C. B. Carter, “Transmission electron microscopy: a textbook for materials science”, Plenum Press (1996).

- [13] H. R. Gutiérrez, “Nanoestruturas e efeitos de tamanho na epitaxia de compostos III-V”, tese de doutorado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2001).
- [14] M. A. G. Halliwell e M. H. Lyons, “The interpretation of x-ray rocking curves from III-V semiconductor device structures”, *J. Cryst. Growth* **68**, 523 (1984)
- [15] C. R. Wie, “High resolution x-ray diffraction characterization of semiconductor structures”, *Mat. Sci. Eng. R* **13**, 1 (1994).

Capítulo 3

Homoepitaxia de InP

3.1 Introdução

O estudo detalhado da estrutura superficial em escala atômica de superfícies semicondutoras III-V e dos mecanismos cinéticos de superfície é importante tanto para o crescimento de materiais de alta qualidade quanto para a fabricação de dispositivos baseados em super-redes e nanoestruturas. Não somente a morfologia, mas indiretamente as propriedades ópticas e elétricas de filmes semicondutores III-V, dependem dos mecanismos microscópicos de superfície que prevalecem durante o crescimento epitaxial. Mesmo em sistemas homoepitaxiais, que são mais simples, a competição entre os processos de deposição, difusão e desorção pode dar origem a diferentes morfologias dependendo das condições de crescimento. Por exemplo, diversos trabalhos nos sistemas InP/InP [1-3] e GaAs/GaAs [4,5] mostram que a topografia pode variar de tridimensional (3D) a bidimensional (2D) somente com o aumento da temperatura de crescimento. Em particular, defeitos morfológicos localizados e estruturas 3D periódicas e alongadas denominadas *ripples* podem se formar em condições específicas de temperatura e sobrepressão do grupo V na homoepitaxia de InP [1-3].

Por outro lado, medidas de RHEED durante o crescimento de filmes III-V mostram a presença de diversas reconstruções superficiais em função do fluxo do grupo V e da temperatura do substrato [6,7]. Além disso, com os recentes avanços da técnica de STM (do inglês *scanning tunneling microscopy*), vários grupos de pesquisadores têm estudado com mais detalhes o arranjo atômico da superfície reconstruída de GaAs [6,8] e InP [7,9,10], indicando diferentes dimerizações para o mesmo padrão de RHEED no caso de superfícies de InP [9,10].

Neste capítulo da tese, mostra-se que a morfologia superficial observada nos filmes epitaxiais de InP está intimamente ligada ao tipo de reconstrução superficial durante o crescimento. A análise dos resultados experimentais indica uma correlação entre a dimerização In-P [9,10] e a formação de defeitos

morfológicos locais via a ativação do mecanismo de *bias* na difusão. Tanto o padrão de reconstrução como o tipo de dimerização determinam o grau de anisotropia presente na difusão dos átomos adsorvidos na superfície em crescimento na homoepitaxia de InP.

3.2 Morfologia Superficial e Reconstrução Superficial

A figura 3.1 mostra imagens de AFM com $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ de área da superfície de uma seqüência de filmes de InP em função da temperatura, de 450°C a 520°C com intervalos de 10°C . A taxa de deposição foi de 0.4 nm/s e a razão $V/III=7$. A espessura desses filmes está em torno de 400 ML (120 nm).

Para temperaturas abaixo de 490°C , formam-se estruturas 3D (denominadas *mounds*) com altura superior a 25 ML. Por outro lado, a partir de 500°C há somente a formação de terraços largos e ilhas com no máximo 3 ML de altura, predominando o crescimento camada a camada (2D). Na temperatura de transição morfológica 3D-2D (490°C), formam-se *ripples* alongados na direção $[-110]$.

Estudos anteriores [1-3] da evolução temporal dos *mounds* e *ripples* durante o crescimento de filmes de InP indicam que a sua formação se deve ao mecanismo de *bias* na difusão. Já a assimetria na forma dessas estruturas 3D pode tanto ser resultado da diferença nas energias de ligação em degraus perpendiculares ou mesmo diferenças na barreira de potencial para difusão dos átomos em direções cristalinas distintas. No caso dos *ripples*, após um estágio inicial de crescimento instável, a rugosidade da superfície atinge um valor praticamente constante e o crescimento torna-se estável. Este comportamento é causado pela formação de facetas cristalinas $\{114\}$, que são bastante estáveis energeticamente, e compensam o efeito da barreira de potencial na difusão dos átomos adsorvidos.

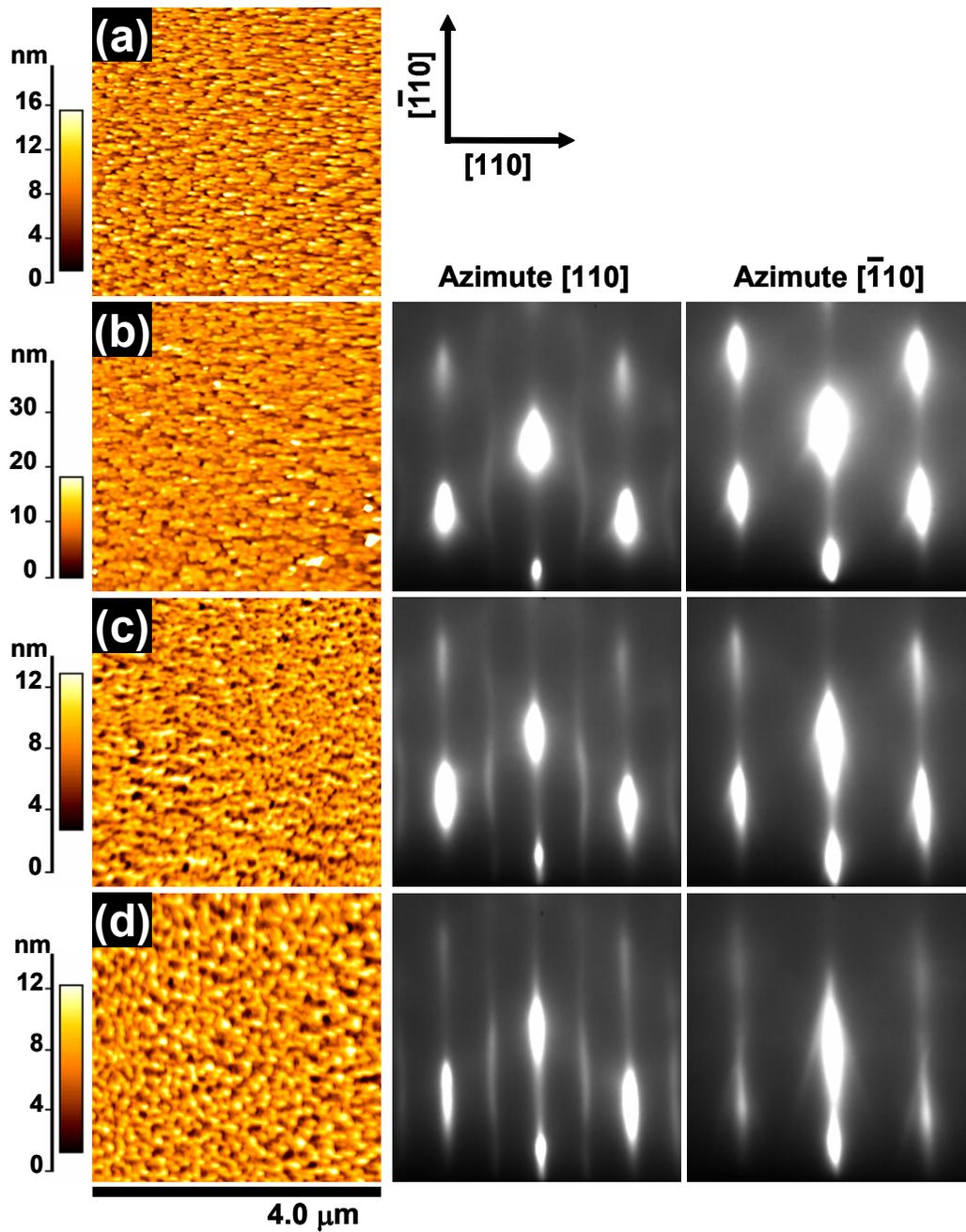


Figura 3.1: Morfologia e padrões de RHEED nas direções [110] e [-110] da superfície de InP em função da temperatura de crescimento. As temperaturas de crescimento são (a) 450, (b) 460, (c) 470, (d) 480, (e) 490, (f) 500, (g) 510 e (h) 520° C.

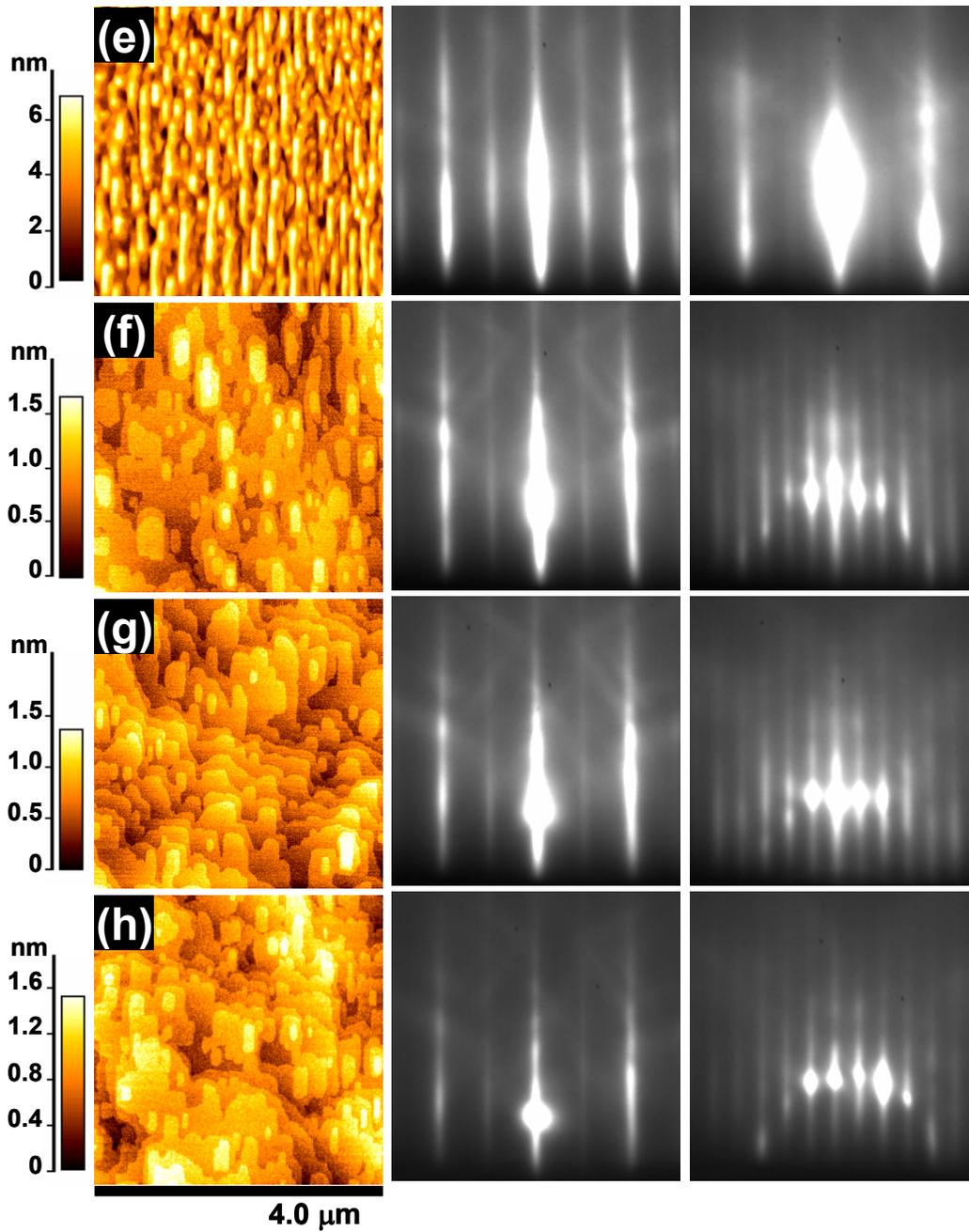


Figura 3.1: Continuação

A figura 3.1 também apresenta o padrão de RHEED nas direções dos azimutes $[-110]$ e $[110]$ para cada temperatura. Pode-se notar que, abaixo de 490°C , a superfície do InP possui uma reconstrução 2×1 , enquanto que para temperaturas acima de 490°C a reconstrução superficial é do tipo 2×4 . Em 490°C , o padrão de RHEED é bem difuso, não havendo a predominância visível de um determinado tipo de reconstrução.

Esta transição da reconstrução 2x1 para 2x4 com o aumento da temperatura na superfície do InP concorda com os resultados de RHEED reportado por LaBella et al [7] e de STM por Guo et al [9,10]. Por outro lado, a figura 3.1 mostra uma clara correlação entre a morfologia superficial e o tipo de reconstrução superficial, não reportada nos trabalhos citados acima. A formação dos *mounds* ocorre em condições que o padrão de RHEED indica reconstrução superficial 2x1 do filme durante o crescimento. Entretanto, o crescimento se mantém basicamente 2D quando a reconstrução é do tipo 2x4.

Analisando a topografia dos filmes, também se pode notar que as estruturas superficiais são ligeiramente alongadas na direção cristalina [110] no caso da reconstrução 2x1 e alongadas na direção [-110] no caso da reconstrução 2x4. Entretanto, as imagens de AFM dos filmes crescidos a 470 e 480° C mostram que a mudança na direção de alongamento inicia-se antes mesmo do padrão de RHEED tornar-se visivelmente 2x4. Além disso, os *ripples* que se formam justamente na temperatura de transição do padrão de RHEED (490° C) são estruturas 3D tal como os *mounds*, embora sejam alongados na direção dos terraços 2D. Isto significa que há um efeito gradativo na morfologia superficial do filme, principalmente no que se diz respeito à simetria das estruturas formadas.

Em termos dos mecanismos cinéticos discutidos na seção 1.3, os resultados acima podem ser analisados da seguinte forma. Com o aumento da temperatura, o efeito do *bias* na difusão sentido pelos átomos que se difundem na direção dos degraus é minimizado gradativamente pelo aumento da probabilidade de difusão desses átomos. Desse modo, há uma redução da rugosidade superficial do filme, ocorrendo a transição morfológica de 3D para 2D.

Entretanto, além da superfície tornar-se mais plana, as estruturas observadas são alongadas em direções cristalinas distintas. Nesse caso, a anisotropia nas ligações químicas laterais e/ou no *bias* na difusão devem ser também sensíveis às condições de crescimento. De fato, trabalhos anteriores em nosso grupo mostraram que energias de ligação e/ou valor do *bias* na difusão diferentes ao longo de direções cristalinas ortogonais levam a formação de estruturas 3D que apresentam forma assimétrica própria [11]. Uma vez que a transição do padrão de RHEED também coincide com a mudança morfológica, é de se esperar que a reconstrução superficial desempenhe um papel importante nos mecanismos cinéticos através das ligações químicas pendentes e/ou na anisotropia no *bias* na difusão. De fato, é previsto que o tipo de reconstrução afete a difusão ou as energias de ligação [12]. Nesse contexto, os nossos resultados podem ser interpretados da seguinte maneira. Para a reconstrução 2x1, a energia de ligação E_N na direção [110] é maior do que na direção [-110], provocando o alongamento das estruturas na direção [110]. Isto é o que se observa claramente nas imagens de AFM para as amostras crescidas abaixo de 470° C. Por outro lado, quando a reconstrução passa a ser 2x4, a energia E_N torna-se maior na direção [-110]. Assim, tanto os *ripples* quanto os terraços 2D são alongados na direção [-110].

Na faixa de 470 a 490° C, a interpretação dos resultados é mais complicada. Entretanto, a ausência de um padrão de RHEED na transição indica que a reconstrução superficial deve passar continuamente de 2x1 para 2x4, embora não se consiga observar tal transição pelo padrão de RHEED. Desse modo, ocorre uma transição gradativa para estruturas alongadas na direção cristalina [-110]. Já a transição na rugosidade superficial é mais abrupta, uma vez que tanto a mudança nas energias de ligação quanto a temperatura influenciam diretamente a planicidade da superfície.

3.3 Evolução Temporal de Terraços e Degraus

Alguns trabalhos teóricos [13,14] estudam o efeito do mecanismo de *bias* na difusão para átomos se difundindo ao longo dos degraus, ou seja, uma barreira de potencial associada aos cantos ao longo do degrau. Seus resultados indicam que essa barreira de potencial pode causar o crescimento instável da superfície, e conseqüentemente, formar estruturas 3D tal como o mecanismo de *bias* convencional. Além disso, em temperaturas de crescimento mais altas ou em superfícies vicinais, esse mecanismo provocaria a formação de degraus cheios de cantos. A fim de verificar se esse fenômeno é relevante na homoepitaxia de InP, foi depositada uma seqüência temporal de filmes à temperatura de 520° C. A taxa de crescimento foi igual a 0.4 nm/s e razão V/III=7. Nessas condições de crescimento, o padrão de RHEED indica reconstrução 2x4 e a superfície se mantém relativamente plana. Portanto, caso haja um mecanismo de *bias* na difusão ao longo dos degraus, os terraços devem se tornar mais irregulares (cheios de cantos) mesmo às custas do aumento do número de ligações químicas laterais pendentes. Dessa forma, a partir da análise da evolução dos degraus e terraços pode-se verificar a presença ou não deste mecanismo no processo de difusão dos átomos.

A figura 3.2 mostra a evolução temporal da superfície de InP a partir da superfície desoxidada e, em seqüência, espessuras de 2.7, 40, 60, 80, 160, 400 e 600 ML. A superfície inicial é bem irregular, apresentando terraços pequenos e pontos mais altos que devem ser regiões ricas em In, originadas durante o processo de desoxidação. Conseqüentemente, há uma grande quantidade de cantos em tornos dos terraços existentes. Contudo, a seqüência de filmes mostra que conforme se deposita mais material, a quantidade de cantos gradativamente diminui, tornando os degraus que delimitam os terraços menos irregulares. Isso ocorre tanto para os degraus alinhados na direção [-110] quanto na direção [110].

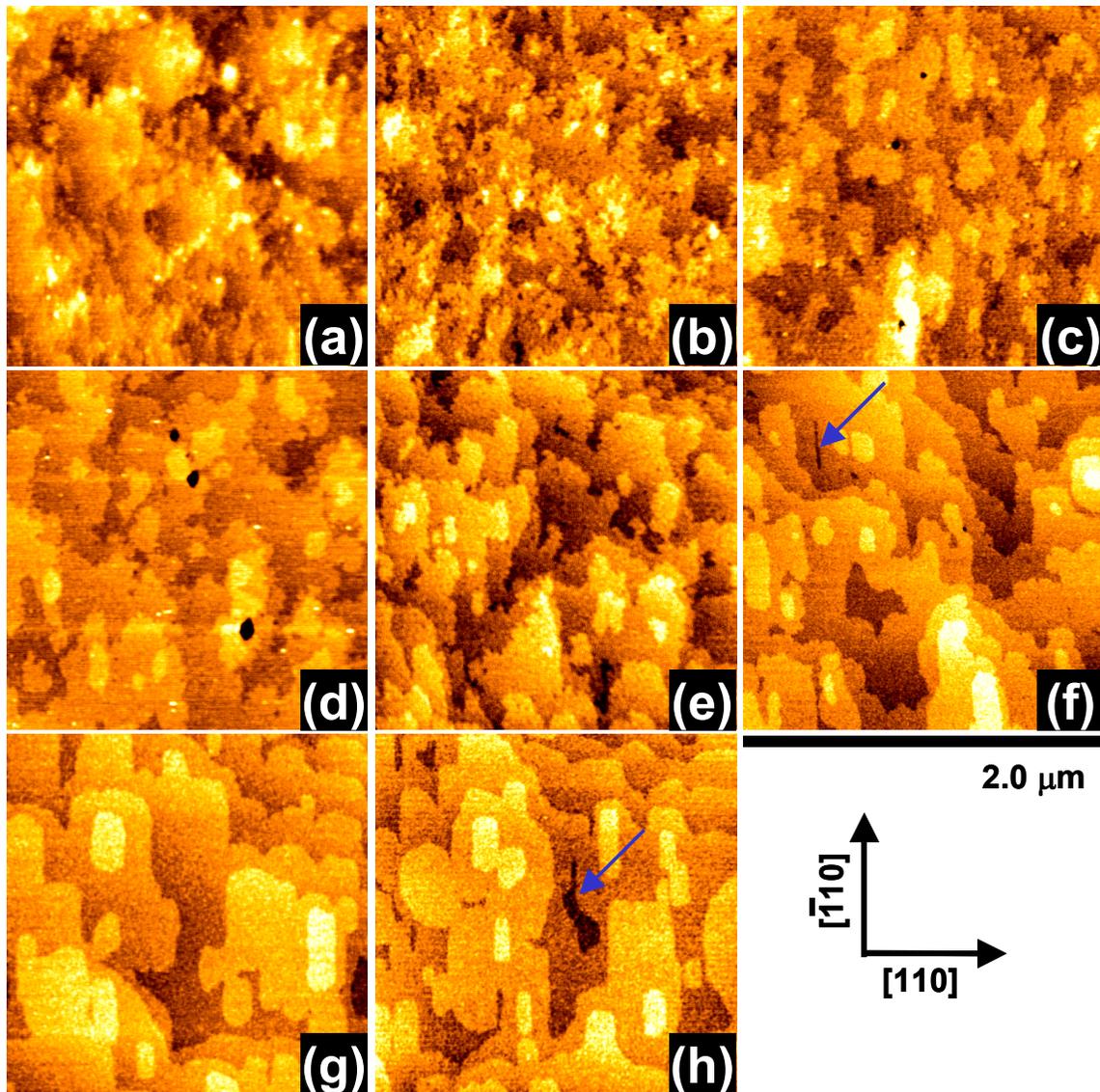


Figura 3.2: Evolução morfológica (formação de terraços e degraus) da superfície de InP com reconstrução 2x4. As espessuras dos filmes são (a) 0, (b) 2.7, (c) 40, (d) 60, (e) 80, (f) 160, (g) 400 e (h) 600 ML.

Logo, esses resultados apontam que o mecanismo de *bias* na difusão de átomos ao longo dos degraus não desempenha um papel relevante na evolução morfológica de filmes de InP/InP na faixa de condições de crescimento estudadas aqui. Por outro lado, a figura 3.2 também mostra que há trincheiras entre grandes ilhas 2D adjacentes, principalmente na direção $[-110]$ como mostrado pelas flechas. A formação dessas trincheiras, que persistem ao resfriamento, indica que a maior parte dos átomos que se encontram sobre o terraço não alcançam os degraus inferiores alinhados ao longo da direção $[-110]$, onde poderiam formar ligações químicas. Ao invés disso, nucleiam novas ilhas sobre os terraços em que se encontram. Isso significa que o mecanismo de *bias* na difusão convencional (responsável pela formação dos *mounds* e do *ripples*) ainda é capaz de influenciar a cinética superficial dos átomos mesmo a 520°C .

Na verdade, embora o crescimento acima de 500° C se mantenha basicamente 2D, há a formação de defeitos morfológicos 3D sobre a superfície, cuja origem parece estar correlacionada com a dimerização In-P através do mecanismo de *bias* na difusão, conforme discutido na seção seguinte.

3.4 Dimerização e Formação de Defeitos Locais

Nas amostras crescidas acima de 500° C, há a presença de defeitos morfológicos localizados no formato de pirâmides alongadas, conforme visto na figura 3.3. A formação destes defeitos não ocorre para temperaturas abaixo de 500° C. Isto indica que somente quando a reconstrução é do tipo 2x4 acontece a sua formação. Por outro lado, conforme a temperatura de crescimento aumenta, a presença desses defeitos torna-se mais proeminente. Na figura 3.3 podem ser observados os defeitos locais formados nos filmes de 80, 160 e 400 ML apresentados na figura 3.2. Nota-se que o tamanho dos defeitos aumenta com a espessura do filme depositado. De fato, a altura máxima (largura) dos defeitos presentes na imagem de AFM da figura 3.3a é de 7 nm (880 nm) enquanto que para as figuras 3.3b e 3.3c a altura máxima (largura) é de 17 nm (1580 nm) e 22 nm (2340 nm), respectivamente. Entretanto, a razão de aspecto altura/largura dos defeitos se mantém entre 2.1 e 2.8 independentemente da espessura do filme, com leve tendência a ser mais alta para os defeitos mais desenvolvidos.

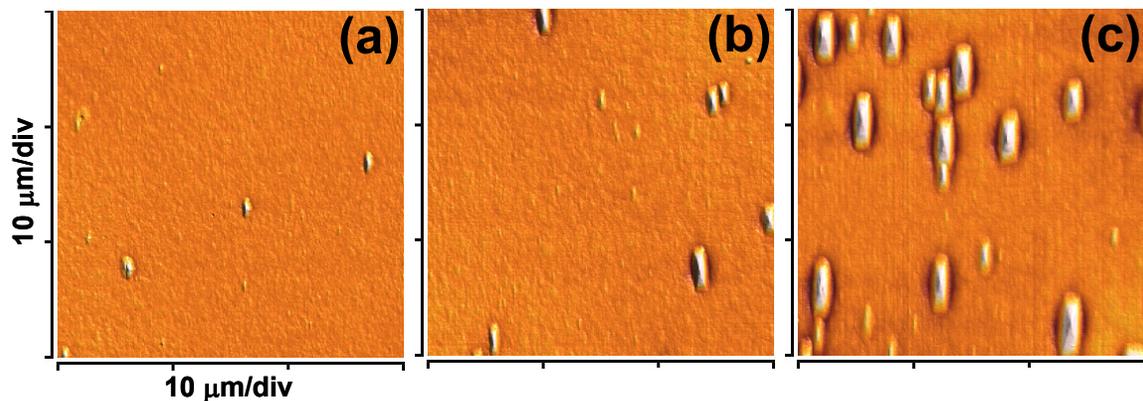


Figura 3.3: Surgimento, evolução temporal e forma de defeitos locais sobre a superfície de InP com reconstrução 2x4. As espessuras dos filmes são (a) 80, (b) 160 e (c) 400 ML. O tamanho lateral das imagens de AFM é de 30 μm.

Estes defeitos apresentam o formato piramidal com base retangular e os mais desenvolvidos possuem uma região de depressão em torno da base, como se pode observar claramente na figura 3.3c. A figura 3.4a mostra em mais detalhe um defeito típico observado no filme de 400 ML. Este defeito exibe uma inclinação entre 1.4 e 1.7° nas faces laterais perpendiculares à direção [110]. O perfil destas faces é visto na figura 3.5a. Em geral, a inclinação das faces dos defeitos nesta direção atinge no máximo 2°. Este

valor está de acordo com resultados obtidos por Cotta et al [2,15] em filmes de InP crescidos pela técnica de MBE com fontes metalorgânicas. Já na direção perpendicular os ângulos são mais baixos, atingindo no máximo 1° . Em qualquer caso, não há a formação de facetas cristalinas.

