

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

**ESTUDO DA DINÂMICA DE CRESCIMENTO DE  
FILMES DE  $\text{InP}$  HOMOEPITAXIAIS: ANÁLISE DAS  
CARACTERÍSTICAS FRACTAIS**

José Roberto Ribeiro Bortoleto

Orientadora: Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta

*Este exemplar corresponde à redação final da tese de  
retrada defendida pelo aluno José Roberto Ribeiro Bortoleto  
& aprovada pela comissão julgadora*

*campinas, 17 de maio de 2000.* Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin  
*mônicaalonsocotta* da Universidade Estadual de Campinas como parte dos  
requisitos à obtenção do título de Mestre em Física

Fevereiro de 2000



UNIDADE	IFGW
N.º CHAMADA:	7/1000000
V.	Ex.
TOMBO BC/	42111
PROC.	6-278/CC
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC.º	R\$ 11,00
DATA	14/09/00
N.º CPD	

IF/12039 20

CM-00144204-B

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

B648e

**Bortoleto, José Roberto Ribeiro**

**Estudo da dinâmica de crescimento de filmes de InP homoepitaxiais: análise das características fractais / José Roberto Ribeiro Bortoleto. - Campinas, SP : [s. n.], 2000.**

**Orientador: Mônica Alonso Cotta.**

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

- 1. Filmes finos - Superfície. 2. Análise microscópica. 3. Filmes semicondutores. 4. Fosfeto de índio. 5. Epitaxia. I. Cotta, Mônica Alonso. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.**

*Aos meus Pais  
com carinho*

# Agradecimentos

À professora Mônica pela orientação, incentivo, paciência e amizade

Aos professores Maurício U. Kleinke e Mauro M. G. de Carvalho pelas sugestões e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho

À minha família pelo respeito e amor

À Aninha pela paciência e carinho

Ao professor Rogério P. Mota pela confiança, ajuda e amizade

A TX, Cristian, Honda e Ivan pela nossa amizade

A Humberto, Vitor e Klaus pela ajuda, discussões e companheirismo no nosso laboratório

A Kimie e Jefferson pelo auxílio e zelo no laboratório CBE

A Márcia, Totó e Eduardo pela simpatia e dedicação ao grupo

Ao IFGW pela infra-estrutura necessária e aos seus funcionários pelo apoio

Ao CNPq pelo suporte financeiro

# Resumo

Apresentamos nesta tese o estudo da dinâmica de crescimento de filmes homoepitaxiais de InP crescidos pela técnica de Epitaxia por Feixe Químico (CBE) em função da temperatura e do tipo de substrato de InP(100). A investigação topográfica foi realizada no espaço real por meio da técnica de microscopia de força atômica. As imagens topográficas dos filmes foram analisadas utilizando os conceitos de comportamento de escala e os respectivos expoentes críticos.

Nossos resultados experimentais mostram que, dentro da faixa usual de temperatura empregada na técnica CBE, a morfologia superficial dos filmes homoepitaxiais de InP pode variar de tridimensional (3D) a bidimensional (2D), passando por uma estrutura 3D alongada particular. Esta estrutura aparece somente em determinadas condições de crescimento (fluxo de precursores e temperatura) e suas características são sensíveis ao tipo de substrato empregado. Além disso, observamos várias etapas na evolução da morfologia da superfície do filme durante o crescimento CBE.

O emprego da Teoria Contínua e os resultados de comportamento de escala obtidos experimentalmente, possibilitaram determinar os principais processos microscópicos superficiais envolvidos na formação dos filmes de InP(100) e propiciaram a dedução de uma equação contínua de crescimento, capaz de descrever qualitativamente a dinâmica de crescimento destes filmes. Nesta equação foram incluídos os mecanismos microscópicos de deposição e difusão superficial com *bias* espacial.

# Abstract

In this work we study the growth dynamics of homoepitaxial InP(100) films obtained by Chemical Beam Epitaxy (CBE) and its dependence on temperature and type of substrate used. The topography of the samples was measured by Atomic Force Microscopy and analyzed using fractal and scaling concepts.

Our experimental results show that, for the growth temperature range used in the CBE technique, the surface morphology of InP films can vary from three-dimensional (3D) to two-dimensional (2D), with an intermediate 3D structure elongated along particular directions. This structure is formed only for a particular set of growth conditions (precursor flows and temperature); its characteristics depend on the type of substrate used for growth. We also report here the several stages observed in the evolution of the InP surface morphology during CBE growth.

Using Continuum Theory, we considered the critical exponents observed experimentally to propose an equation that qualitatively describes the growth dynamics of InP films. This equation includes deposition and surface diffusion with a spatial bias as the most relevant microscopic processes during InP growth.