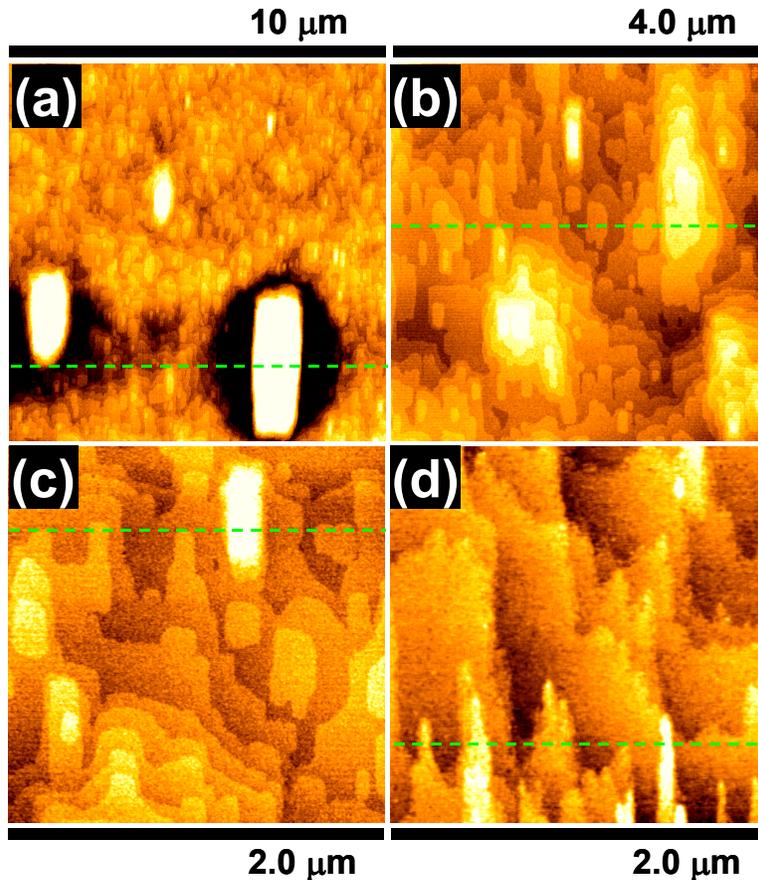


Figura 3.4: Comparação entre as características dos defeitos locais e estruturas 3D que se formam no InP. (a) Imagem de AFM com $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ de área do filme com 400 ML, mostrando um defeito com depressão em torno da base; (b) imagem de AFM com $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ de área de outra região do filme com 400 ML, mostrando um ilha 2D com 5 ML de altura; (c) Imagem de AFM com $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ de área da mesma região da imagem em (b); (d) Imagem de AFM $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ de área de um filme com 400 ML que sofreu 20 min de *annealing* a 520°C .

Além dos defeitos morfológicos, são observadas ilhas (veja parte superior da figura 3.4a) com até 5 ML de altura espalhadas na superfície. As figuras 3.4b e 3.4c mostram em mais detalhes algumas dessas estruturas. As figuras 3.5b e 3.5c apresentam, respectivamente, perfis dessas ilhas 2D. Diferentemente dos defeitos, elas não apresentam a região de depressão em torno da base. Por outro lado, mesmo a ilha presente na figura 3.4c (veja perfil da figura 3.5c) exibe inclinações similares às faces dos defeitos, 1.4° na direção [110] e 0.5° na direção oposta. Além disso, mesmo que se deixe a superfície do filme de InP por 20 min de *annealing* a 520°C (imagem de AFM na figura 3.4d e perfil na figura 3.5d), as estruturas ainda

apresentam inclinações entre 1.2 e 1.4° nos degraus, conforme medido no perfil apresentado na figura 3.5d, embora tornem-se bem assimétricas. Isto indica que o mecanismo responsável por esta inclinação típica persiste mesmo por um longo tempo de tratamento térmico.

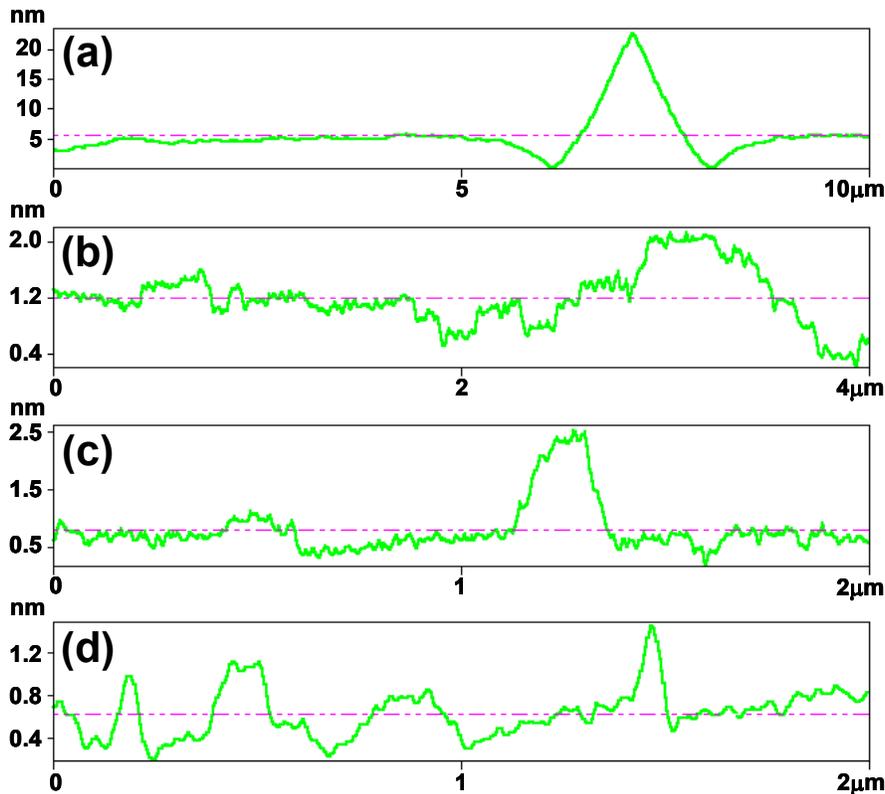


Figura 3.5: Perfis das estruturas superficiais presentes nas imagens de AFM da figura 3.4.

Estas ilhas 2D são equivalentes a qualquer ilha 2D formada nos estágios iniciais de formação dos *ripples* [1]. Esta semelhança e a formação de trincheiras entre os terraços indica que tais estruturas são formadas pelo mecanismo de *bias* na difusão. No entanto, uma vez que estas ilhas 2D são espaçadas, é preciso assumir que o *bias* na difusão é mais forte em determinados locais da superfície. Uma provável justificativa seria a presença de regiões com dimerizações em In-P em vez de P-P na reconstrução 2×4 , devido à deficiência de fósforo.

De fato, os trabalhos de STM relativamente recentes de Q. Guo et al [9,10] apontam que além da mudança do tipo de reconstrução com a temperatura, há também a formação de dímeros mistos In-P nas reconstruções 2×2 , $2 \times 2/c2 \times 4$ ou 2×4 . A figura 3.6 mostra estes três tipos de reconstrução e a reconstrução 2×1 (rica em fósforo). O modelo da reconstrução 2×4 rica em fósforo é mostrado na figura 1.2c. As conclusões de Guo et al indicam que quando a superfície do InP fica rica em In (com falta de fósforo) há a formação de gotas de índio espaçadas e entre elas, a superfície é plana com reconstruções apresentando

dímeros de In-P. Isso explicaria porque não se observa a reconstrução 4x2 no InP(001), embora a mesma seja observada no GaAs (001).

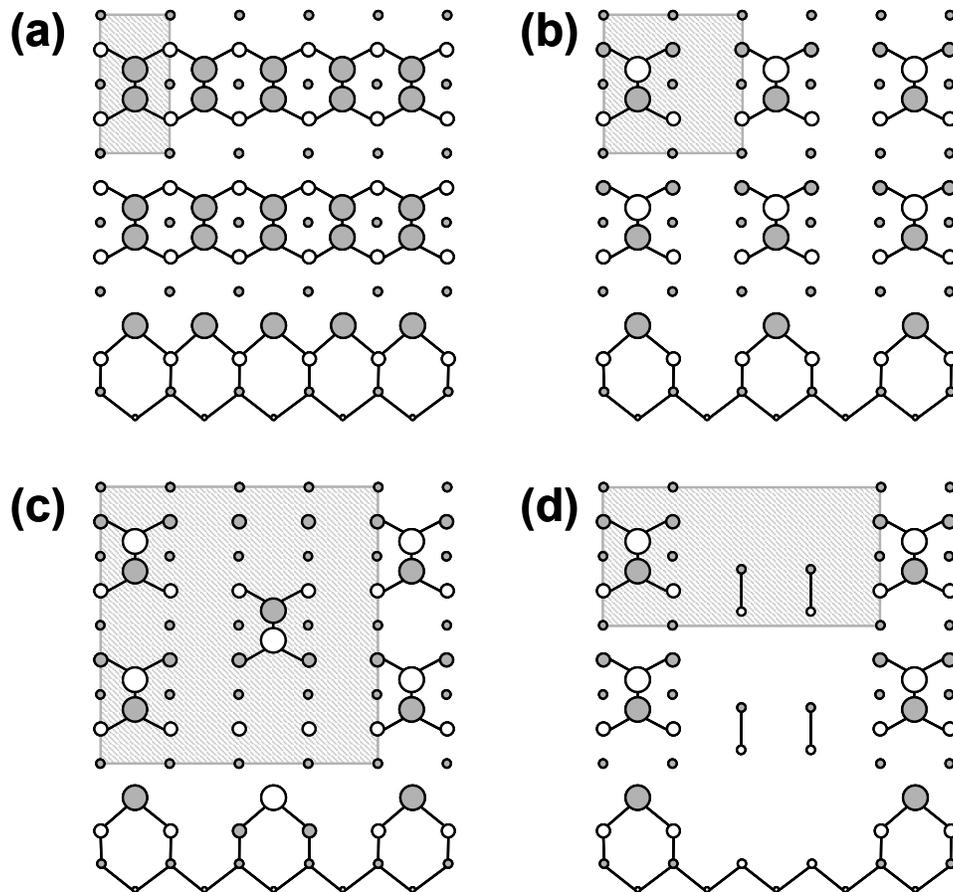


Figura 3.6: Diferentes reconstruções superficiais e dimerização; (a) 2x1 terminada em P, (b) 2x2, (c) 2x2/c2x4 e (d) 2x4 com dimerização mista In-P. Para cada reconstrução são mostrados dois tipos de visão; topo (em cima) e lateral (em baixo). Os círculos em branco (cinza) representam os átomos do grupo III (grupo V).

Com base nesses resultados, o surgimento de dímeros In-P deve ativar localmente o mecanismo de *bias* na difusão, criando regiões com crescimento mais instável do ponto de vista morfológico. A seleção de um determinado ângulo lateral nestas estruturas reforça a idéia do mecanismo de *bias* na difusão ser relevante [16,17]. Não obstante, espera-se que conforme a temperatura de crescimento seja gradualmente aumentada, haja também a redução gradativa de fósforo e o surgimento de um número maior de regiões com dimerização In-P em vez de P-P. Isto concorda com o aumento da densidade de ilhas 2D com a temperatura visto em nossas amostras.

Com relação aos defeitos morfológicos, a semelhança entre o valor do ângulo das faces laterais tanto nas ilhas 2D quanto nos defeitos pode indicar que as primeiras são precursoras dos últimos; uma vez formadas as ilhas 2D, elas cresceriam às custas do material depositado sobre ela e dos átomos adsorvidos

em torno dela. Deste modo, os defeitos cresceriam tanto em altura quanto em tamanho, conforme previsto para as estruturas 3D [17-19].

Nesse caso os defeitos também seriam formados pelo mecanismo de *bias* na difusão mais efetivo nas regiões com dimerização In-P. Tal suposição está de acordo com a depressão em torno dos defeitos; efetivamente, os átomos têm maior probabilidade de migrarem para os terraços acima do que para o terraço inferior. Também explicaria porque as ilhas 2D e os defeitos possuem uma inclinação típica [9,10]. As depressões em torno dos defeitos então surgiriam devido à alta taxa de captura dos átomos adsorvidos a sua volta. Por fim, além de explicar a dependência da densidade de defeitos com a temperatura, esta hipótese também explica a influência da taxa de crescimento e do tipo de substrato na formação dos defeitos, conforme reportado no trabalho de Cotta et al [2]. Entretanto Cotta et al reportaram que a falta de fósforo é responsável somente pela formação de “defeitos” equivalentes às ilhas 2D discutidas nesta seção, enquanto que a formação de defeitos, com dezenas de nanômetros, deve-se a defeitos cristalinos ou *stacking faults* causados basicamente pela presença de impurezas residuais do processo de limpeza do substrato. Para inferir sobre essa questão, seria necessário analisar a densidade de defeitos em função da espessura do filme. Contudo, uma vez que são amostras diferentes, necessitaríamos de uma boa estatística para caracterizar diferentes condições do substrato. Por este motivo, este trabalho não foi realizado neste projeto.

3.5 Referências

- [1] J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta e M. M. G. de Carvalho, “Anisotropic unstable and stable growth of homoepitaxial (100) InP films”, *Surf. Sci.* **515**, 117 (2002).
- [2] M. A. Cotta, R. A. Hamm, S. N. G. Chu, R. Hull, L. R. Harriot e H. Temkin, “Kinetic roughness in epitaxy (experimental)”, *Mat. Sci. Eng. B* **30**, 137 (1995).
- [3] M. A. Cotta, R. A. Hamm, T. W. Staley, S. N. G. Chu, L. R. Harriot, M. B. Panish e H. Temkin, “Kinetic surface roughening in molecular beam epitaxy of InP”, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 4106 (1993).
- [4] J. E. Van Nostrand, S. J. Chey, D. G. Cahill, A. E. Botchkarev e H. Morkoç, “Surface morphology of GaAs(001) grown by solid- and gas-source molecular beam epitaxy”, *Surf. Sci.* **346**, 136 (1996).
- [5] C. Orme, M. D. Johnson, K. –T. Leung, B. G. Orr, P. Smilauer e D. D. Vvedensky, “Studies of large scale unstable growth formed during GaAs(001) homoepitaxy”, *J. Cryst. Growth* **150**, 128 (1995).
- [6] V. P. LaBella, D. W. Bullock, C. Emery, Z. Ding e P. M. Thibado, “Enabling electron diffraction as a tool for determining substrate temperature and surface morphology”, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3065 (2001).

- [7] V. P. LaBella, Z. Ding, D. W. Bullock, C. Emery e P. M. Thibado, “Reflection high-energy electron diffraction and scanning tunneling microscopy study of InP(001) surface reconstructions”, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 1492 (2000).
- [8] D. D. Vvedensky, M. Itoh, G. R. Bell, T. S. Jones e B. A. Joyce, “Island nucleation and growth during homoepitaxy on GaAs (001)-(2x4)”, *J. Cryst. Growth* **201**, 56 (1999).
- [9] Q. Guo, M. E. Pemble e E. M. Williams, “Filled- and empty-state imaging of (2x4) reconstructed InP(001) surfaces with STM”, *Surf. Sci.* **433-435**, 410 (1999).
- [10] Q. Guo, M. E. Pemble e E. M. Williams, “Structural transformations of InP(001) surfaces”, *Surf. Sci.* **468**, 92 (2000).
- [11] V. R. Coluci, “Simulação de crescimento epitaxial e formação de interfaces por método Monte Carlo”, tese de mestrado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2000).
- [12] T. Shitara, D. D. Vvedensky, M. R. Wilby, J. Zhang, J. H. Neave e B. A. Joyce, “Misorientation dependence of epitaxial growth on vicinal GaAs(001)”, *Phys. Rev. B* **46**, 6815 (1992).
- [13] M. V. R. Murty e B. H. Cooper, “Instability in molecular beam epitaxy due to fast edge diffusion and corner diffusion barriers”, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 352 (1999).
- [14] O. Pierre-Louis, M. R. D’Orsogna e T. L. Einstein, “Edge diffusion during growth: the kink Ehrlich-Schwoebel effect and resulting instabilities”, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3661 (1999).
- [15] M. A. Cotta, R. A. Hamm, S. N. G. Chu, L. R. Harriot e H. Temkin, “On the origin of oval defects in metalorganic molecular beam epitaxy of InP”, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2358 (1995).
- [16] A. -L. Barabási e H. E. Stanley, “Fractal concepts in surface growth”. Cambridge University Press (1995).
- [17] Z. -W. Lai e S. Das Sarma, “Kinetic growth with surface relaxation: continuum versus atomistic models”, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2348 (1991).
- [18] M. Siegert e M. Plischke, “Slope selection and coarsening in molecular beam epitaxy”, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1517 (1994).
- [19] P. Smilauer e D. D. Vvedensky, “Coarsening and slope evolution during unstable epitaxial growth”, *Phys. Rev. B* **49**, 10597 (1994).

Capítulo 4

Heteroepitaxia InP/InGaP

4.1 Introdução

Nanoestruturas semicondutoras auto-formadas pelo modo Stranski-Krastanow têm despertado muito interesse devido a suas propriedades fundamentais e aplicação em novos dispositivos. Por exemplo, lasers semicondutores baseados em pontos quânticos de InAs têm sido bastante estudados, pois oferecem a possibilidade de temperaturas mais altas de funcionamento, baixa densidade de corrente e emissão na faixa de 1.3 μm [1,2]. Contudo, as propriedades ópticas e eletrônicas dependem do tamanho, da forma, composição das nanoestruturas, e por isso, o controle da homogeneidade dessas características tem sido um ponto essencial para viabilidade de diversas aplicações [3].

Por outro lado, o modo de crescimento Stranski-Krastanow é um processo fora do equilíbrio que envolve processos estocásticos. Normalmente, as ilhas 3D nucleiam aleatoriamente sobre a camada molhante e não são uniformes em suas características. Além disso, tanto o tamanho, a forma quanto a densidade e a distribuição espacial são sensíveis às condições de crescimento, isto é, temperatura [4-6], taxa de crescimento [5-7], quantidade de material [6,8], e razão V/III [9], entre outros.

Neste capítulo investiga-se o efeito da temperatura e da taxa de crescimento durante a nucleação de ilhas 3D no sistema tensionado formado pela deposição de InP sobre uma *buffer* de InGaP/GaAs(001). É também analisada a evolução das ilhas 3D em função da quantidade de material e suas propriedades de luminescência quando cobertas por uma segunda camada de InGaP. Ao mesmo tempo, discute-se a relação com os mecanismos cinéticos e energéticos envolvidos.

Para tanto, foram crescidas séries de amostras com diferentes parâmetros de crescimento durante a deposição do InP. Entretanto, a camada *buffer* de InGaP/GaAs foi crescida sempre nas mesmas condições.

Todos os substratos foram desoxidados a 600°C sob atmosfera de As₂ com o crescimento de uma camada *buffer* de GaAs com 300 nm a 550°C e 0.72 $\mu\text{m}/\text{h}$. A camada subsequente de InGaP foi crescida à

taxa de 0.97 $\mu\text{m/h}$, razão V/III igual a 17 e temperatura de 550°C. A espessura foi de aproximadamente 400 nm e o descasamento em torno de 0.5%. Estas condições foram escolhidas por vários fatores, alguns deles discutidos a seguir nos capítulos 5 e 6. Porém um destes fatores foi o fato da superfície do InGaP ser bem plana, com rugosidade RMS em torno de 0.2 nm.

4.2 Efeito da Temperatura

Para avaliar o papel da temperatura de crescimento, foram crescidas amostras com 4 Eq-ML² de InP com diferentes temperaturas, dentro da faixa de 480 a 540°C. Em todas elas, a taxa de crescimento do InP foi mantida em 0.2 Eq-ML/s. A figura 4.1 mostra imagens de AFM com 1.5 μm x 1.5 μm de área da superfície dessas amostras. Além disso, apresenta os respectivos histogramas de raio e altura para as ilhas de InP formadas.

Os histogramas de altura da figura 4.1 mostram que as ilhas de InP possuem uma distribuição bimodal a temperaturas mais baixas e que, as ilhas mais altas são suprimidas à medida que a temperatura é elevada de 480 para 540° C. A seta no histograma de altura correspondente à amostra crescida a 520° C indica a posição desta população de ilhas e sua gradativa redução. Ao mesmo tempo, o aumento da temperatura reduz a densidade de ilhas 3D de 2.7 para 1.7 10^{10} cm^{-2} , basicamente devido à supressão das ilhas mais altas. Por outro lado, a distribuição em raio é apenas ligeiramente afetada pela mudança da temperatura. A base das ilhas torna-se levemente maior conforme a temperatura é elevada.

² Eq-ML significa a quantidade de material (em unidades de monocamada) equivalente ao medido na homoepitaxia de InP/InP

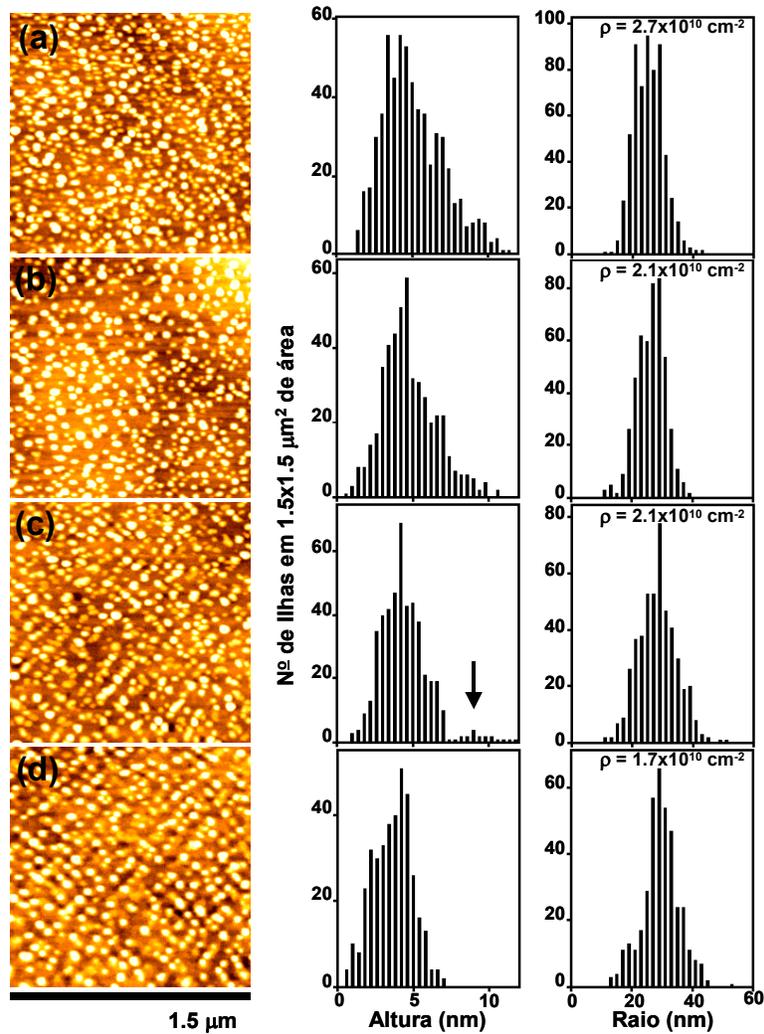


Figura 4.1: Imagens de AFM e histograma de altura e raio de ilhas de InP crescidas em diferentes temperaturas; (a) 480,(b) 500,(c) 520 e (d) 540° C. A seta no histograma de alturas indica que o conjunto de ilhas com altura acima de 7 nm desaparece a 540° C, tornando mais estreita a distribuição em altura. Além disso, a densidade passa de 2.7 para 1.7 10^{10} cm^{-2} .

A presença de uma distribuição bimodal de ilhas e a redução da densidade com a temperatura, em si, são aspectos normalmente reportados no crescimento de sistemas tensionados, tal como InAs/GaAs [4,5], Ge/Si [6] e InP/GaAs [8]. Do ponto de vista energético, a evolução morfológica das ilhas 3D depende basicamente da relação entre a energia livre de superfície e a relaxação da tensão acumulada dentro do material. Há diferentes aspectos que levam à convivência de populações de ilhas com formas diferentes. Um deles é a presença de facetas cristalinas [10,11], que pode estabilizar momentaneamente a forma das ilhas. Georgsson et al [12] reportaram a presença de duas famílias de ilhas na heteroepitaxia de InP/InGaP pela técnica CVD (do inglês, *chemical vapor deposition*), sendo que as maiores apresentam facetas cristalinas. Em nosso caso, as ilhas mais altas não foram extensivamente exploradas. Por outro lado, nossos resultados indicam que mesmo as ilhas da população mais baixa, ou seja, com altura inferior

a 7 nm, apresentam facetas cristalinas. A discussão deste aspecto e da forma das ilhas de InP é feita na seção 4.5.

A redução na densidade de ilhas de InP com o aumento da temperatura pode ser interpretada da seguinte forma: a temperaturas mais altas, a difusão dos átomos adsorvidos é maior. Conseqüentemente, a camada molhante é menos rugosa, implicando em menos pontos de nucleação das ilhas de InP quando se atinge a espessura crítica. Ao mesmo tempo, o aumento da difusão significa uma maior área de captação por parte das ilhas 3D formadas. Isto reduz a possibilidade de nucleação de novas ilhas 3D durante o processo de crescimento.

Contudo, somente estes argumentos não explicam a supressão das ilhas mais altas nem o predomínio de um raio típico. Baseando-se somente no processo de difusão, espera-se que a temperaturas mais altas as ilhas se tornem maiores (tanto em altura como em raio), uma vez que a quantidade de material deve permanecer constante. Logo, nossos resultados indicam que outros mecanismos são igualmente importantes.

A redução do número de ilhas e de seu tamanho significa que a quantidade de material distribuída entre as ilhas 3D não é mantida constante. Há duas possíveis explicações para este fato. A primeira, é que a camada molhante se torne mais espessa com a elevação da temperatura. Isso poderia ocorrer devido ao aumento da mistura composicional entre o material da camada molhante e o da superfície de InGaP, através do mecanismo de migração dos elementos do grupo III. Contudo, as medidas de RHEED durante a deposição do InP indicam que a espessura crítica da camada molhante não muda com a temperatura de crescimento. A segunda explicação é que o processo de desorção não é desprezível durante a evolução das ilhas 3D a temperaturas mais elevadas. Esta explicação é coerente com o efeito da taxa de crescimento sobre as ilhas de InP discutido na seção seguinte.

Independente do real mecanismo que leva a supressão das ilhas maiores, a maior parte da pesquisa nesta tese foi feita empregando-se ilhas crescidas a 540° C. Isto se deve à conveniência em se obter uma população de ilhas 3D mais homogênea.

4.3 Efeito da Taxa de Crescimento

Para analisar o efeito da taxa de crescimento, foram crescidas amostras com 4 Eq-ML de InP com diferentes taxas de deposição, variando de 0.1 a 0.8 Eq-ML/s. Em todas elas, a temperatura de crescimento do InP foi de 540°C. A figura 4.2 mostra imagens de AFM com 1.5µm x 1.5µm de área desta seqüência de amostras. A figura 4.3 apresenta a densidade, raio e altura das ilhas de InP em função da taxa de deposição.

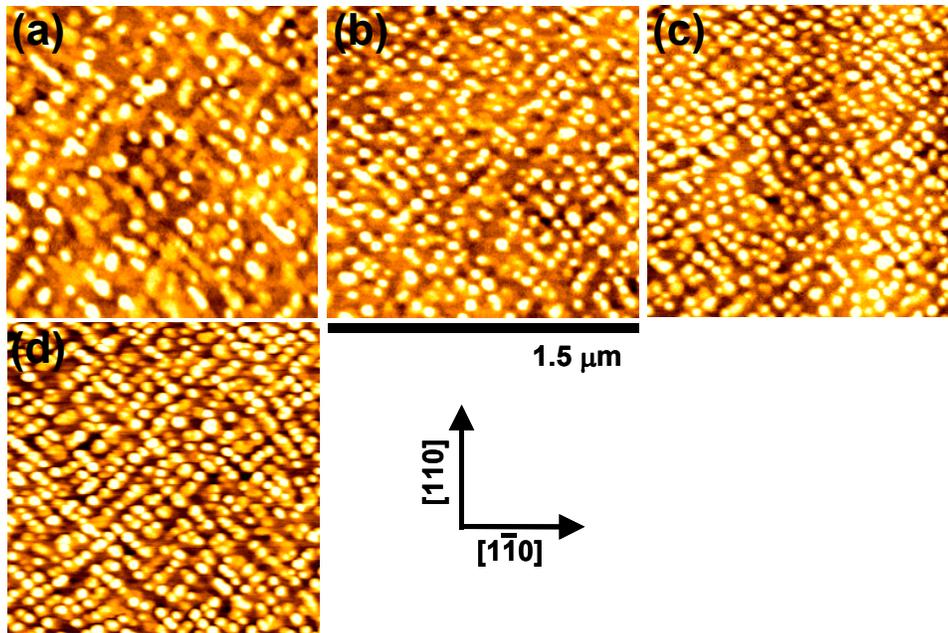


Figura 4.2: Imagens de AFM de ilhas de InP crescidas com diferentes taxas de crescimento; (a) 0.1,(b) 0.2 ,(c) 0.4 e (d) 0.8 Eq-ML/s.

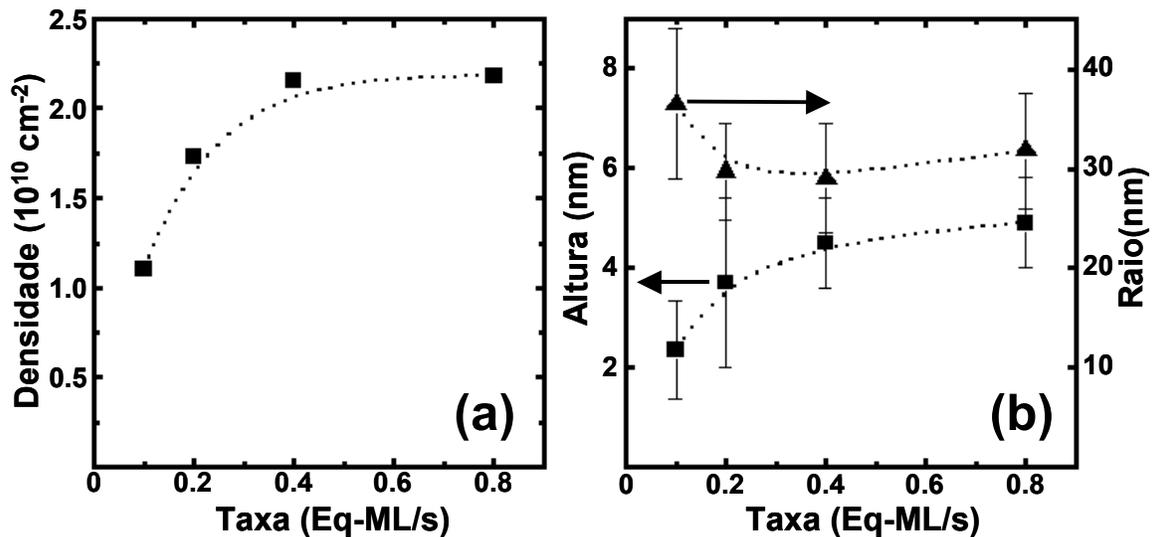


Figura 4.3: Densidade, altura e raio das ilhas de InP em função da taxa de crescimento. A barra de erro representa a largura a meia altura do ajuste gaussiano das respectivas distribuições em imagens de AFM de $1.5\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m}$ de área.

É possível notar que tanto a altura quanto a densidade aumentam com a taxa de deposição. Estes resultados indicam que a quantidade de material nas ilhas de InP aumenta com a taxa de deposição, contrariando novamente os resultados encontrados na literatura [5-8], os quais mostram que o volume total das ilhas é praticamente inalterado. Considerando que haja uma dessorção não desprezível a temperatura de 540°C , o aumento da taxa de crescimento diminui a perda de material uma vez que reduz o tempo de

deposição. Portanto, esse comportamento é coerente com a suposição de que a taxa de dessorção não é desprezível durante a nucleação das ilhas de InP estudadas nesta tese.

Por outro lado, o tamanho lateral também é aproximadamente independente da taxa de crescimento, embora seja levemente mais alto para a taxa de 0.1 Eq-ML/s. Provavelmente a redução na quantidade de ilhas torna possível que as ilhas 3D ocupem uma maior área lateral. Isto também acontece quando se aumenta a temperatura, como mostrado na figura 4.1.

4.4 Quantidade de Material e Nucleação

Para analisar a nucleação das ilhas de InP em função da quantidade de material foi depositada uma seqüência de filmes de InP com espessuras entre 0 e 5 Eq-ML. Em todo o conjunto, a temperatura de crescimento do InP foi de 540°C e a taxa de crescimento de 0.2 Eq-ML/s. A figura 4.4 mostra imagens de AFM para amostras com diferentes espessuras da camada de InP. A evolução da densidade, raio e altura das ilhas de InP em função da quantidade de material é mostrada na figura 4.5.

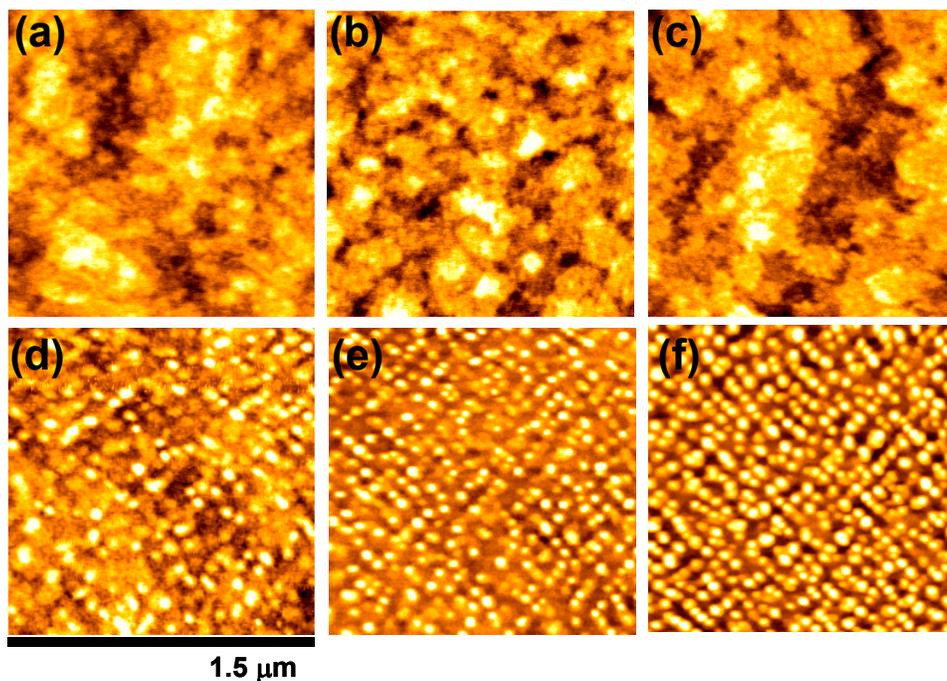


Figura 4.4. Imagens de AFM da seqüência de amostras com diferentes quantidades de InP depositado. A quantidade nominal de InP depositada foi de (a) 0, (b) 1.2, (c) 2.4, (d) 3.0, (e) 4.0 e (f) 5.0 Eq-ML.

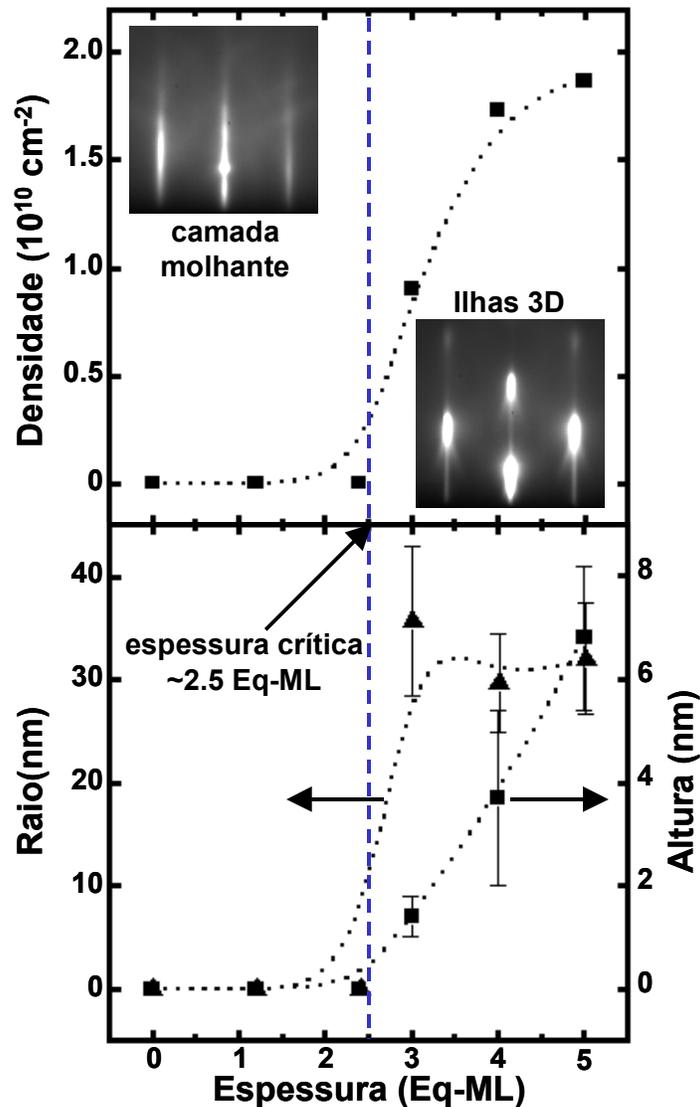


Figura 4.5. Densidade, altura e raio das ilhas de InP em função da quantidade de material depositada. A transição no padrão de RHEED indica que a transição ocorre em 2.5 Eq-ML. A barra de erro representa a largura à meia altura do ajuste gaussiano das respectivas distribuições em imagens de AFM de $1.5\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m}$ de área.

O gráfico superior da figura 4.5 mostra claramente que a densidade de ilhas 3D (com mais de duas monocamadas de altura) cresce rapidamente após a espessura crítica ser atingida, com uma aparente saturação em torno de $2.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Este comportamento é similar ao observado em sistemas mais intensamente investigados, tal como o InAs/GaAs [13,14]. Inicialmente, o material se distribui exclusivamente na camada molhante sem que haja a formação de ilhas 3D. Entretanto, quando a camada molhante atinge a espessura crítica ocorre a nucleação rápida das ilhas 3D. A partir daí, a densidade aumenta em função da quantidade de material depositada θ conforme a lei $\rho_0(\theta - \theta_0)^\alpha$, onde θ_0 corresponde a quantidade de material da espessura crítica e o expoente α vale 1.76 [13]. No nosso caso, o ajuste do

gráfico da densidade gera um expoente α em torno de 0.5. Isso significa que a nucleação de ilhas no sistema InP/InGaP é bem mais lenta que no sistema InAs/GaAs.

Da análise na transição 2D-3D do padrão de RHEED durante o processo de deposição do InP (mostrado na figura 4.5), pode-se inferir que a espessura crítica do InP é em torno de 2.5 Eq-ML em nosso caso. Esse valor é compatível com o que é normalmente encontrado na literatura para o sistema InP/InGaP [15,16]. Contudo, é bom lembrar que a taxa de crescimento utilizada para a dedução desse valor no nosso caso foi calculada a partir da homoepitaxia de InP.

A figura 4.5 ainda mostra que a altura das ilhas de InP cresce continuamente com a quantidade de InP. Por outro lado, o raio médio das ilhas de InP é basicamente constante com a quantidade de material, embora seja um pouco mais elevado logo após a espessura crítica. Este comportamento pode indicar que a nucleação das ilhas de InP ocorre através de um estágio inicial de ruptura da camada molhante ao se atingir a espessura crítica. Esta ruptura transformaria os grandes terraços que formam a camada molhante em um conjunto de ilhas 2D com razão de aspecto (altura/raio) baixa, as quais se tornariam cada vez mais altas conforme continuasse a deposição do InP. O mecanismo responsável pelo rompimento da camada molhante seria o próprio acúmulo de tensão dentro dela. Isto explicaria porque o raio das ilhas de InP é quase independente da temperatura e da taxa de crescimento. Também seria coerente com a presença de ilhas 2D (não levadas em conta para o cálculo da densidade de ilhas) para a amostra com 3 Eq-ML de material.

Para também investigar o comportamento óptico dos pontos quânticos produzidos por estas ilhas 3D de InP quando elas são cobertas por InGaP, os espectros de fotoluminescência de uma seqüência de amostras de InGaP/InP/InGaP foram medidos. Nesse conjunto de amostras, as condições de crescimento das ilhas de InP foram as mesmas. Em seguida à deposição do InP, as ilhas ficaram por 20 s a 540° C em atmosfera de P₂, sendo então recobertas por uma camada de 80 nm de InGaP crescida nas mesmas condições da camada *buffer*. O intervalo de *annealing* tenta simular o tempo de resfriamento das amostras de InP/InGaP sem cobertura. Isto permite uma comparação mais direta entre os resultados de fotoluminescência com a análise precedente feita através das ilhas não cobertas. Durante todo o processo, foi monitorado o padrão de RHEED na direção [-110].

Os espectros de PL obtidos são mostrados na figura 4.6 [17]. Para cada curva está indicada a quantidade nominal de InP depositada. As curvas azuis são das amostras que não apresentaram a formação de ilhas 3D, conforme verificado pelo padrão de RHEED. O padrão de RHEED manteve-se 2D mesmo durante os 20s de *annealing*.

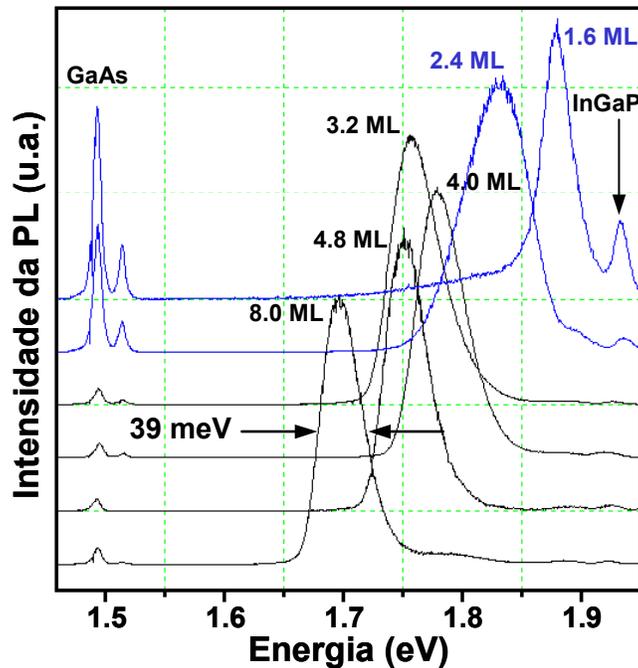


Figura 4.6. Fotoluminescência para diferentes quantidades de InP depositadas [17]. As nanoestruturas foram cobertas com uma camada de InGaP com espessura de 80 nm. Essas medidas de PL foram feitas a 2K e potência de excitação de 10mW.

Os espectros de PL da figura 4.6 indicam que conforme a camada molhante torna-se mais espessa, ocorre um desvio do pico de PL para energias menores. Ao mesmo tempo, a largura à meia altura do pico de PL aumenta até a espessura de 2.4 Eq-ML. Este alargamento é normalmente atribuído à maior rugosidade exibida pela camada molhante. Portanto, mesmo antes da espessura crítica, a superfície do filme exibe uma maior irregularidade. Isto pode ser interpretado como o início da ruptura da camada molhante e formação das ilhas 3D.

Entretanto, para a amostra com espessura de 3.2 Eq-ML, o pico de PL torna-se mais estreito. Esta redução da largura do pico provavelmente é causada pela melhor homogeneidade das estruturas confinantes. Tais estruturas podem ser pontos quânticos no estágio inicial. As estruturas 3D formadas neste ponto devem ser comparáveis àquelas mostradas na figura 4.4d.

De 3.2 Eq-ML para 4.0 Eq-ML, o pico de PL se desvia para energias mais altas e há uma pequena redução na largura à meia altura. A partir daí, a largura do pico é basicamente em torno de 39 meV e ele é desviado continuamente para baixas energias. A análise do padrão de RHEED e dos resultados de AFM indica que este comportamento da PL é causado pelo surgimento de facetas cristalinas nas ilhas de InP. De maneira simplificada, quando o volume de InP depositado atinge 3.5 Eq-ML, a maior parte das ilhas de InP desenvolvem facetas cristalinas em suas faces laterais. Conseqüentemente, a região de confinamento torna-se mais definida, aumentando a energia de emissão. Com a deposição de mais material, estas facetas cristalinas se mantêm, sendo que o volume das ilhas cresce devido somente ao aumento da altura. Logo, a

forma continua bem definida, mas há um aumento do volume da região de confinamento. Isto causa a redução na energia de emissão.

4.5 Forma das Ilhas de InP/InGaP

A figura 4.7 mostra os padrões de RHEED nas direções $[-110]$ (em cima) e $[110]$ (embaixo) para diferentes estágios na nucleação das ilhas de InP. Pode-se notar que juntamente com a nucleação das ilhas de InP, há uma mudança no padrão de RHEED de 2D para 3D. Por outro lado, o padrão indica que uma ou mais faces das ilhas de InP exibem reconstrução superficial 2×4 . Além disso, superposto ao padrão 3D há claramente linhas inclinadas, formando *chevrons* e indicando a formação de facetas cristalinas [18,19]. O padrão de RHEED durante o resfriamento da amostra em atmosfera de P_2 mostra que as estruturas responsáveis pelos *chevrons* permanecem, embora a reconstrução 2×4 não se mantenha. Os *chevrons*, contudo, são nítidos apenas no padrão de RHEED do azimute $[-110]$. Isto significa que a formação de facetas cristalinas orientadas ao longo da direção $[110]$ é mais limitada.

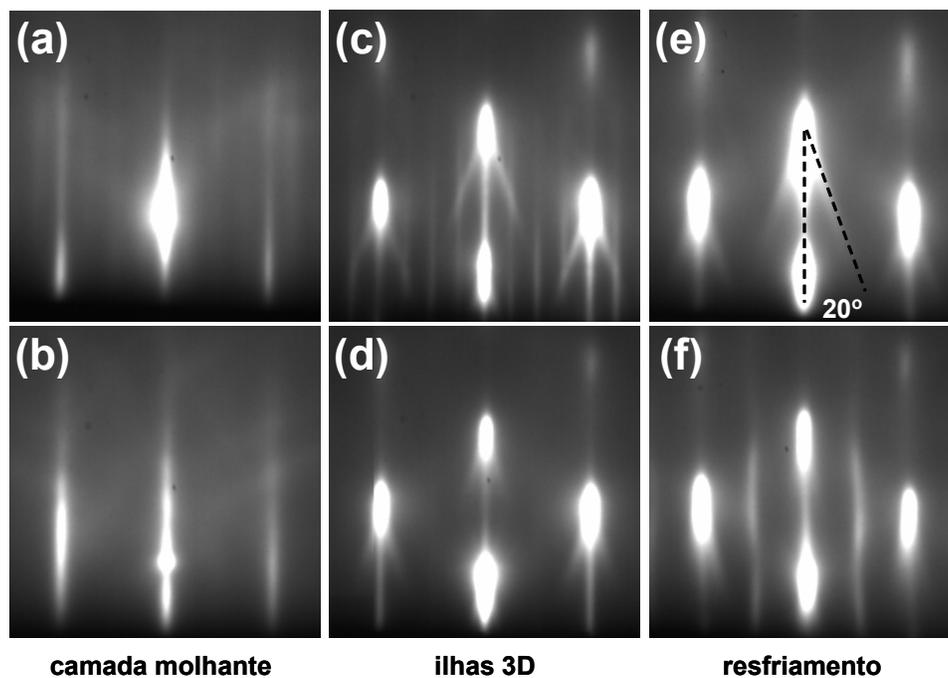


Figura 4.7. Padrão de RHEED nas direções $[-110]$ (em cima) e $[110]$ (em baixo) para diferentes estágios de nucleação das ilhas de InP; (a, b) antes de atingir a espessura crítica, (c,d) exatamente após a nucleação das ilhas 3D e (e,f) durante o resfriamento em atmosfera de P_2 . Os *chevrons* (que indicam a presença de facetas) são mais nítidos na direção $[-110]$. O ângulo dos *chevrons* é de 20° , o que indica a presença de facetas $\{114\}$.

A determinação do tipo de faceta cristalina pode ser feita através da análise dos ângulos de inclinação apresentados pelas estruturas tipo *chevron*. [18,19]. No nosso caso, este ângulo é de 20° . Tal valor, quando medido nas direções $\langle 110 \rangle$, é compatível com facetas cristalinas $\{114\}$.

A figura 4.8a mostra uma imagem de TEM de alta resolução na seção transversal $[-110]$ de uma ilha de InP típica. Pode-se notar que a ilha nesta direção é formada por faces laterais com inclinação de 20° e um topo plano. Por outro lado, as medidas na seção transversal $[110]$ mostram que as ilhas possuem o topo plano, mas não exibem faces laterais com ângulo bem definido. Dependendo da ilha, as faces podem ter ângulo de inclinação menor ou maior que 20° . Estes resultados de TEM são coerentes com os resultados de RHEED, e confirmam que as ilhas não mudam significativamente de forma durante o resfriamento.

Desse modo, é possível usar medidas complementares de AFM para se ter uma idéia mais completa sobre a forma das ilhas de InP. Contudo, devido ao limite de resolução lateral imposto pelo raio da ponta, os resultados de AFM só podem ser empregados qualitativamente.

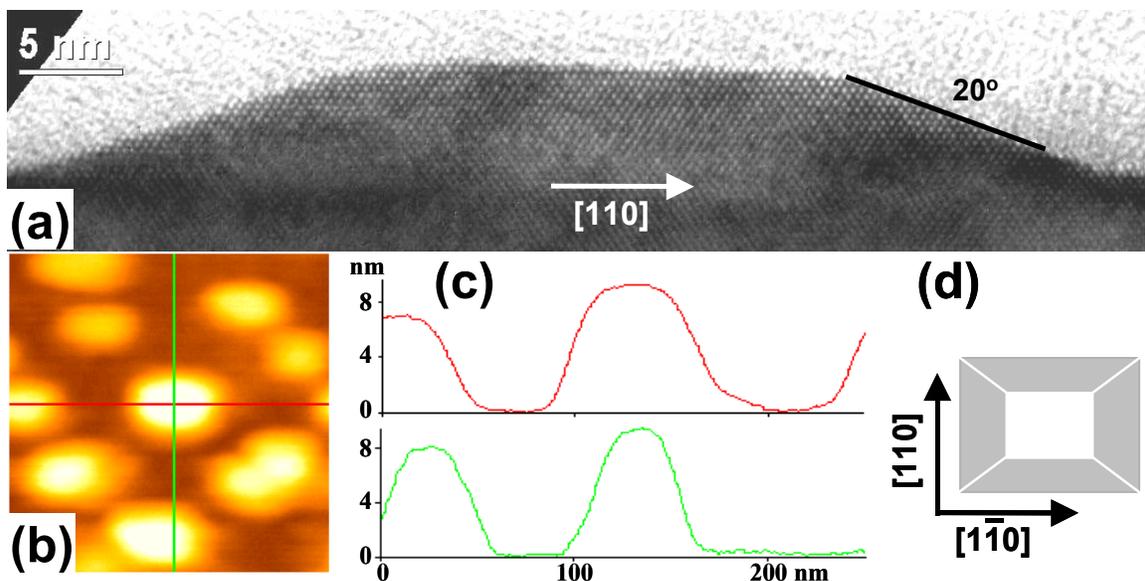


Figura 4.8. (a) Imagem de TEM de alta resolução da seção transversal de uma ilha de InP típica. Nota-se que a ilha apresenta um topo formado pelo plano $\{001\}$ e lados com inclinação de 20° , compatível com as facetas $\{114\}$; (b) Imagem de AFM de uma ilha com altura de 8 nm; (c) perfis da ilha mostrada em (b) nas direções $[-110]$ e $[110]$, acima e abaixo, respectivamente; (d) forma das ilhas de InP: pirâmide truncada e alongada na direção $[110]$ formada pelo plano (001) no topo e por facetas $\{114\}$, ao menos nas faces laterais com maior comprimento.

A imagem de AFM da figura 4.8b mostra uma ilha típica de InP/InGaP ao centro com duas linhas perpendiculares superpostas. Os perfis da superfície na posição dessas linhas são mostrados na figura 4.8c. A forma da ilha é basicamente de uma pirâmide truncada alongada na direção $[-110]$, conforme

esquemático na figura 4.8d. Em termos da possibilidade de distorções na forma da ilha devido a artefatos de aquisição, este resultado é bastante confiável uma vez que as imagens foram feitas com pontas de silício cônicas, de forma que o principal artefato seria o arredondamento das ilhas. Além disso, resultado semelhante foi observado para diferentes pontas de AFM e várias amostras. Os ângulos medidos nas *cross-sections* de AFM ficam entre 16 e 20°.

Comparando esses resultados de AFM com as medidas de TEM e RHEED pode-se afirmar que o topo da pirâmide truncada é constituído pelo plano (001) e seus lados mais alongados pelas facetas cristalinas (114) e (-1-14). Os lados menores não são delimitados pelas facetas (-114) e (1-14) ou de qualquer outro tipo.

A formação de facetas cristalinas {114} ao longo da direção [-110] não é exclusiva das ilhas de InP/InGaP. Tanto os *ripples* que se formam na homoepitaxia de InP [20] como os nanofios de InAs/InP [21] também exibem estas mesmas facetas cristalinas. Em ambos os casos, não se observam a formação das facetas cristalinas (-114) e (1-14). Isso indica que sua formação no crescimento epitaxial de ligas com In não é energeticamente favorável, enquanto a das facetas opostas deve ser.

Entretanto, os trabalhos da literatura que discutem a forma das ilhas de InP/InGaP e a presença de facetas cristalinas reportam resultados bem diversos, indicando a influência tanto da técnica empregada quanto das condições de crescimento. Em particular, Georgsson et al [12] reportaram que ilhas de InP/InGaP com altura de 15 nm são hexagonais. As faces laterais que formam essas ilhas são os planos {111} e {101}. Nesse trabalho, a técnica de crescimento foi OMVPE (do inglês, *organometalic vapor phase epitaxy*). Já Ballet et al [9] reportaram a mudança na forma das ilhas de InP/InGaP crescidas por MBE em função da razão V/III. Para a razão V/III=25, a densidade de ilhas é mais alta e não se observa a formação de facetas cristalinas. Entretanto, para a razão V/III de 47, as ilhas apresentam a forma de pirâmide truncada, delimitada pelo plano (001) no topo e pelas facetas {113} ou {112} nas faces laterais.

4.6 Referências

- [1] L. V. Asryan e R. A. Suris, IEEE J. Quantum Electron. **34**, 841 (1998).
- [2] N. A. Maleev, I. L. Krestnikov, A. R. Kovsh, A. V. Sakharov, A.E. Zhukov , V.M. Ustinov, S. S. Mikhrin , W. Passenberg, E. Pawlowski, C. Moller, A. F. Tsatsulnikov, H. Kunzel, N.N. Ledentsov, Z. I. Alferov e D. Bimberg, “InAs/InGaAs quantum dot microcavity diode structures on GaAs substrates emitting in the 1.25-1.33 μm wavelength range”, *Physica Status Solidi B* **22**, 803 (2001).
- [3] D. Bimberg, M. Grundmann, e N. N. Ledentsov, “Quantum dot heterostructures”, John Wiley & Sons Ltd. (1999).

- [4] H. Saito, K. Nishi e S. Sugou, “Shape transition of InAs quantum dots by growth at high temperature”, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1224 (1999).
- [5] O. Suekane, S. Hasegawa, M. Takata, T. Okui e H. Nakashima, “Scanning tunneling microscopy study of InAs islands grown on GaAs(001) substrates”, *Mat. Sci. Eng. B* **88**, 158 (2002)
- [6] T. I. Kamins, E. C. Carr, R. S. Williams e S. J. Rosner, “Deposition of three-dimensional Ge islands on si (001) by chemical vapor deposition at atmospheric and reduced pressures”, *J. Appl. Phys.* **81**, 211 (1997).
- [7] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, T. S. Jones, S. Malik, D. Childs e R. Murray, “Growth rate effects on the size, composition and optical properties of InAs/GaAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **227**, 1000 (2001).
- [8] J. Johansson. W. Seifert, T. Junno e L. Samuelson, “Sizes of self-assembled quantum dots – effects of deposition conditions and annealing”, *J. Cryst. Growth* **195**, 546 (1998).
- [9] P. Ballet, J. B. Smathers, H. Yang, C. L. Workman, e G. J. Salamo, “Scanning tunneling microscopy investigation of truncated InP/GaInP₂ self-assemble islands”, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3406 (2000).
- [10] N. Moll, M. Scheffler e E. Pehlke, “Influence of surface stress on the equilibrium shape of strained quantum dots”, *Phys. Rev. B* **58**, 4566 (1998).
- [11] I. Daruka, J. Tersoff e A. –L. Barabási, “Shape transition in growth of strained islands”, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2753 (1999).
- [12] K. Georgsson, N. Carlsson, L. Samuelson, W. Seifert e L. R. Wallenberg, “Transmission electron microscopy investigation of the morphology of InP Stranski–Krastanow islands grown by metalorganic chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2981 (1995).
- [13] D. Leonard, K. Pond e P. M. Petroff, “Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs”, *Phys. Rev. B* **50**, 11867 (1994).
- [14] N. P. Kobayashi, T. R. Ramachandran, P. Chen e A. Madhukar, “In situ, atomic force microscope studies of the evolution of InAs three-dimensional islands on GaAs(001)”, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3299 (1996).
- [15] F. Hatami, U. Müller, H. Kissel, K. Braune, R. -P. Blum, S. Rogaschewski, H. Niehus, H. Kirmse, W. Neumann, M. Schmidbauer, R. Köhler e W.T. Masselink, “Planar ordering of InP quantum dots on (1 0 0)In_{0.48}Ga_{0.52}P”, *J. Cryst. Growth* **216**, 20(2000).
- [16] K. Häusler, K. Eberl, F. Noll e A. Trampert, “Strong alignment of self-assembling InP quantum dots”, *Phys. Rev. B* **54**, 4913 (1996).
- [17] A. L. Gazoto, “Correlação de propriedades óptica e estrutural de pontos quânticos de InP embebidos em InGaP”, dissertação de mestrado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2004).

- [18] Y. Nabetani, T. Ishikawa, S. Noda e A. Sasaki, “Initial growth stage and optical properties of a three-dimensional InAs structure on GaAs”, *J. Appl. Phys.* **76**, 347 (1994)
- [19] H. Lee, R. Lowe-Webb, W. Yang e P. C. Sercel, “Determination of the shape of self-organized InAs/GaAs quantum dots by reflection high energy electron diffraction”, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 812 (1998).
- [20] M. A. Cotta, R. A. Hamm, S. N. G. Chu, R. Hull, L. R. Harriot e H. Temkin, “Kinetic roughness in epitaxy (experimental)”, *Mat. Sci. Eng. B* **30**, 137 (1995).
- [21] H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, J. R. R. Bortoleto e M. M. G. de Carvalho, “Role of group V exchange on the shape and size of InAs/InP self-assembled nanostructures”, *J. Appl. Phys.* **92**, 7523 (2002).

Capítulo 5

Propriedades da *Buffer* de InGaP/GaAs

5.1 Introdução

Do ponto de vista tecnológico, as ligas ternárias e quaternárias de semicondutores III-V permitem, através da variação controlada da composição, uma grande flexibilidade da faixa de emissão eletromagnética de funcionamento dos dispositivos opto-eletrônicos. Além disso, possibilitam o crescimento de heteroestruturas não tensionadas [1].

A estrutura cristalina de semicondutores III-V é composta por duas sub-redes de face centrada, uma de cátions (átomos dos elementos do grupo III) e uma de ânions (átomos dos elementos do grupo V). No caso de uma liga ternária ou quaternária, é comum assumir que os átomos dos elementos do grupo III se distribuem aleatoriamente na sub-rede de cátions e os átomos dos elementos do grupo V se distribuem aleatoriamente na sub-rede de ânions. Por exemplo, no caso do InGaP, os átomos de In e Ga se distribuiriam de forma aleatória numa sub-rede e os átomos de P ocupariam a outra sub-rede. Além disso, considera-se que, a princípio, as ligas são homogêneas espacialmente em composição.

Entretanto, dependendo da técnica e das condições de crescimento, tanto a aleatoriedade na escala atômica quanto a homogeneidade em composição podem não ocorrer completamente, devido aos fenômenos de ordenamento atômico [2-10] e modulação de composição [11-17], respectivamente.

O ordenamento atômico em ligas semicondutoras III-V (InGaP, InGaAs, AlGaAs, InGaAsP, entre outras) tem sido observado em várias técnicas de crescimento [2-10]. Este fenômeno envolve a formação de super-estruturas na rede cristalina, ao longo de uma dada direção cristalográfica durante o crescimento. Para o InGaP crescido sobre GaAs(001) ocorre frequentemente o ordenamento tipo CuPt_B, que consiste na formação de planos ordenados $\{111\}_B$, ou seja, de planos (1-11) ou (-111). Alternadamente, os planos $\{111\}_B$ são ricos em In/pobres em Ga e ricos em Ga/pobres em In. A figura 5.1 mostra um modelo de InGaP/GaAs(001) com ordenamento CuPt_B visto pela seção transversal [110]. É possível notar a

alternância de planos (1-11) contendo somente Ga e de planos (1-11) contendo somente In. Normalmente, as ligas semicondutoras não são totalmente ordenadas, mas constituídas por regiões ordenadas inseridas dentro de uma matriz desordenada.

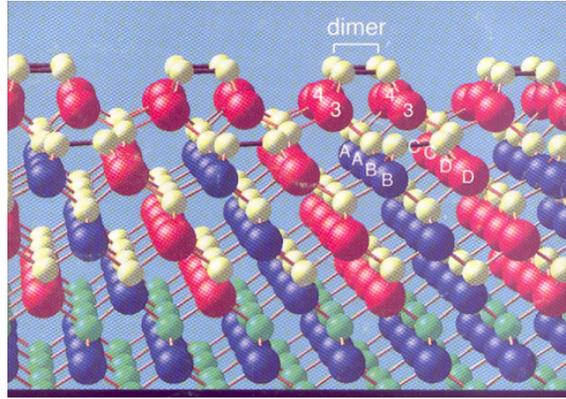


Figura 5.1: Modelo de InGaP/GaAs(001) exibindo ordenamento atômico do tipo CuPt_B [3]. Os planos (1-11) da sub-rede de cátions são alternadamente formados somente por átomos de In (vermelho) e por átomos de Ga (azul). Isso implica a formação de uma super-estrutura com parâmetro de rede igual a duas vezes a distância entre planos {111} da sub-rede de cátions.

Outro fenômeno que pode ocorrer em ligas semicondutoras III-V é a modulação de composição. Este fenômeno consiste na variação periódica da composição na escala nanométrica ao longo da camada. A direção da modulação e o grau na diferença de composição dependem da técnica, das condições de crescimento e da liga semicondutora. Por exemplo, Ueda et al [12] reportaram regiões ricas em In/pobres em Ga alternadas com regiões ricas em Ga/pobres em In ao longo das direções cristalinas [100] e [010] com período da ordem de 10-15 nm em camadas de InGaP/GaAs(001) crescidas pela técnica LPE (do inglês *liquid phase epitaxy*). Por outro lado, Peiró et al reportaram a alternância de regiões ricas em In e regiões ricas em Al ao longo da direção [-110] em filmes de InAlAs crescidos sobre substratos vicinais de InP (001) [15] por MBE.

A formação de ordenamento atômico e/ou modulação de composição pode estar acoplada a evolução topográfica do próprio filme, dando origem a interfaces rugosas ao invés de superfícies planas. Além disso, a presença de regiões com ordenamento atômico e/ou variação de composição ao longo do filme modifica as propriedades ópticas e elétricas das heteroestruturas semicondutoras. Deste modo, a aplicação tecnológica de ligas III-V requer o estudo destes fenômenos em função das técnicas de epitaxia e parâmetros de crescimento, bem como das propriedades exibidas pelas camadas epitaxiais. O entendimento e controle tanto do ordenamento atômico como da modulação de composição podem viabilizar o crescimento de heteroestruturas com características específicas, e por conseqüência, a fabricação de novos dispositivos. Nesse contexto, os mecanismos termodinâmicos e cinéticos

possivelmente responsáveis pela formação de regiões com ordenamento atômico ou modulação de composição vêm sendo intensamente investigados.

Neste capítulo, investiga-se a topografia, o grau de ordenamento atômico e a modulação de composição da camada de InGaP/GaAs(001) em função dos parâmetros de crescimento (grau de descasamento, temperatura, e razão V/III) durante a deposição do InGaP. Além disso, é indicada a influência dessas características do InGaP sobre a nucleação das ilhas de InP.

5.2 Condições de Crescimento e Topografia

Todos os substratos de GaAs(001) foram desoxidados a 600°C em atmosfera de As₂. Logo após a desoxidação, foi crescida uma camada *buffer* de GaAs. As condições de crescimento foram de 550° C e 0.72µm/h baseadas na tese de doutorado de J. Bettini [10]. Esta camada *buffer* serve para reduzir possíveis impurezas (por exemplo, regiões com óxido) que resistem ao tratamento de desoxidação. Além disso, pode reduzir consideravelmente as irregularidades topográficas produzidas durante a desoxidação; há a formação de depressões com até 20 nm de profundidade [18,19].

De acordo com os trabalhos de Coluci et al [18-20], estas depressões na superfície do substrato provocam a formação de estruturas 3D (*mounds*) conforme se deposita a camada de GaAs. Entretanto, a rugosidade diminui até um mínimo e a partir daí torna a crescer ou não, dependendo da relevância do mecanismo de *bias* na difusão. Deste modo, a rugosidade da camada de GaAs depende tanto das condições de crescimento quanto da espessura da mesma.

A fim de se obter uma *buffer* de GaAs razoavelmente plana e livre de impurezas para o crescimento do InGaP foram crescidas camadas com diferentes espessuras e analisadas por AFM. Em particular, as figuras 5.2a e 5.2b mostram imagens de AFM com 3µm x 3µm de área para camadas de GaAs com espessuras de 180 nm e 300 nm, respectivamente. Pode-se notar que ambas as superfícies apresentam *mounds*, embora a rugosidade quadrática média (RMS) diminua de 0.54 nm para 0.30 nm com o aumento da espessura. Por outro lado, os *mounds* observados na imagem da figura 5.2b são alongados na direção [-110]. Isto indica que, para espessura de 300 nm, a evolução morfológica é essencialmente dirigida pelos mecanismos de difusão, não havendo mais influência das irregularidades iniciais do substrato. Nesse caso, não é de se esperar que filmes com espessuras acima de 300 nm reduzam a rugosidade superficial. Desse modo, optou-se pela espessura de 300 nm para a camada *buffer* de GaAs.

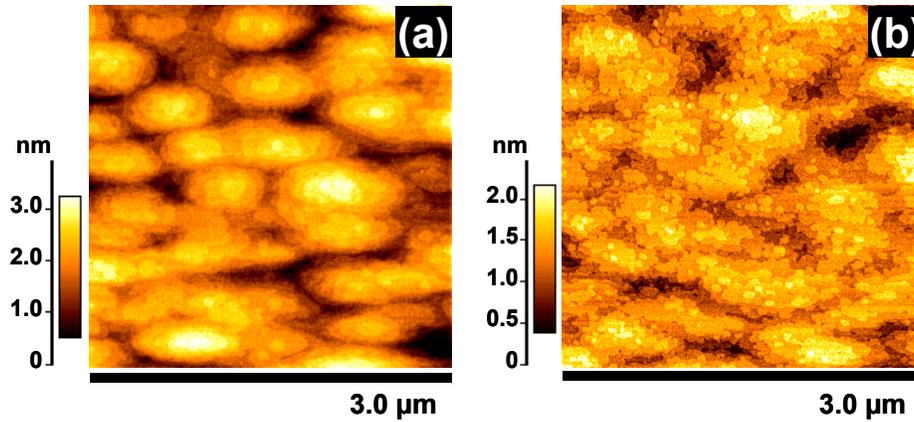


Figura 5.2: Imagens de AFM de $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ de área da superfície da *buffer* de GaAs com (a) 180 nm e (b) 300 nm de espessura.

Sobre esta *buffer* de GaAs, foram depositados 400 nm de InGaP à taxa aproximada de $0.97 \mu\text{m}/\text{h}$. Para o estudo simultâneo da topografia deste material e da correlação entre as características estruturais do InGaP com a nucleação de ilhas de InP, foram crescidas, nas mesmas condições de crescimento, amostras com e sem ilhas de InP. No caso das amostras de InP/InGaP, foram depositadas 5 Eq-ML de InP a 540°C e taxa de $0.2 \text{ Eq-ML}/\text{s}$.

A tabela 5.1 apresenta as condições de crescimento (temperatura e razão V/III), descasamento InGaP/GaAs, rugosidade pico-vale e RMS, e pico de PL da camada de InGaP das amostras discutidas neste capítulo. No caso do espectro de PL e das medidas por TEM, foram analisadas as amostras de InP/InGaP. A flutuação de crescimento para crescimento (portanto, entre amostras com e sem ilhas de InP) no grau de descasamento é inferior a 0.05%. Para todas as amostras, o padrão de RHEED durante a deposição da camada de InGaP mostrou uma reconstrução majoritariamente do tipo 2×1 , embora o padrão fosse mais difuso para valores de razão $V/\text{III}=17$.

Tabela 5.1: Temperatura de Crescimento (T), razão V/III, descasamento ($\Delta a/a$), rugosidades pico-vale (R_{pv}) e RMS calculada em imagens de $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ de área e energia para o pico de PL a 77K de camadas de InGaP crescidas sobre substratos nominais. A variação da razão V/III foi obtida pela mudança do fluxo de PH_3 ; todas as camadas de InGaP possuem 400 nm de espessura. A flutuação de crescimento para crescimento no grau de descasamento é menor que $\pm 0.05\%$.

Amostra	T ($^\circ\text{C}$)	razãoV/III	$\Delta a/a(\%)$	R_{pv} (nm)	RMS (nm)	p-PL(eV)
A1	540	17	<0.09	7.62	1.09	1.948
A2	540	17	0.45	3.13	0.40	1.931
A3	550	17	<0.08	3.30	0.39	1.967
A4	550	17	0.60	1.74	0.20	1.929
A5	550	32	<0.09	4.29	0.53	1.958
A6	550	32	0.65	2.91	0.38	1.913

A figura 5.3 apresenta imagens de AFM com $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ de área da superfície da camada InGaP para cada amostra descrita na tabela 5.1. O primeiro ponto que se nota é que a incorporação de mais In na liga reduz a rugosidade superficial (veja tabela 5.1), apesar do acúmulo de tensão na camada devido ao aumento do descasamento com o GaAs. Nota-se também a redução na altura dos *mounds* e o aumento de seu tamanho lateral. Isso ocorre provavelmente porque o mecanismo de *bias* na difusão deve ser mais efetivo para os átomos de Ga do que para os átomos de In, nessas condições de crescimento. A rugosidade também diminui com o aumento da temperatura (figuras 5.3c e 5.3d), uma vez que os mecanismos de difusão são termicamente ativados. Por outro lado, quando há o aumento da razão V/III (figuras 5.3e e 5.3f) a rugosidade tende a aumentar novamente. Nesse caso, contudo, a estrutura superficial é formada por uma grande quantidade de terraços 2D com altura de várias monocamadas ao invés dos *mounds* presentes a 540°C . Isso se dá pela forte reconstrução 2×1 que ocorre em excesso de P_2 , como observado em outros trabalhos [4,10]. Desta forma, a amostra A4 possui a menor rugosidade do conjunto, RMS em torno de 0.20 nm ($R_{\text{pv}}=1.74$ nm). Este valor é inclusive inferior à rugosidade típica apresentada pela *buffer* de GaAs.

A mudança nas condições de crescimento (temperatura, razão V/III, quantidade de In na liga) afetam tanto as características superficiais quanto as de *bulk* da camada de InGaP. Com o objetivo de investigar a presença de ordenamento CuPt_b e modulação de composição, as amostras de InP/InGaP foram analisadas pela técnica de TEM. A seguir, são discutidos os resultados de acordo com o modo de análise e, portanto, com a propriedade de *bulk* mais destacada.

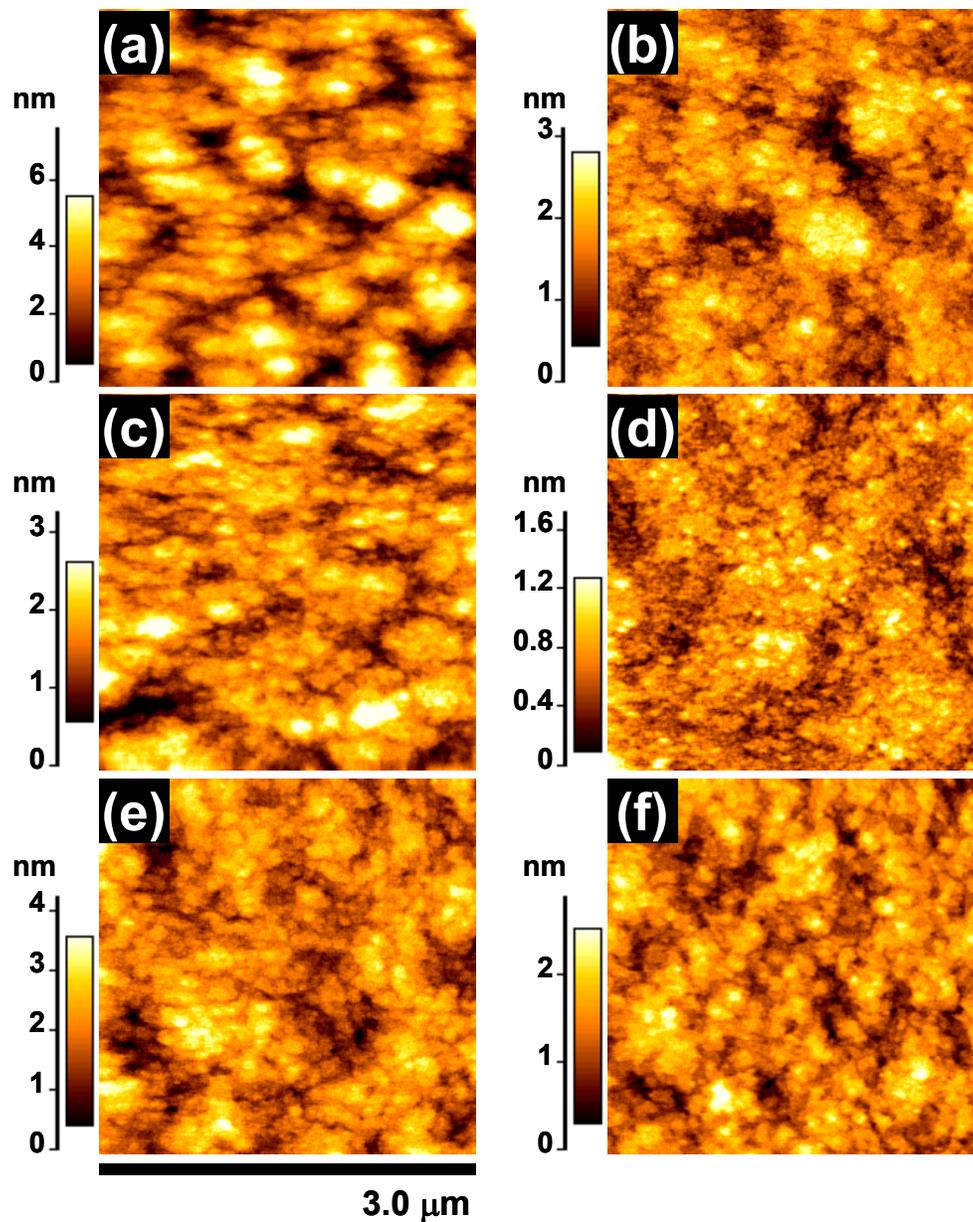


Figura 5.3: imagens de AFM com $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ de área da superfície de InGaP das amostras listadas na tabela 5.1. As amostras são (a) A1, (b) A2, (c) A3, (d) A4, (e) A5 e (f) A6.

5.3. Ordenamento Atômico tipo CuPt_B

A maioria dos trabalhos na literatura, baseados em observações experimentais e cálculos teóricos, aponta que ordenamento atômico em ligas semicondutoras é um fenômeno termodinâmico de superfície, que depende da reconstrução superficial [2-5]. Por exemplo, a presença de ordenamento CuPt_B na liga InGaP é devida à reconstrução do tipo 2×1 ou 2×4 que geralmente ocorre durante a deposição da camada. Essas reconstruções apresentam linhas de dímeros de P intercaladas com linhas sem dímeros de P, ambas

alinhadas ao longo da direção cristalina [110]. Esta configuração de superfície causa tensão na camada inferior, levando ao ordenamento tipo CuPt_B da seguinte forma: diretamente abaixo da linha de dímeros os sítios do grupo III são comprimidos. Por outro lado, abaixo das linhas sem dímeros, os sítios do grupo III sofrem uma expansão. Uma vez que os átomos de Ga são menores do que os de In, a probabilidade de incorporação do Ga nos sítios diretamente abaixo dos dímeros é maior do que de In. De maneira similar, a incorporação de In é maior do que a de Ga nos sítios abaixo das linhas com dímeros ausentes. Assim, o ordenamento CuPt_B reduz a tensão provocada na sub-superfície pela reconstrução superficial. Conforme o processo de crescimento continua, as regiões com ordenamento CuPt_B são “congeladas” no *bulk*, mesmo não sendo favoráveis do ponto de vista energético - a difusão em *bulk* é reduzida nas condições normalmente empregadas nas técnicas de crescimento epitaxial.

Tanto trabalhos teóricos quanto experimentais têm mostrado que a presença de regiões ordenadas dentro do InGaP reduz a energia de *bandgap* [2,3,6]. Por este motivo, a energia do pico de PL tornou-se uma medida indireta do grau de ordenamento (η) dentro da liga, ou seja, do volume total que apresenta ordenamento atômico dentro da liga de InGaP. Esta análise, contudo, só pode ser aplicada diretamente em amostras sem descasamento, uma vez que tanto a composição quanto à tensão acumulada na camada modificam a energia de *bandgap* [2,6].

Da posição do pico de PL (PL_{peak}) estima-se o grau de ordenamento na liga (η) a partir da equação [6]

$$\eta = \sqrt{\frac{PL^0 - PL_{peak}}{0.471}}$$

onde PL^0 é o pico para uma liga de InGaP completamente desordenada, e 0.471 eV é a redução de energia de *bandgap* teoricamente esperada para a liga completamente ordenada.

Portanto, usando a energia do pico da PL medida a 77K para as camadas de InGaP casadas das amostras da tabela 5.1, pode-se calcular que o grau de ordenamento nas respectivas condições de crescimento está entre 20 e 30% do volume total da camada, sendo que a amostra A3 exhibe o menor volume de ordenamento. Nessa estimativa, foi assumido o valor $PL^0 = 1.992$ eV com base nos resultados experimentais obtidos por Delong et al [21] para camadas completamente desordenadas.

Contudo, a dificuldade na escolha do valor de PL^0 e a dependência do espectro de PL com diversos fatores, tais como composição, tensão, dopagem, etc, tornam esta técnica não conclusiva para determinação da presença de ordenamento atômico. Por este motivo, imagens do padrão de difração de elétrons (TED) são geralmente utilizadas como dados complementares [2]. Para o caso do ordenamento CuPt_B, o padrão TED é obtido da sessão transversal [110] da camada.

Isto é possível, porque o ordenamento CuPt muda a estrutura do material de blenda de zinco para ortorrômbica, e reflexões em $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle_B$, proibidas para a estrutura blenda de zinco tornam-se possíveis. Quando a camada de InGaP está pouco ordenada, o padrão TED apresenta, além dos pontos de difração tradicionais, um espalhamento difuso na forma de onda ao longo da direção (001). Por outro lado, se o InGaP está bem ordenado, o padrão TED mostra pontos de difração nas posições $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle_B$, relativos à difração dos planos ordenados, cuja distância entre si, para um período tomado a partir do plano de In-P ou Ga-P, é o dobro da distância entre dois planos $\{111\}_B$ no espaço real.

A figura 5.4 mostra o padrão de TED para cada amostra analisada. Pode-se observar que a amostra A3 (com menor redução no pico da PL entre as amostras casadas) ainda apresenta um espalhamento difuso entre os pontos tradicionais da estrutura blenda de zinco. Portanto, a estimativa feita pelo pico da PL é coerente. Além disso, pode-se observar que os pares de camadas casadas/descasadas possuem um volume ordenado similar. Por exemplo, as amostras A4 e A3 apresentam o menor volume com ordenamento CuPt_B. Do ponto de vista de crescimento, isto significa que o aumento da temperatura ou a diminuição da sobre-pressão de P₂ desfavorecem a formação de regiões ordenadas dentro da camada de InGaP. Este comportamento é observado em outros trabalhos [2,3,6] e é creditado à redução na quantidade de dímeros de P₂ sobre a superfície em crescimento.

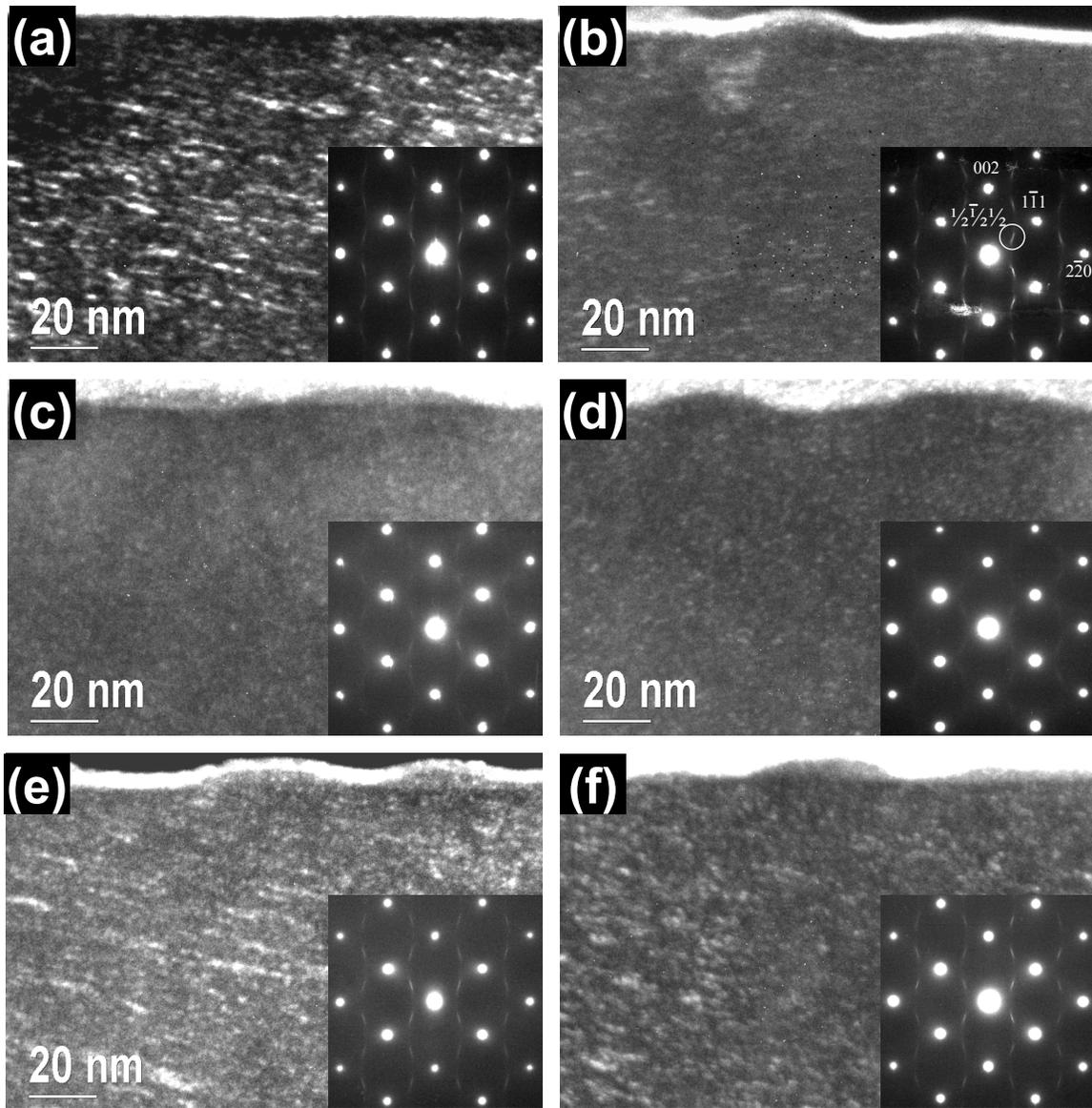


Figura 5.4: Imagens de TEM da seção transversal [110] da amostras de InP/InGaP listadas de A1 a A6 na tabela 5.1. As imagens foram feitas usando o ponto $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle_B$ no padrão de difração (visto no canto inferior direito de cada imagem), na condição de *dark-field*.

As medidas de PL e do padrão de TED indicam apenas o volume total da camada que apresenta ordenamento atômico, não sendo possível inferir nem a forma nem a distribuição dos domínios com ordenamento. Para se estudar o tamanho, a orientação e a uniformidade das regiões ordenadas são utilizadas imagens de TEM no modo *dark-field*, selecionando os pontos de difração correspondentes aos planos $\{ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \}_B$. Nesse caso, as regiões claras que aparecem na imagem de TEM são domínios ordenados tipo CuPt_B. A figura 5.4, além dos padrões de TED, mostra as imagens de *dark-field* com $g = \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle_B$ de cada amostra da tabela 5.1.

Os domínios CuPt_B encontram-se distribuídos aleatoriamente dentro da camada de InGaP, independentemente das condições de crescimento. Além disso, o tamanho dos domínios diminui com a redução do grau de ordenamento observado pelas medidas de PL. As amostras crescidas com maior razão V/III ou menor temperatura possuem domínios melhores definidos.

Em resumo, pode-se dizer que ocorre ordenamento atômico no InGaP, embora o volume seja reduzido e formado por regiões aleatoriamente espalhadas dentro de uma matriz desordenada. O aumento da temperatura ou redução da sobre-pressão de P_2 diminuem o grau de ordenamento. Da mesma forma, o padrão de RHEED indica uma redução na reconstrução superficial 2×1 e, provavelmente, na quantidade de dímeros de P na superfície do InGaP. Assim, como indicado pelos modelos encontrados na literatura [2-5], nossos resultados apontam a dimerização da superfície como fator determinante para a formação de regiões com ordenamento tipo CuPt_B .

5.4. Modulação de Composição

Com respeito aos mecanismos responsáveis pela modulação de composição, os trabalhos na literatura se dividem basicamente em dois grupos. Os trabalhos do primeiro grupo [11-14], baseados principalmente na técnica LPE, consideram que a modulação de composição é dirigida pelo mecanismo de decomposição espinodal. Essencialmente, o requisito da minimização da energia livre da solução sólida leva a uma separação de fase dentro do filme. Esta separação é energeticamente favorável somente em uma certa faixa de temperatura de acordo com o diagrama calculado por Cremoux et al [11].

Os trabalhos do segundo grupo [14-17] consideram que a modulação de composição ocorre devido ao acoplamento entre a morfologia superficial e as variações locais de tensão dentro da camada do filme. Este acoplamento ocorre através dos mecanismos de superfície e podem levar ao crescimento instável da superfície. Dependendo do modelo, o tamanho e a mobilidade superficial dos átomos de cada espécie envolvida (In e Ga no crescimento de InGaP) bem como o descasamento filme/substrato e as propriedades elásticas da própria camada desempenham um papel importante na dinâmica superficial de crescimento do filme.

Independentemente do mecanismo responsável, a modulação de composição implica em regiões com ligeira diferença composicional em relação à composição média da liga. Essa flutuação na composição pode modificar as propriedades ópticas e elétricas das heteroestruturas semicondutoras bem como a topografia do filme. Estruturalmente, a modulação de composição leva, em princípio, ao surgimento de um campo de tensão periódico ao longo do filme. Essas variações de tensão podem ser medidas por TEM e, por isto, têm sido empregadas para a investigação do fenômeno de modulação de composição em ligas ternárias ou quaternárias [14-16].

Em particular, a figura 5.5 mostra imagens de *dark-field* TEM com $g=(2-20)$ da seção transversal [110] das amostras de InP/InGaP listadas na tabela 5.1. Nesse modo de análise, os contrastes nas imagens se devem principalmente às deformações nos planos cristalinos, provocadas por variações locais no campo de tensão.

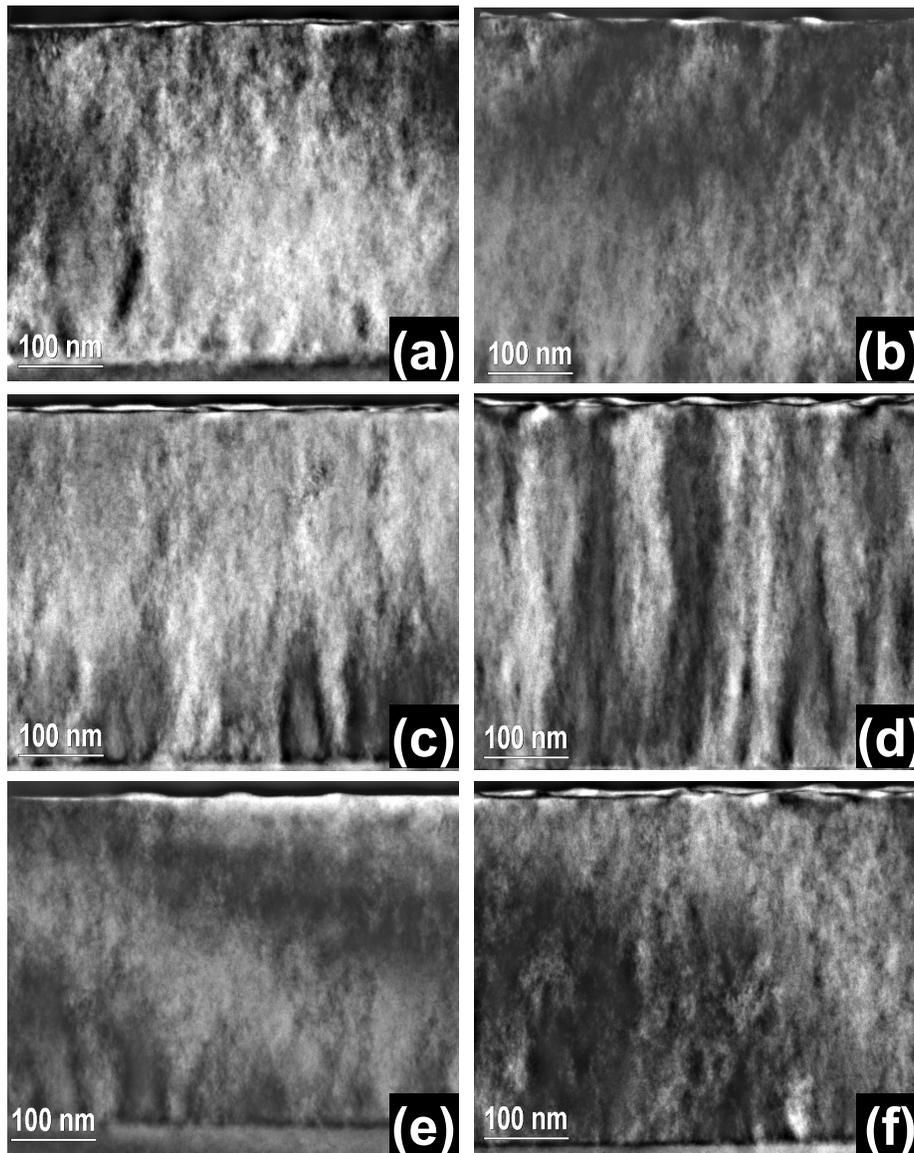


Figura 5.5: Imagens de TEM da seção transversal [110] da amostras de InP/InGaP listadas de A1 a A6 na tabela 1. As imagens foram feitas usando o feixe difratado na direção [2-20], na condição de *two-beam dark-field*. Na imagem da amostra A4 pode-se notar um padrão modulado de contraste claro e escuro com período comparável à distância entre as ilhas de InP. Além disso, há uma correlação visível entre o posicionamento das ilhas de InP sobre a superfície de InGaP e as regiões escuras dentro da camada.

Todas as imagens apresentam variações no contraste distribuídas aleatoriamente na região da camada. Porém, a imagem da amostra A4 também apresenta (figura 5.5d) um padrão modulado de

contraste claro e escuro bem definido ao longo da direção [1-10]. Em princípio, a existência deste padrão modulado poderia ser causada por variações no campo de tensão acumulado devido a diferença entre o parâmetro de rede da liga de InGaP e a *buffer* de GaAs. Contudo, se fosse este o caso, as camadas das amostras A2 e A6, figuras 5.5a e 5.5e, respectivamente, também deveriam apresentar um padrão semelhante, pois possuem grau de descasamento similar.

Portanto, a presença desses contrastes na imagem da figura 5.5d se deve realmente ao fenômeno de modulação de composição dentro da camada de InGaP. Em outras palavras, a variação na composição provoca a deformação coerente no parâmetro de rede local, provocando diferenças de contraste nas medidas de *dark-field* com $g=(2-20)$.

Da figura 5.5d também pode ser visto que há uma correlação entre o posicionamento das ilhas de InP no topo e as regiões escuras dentro da camada de InGaP. Isso indica que as variações no campo de tensão devem provocar a formação de sítios preferenciais para a nucleação das ilhas de InP.

Assumindo que as regiões com contraste escuro são mais ricas em In em relação à composição média do InGaP, o topo dessas regiões apresenta um descasamento entre o InP e o InGaP localmente menor, se tornando pontos da superfície mais estáveis do ponto de vista energético. Isso promove o acúmulo de InP nestas posições durante a deposição do mesmo, levando à nucleação das ilhas de InP preferencialmente sobre as regiões mais escuras da figura 5.5d. Esse efeito da modulação de composição sobre a nucleação das ilhas de InP será discutido em mais detalhes no capítulo 7 desta tese.

Do ponto de vista de crescimento, a presença de contraste periódico somente na amostra A4 indica que o descasamento para o lado rico em In do InGaP com respeito à *buffer* de GaAs é uma condição necessária para a ocorrência do fenômeno de modulação de composição. Isto pode ocorrer pelo aumento da tensão entre filme/substrato ou pela maior quantidade de In durante a deposição do InGaP. Em termos da análise topográfica, a quantidade de In parece ser mais importante na cinética de crescimento da camada de InGaP do que o acúmulo de tensão resultante do descasamento filme/substrato.

Por outro lado, outros parâmetros são igualmente importantes. Em particular, mesmo para camadas com o mesmo grau de descasamento, a modulação é suprimida se a temperatura é variada em 10° C (amostra A2) ou se a sobre-pressão de P₂ é elevada (amostra A6). Esta dependência com a sobre-pressão de P₂ indica que a modulação de composição, tal como o ordenamento atômico, deve depender da reconstrução superficial da camada durante o crescimento. Este aspecto será abordado em mais detalhe mais à frente, no capítulo 6.

Voltando a análise do InGaP por TEM, a figura 5.6 mostra imagens de (004) *dark-field* da seção transversal [110] das amostras de InP/InGaP. Nesse modo, os contrastes nas imagens se devem principalmente a campos de tensão ou diferenças de composição. Portanto, se a variação na composição

local fosse suficientemente alta, deveriam aparecer contrastes compatíveis com os observados na figura 5.5d [15].

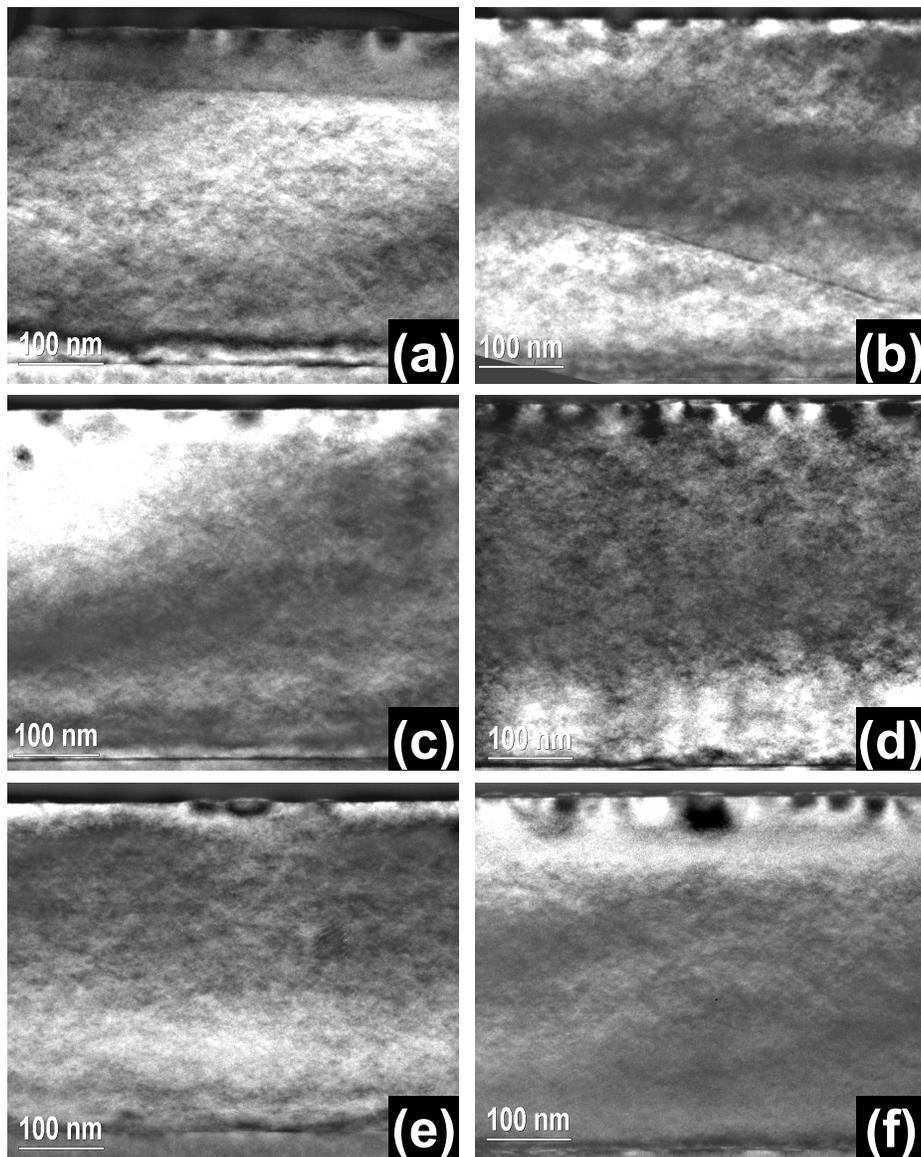


Figura 5.6: Imagens de TEM da seção transversal [110] das amostras de InP/InGaP listadas de A1 a A6 na tabela 1. As imagens foram feitas usando o feixe difratado na direção [004], na condição de *two-beam dark-field*.

Em todas as imagens da figura 5.6 pode-se observar o campo de tensão provocado pelas ilhas de InP no topo da camada de InGaP. Contudo, não se pode notar qualquer contraste periódico bem nítido na imagem 5.6d. Isso indica que a variação na composição não deve ser grande, embora seja capaz de criar variações no campo de tensão dentro da liga suficiente para determinar a posição de nucleação das ilhas de InP.

Alguns trabalhos [11-13] em ligas III-V, mostram que a modulação de composição se dá nas direções [100] e [010], formando uma rede bidimensional da ordem de 100 nm de período. Pode ainda ocorrer uma granulação superposta com tamanho lateral de alguns nanômetros. Outros trabalhos [14-16], contudo, indicam que a modulação ocorre nas direções cristalinas [110] e [-110]. Em termos das imagens na seção transversal, não é possível determinar com certeza qual é a orientação espacial da modulação de composição na amostra A4, uma vez que as imagens mostram apenas um corte da modulação existente. Então, a fim de se determinar este aspecto da modulação de composição exibida pela amostra A4, foi feita a medida de TEM no modo *plan-view* [001] de uma camada de InGaP sem ilhas de InP crescida nas mesmas condições. Uma imagem típica é mostrada na figura 5.7.

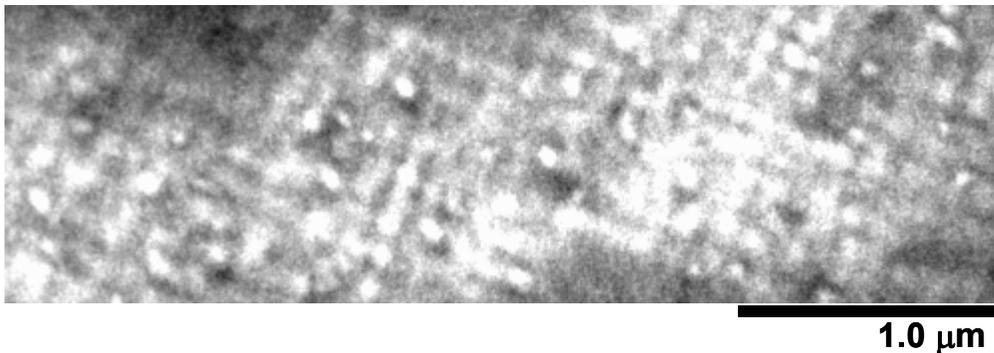


Figura 5.7: Imagens de TEM em *plan-view* [001] de uma camada de InGaP crescida nas mesmas condições usadas para a amostra A4.

Há nitidamente um padrão bidimensional de regiões claras, aproximadamente na forma de uma rede quadrada. Além disso, a modulação de contraste é alinhada nas direções cristalográficas [100] e [010] e exibe um período em torno de 100 nm. Desse modo, a modulação de composição dentro do InGaP deve criar um campo de tensão bidimensional na superfície da camada. De fato, no capítulo 7, mostra-se que as ilhas de InP se distribuem organizadas lateralmente na forma de uma rede quadrada, ao invés de uma distribuição aleatória.

Em resumo, pode-se concluir que ligas de InGaP crescidas por CBE podem apresentar tanto ordenamento atômico CuPt_B quanto modulação de composição. Enquanto os domínios CuPt_B se distribuem aleatoriamente dentro da camada de InGaP, a modulação de composição varia periodicamente ao longo das direções [100] e [010], formando um padrão de rede quadrada alinhada. Em termos dos parâmetros de crescimento, o ordenamento CuPt_B ocorre desde que haja reconstrução superficial 2×1 durante a deposição do InGaP. Por sua vez, a modulação de composição é bem definida somente quando a liga é descasada para o lado rico em In. Além disso, tanto a temperatura quanto a sobre-pressão de P_2 são fatores determinantes para presença ou ausência do fenômeno de modulação de composição. Como

discutido no capítulo a seguir, a influência da sobre-pressão de P_2 se dá basicamente através da reconstrução superficial do InGaP, a qual deve influenciar no processo cinético dos átomos adsorvidos de In e Ga.

5.5. Referências

- [1] “Properties of quantum wells and superlattices”, editado por P. Bhattacharya, Inspec Publication (1996).
- [2] “Materials Spontaneous Ordering in Semiconductor Alloys”, editado por A. Mascarenhas, Kluwer Academic/Plenum Publisher (2002)
- [3] A. Zunger, “Spontaneous atomic ordering in semiconductor alloys: causes, carriers, and consequences”, *MRS Bull.* **22**, 20 (1997); G. B. Stringfellow, “Order and surface processes in III-V semiconductor alloys”, *MRS Bull.* **22**, 27 (1997).
- [4] S. H. Lee e G. B. Stringfellow, “Step structure and ordering in GaInP”, *J. Appl. Phys.* **83**, 3620 (1998).
- [5] S. B. Zhang, S. Froyen e A. Zunger, “Surface dimerization induced $CuPt_B$ versus $CuPt_A$ ordering of GaInP alloys”, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3141 (1995).
- [6] P. Ernst, C. Geng, F. Scholz, H. Schweizer, Y. Zhang e A. Mascarenhas, “Band-gap reduction and valence-band splitting of ordered GaInP₂”, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2347 (1995)
- [7] O. Ueda, M. Takikawa, J. Komeno e I. Umebu, “Atomic structure of ordered InGaP crystals grown on (001) GaAs substrates by metalorganic chemical vapour deposition”, *J. J. Appl. Phys.* **26**, L1824 (1987).
- [8] M. Zorn, P. Kurpas, A. I. Shkrebtii, B. Junno, A. Bhattacharya, K. Knorr, M. Weyers, L. Samuelson, J. T. Zettler e W. Richter, “Correlation of InGaP(001) surface structure during growth and bulk ordering”, *Phys. Rev. B* **60**, 8185 (1999).
- [9] J. Novák, S. Hasenöhrl, M. I. Alonso e M. Garriga, “Influence of tensile and compressive strain on the band gap energy of ordered InGaP”, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2758 (2001).
- [10] J. Bettini, “Crescimento de InGaP sobre GaAs por epitaxia de feixe químico”, tese de doutorado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2003)
- [11] B. de Cremoux, P. Hirtz e J. Ricciardi, “GaAs and Related Compounds, Vienna 1980”, editado por H. W. Thim, Institute of Physics, London (1981).
- [12] P. Henoc, A. Izrael, M. Quilec e H. Launois, “Composition modulation in liquid phase epitaxial $In_xGa_{(1-x)}As_yP_{(1-y)}$ layers lattice matched to InP substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 963 (1982).
- [13] O. Ueda, S. Isozumi e S. Komiya, “Composition-modulated structures in InGaAsP and InGaP liquid phase epitaxial layers grown on (001) GaAs substrates”, *J. J. Appl. Phys.* **23**, L241 (1984).

- [14] R. R. LaPierre, T. Okada, B. J. Robinson, D. A. Thompson e G. C. Weatherly, “Spinodal-like decomposition of InGaAsP/(100)InP grown by gas source molecular beam epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **155**, 1 (1995).
- [15] F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, A. Georgakilas, C. Wood e A. Christou, “Quantum wirelike induced morphology in InGaAs wells grown on $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ tensile buffer layers over (100) InP vicinal surfaces “, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2391, (1995).
- [16] T. Okada, G. C. Weatherly e D. W. McComb, “Growth of strained InGaAs layers on InP substrates”, *J. Appl. Phys.* **81**, 2185 (1997).
- [17] J. E. Guyer, S.A. Barnett e P.W. Voorhees, “Morphological evolution of $\text{In}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}$ grown under compression on GaAs(001) and under tension on InP(001)”, *J. Cryst. Growth* **217**, 1 (2000).
- [18] V. R. Coluci, “Simulação de crescimento epitaxial e formação de interfaces por método Monte Carlo”, dissertação de mestrado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2000).
- [19] V. R. Coluci, M. A. Cotta, C. A. C. Mendonça, K. M. Ito-Landers e M. M. G. de Carvalho, “Surface morphologies in GaAs homoepitaxy: mound formation and evolution”, *Phys. Rev. B* **58**, 1947 (1998).
- [20] V. R. Coluci e M. A. Cotta, “Influence of rough substrates on the morphology evolution of epitaxial films”, *Phys. Rev. B* **61**, 13703 (2000).
- [21] M. C. DeLong, D. J. Mowbray, R. A. Hogg, M. S. Skolnick, J. E. Williams, K. Meehan, S. R. Kurtz, J. M. Olson, R. P. Schneider, M. C. Wu e M. Hopkinson, “Bandgap of “completely disordered” $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ ”, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3185 (1995)

Capítulo 6

Mecanismos de Superfície no InGaP

6.1 Introdução

No capítulo anterior foi mostrado que o filme de InGaP crescido por CBE pode exibir modulação de composição, dependendo das condições de crescimento. Em particular, forma-se uma rede quadrada de modulação composicional orientada ao longo das direções cristalográficas [100] e [010]. Além disso, os resultados mostram que tanto o ordenamento CuPt_B quanto a modulação de composição dependem da sobre-pressão de P_2 . Uma vez que o ordenamento atômico é influenciado pela razão V/III através da concentração e tipo de dimerização da superfície do InGaP, é de se esperar que essa propriedade de superfície também desempenhe um papel importante para a presença da modulação de composição. Além disso, apesar da modulação de composição e do descasamento entre filme/substrato, a superfície do InGaP da amostra A4 é relativamente plana, com rugosidade inferior à exibida pela camada *buffer* de GaAs.

Esses pontos abrem a questão de quais são os mecanismos responsáveis pela modulação de composição vista em nosso estudo e qual a correlação com a evolução morfológica do filme.

Na literatura há diversos trabalhos que investigam a origem do fenômeno de modulação de composição em ligas semicondutoras [1-8]. Baseado em resultados experimentais, modelos considerando mecanismos termodinâmicos e/ou cinéticos têm surgido. Em particular, o diagrama de decomposição espinodal calculado por Cremoux et al [8] prevê que a variação de composição ocorre somente em uma certa faixa de temperatura, conforme verificado em ligas ternárias e quaternárias crescidas por LPE. Neste modelo, a segregação composicional está relacionada com a minimização da energia livre da solução sólida da liga semicondutora.

Embora este modelo possa explicar a influência da temperatura na modulação de composição vista em nossos resultados experimentais, seria necessário considerar que o processo de difusão em *bulk* das espécies químicas não é desprezível. Contudo, vários trabalhos mostram que, nas condições de

crescimento empregadas em sistemas como MBE ou CBE, os átomos estão praticamente “congelados”, exceto aqueles situados nas 2 ou 3 camadas mais superficiais. Além disso, a suposição de equilíbrio na fase sólida não explica o efeito da sobre-pressão de P_2 .

Uma alternativa a este ponto tem sido considerar que a modulação de composição em ligas crescidas por técnicas de epitaxia por feixe molecular seja dirigida por um mecanismo termodinâmico que ocorre na superfície e sub-superfície do filme, similar ao assumido para o fenômeno de ordenamento atômico em ligas semicondutoras. Desse modo, tal como o fenômeno de ordenamento CuPt_B , a modulação de composição da liga InGaP crescida pela técnica CBE também depende dos mecanismos cinéticos envolvidos durante a evolução da superfície do filme.

Recentemente, alguns grupos [1-6] mostraram que a mobilidade superficial dos átomos, a composição, o descasamento filme/substrato e as propriedades elásticas podem determinar a morfologia superficial e a presença de modulação de composição. Dependendo da relação entre os mecanismos termodinâmicos e cinéticos, o crescimento de ligas semicondutoras pode ser estável ou instável do ponto de vista morfológico.

O modelo proposto por Desai et al [1,2] considera a morfologia superficial e a composição, acopladas através dos campos elásticos gerados pelo descasamento filme/substrato bem como pelas variações locais na composição. A difusão é o mecanismo superficial dominante e a diferença no tamanho dos átomos que são depositados para formar a liga induz tensão no *bulk*, afetando a evolução da superfície. Em particular, o modelo inclui a dependência das constantes elásticas do filme com as variações locais na composição. As variações no campo de tensão, na taxa de deposição e na temperatura de crescimento determinam a estabilidade da morfologia e da decomposição espinodal próxima à superfície.

Este modelo prevê que quando há estabilidade morfológica, ou seja, a superfície permanece basicamente plana, a camada é homogênea em composição. Contudo, a amostra A4 analisada no capítulo anterior é bem plana embora apresente modulação de composição. Portanto, em ligas de InGaP crescidas por CBE pode ocorrer ao mesmo tempo modulação de composição e estabilidade morfológica da superfície. Dessa forma, algum aspecto do modelo de Desai et al [1,2] não é compatível com este sistema.

O modelo de Spencer et al [5,6] considera outros aspectos fundamentais para descrever o acoplamento entre as tensões de descasamento e de composição (quando os componentes da liga são átomos com tamanhos distintos) e a cinética de superfície. O ponto central que distingue esse modelo do proposto por Desai et al [1,2] é o tratamento não acoplado para a difusão superficial de cada componente que forma a liga, ou seja, do In e do Ga no caso do filme de InGaP . Dependendo da relação entre as tensões locais criadas na superfície do filme e a mobilidade superficial dos átomos adsorvidos, o crescimento pode ser tanto estável como instável do ponto de vista morfológico.

Este modelo prevê a possibilidade de haver modulação de composição sem que ocorra instabilidade superficial. Em particular, para filmes compressivos, tal como o InGaP estudado aqui, a superfície permanece plana caso os átomos de um componente da liga sejam, ao mesmo tempo, maiores e mais lentos em relação aos átomos do outro componente. Sabendo que o parâmetro de rede do InP é maior que do GaP, é de se esperar que camadas de InGaP comprimidas apresentem tanto modulação de composição quanto superfícies rugosas se a mobilidade dos átomos de In for superior à dos átomos de Ga. Por outro lado, se a difusão dos átomos de Ga for mais alta, a superfície da camada de InGaP deve ser plana e estável, mesmo havendo descasamento filme/substrato.

A análise acima indica que a estabilidade tanto morfológica quanto composicional dependeriam criticamente da diferença de mobilidade superficial dos átomos de In e Ga. De fato, a influência da razão V/III nos filmes de InGaP indica que a cinética de superfície tem um papel importante na modulação de composição. Como discutido no capítulo 3, a concentração do grupo V modifica a reconstrução superficial, que por sua vez, pode afetar a mobilidade superficial das espécies químicas.

Portanto, para investigar a relevância do tipo de reconstrução superficial e/ou da difusão superficial dos átomos de In e Ga na morfologia superficial das camadas de InGaP crescidas por CBE, estudou-se o efeito da razão V/III durante o crescimento do InGaP, da quantidade de In na liga (grau de descasamento) e do tipo de substrato de GaAs(001) (nominal e vicinal), em mais detalhe neste capítulo.

6.2 Razão V/III e Reconstrução Superficial

Para se estudar o efeito da sobre-pressão de P_2 foi crescida uma série de amostras variando-se somente a razão V/III através do fluxo de PH_3 (precursor do elemento V: P_2) durante a deposição do InGaP. Em todas as amostras foram depositados 400nm de InGaP a $550^\circ C$ e taxa de deposição de $0.97 \mu\text{m/h}$. O descasamento do InGaP foi mantido em torno de 0.6%. Essas condições de crescimento são as mesmas empregadas no crescimento da amostra A4 estudada no capítulo anterior.

A figura 6.1 mostra imagens de AFM com $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ de área da seqüência de filmes de InGaP, cuja razão V/III foi gradativamente diminuída de 32 para 10. Para valores de razão V/III acima ou igual a 17, a superfície do InGaP é relativamente plana. Entretanto, conforme o valor da razão V/III torna-se mais alto, a altura e a largura dos terraços presentes na superfície também aumentam. Por este motivo, como pode ser visto nos dados da tabela 6.1, a rugosidade RMS da superfície de InGaP aumenta de 0.160 nm para 0.386 nm com o aumento da razão de 17 para 32.

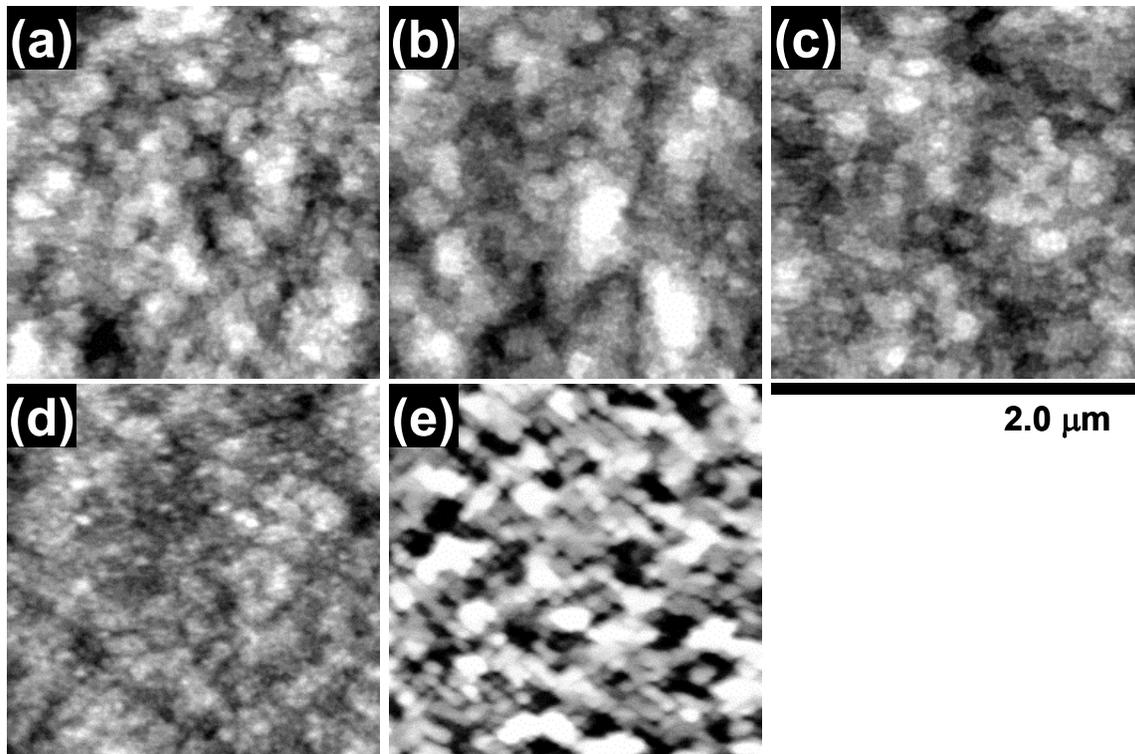


Figura 6.1. Imagens de AFM com $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ de área de filmes de InGaP crescidos com diferentes razões V/III; (a) 32, (b) 27, (c) 22, (d) 17 e (e) 10.

Tabela 6.1: Rugosidade pico-vale e RMS da superfície de InGaP em função da razão V/III. A coluna em destaque é da amostra cuja superfície apresentou reconstrução 2×4 . Todas as demais apresentaram uma reconstrução majoritariamente 2×1 .

Razão V/III	32	27	22	17	10
$\Delta a/a$ (%)	0.65	0.72	0.76	0.60	0.80
Rpv (nm)	2.95	3.17	2.11	1.39	23.25
RMS (nm)	0.39	0.45	0.29	0.16	3.13

Da figura 6.1 também se pode notar que esses terraços se distribuem de forma aleatória, não apresentando qualquer arranjo espacial. Isto indica que sua formação não está correlacionada com o fenômeno de modulação de composição. De fato, as medidas de *dark-field* discutidas no capítulo anterior mostram que a camada crescida com razão V/III=32 é praticamente livre de variações em composição.

Por outro lado, as medidas de PL e TED do capítulo 5 mostram que há a formação de regiões tipo CuPt_B para a camada crescida com razão V/III=17 e principalmente com a razão V/III=32. De maneira complementar, as medidas de RHEED sugerem que há formação de ordenamento CuPt_B em todo este intervalo de valores de razão V/III, uma vez que a reconstrução se mantém basicamente 2×1 . Os azimutes $[1-10]$ e $[110]$ do padrão de reconstrução para a razão V/III=32 são mostrados na parte superior da figura

6.2. Logo, há a possibilidade de correlação entre os terraços e a presença de ordenamento atômico. De fato, alguns trabalhos [11-14] mostram que juntamente com o ordenamento atômico tipo CuPt_B há a formação de terraços sobre a superfície do InGaP. Nesse caso, espera-se que tais terraços sejam mais ricos em InP do que a camada imediatamente abaixo, uma vez que junto com a formação de dímeros de P ocorre também a segregação de In. Por consequência, a superfície torna-se rica em In [9-10]. Este mecanismo é esquematizado na figura 5.1.

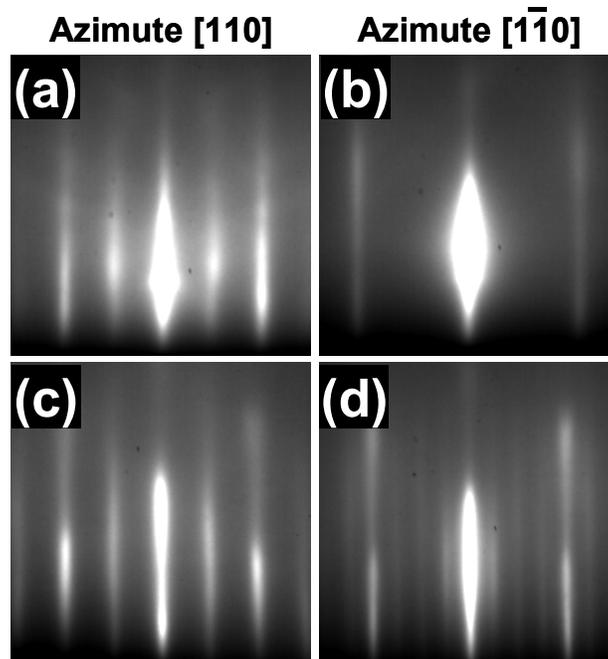


Figura 6.2. Padrão de RHEED nos azimutes $[110]$ e $[1-10]$ durante o crescimento da camada de InGaP sob diferentes razões V/III; (a, b) 32 e (c,d) 10. Reconstrução majoritariamente 2×1 passa a ser 2×4 com a diminuição da quantidade de fósforo.

Para a razão V/III igual a 10, a morfologia superficial é totalmente diferente, como pode ser visto na figura 6.1e. Surgem estruturas 3D que tornam a superfície do InGaP bem mais rugosa. A rugosidade RMS aumenta de 0.16 nm para 3.13 nm com a redução de 17 para 10 na razão V/III.

Além disso, a distribuição espacial dessas estruturas 3D não é aleatória, mas segue um padrão em rede quadrada aproximadamente ao longo das direções $[100]$ e $[010]$. Este é o mesmo arranjo exibido pela modulação de composição visto na figura 5.7. Por outro lado, medidas de *dark-field* (2-20) mostram que esta camada de InGaP, crescida com razão V/III=10, apresenta modulação de composição. Esses resultados indicam que a modulação de composição influencia, através da variação periódica do campo de tensão, a evolução morfológica da superfície do filme de InGaP em deposição. Em outras palavras, nessas condições de crescimento, há o acoplamento entre o fenômeno de modulação de composição e a morfologia superficial, conforme previsto pelos modelos de Desai et al [1,2] e Spencer et al [5,6].

Entretanto, tal acoplamento nem sempre ocorre. As medidas de TEM mostram que a amostra crescida na razão $V/III=17$ também apresenta modulação de composição (figura 5.5d) embora a superfície seja plana. Portanto, a transição de crescimento instável para estável da morfologia superficial pode ocorrer antes que a segregação composicional seja completamente suprimida. Do ponto de vista tecnológico, isto implica na possibilidade de se obter filmes de InGaP exibindo modulação de composição tanto com a superfície plana como rugosa, através da variação da sobre-pressão de P_2 .

Paralelamente à mudança topográfica, as medidas de RHEED mostram que redução da razão V/III para valores abaixo de 17 também afeta a reconstrução superficial da camada de InGaP. Para razões $V/III \diamond 17$ a superfície exhibe reconstrução 2×1 , embora o padrão de RHEED seja mais difuso para a razão $V/III=17$. Por outro lado, o padrão de RHEED para a razão $V/III=10$, mostrado na parte inferior da figura 6.2, mostra nitidamente uma reconstrução 2×4 da superfície do InGaP.

Esta mudança no padrão de RHEED - concomitante com a transição da evolução superficial de estável para instável - indica que a reconstrução superficial pode ter um papel importante para o fenômeno de modulação de composição como tem para o fenômeno de ordenamento atômico. Contudo, no caso da modulação de composição, a influência não deve ser via deformações na sub-superfície do filme, uma vez que a dimensão das regiões com diferença em composição são bem superiores ao tamanho da célula unitária da reconstrução superficial. Os filmes de InGaP estudados aqui exibem um período em torno de 100 nm no padrão de variação de composição.

Com base no capítulo 3, outra possibilidade seria a passagem da reconstrução de 2×1 para 2×4 afetar a mobilidade superficial dos átomos adsorvidos de In e Ga. Em termos do modelo de Spencer et al [5,6], a transição do crescimento de estável para instável seria provocada pelo aumento da diferença da mobilidade efetiva entre os átomos de In e Ga. Nesse caso, para valores altos da sobre-pressão de P_2 (por exemplo, razão $V/III=32$) os átomos de Ga devem ser mais móveis que os átomos de In, estabilizando o crescimento e suprimindo a modulação de composição. Por outro lado, para a razão $V/III=10$ a mobilidade superficial dos átomos adsorvidos de In deve tornar-se superior a dos átomos de Ga, levando à instabilidade morfológica da superfície. Nesse contexto, a reconstrução superficial 2×4 aumentaria a difusão superficial dos átomos de In ou reduziria a dos átomos de Ga. Contudo, a mudança na mobilidade superficial não deve ser abrupta, de forma que para a razão $V/III=17$, cujo padrão de RHEED é difuso, a superfície do filme se mantenha estável durante a deposição embora ainda ocorra o fenômeno de segregação composicional.

6.3 Quantidade de In e Densidade de Degraus

Para se estudar o efeito da quantidade de In e da densidade de degraus foram crescidas camadas de InGaP sobre substratos nominal e vicinal A (2° de ângulo de corte na direção [110]) simultaneamente, com diferentes graus de descasamento. Em todas as amostras foram depositados 400nm de InGaP a 550° C, razão V/III=17 e taxa de deposição de $0.97 \mu\text{m/h}$. Essas condições de crescimento são as mesmas empregadas no crescimento da amostra A4 estudada no capítulo anterior.

A figura 6.3 mostra imagens de AFM com $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ de área de filmes de InGaP crescidos simultaneamente sobre substratos nominal (coluna à esquerda) e vicinal A (coluna à direita) com diferentes graus de descasamento. O descasamento do InGaP/GaAs ($\Delta a/a$) foi de (a,b) 0% (c,d) 0.67% e (e,f) 0.89%.

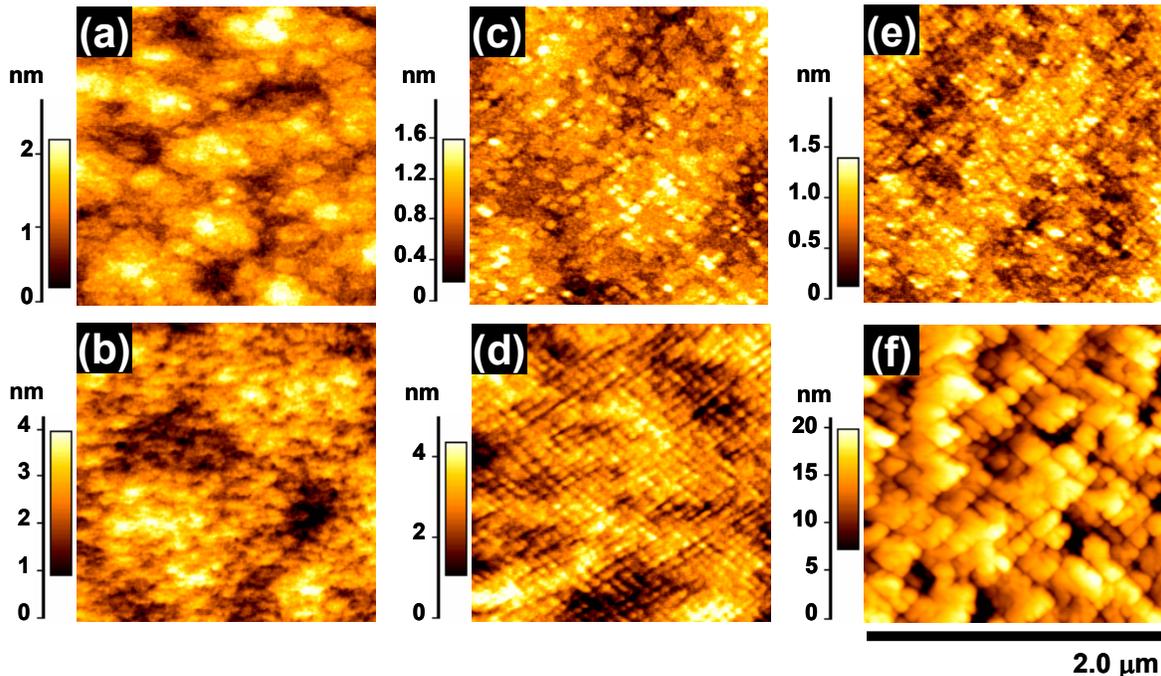


Figura 6.3. Imagens de AFM com $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ de área de filmes de InGaP crescidos simultaneamente sobre substratos nominal (parte superior) e vicinal A (parte inferior). O descasamento do InGaP/GaAs ($\Delta a/a$) foi de (a,b) 0% (c,d) 0.67% e (e,f) 0.89%. Todos os filmes foram crescidos a 550° C, V/III=17 e taxa de deposição de $0.97 \mu\text{m/h}$, e possuem uma espessura em torno de 400nm.

A análise morfológica destes filmes mostra que tanto o grau de descasamento quanto a densidade de degraus influenciam os mecanismos cinéticos durante a deposição do InGaP. De acordo com os resultados apresentados no capítulo 5, para filmes crescidos sobre substratos nominais (coluna à esquerda na figura 6.3), a superfície do InGaP torna-se mais plana com o aumento do grau de descasamento, mesmo

às custas do acúmulo de tensão filme/substrato. Os dados da tabela 6.2 mostram que a rugosidade RMS passa de 0.37 nm para 0.25 nm quando o descasamento varia de aproximadamente 0% para 0.89% para substratos nominais. Além disso, a forma das estruturas superficiais também é afetada. Desaparecem os *mounds* alongados na direção [1-10] e surgem terraços mais ou menos distribuídos em uma rede quadrada alinhada ao longo das direções [100] e [010]. A formação deste padrão bidimensional, equivalente ao exibido pela modulação de composição (veja figura 5.7), indica a influência da variação periódica do campo de tensão sobre a superfície da própria camada de InGaP durante o crescimento.

Tabela 6.2: Rugosidade pico-vale e RMS das superfícies de InGaP mostradas na figura 6.3. Os valores entre parênteses se referem aos filmes crescidos sobre substratos tipo-A. A variação do descasamento com o tipo de substrato é inferior a 0.01%.

$\Delta a/a$ (%)	<0.05	0.67	0.89
Rpv (nm)	2.76 (4.30)	2.00 (5.03)	2.01(21.17)
RMS (nm)	0.37 (0.61)	0.25 (0.69)	0.25 (2.83)

Esta influência é mais visível quando se analisa a topografia dos filmes de InGaP crescidos sobre substratos vicinais, conforme mostram as imagens de AFM da coluna à direita na figura 6.3. Para a liga com 0% de descasamento (figura 6.3b), notam-se apenas estruturas alongadas na direção [1-10], que se formam por causa de mecanismos puramente cinéticos. Entretanto, já para a liga com 0.67% de descasamento (figura 6.3d) há a formação da rede quadrada de terraços. Tal como para a imagem da figura 6.3e (substrato nominal), este padrão é bem semelhante ao exibido pela modulação de composição da amostra A4 analisada no capítulo anterior. Por outro lado, a rugosidade RMS (0.69 nm) é bem maior do que a medida para a camada depositada sobre o substrato nominal (0.25 nm) com o mesmo grau de descasamento. Isto ocorre porque a altura dos terraços no caso do substrato vicinal é da ordem de 1nm. O aumento do descasamento para 0.89% torna o crescimento ainda mais instável, formando estruturas 3D com altura de até 20 nm. Estas estruturas são similares àquelas vistas na figura 6.1e, isto é, que se formam quando a superfície exibe reconstrução 2x4.

Portanto, o aumento do descasamento deve afetar a morfologia superficial e homogeneidade em composição via dois modos distintos. Em primeiro lugar, o aumento da razão quantidade de In/Ga deve aumentar a difusão superficial efetiva, contribuindo gradativamente para a não formação de *mounds*. De fato, nas figuras 6.3c e 6.3e ainda se pode observar estruturas tipo *mounds*, embora também se possa ver a presença de terraços superpostos. Nesse caso, porém, os *mounds* são bem mais alongados. Em segundo lugar, em termos do modelo de Spencer et al [5,6], a tensão criada dentro da camada levaria a variações locais de composição. Por sua vez, o campo de tensão periódico induziria a formação de terraços alinhados espacialmente.

Para isso ser verdade, é necessário que o coeficiente de difusão dos átomos de In seja apenas ligeiramente maior do que o dos átomos de Ga nessas condições de crescimento. Em particular, a relação entre difusão superficial das espécies químicas, tensão acumulada e energia livre de superfície deve ser tal que a superfície se mantenha basicamente estável mesmo na presença de modulação de composição, ao menos para os substratos nominais.

No caso dos substratos vicinais, o maior número de degraus deve acentuar a diferença de mobilidade entre os átomos de In e Ga, isto é, aumentar a difusão efetiva do In em comparação a do Ga. Conseqüentemente, promove o acoplamento entre a superfície e fenômeno de modulação de composição, levando a formação de superfícies rugosas mesmo com descasamento em torno de 0.67%.

Em suma, a análise conjunta destes resultados mostra que a difusão superficial dos átomos de In e Ga tem um papel relevante tanto no fenômeno de modulação de composição quanto na evolução morfológica do filme. A reconstrução superficial durante a deposição do InGaP influencia drasticamente a modulação de composição e morfologia. Em particular, a reconstrução 2x4 torna o crescimento instável do ponto de vista morfológico. De modo similar, o emprego de substratos vicinais também reforça o acoplamento entre a morfologia superficial e a modulação de composição, levando à instabilidade do filme. Entretanto, quando a reconstrução ainda é majoritariamente 2x1 e o substrato é nominal, os filmes de InGaP podem exibir ao mesmo tempo modulação de composição e superfície plana.

6.4 Referências

- [1] F. Léonard e R. C. Desai, "Implications of a model for instability during film growth for strained InGaAs and SiGe layers", *Appl. Phys. Lett.* **74**, 40 (1999).
- [2] Z-F. Huang e R. C. Desai, "Epitaxial growth in dislocation-free strained alloy films: morphological and compositional instabilities", *Phys. Rev. B* **65**, 205419 (2002).
- [3] J. E. Guyer, S.A. Barnett e P.W. Voorhees, "Morphological evolution of $\text{In}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}$ grown under compression on GaAs(001) and under tension on InP(001)", *J. Cryst. Growth* **217**, 1 (2000).
- [4] P. Venezuela e J. Tersoff, "Alloy decomposition during growth due to mobility differences", *Phys. Rev. B* **58**, 10871 (1998)
- [5] B. J. Spencer, P. W. Voorhees e J. Tersoff, "Stabilization of strained alloy film growth by a difference in atomic mobilities", *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3022 (2000).
- [6] B. J. Spencer, P. W. Voorhees e J. Tersoff, "Morphological instability theory for strained alloy film growth: The effect of compositional stresses and species-dependent surface mobilities on ripple formation during epitaxial film deposition", *Phys. Rev. B* **64**, 235318 (2001).
- [7] T. Okada, G. C. Weatherly e D. W. McComb, "Growth of strained InGaAs layers on InP substrates", *J. Appl. Phys.* **81**, 2185 (1997).

- [8] B. de Cremoux, P. Hirtz e J. Ricciardi, “GaAs and Related Compounds, Vienna 1980”, editado por H. W. Thim, Institute of Physics, London (1981).
- [9] S. Froyen e A. Zunger, “Surface segregation and ordering in III-V semiconductor alloys”, *Phys. Rev. B* **53**, 4570 (1996).
- [10] M. Zorn, P. Kurpas, A. I. Shkrebtii, B. Junno, A. Bhattacharya, K. Knorr, M. Weyers, L. Samuelson, J. T. Zettler e W. Richter, “Correlation of InGaP(001) surface structure during growth and bulk ordering”, *Phys. Rev. B* **60**, 8185 (1999).
- [11] S. H. Lee e G. B. Stringfellow, “Step structure and ordering in GaInP”, *J. Appl. Phys.* **83**, 3620 (1998).
- [12] Y. S. Chun, H. Murata, T. C. Hsu, I. H. Ho, L. C. Su, Y. Hosokawa e G. B. Stringfellow, “Effects of V/III ratio on ordering in GaInP: atomic scale mechanisms”, *J. Appl. Phys.* **79**, 6900 (1996).
- [13] J. Bettini, “Crescimento de InGaP sobre GaAs por epitaxia de feixe químico”, tese de doutorado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2003)
- [14] J. Bettini, M. M. G. de Carvalho, M. A. Cotta e D. Ugarte, “Role of V/III ratio on atomic ordering and surface morphology of InGaP layers grown by chemical beam epitaxy”, *Surf. Sci.* **540**, 129 (2003).

Capítulo 7

Ordenamento Lateral de Ilhas Auto-Formadas

7.1 Introdução

A auto-formação de ilhas 3D pelo modo de crescimento Stranski-Krastanow geralmente resulta em uma distribuição aleatória destas ilhas sobre a superfície da camada *buffer* [1,2]. Contudo, para a realização de muitas aplicações, o controle da localização espacial dos pontos quânticos seria desejável ou necessário. Dois exemplos são o diodo de tunelamento ressonante e memórias ópticas.

O primeiro é um excelente candidato para a criação de circuitos digitais por causa de sua alta velocidade de chaveamento, do baixo consumo, e da reduzida complexidade para a sua implementação [3]. Por outro lado, resultados relativamente recentes [4] mostram interessantes características I-V de diodos de tunelamento ressonante formados por pontos quânticos. Entretanto, devido à distribuição espacial aleatória, seriam de pouca aplicação na área de circuitos digitais.

No caso das memórias ópticas baseadas em pontos quânticos, a leitura e a gravação da informação seria feita opticamente, através do controle da carga armazenada dentro dos pontos quânticos [5-7]. Embora o processo de leitura tenha se tornado factível recentemente, por exemplo, através da técnica de micro-fotoluminescência [7], a possibilidade de endereçamento e gravação óptica de cada ponto quântico individualmente depende do ordenamento lateral dos pontos quânticos.

Do ponto de vista teórico, a distribuição espacial das ilhas 3D auto-formadas é determinada pela competição de mecanismos termodinâmicos e cinéticos [2]. As condições para a formação não aleatória das ilhas podem ser derivadas da análise das condições que levam a sua formação; (i) descasamento de parâmetro de rede, (ii) nucleação 3D sobre uma camada molhante com espessura crítica e (iii) mobilidade superficial dos constituintes que formam as ilhas. Isso significa que, por exemplo, qualquer modificação na homogeneidade da camada *buffer*, capaz de afetar uma destas condições localmente, pode fornecer uma maneira direta para a nucleação das ilhas em lugares específicos.

De fato, diversos métodos têm sido empregados com a finalidade de controlar e ordenar a distribuição espacial das ilhas 3D. Alguns desses métodos envolvem processos de litografia tanto *ex-situ* [8,9] quanto *in situ* [10,11]. Outros utilizam fatores intrínsecos ao processo de formação das ilhas 3D [1]. Por exemplo, Hatami et al [12] reportaram o ordenamento lateral espontâneo de ilhas de InP/InGaP para altos valores de densidade de ilhas.

Por fim, há uma grande variedade de métodos que exploram propriedades de superfície [13,14] ou de *bulk* [15-21] da camada *buffer*, que podem influenciar a seletividade da superfície para a nucleação das ilhas 3D. Alguns exemplos são o emprego de superfícies vicinais [13], da morfologia superficial [14], da inclusão de deslocações [15,16], ou da presença de campos de tensão não homogêneos criados por ilhas enterradas [17,18] ou durante o próprio processo de crescimento da camada *buffer* [19-21].

O sucesso de cada método depende das características próprias do sistema. Por exemplo, em materiais IV-VI é possível criar redes hexagonais de pontos quânticos através do empilhamento vertical [18]. Contudo, para materiais III-V, esse ordenamento progressivo não é observado. Dependendo da separação entre as camadas de pontos quânticos, eles se alinham verticalmente, mantendo a distribuição lateral aleatória próxima à da primeira camada [17].

Além disso, dificuldades específicas para a implementação do método e propriedades indesejáveis do sistema formado são pontos que devem ser levados em conta. Kohmoto et al [10] obtiveram ilhas de InAs/GaAs arranjadas lateralmente em redes quadradas e hexagonais através da técnica de nanolitografia *in situ*. Entretanto, este método se restringe a áreas pequenas sobre o substrato, não podendo ser facilmente empregada em larga escala. No caso do emprego de deslocações na camada *buffer* [15,16] pode ocorrer o surgimento de características elétricas e ópticas indesejáveis no sistema crescido.

Da análise desses pontos pode se afirmar que cada método possui suas próprias vantagens e desvantagens.

Neste capítulo mostra-se primeiramente a possibilidade de obter ordenamento lateral das ilhas de InP em uma rede quadrada explorando-se o fenômeno de modulação de composição da liga de InGaP utilizada como camada *buffer* [21]. Em seguida, discute-se a variação do grau de ordenamento lateral das ilhas de InP com parâmetros de crescimento (temperatura e razão V/III) durante a deposição do InGaP bem como do grau de descasamento entre o InGaP e o substrato de GaAs. Por fim, discute-se a criação de redes tridimensionais de pontos quânticos de InAs/GaAs através de um *template* de ilhas de InP/InGaP alinhadas lateralmente e do fato de ocorrer empilhamento vertical em sistemas III-V.

7.2 Arranjo Bidimensional e Modulação Composicional

As amostras de InP/InGaP discutidas nesta seção são as mesmas analisadas no capítulo 5. As condições de crescimento e as características da camada de InGaP/GaAs são aquelas descritas na tabela 5.1. As ilhas 3D foram formadas pela deposição de 5 Eq-ML de InP a 540° C e taxa de crescimento de 0.2 Eq-ML/s.

A figura 7.1 mostra uma imagem típica de AFM, com 1.5 μm x 1.5 μm de área, da amostra A4 discutida no capítulo 5. Além disso, apresenta os histogramas de altura e raio das ilhas de InP/InGaP presentes nesta imagem de AFM.

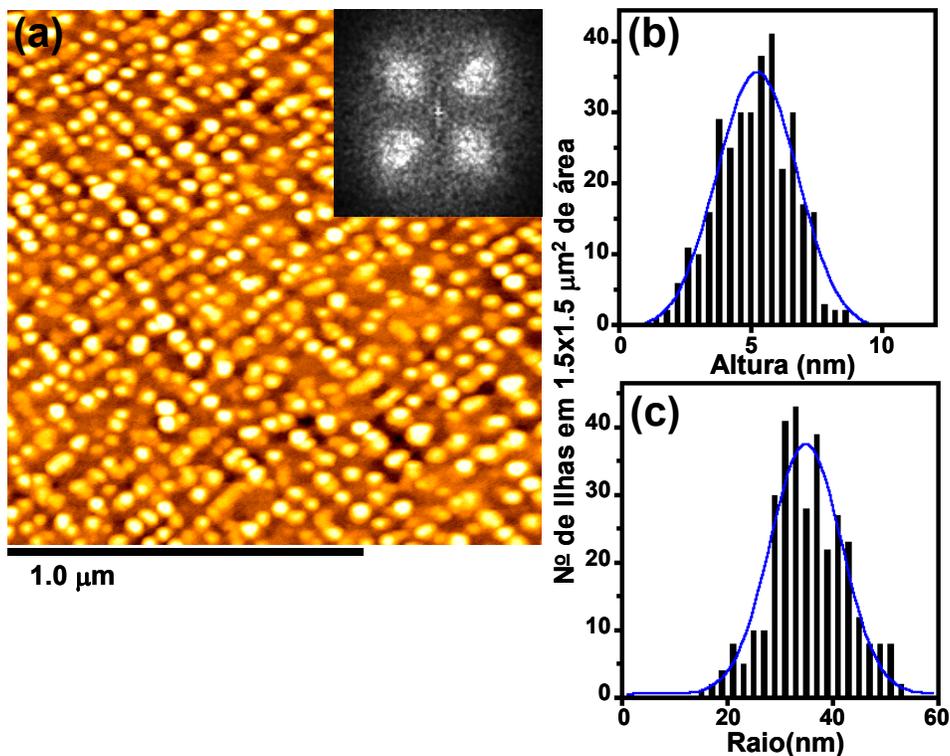


Figura 7.1: (a) Imagem de AFM com 1.5 μm x 1.5 μm de área mostrando o ordenamento lateral das ilhas de InP/InGaP (*inset*: transformada de Fourier de uma imagem de AFM com 3 μm x 3 μm de área), (b) histograma de altura e (c) histograma de raio das ilhas mostradas na imagem de AFM. A altura é de 5.2 ± 1.5 nm e o raio é igual a 34.9 ± 6.7 nm. As intensidades I_1 e I_2 , indicadas na FFT, foram utilizadas para analisar qualitativamente o grau de organização espacial apresentado pelas ilhas de InP.

Desta imagem de AFM, pode-se notar que as ilhas de InP/InGaP estão organizadas espacialmente aproximadamente na forma de uma rede quadrada. Além disso, imagens adicionais de AFM, feitas sobre outras regiões desta amostra, mostram que o alinhamento lateral das ilhas de InP ocorre de forma similar ao longo de toda a superfície da amostra. Em particular, o *inset* da figura 7.1a apresenta a transformada de

Fourier (FFT) de uma imagem de AFM com $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ de área. A disposição das ilhas de InP em uma rede quadrada é claramente indicada pela presença de quatro regiões mais claras bem localizadas. A medida da distância do centro da FFT até o meio das regiões mais claras mostra que a distância lateral média entre as ilhas de InP fica em torno de 100 nm. Por último, a orientação da rede quadrada de ilhas de InP se dá ao longo das direções cristalinas [100] e [010].

Por outro lado, o arranjo bidimensional das ilhas de InP não ocorre em qualquer condição de crescimento da camada *buffer* de InGaP. Por exemplo, a figura 7.2 apresenta as FFT's de imagens de AFM com $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ de área de todas as amostras listadas na tabela 5.1. Apenas a transformada de Fourier da figura 7.2d apresenta quatro regiões claras bem definidas, ou seja, somente a amostra A4 exhibe ordenamento lateral das ilhas de InP. Portanto, a organização espacial das ilhas de InP é causada por alguma propriedade específica da camada de InGaP. Entretanto, esta propriedade deve ser predominante apenas na camada de InGaP da amostra A4.

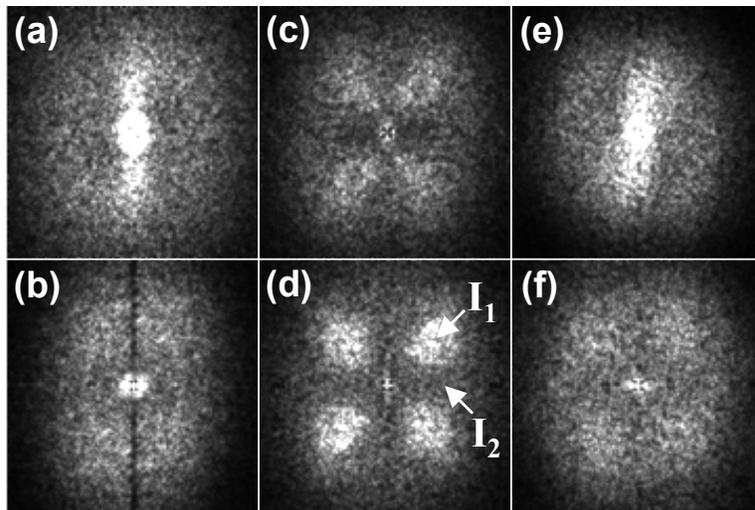


Figura 7.2. Espectros das transformadas de Fourier de imagens com $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ de área das amostras com ilhas de InP nucleadas sobre uma camada de InGaP crescida nas condições apresentadas na tabela 5.1: (a)-(f) se referem às amostras A1 a A6, respectivamente.

Nesse contexto, a análise das propriedades das camadas de InGaP feita no capítulo 5 indica que a organização espacial das ilhas de InP é causada pelo fenômeno de modulação de composição. Em primeiro lugar, somente a amostra A4 exhibe tanto alinhamento das ilhas de InP como modulação de composição. Além disso, as imagens de *dark-field* com $g=(2-20)$ desta amostra (veja figura 5.5d) indicam que as ilhas de InP se encontram preferencialmente apenas sobre as regiões com contraste mais escuro – supostamente regiões mais ricas em In, conforme discutido na seção 5.4. Em segundo lugar, tanto a

orientação das ilhas de InP nas direções [100] e [010] quanto a distância lateral entre elas apresentam as mesmas orientações e espaçamento entre as regiões mais claras da imagem de *plan-view* da camada InGaP mostrada na figura 5.7. De modo similar, a superfície do InGaP também pode exibir um padrão de terraços com características equivalentes. Para tanto, conforme visto no capítulo 6, é necessário que o grau de descasamento filme/substrato seja superior a 0.6% e os demais parâmetros de crescimento sejam os mesmos empregados para amostra A4.

Em sistemas com empilhamento vertical de pontos quânticos [17,18], a tensão provocada na camada espaçadora pelas ilhas enterradas orienta a posição de nucleação das ilhas na camada superior. Do mesmo modo, o campo de tensão periódico relacionado com a variação de composição deve originar uma rede de sítios preferenciais para a nucleação das ilhas de InP. Conforme esquematizado na figura 7.3, as posições da superfície do InGaP com o valor mínimo no campo de tensão, com relação ao parâmetro de rede do InP, são mais estáveis do ponto de vista energético, para o acúmulo de InP durante a deposição da camada molhante e nucleação das ilhas de InP. Por outro lado, nas posições onde o campo de tensão atinge seu valor máximo, a difusão efetiva dos átomos de In também se torna mais alta, devido ao aumento local do descasamento InP/InGaP. Em termos da razão In/Ga, as posições do topo com menor tensão estão situadas sobre as regiões mais ricas em In com relação à composição média do InGaP. Desta forma, o parâmetro de rede local do InGaP é mais próximo ao do InP, tornando mais estável a deposição de InP nessas posições durante a nucleação das ilhas de InP.

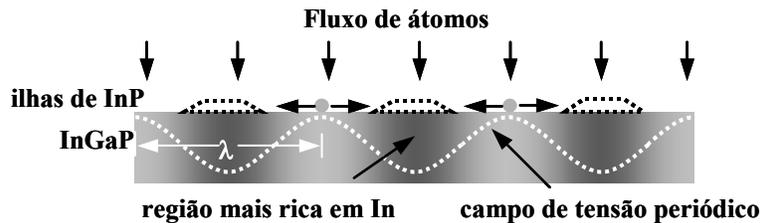


Figura 7.3. Esquema do efeito da modulação de composição sobre a posição de nucleação das ilhas de InP/InGaP. O campo de tensão periódico cria sítios preferenciais no topo da camada de InGaP para a nucleação das ilhas de InP. Em outras palavras, o topo das regiões mais ricas em In na camada de InGaP são mais estáveis, do ponto de vista energético, para o acúmulo de InP durante a deposição da camada molhante e nucleação das ilhas de InP.

Embora o campo de tensão periódico seja capaz de ordenar lateralmente as ilhas de InP, a análise estatística das ilhas de InP indica que ele não é forte o suficiente para modificar significativamente a densidade ou a forma das ilhas de InP. De fato, para todas as amostras da tabela 5.1, a densidade de ilhas ficou entre 1.45 e $1.75 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, independentemente da distribuição espacial. Os histogramas de altura e raio das figuras 7.1b e 7.1c, respectivamente, mostram que a distribuição das ilhas de InP é monomodal para a amostra A4. Através do ajuste gaussiano destes histogramas, obtém-se que a altura das ilhas 3D é de

5.2±1.5 nm e seu raio é igual a 35±7 nm. Valores próximos são obtidos para as demais amostras, as quais não exibem ordenamento lateral das ilhas de InP. Em particular, para a amostra A3, a altura média é de 5.0±1.4 nm enquanto o raio médio é igual a 33±6nm. A variação estatística nos valores encontrados para cada amostra é insuficiente para se inferir qualquer efeito do campo de tensão na forma ou densidade da ilhas de InP. De fato, a variação na densidade, raio ou altura das ilhas de InP observada neste conjunto de amostras pode estar associada tanto a mudança topográfica na superfície do InGaP quanto a efeitos de convolução das pontas de AFM utilizadas.

Do ponto de vista da evolução morfológica durante a deposição do InP, a análise dos padrões de RHEED indica que a espessura crítica da camada molhante também não é influenciada pelo campo de tensão periódico devido à modulação de composição. Para todas as amostras o valor da espessura crítica se manteve em torno de 2.5 Eq-ML. Em termos do mecanismo de nucleação das ilhas de InP discutido na seção 4.4, a camada molhante se mantém estável até atingir 2.5 Eq-ML de espessura. Nesse ponto, há a ruptura da camada molhante que se encontra no topo das regiões mais pobres em In dentro da camada de InGaP. De outra forma, a perturbação criada pelo campo de tensão periódico dentro da camada molhante orienta sua ruptura preferencialmente nessas regiões. Ao mesmo tempo, orienta o acúmulo de material depositado no topo de regiões mais ricas em In dentro do InGaP.

Em resumo, pode-se dizer que o fenômeno de modulação de composição pode ser empregado para organizar espacialmente ilhas 3D auto-formadas no sistema InP/InGaP crescido por CBE. A criação dos sítios preferenciais para nucleação das ilhas de InP se dá através do campo de tensão periódico relacionado à variação de composição dentro do camada de InGaP. Embora seja capaz de orientar o posicionamento espacial das ilhas, nossos resultados indicam que o campo de tensão não modifica essencialmente a forma ou densidade das ilhas de InP. Por outro lado, o controle do grau de organização espacial, tal como do fenômeno de modulação, depende das condições de crescimento durante a deposição do InGaP. Isto será analisado na seção a seguir.

7.3 Grau de descasamento e Razão V/III

Conforme discutido no capítulo 5, a modulação de composição depende da temperatura, do descasamento entre o InGaP e GaAs, e da razão V/III. Deste modo, seria lógico avaliar o grau de ordenamento lateral das ilhas de InP em função da temperatura e razão V/III durante a deposição do InGaP bem como em função do descasamento InGaP/GaAs.

Para tanto, foram crescidas diferentes séries de amostras de InP/InGaP, variando-se somente um parâmetro de crescimento da camada de InGaP em cada série. As condições de crescimento durante a deposição do InP foram mantidas constantes em cada série. Em todas essas amostras, os substratos de

GaAs foram desoxidados a 600°C sob atmosfera de As₂. Após a desoxidação, uma camada *buffer* de GaAs com 300nm foi crescida à taxa de 0.72µm/h, seguida da camada de InGaP com espessura aproximada de 400 nm à taxa de 0.97 µm/h.

Em duas séries de amostras de InP/InGaP, o grau de descasamento InGaP/GaAs foi variado até aproximadamente 1% para o lado rico no elemento In; tal variação foi feita pela mudança do fluxo de TMI (precursor do elemento In) durante a deposição da camada de InGaP. O descasamento para o lado rico em Ga não foi explorado uma vez que a superfície do InGaP torna-se muito irregular. A presença de *mounds*, por exemplo, afeta a distribuição das ilhas de InP. Desta forma, para facilitar a interpretação dos resultados, preferiu-se trabalhar nas condições em que a superfície do InGaP é mais plana.

A temperatura de crescimento da camada de InGaP foi de 540° C para a 1ª série e de 550° C para a 2ª série. Em ambas as séries a razão V/III foi igual a 17 durante o crescimento da camada de InGaP, e sobre ela foram depositadas 4 Eq-ML de InP à taxa de 0.4 Eq-ML/s e temperatura de 540°C.

Na 3ª série, foi variada a razão V/III através do fluxo de PH₃ (precursor do elemento V: P₂). Em contra partida, o descasamento do InGaP foi mantido em torno de 0.6%. Sobre o InGaP, foram depositadas 5 Eq-ML de InP à taxa de 0.2 Eq-ML/s e temperatura de 540°C. A variação na quantidade de InP e taxa de crescimento em relação as outras séries se deve à utilização de algumas amostras em diferentes análises com relação aos parâmetros de crescimento. Entretanto, esta diferença não interfere na interpretação dos resultados discutidos nesta seção, uma vez que o grau de ordenamento lateral observado na 3ª série não é comparado com as outras duas séries.

Com respeito à faixa de valores da razão V/III utilizada na 3ª série, o limite superior (em torno de 32) foi estabelecido pelo máximo fluxo de PH₃ admitido no sistema, para os fluxos do grupo III previamente calibrados. Por outro lado, o limite inferior foi determinado pelo menor valor de PH₃ para o qual ainda não ocorre a formação de estruturas 3D na temperatura de 550° C. Como analisado no capítulo 6, estas estruturas podem atingir até 10 nm de altura e podem, portanto, influenciar na nucleação das ilhas de InP, dificultando a interpretação dos resultados.

A análise qualitativa do grau de ordenamento espacial das ilhas de InP foi feita através das intensidades I₁ e I₂ (pontos indicados pelas setas na figura 7.2d) das FFT's de imagens de AFM com 3µm x 3µm de área de cada amostra. Quanto maior é o valor da razão I₁/I₂, mais organizadas estão as ilhas de InP em uma rede quadrada. Os resultados obtidos são mostrados nos gráficos da figura 7.4. Em princípio, eles podem ser interpretados tanto para caracterizar o controle do posicionamento das ilhas de InP quanto avaliar a dependência do fenômeno de modulação com estes parâmetros de crescimento.

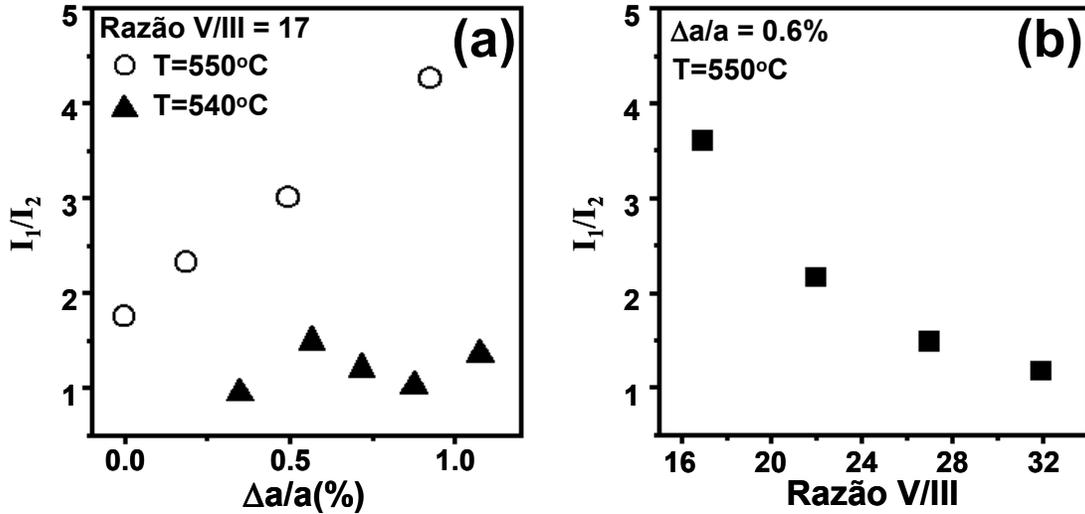


Figura 7.4. Grau de ordenamento em função do (a) descasamento para as temperaturas de 540 e 550° C e (b) da razão V/III para a temperatura de 550° C.

O gráfico da figura 7.4a mostra que o alinhamento espacial aumenta gradativamente com o descasamento InGaP/GaAs somente para a temperatura de 550° C. Nota-se que para a 1ª série (540° C), não há alinhamento espacial das ilhas de InP mesmo em amostras com 1% de descasamento no InGaP/GaAs. Este fato aponta que o descasamento em si não é o ponto mais importante no alinhamento lateral das ilhas de InP, uma vez que a redução em 10° C é suficiente para tornar a nucleação aleatória. Por outro lado, reforça a dependência da modulação de composição com a temperatura e que a quantidade de In na liga de InGaP, em vez do grau de descasamento, tem um papel importante nas propriedades de *bulk* do InGaP. Provavelmente, o aumento da quantidade de In, aumente de forma efetiva a mobilidade dos átomos adsorvidos na superfície do filme, o que deve afetar a homogeneidade composicional da liga.

As medidas de AFM também indicam que, a partir de 0.88%, há a formação de ondulações na superfície do InGaP das amostras crescidas a 540° C. Estas ondulações são alongadas na direção [110], atingindo extensões superiores a 5 μm (máxima distensão lateral do *scanner* usado nas medidas de AFM). A separação lateral entre ondulações vizinhas fica entre 1 e 5 μm . A formação destas ondulações pode ser causada tanto pela relaxação coerente da camada de InGaP [22,23] como pela presença de deslocamentos [16]. Entretanto, a ausência dessas ondulações nas amostras crescidas a 550° C indica que o fenômeno de modulação de composição, relaxa de certa forma a tensão acumulada dentro da camada de InGaP.

A figura 7.4b mostra a razão I_1/I_2 em função da razão V/III durante a deposição do InGaP (3ª série). Nota-se que o aumento da sobre-pressão de P_2 reduz gradativamente a tendência de alinhamento espacial, desaparecendo completamente para a razão V/III=32. Este comportamento reforça a suposição feita no capítulo 6, de que as amostras com razão V/III>17 apresentavam certo grau de modulação de composição. A redução da sobre-pressão P_2 deve diminuir gradativamente a quantidade de dímeros P_2 na

superfície do InGaP, mesmo que o padrão de RHEED continue indicando ainda a reconstrução 2x1. Por sua vez, a menor quantidade de dímeros P₂ deve favorecer a mobilidade superficial dos átomos de In e Ga, propiciando a modulação de composição.

Para concluir, os resultados desta seção mostram que o ordenamento lateral das ilhas de InP/InGaP pode ser controlado através dos parâmetros de crescimento; quantidade de In e sobre-pressão de P₂. Além disso, reforçam a influência da mobilidade superficial dos átomos de In e Ga no fenômeno de modulação de composição.

7.4 Arranjo Lateral e Vertical de InAs/GaAs

Diversos trabalhos em sistemas III-V [24-27] mostram que o campo de tensão produzido por ilhas enterradas alinha verticalmente as ilhas nucleadas nas camadas posteriores. Baseando-se nesse resultado, é de se esperar que seja possível obter uma rede tridimensional de pontos quânticos caso as ilhas da 1ª camada formem uma rede bidimensional. Nesta seção é estudado o controle da distribuição espacial de ilhas de InAs/GaAs através do campo de tensão criado por um *template* de ilhas de InP/InGaP exibindo ordenamento lateral. Além disso, observa-se a modificação na forma e tamanho das ilhas de InAs causada pelo campo de tensão.

Para tanto, foram crescidos dois tipos de amostras. No primeiro tipo, foi crescido InAs diretamente sobre a camada *buffer* de GaAs. Sua finalidade foi caracterizar a nucleação do sistema InAs/GaAs na ausência do *template* de InP/InGaP. Neste caso, a espessura da *buffer* de GaAs, crescida a 550°C e taxa de 0.72 µm/h, foi de 350 nm. Com respeito à camada de InAs, depositou-se 2.2 Eq-ML de material à taxa de 0.25 Eq-ML/s e a temperatura de 500°C.

No segundo tipo, o sistema InAs/GaAs foi crescido sobre ilhas de InP/InGaP organizadas espacialmente. A camada de InAs foi depositada nas mesmas condições empregadas para o outro tipo de amostra, exceto pela quantidade de material, que foi diminuída para 1.8 Eq-ML. Esta redução na quantidade de material foi baseada no fato de que o campo de tensão gerado pelo *template* de InP/InGaP deve reduzir a espessura crítica e teve como objetivo evitar a formação de ilhas 3D relaxadas.

As condições de crescimento do *template* de InP/InGaP foram as mesmas empregadas para a amostra A4 (figura 7.1), exceto pela quantidade de material que foi de 8 Eq-ML. Além disso, as ilhas de InP ficaram durante 20s a 540° C em atmosfera de P₂, antes da deposição do espaçador de GaAs. Este tempo de *annealing* tentou simular o resfriamento nas amostras de InP/InGaP, possibilitando uma melhor comparação com a caracterização *ex-situ* da forma e da densidade das ilhas de InP, apresentada no capítulo 4.

Com respeito à camada que serve de espaçador entre as ilhas de InP e de InAs, foram crescidos 10 nm de GaAs a 500° C e à taxa de 0.72 $\mu\text{m}/\text{h}$. Esta espessura foi escolhida de forma a cobrir as ilhas de InP e ainda estar, de acordo com resultados de Xie et al [24], dentro da faixa de correlação vertical.

A figura 7.5 apresenta as imagens de AFM com área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ bem como os histogramas de altura das ilhas de InAs sem e com *template* de InP/InGaP. No caso sem *template* (figuras 7.5a e 7.5b) as ilhas de InAs nucleiam aleatoriamente sobre a superfície do GaAs. A densidade de ilhas fica em torno de $8.21 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Com respeito ao tamanho, embora a grande maioria das ilhas apresente dimensões próximas à média da distribuição (altura de $2.3 \pm 0.7 \text{ nm}$ e raio de $15.5 \pm 0.7 \text{ nm}$), nota-se claramente uma segunda população de ilhas, com altura e raio de $19 \pm 6 \text{ nm}$ e $33 \pm 7 \text{ nm}$, respectivamente. A posição desta segunda população é indicada por uma seta no histograma da figura 7.5b, uma vez que o número reduzido de ilhas não permite visualizar claramente as barras correspondentes. Por outro lado, a presença dessa segunda população de ilhas de InAs/GaAs pode ser observada nitidamente no diagrama de altura versus raio da figura 7.6a. A distribuição bimodal de ilhas 3D auto-formadas no sistema InAs/GaAs depende das condições de crescimento, conforme observado em outros trabalhos [28,29].

No caso com *template* de InP/InGaP (figuras 7.5c e 7.5d), as ilhas se distribuem espacialmente em uma rede quadrada alinhada ao longo das direções [100] e [010]. A distância lateral é da ordem de 100 nm e a densidade em torno de $1.85 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Ambos os valores acima são compatíveis com as ilhas de InP da amostra A4 (veja figura 7.1). Estes resultados indicam que o campo de tensão gerado pelas ilhas de InP/InGaP na superfície do espaçador de GaAs pode ser realmente empregado para criar uma rede bidimensional de sítios preferenciais para a nucleação das ilhas de InAs. Entretanto, a figura 7.5d mostra que o campo de tensão também modifica a distribuição de tamanhos das ilhas de InAs. Mesmo com a redução da quantidade de material depositada, a altura das ilhas em maior número aumenta para $5.4 \pm 1.3 \text{ nm}$. Além disso, há a formação de um segundo grupo de ilhas com altura média de $12 \pm 3 \text{ nm}$. Enquanto o primeiro grupo possui um raio de $21.4 \pm 1.8 \text{ nm}$, o segundo grupo de ilhas exibe um raio médio igual a $27 \pm 5 \text{ nm}$. Por outro lado, o diagrama da figura 7.6b mostra que a dispersão das ilhas de InAs neste caso é maior do que no caso sem *template* de InP/InGaP.

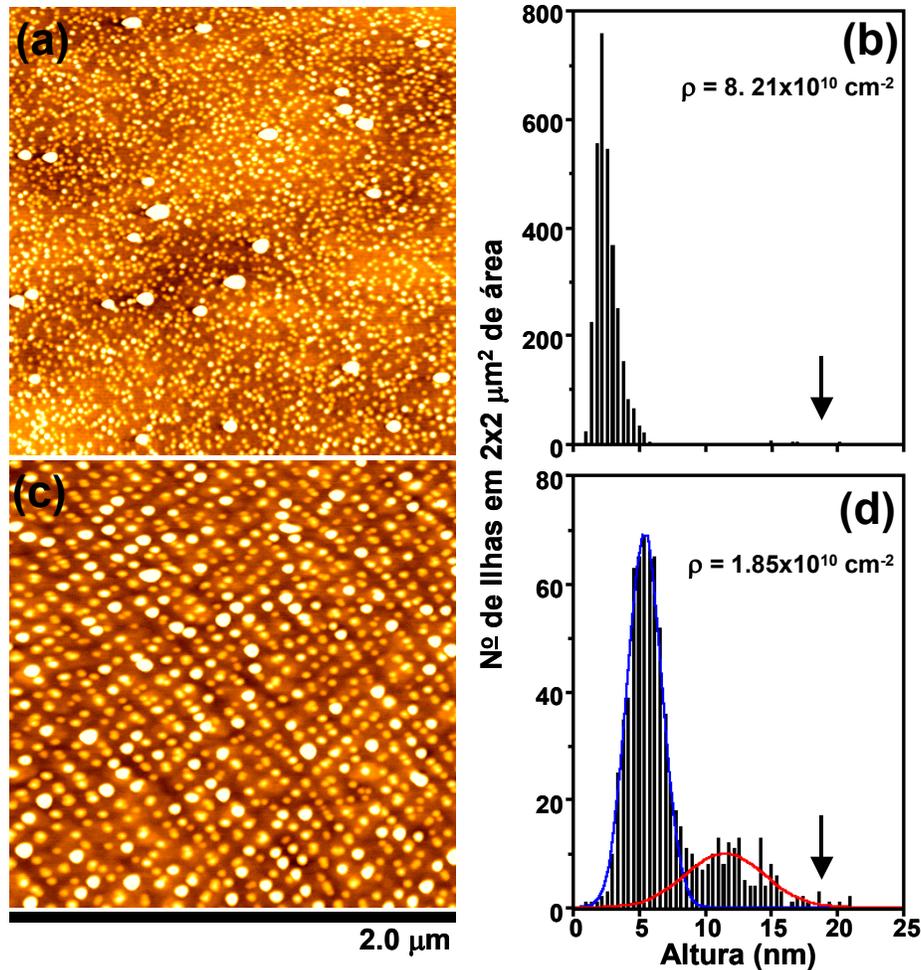


Figura 7.5: Imagens de AFM $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ de área das amostras de InAs/GaAs sem (a) e com (c) *template* de InP/InGaP; (b) e (d) histogramas de altura das ilhas de InAs das imagens (a) e (c), respectivamente. A quantidade de material de InAs depositada foi de 2.2 e 1.8 Eq-ML, respectivamente.

A presença do campo de tensão gerado pelo *template* de InP/InGaP não consegue evitar a formação de ilhas de InAs equivalentes às maiores do diagrama da figura 7.6a. Entretanto, a comparação dos histogramas revela que a razão de aspecto destas ilhas mais desenvolvidas é modificada pelo campo de tensão. Enquanto a altura permanece praticamente inalterada (18 ± 3 nm), o raio médio passa de 33 ± 7 nm para 43 ± 3 nm. Esse aumento ocorre provavelmente por causa da redução da espessura crítica para nucleação das ilhas de InAs, aumentando a quantidade de material nas ilhas de InAs mesmo com a redução da quantidade de material depositada.

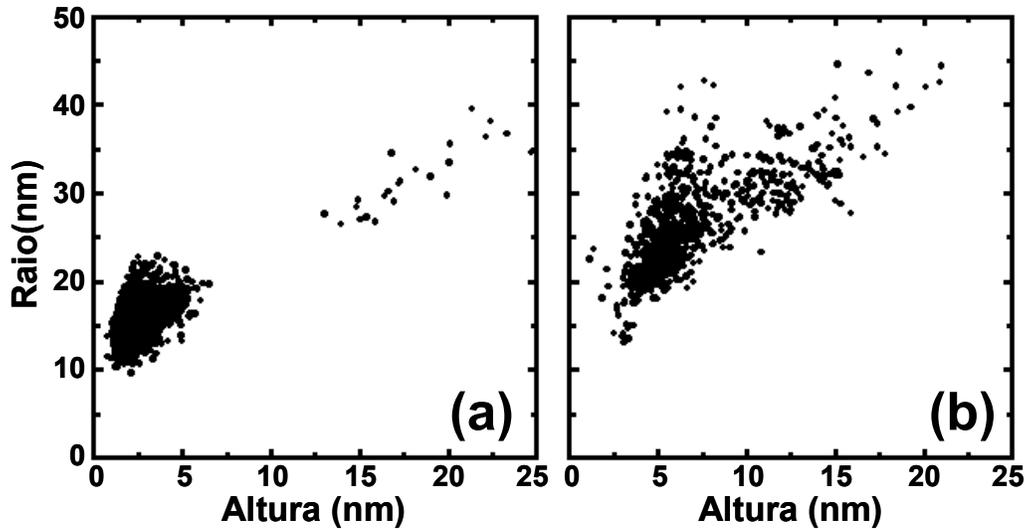


Figura 7.6: Diagrama de altura versus raio mostrando a distribuição de tamanho das ilhas de InAs/GaAs quando crescidas (a) diretamente sobre a *buffer* de GaAs ou (b) com o *template* de InP/InGaP embaixo do espaçador de GaAs.

Pela transição 2D-3D no padrão de RHEED, observa-se que a espessura crítica do InAs está em torno de 1.6 Eq-ML [30,31] para o caso sem *template* de ilhas de InP/InGaP. Por outro lado, no caso com *template*, a espessura crítica da camada molhante foi reduzida para 1.3 Eq-ML de material depositado. Isso significa que no caso sem *template* foi depositado 0.6 Eq-ML além da espessura crítica, enquanto que no caso com *template* depositou-se cerca de 0.5 Eq-ML de InAs. Entretanto, o volume total nas ilhas de InP, estimado pelas medidas de AFM, é equivalente a 2.4 ML e 5.5 ML para os casos sem e com *template* de InP/InGaP, respectivamente. Essa diferença indica que o campo de tensão originado pelas ilhas enterradas de InP/InGaP reduz a quantidade de InAs distribuída na camada molhante.

A presença de ordenamento lateral nas ilhas de InAs deve-se ao campo de tensão total gerado na superfície do espaçador de GaAs [32]. Assim, embora seja de se esperar, a ocorrência de organização lateral não garante que a correlação entre as ilhas de InP e InAs seja vertical. A fim de se investigar este aspecto, a seção transversal [-110] da amostra com *template* de InP/InGaP foi analisada por TEM em alta resolução.

A figura 7.7 mostra uma imagem típica de TEM dessa amostra. Diretamente abaixo da ilha de InAs pode se notar um contraste de fase que deve estar relacionado com a interface GaAs/InP. Este contraste possui a forma de um perfil típico apresentado pelas ilhas de InP/InGaP, inclusive com inclinação de 20°. Esta medida, embora não seja conclusiva, indica que de fato as ilhas de InAs nucleiem verticalmente sobre a ilha de InP para um espaçador de GaAs de 10 nm. Foram feitas também imagens de (004) *dark-field* dessa amostra. Contudo, o contraste causado pelo campo de tensão das ilhas de InAs não permitiu a visualização das ilhas de InP.

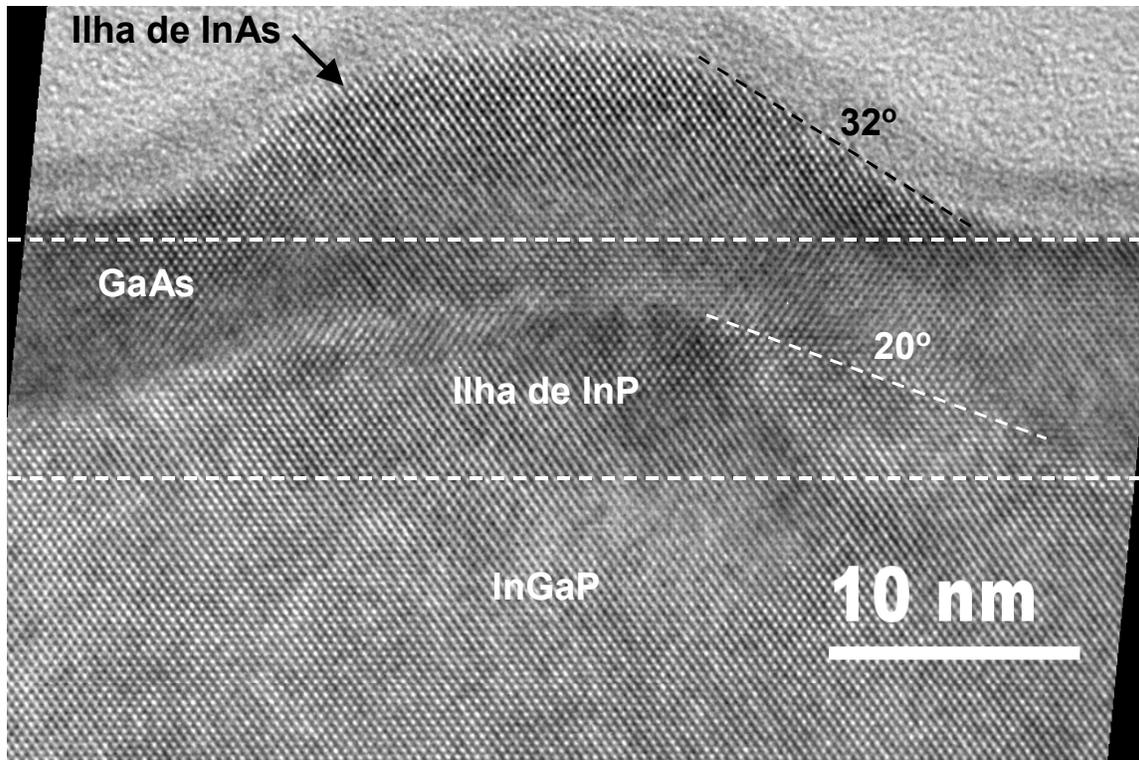


Figura 7.7: Imagem de alta resolução da seção transversal [-110] de uma ilha típica de InAs com *template* de InP/InGaP. A ilha de InAs está verticalmente posicionada sobre a ilha de InP. Além disso, exibe um topo plano e faces com ângulo de 32° .

Além disso, das medidas de TEM também se observa que as ilhas de InAs com altura em torno de 5 nm (pertencentes à maior população) apresentam um topo plano formado pelo plano (001). As faces laterais não apresentam ângulos que possam ser relacionados a algum tipo de faceta cristalina. Contudo, nossa análise de forma das ilhas de InAs não foi extensiva o suficiente para indicar a presença ou ausência de facetas cristalinas na maioria das ilhas menores bem como daquelas com altura em torno de 11 nm (não investigadas por TEM).

Em resumo, os resultados acima mostram que o campo de tensão criado pelo *template* de InGaP pode alinhar lateralmente as ilhas de InAs. Além disso, o campo de tensão não exclui a tendência de alinhamento vertical de ilhas em diferentes camadas. Deste modo, em princípio, é possível a auto-formação de uma rede cúbica de ilhas de InAs/GaAs. Entretanto, a presença de uma distribuição bimodal de ilhas de InAs/GaAs, observada nas amostras analisadas, pode dificultar o alinhamento vertical das ilhas de InAs/GaAs por dois motivos. Em primeiro lugar, torna-se mais crítica a escolha da espessura do espaçador de GaAs para a 2ª camada de ilhas de InAs para que haja uma uniformidade na distribuição espacial e no tamanho das ilhas de InAs. Em segundo lugar, podem ocorrer falhas no empilhamento vertical devido à falta de uniformidade no campo de tensão total gerado pelas ilhas enterradas na superfície do espaçador de GaAs seguinte. Para evitar tais problemas, é necessário uniformizar a

distribuição de tamanho das ilhas de InAs, através da escolha de outros parâmetros de crescimento (temperatura e taxa de crescimento) sem que haja perda da distribuição espacial. Um bom ponto de partida é encontrar condições tais que não haja a formação de uma distribuição bimodal mesmo sem a presença do *template* de InP/InGaP. A partir daí, é preciso minimizar a influência do campo de tensão criado pelo *template* no tamanho das ilhas de InAs posteriormente crescidas. Isso pode ser obtido variando-se a altura das ilhas de InP bem como a espessura do espaçador de GaAs.

7.5 Referências

- [1] D. Bimberg, M. Grundmann e N. N. Ledentsov, “Quantum dot heterostructures”, John Wiley & Sons Ltd. (1999).
- [2] C. –S. Lee, B. Kahng e A. –L. Barabási, “Spatial ordering of stacked quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 984 (2001).
- [3] P. Mazumder, S. Kulkarni, M. Bhattacharya, J. P. Sun e G. I. Haddad, *Proc IEEE* **86**, 664 (1998).
- [4] T. Bryllert, M. Borgstrom, T. Sass, B. Gustafson, L. Landin, L. –E. Wernersson, W. Seifert e L. Samuelson, “Designed emitter states in resonant tunneling through quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2681 (2002).
- [5] G. Yusa e H. Sakaki, “Trapping of photogenerated carriers by InAs quantum dots and persistent photoconductivity in novel GaAs/n-AlGaAs field-effect transistor structures”, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 345 (1997)
- [6] T. Lundstrom, W. Schoenfeld, H. Lee e P. M. Petroff, “Exciton storage in semiconductor self-assembled quantum dots”, *Science* **286**, 2312 (1999).
- [7] E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, J. M. Garcia e P. M. Petroff, “Carrier-carrier correlations in an optically excited single semiconductor quantum dot”, *Phys. Rev. B* **61**, 11009, (2000).
- [8] B.D. Gerardot, G. Subramanian, S. Minvielle, H. Lee, J.A. Johnson, W.V. Schoenfeld, D. Pine, J.S. Speck e P.M. Petroff, ”Self-assembling quantum dot lattices through nucleation site engineering”, *J. Cryst. Growth* **236**, 647 (2002).
- [9] H. Lee, J. A. Johnson, M. Y. He, J. S. Speck e P. M. Petroff, “Strain-engineered self-assembled semiconductor quantum dot lattices”, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 105 (2001).
- [10] S. Kohmoto, H. Nakamura, S. Nishikawa e K. Asakawa, “Three-dimensional site control of self-organized InAs quantum dots by in situ scanning tunneling probe-assisted nanolithography and molecular beam epitaxy”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 762 (2002).

- [11] T. Ishikawa, S. Kohmoto, S. Nishikawa, T. Nishimura e K. Asakawa, “Site control of InAs quantum dots on GaAs surfaces patterned by in situ electron-beam lithography”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 2635 (2000).
- [12] F. Hatami, U. Müller, H. Kissel, K. Braune, R. -P. Blum, S. Rogaschewski, H. Niehus, H. Kirmse, W. Neumann, M. Schmidbauer, R. Köhler e W.T. Masselink, “Planar ordering of InP quantum dots on (1 0 0)In_{0.48}Ga_{0.52}P”, *J. Cryst. Growth* **216**, 20 (2000).
- [13] R. Leon, T. J. Senden, Yong Kim, C. Jagadish e A. Clark, “Nucleation transitions for InGaAs islands on vicinal (100) GaAs”, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4942(1997).
- [14] C. A. C. Mendonça, M. A. Cotta, E. A. Meneses e M. M. G. Carvalho, ”Self-assembled islands on strained systems: Control of formation, evolution, and spatial distribution”, *Phys. Rev. B* **57**, 12501 (1998).
- [15] S. Y. Shiryayev, F. Jensen, J. L. Hansen, J. W. Petersen e A. N. Larsen, “Nanoscale structuring by misfit dislocations in Si_{1-x}Ge_x/Si epitaxial systems”, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 503 (1997)
- [16] K. Häusler, K. Eberl, F. Noll e A. Trampert, “Strong alignment of self-assembling InP quantum dots”, *Phys. Rev. B* **54**, 4913(1996).
- [17] J. Tersoff, C. Teichert e M. G. Lagally, “Self-organization in growth of quantum dot superlattices”, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1675 (1996).
- [18] G. Springholz, V. Holý, M. Pinczolits e G. Bauer, “Self-organized growth of three- dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant”, *Science* **282**, 734 (1998).
- [19] B. Wang, Y. Peng, F. Zhao, W. Chen, S. Liu e C. Gao, “Spontaneously ordered InAs self-assembled quantum dots grown on GaAs/InP substrate”, *J. Cryst. Growth* **186**, 43 (1998).
- [20] T. Mano, R. Notzel, G. J. Hamhuis, T. J. Eijkemans e J. H. Wolter, “Formation of InAs quantum dot arrays on GaAs(100) by self-organized anisotropic strain engineering of a (In,Ga)As superlattice template”, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1705 (2002).
- [21] J. R. R. Bortoleto, H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, J. Bettini, L. P. Cardoso e M. M. G. de Carvalho, “Spatial ordering in InP/InGaP nanostructures”, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3523 (2003).
- [22] A. Ponchet, A. Le Corre, A. Godefroy, S. Salaun e A. Poudoulec, “Influence of stress and surface reconstruction on the morphology of tensile GaInAs grown on InP(001) by gas source molecular beam epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **153**, 71 (1995).
- [23] D. J. Srolovitz, “On the stability of surfaces of stressed solids”, *Acta Metall.* **37**, 621 (1989).
- [24] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen e N. P. Kobayashi, “Vertically self-organized InAs quantum box islands on GaAs(100)”, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2542 (1995)
- [25] M. K. Zundel, P. Specht, K. Eberl, N. Y. Jin-Phillipp e F. Phillipp, “Structural and optical properties of vertically InP quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2972 (1997).

- [26] I. Mukhametzhanov, R. Heitz, J. Zeng, P. Chen e A. Madhukar, “Independent manipulation of density and size of stress-driven self-assembled quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1841 (1998).
- [27] G. Medeiros-Ribeiro, R. L. Maltez, A. A. Bernussi, D. Ugarte e W. de Carvalho Jr., “Seeding of InP islands on InAs quantum dot templates”, *J. Appl. Phys.* **89**, 6548 (2001).
- [28] H. Saito, K. Nishi e S. Sugou, ”Shape transition of InAs quantum dots by growth at high temperature”, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1224(1999).
- [29] G. Costantini, C. Manzano, R. Songmuang, O. G. Schmidt e K. Kern, “InAs/GaAs(001) quantum dots close to thermodynamic equilibrium”, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3194(2003).
- [30] D. Leonard, K. Pond e P. M. Petroff, “Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs”, *Phys. Rev. B* **50**, 11867 (1994).
- [31] N. P. Kobayashi, T. R. Ramachandran, P. Chen e A. Madhukar, “In situ, atomic force microscope studies of the evolution of InAs three-dimensional islands on GaAs(001)”, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3299 (1996).
- [32] V. Holý, G. Springholz, M. Pinczolis e G. Bauer, “Strain induced vertical and lateral correlations in quantum dot superlattices”, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 356 (1999).

Conclusões Gerais

Como conclusão final gostaríamos de mencionar os aspectos mais relevantes deste trabalho. Primeiramente, mostramos que a morfologia superficial dos filmes de InP/InP está correlacionada com o tipo de reconstrução superficial bem como com o tipo de dimerização exibido pela superfície durante o processo de deposição. Quando a reconstrução é basicamente 2x1, surgem estruturas 3D alongadas na direção cristalina [110]. Por outro lado, quando a reconstrução é majoritariamente 2x4, as estruturas superficiais são alongadas na direção [-110]. Abaixo de certa temperatura crítica (500° C) o crescimento é instável, formando *mounds* ou *ripples*. Isto se deve ao mecanismo de *bias* na difusão sentido por átomos que se difundem para próximo de um degrau. Acima de 500° C, a superfície mantém-se basicamente plana. Entretanto, nota-se a formação de ilhas 2D e defeitos morfológicos distribuídos espaçadamente ao longo da camada. A análise dessas ilhas 2D indica que elas são também formadas pelo mecanismo de *bias* na difusão. Esse mecanismo se tornaria mais eficiente nas regiões onde a reconstrução 2x4 exhibe dimerização In-P em vez de P-P, sendo capaz de gerar crescimento instável localmente mesmo a temperaturas altas. Esta hipótese é coerente com o aumento no número de ilhas 2D com o aumento da temperatura, pois se espera que a quantidade de dímeros In-P cresça com a temperatura.

Com relação aos mecanismos de nucleação das ilhas de InP/InGaP, o aumento da temperatura de 480 para 540° C reduz o número de ilhas, basicamente pela supressão de um grupo de ilhas mais altas. Já o aumento na taxa de crescimento a 540° C reduz a densidade de ilhas 3D. Em ambos os casos, as medidas de RHEED mostram que a espessura crítica não é afetada pela mudança desses parâmetros de crescimento. Estes resultados indicam que a quantidade de material distribuída entre as ilhas 3D não é mantida constante, devido ao processo de dessorção que deixa de ser desprezível durante a evolução das ilhas 3D a temperaturas mais elevadas. Por outro lado, o tamanho lateral das ilhas de InP se mantém basicamente inalterado com a quantidade de material e as ilhas apresentam a forma de uma pirâmide truncada com facetas {114} nas laterais. Isso indica que as ilhas evoluem a partir de uma base 2D formada imediatamente após atingir a espessura crítica, provavelmente através da ruptura parcial da camada

molhante. Daí para frente, o material depositado se acumula preferencialmente sobre estas bases 2D, formando as ilhas 3D.

Parte importante desta tese engloba a caracterização das propriedades de *bulk* da camada de InGaP/GaAs e sua influência quando serve de substrato para a nucleação das ilhas de InP. Os resultados mostram que as ligas de InGaP crescidas por CBE podem apresentar tanto ordenamento atômico CuPt_B quanto modulação de composição. Enquanto os domínios CuPt_B se distribuem aleatoriamente dentro da camada de InGaP, a modulação de composição varia periodicamente ao longo das direções [100] e [010], formando um padrão de rede quadrada alinhada. Em termos dos parâmetros de crescimento, o ordenamento CuPt_B ocorre desde que haja reconstrução superficial 2x1 durante a deposição do InGaP. Por sua vez, a modulação de composição é bem definida somente quando a liga é descasada para o lado rico em In. Além disso, tanto a temperatura quanto a sobre-pressão de P₂ são fatores determinantes para a presença de modulação de composição. Isto indica que a difusão superficial dos átomos de In e Ga tem um papel relevante tanto na evolução morfológica do filme quanto na homogeneidade composicional da liga. Nesse contexto, a reconstrução superficial durante a deposição do InGaP torna-se relevante, pois influencia os mecanismos de difusão dos átomos envolvidos. Em particular, a reconstrução 2x4 torna o crescimento instável do ponto de vista morfológico. Por outro lado, quando a reconstrução ainda é majoritariamente 2x1 e o substrato é nominal, os filmes de InGaP podem exibir ao mesmo tempo modulação de composição e superfície plana.

Do ponto de vista tecnológico, o fenômeno de modulação de composição pode ser empregado para organizar espacialmente ilhas 3D auto-formadas no sistema InP/InGaP crescido por CBE. O campo de tensão periódico relacionado à variação de composição dentro da camada de InGaP é capaz de criar sítios preferenciais para nucleação das ilhas de InP. Por outro lado, nossos resultados indicam que este campo de tensão não modifica essencialmente a forma ou densidade das ilhas de InP. O controle do grau de organização espacial, tal como do fenômeno de modulação pode ser controlado através dos parâmetros de crescimento; quantidade de In e sobre-pressão de P₂.

O estudo preliminar até aqui realizado em redes tridimensionais de ilhas de InAs/GaAs mostra que o campo de tensão criado por um *template* de InGaP pode alinhar lateralmente as ilhas de InAs lateralmente. Além disso, o campo de tensão não exclui a tendência de alinhamento vertical de ilhas em diferentes camadas. Trabalhos futuros explorando o sistema InAs/GaAs nucleado sobre um *template* de InP/InGaP com organização espacial teriam então como objetivos a otimização das condições de crescimento, em parte para eliminar a presença de uma distribuição bimodal de ilhas de InAs/GaAs. A maior uniformidade em tamanho das ilhas de InAs/GaAs permite uma maior facilidade na fabricação de redes tridimensionais, pois minimiza a possibilidade de falhas no empilhamento vertical.

De modo geral, podemos dizer que neste trabalho exploramos aspectos básicos do crescimento de InP, seja do ponto de vista da homoepitaxia quanto de sua utilização em nanoestruturas auto-formadas. Além disso, mostramos um método original para a organização lateral das nanoestruturas de InP na superfície crescida, através do controle de propriedades estruturais de ligas ternárias.

Lista de Publicações

A – Trabalhos Diretamente Relacionados com a Tese

- 1- J.R.R.Bortoleto, H.R.Gutiérrez, M.A.Cotta e J. Bettini, “Mechanism of lateral ordering of InP dots grown on InGaP layers”, submetido ao periódico *Applied Physics Letters* em setembro de 2004.
- 2-J. R. R. Bortoleto, H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, J. Bettini, L. P. Cardoso e M. M. G. de Carvalho, “Spatial ordering in InP/InGaP nanostructures”, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3523 (2003).
- 3-J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta e M. M. G. de Carvalho, “Anisotropic unstable and stable growth of homoepitaxial (100) InP films”, *Surf. Sci.* **515**, 117 (2002).

B – Trabalhos em Colaboração

- 1- H. R. Gutiérrez, R. Magalhaes-Paniago, J. R. R. Bortoleto e M. A. Cotta, “Three-dimensional mapping of the strain anisotropy in self-assembled quantum-wires by grazing incidence x-ray diffraction”, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3581 (2004).
- 2- H. R. Gutiérrez, D. Nakabayashi, P. C. Silva, J. R. R. Bortoleto, V. Rodrigues, J. H. Clerici, M. A. Cotta MA e D. Ugarte, “Carbon nanotube probe resolution: a quantitative analysis using Fourier Transform”, *Phys. Status Solidi A* **201**, 888 (2004).
- 3- K. O. Vicaro, M. A. Cotta, H. R. Gutiérrez e J. R. R. Bortoleto, “Spatially resolved electrical properties of InAs/InP quantum dots and wires”, *Nanotechnology* **14**, 509 (2003).
- 4- H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, J. R. R. Bortoleto e M. M. G. de Carvalho, “Role of group V exchange on the shape and size of InAs/InP self-assembled nanostructures”, *J. Appl. Phys.* **92**, 7523 (2002).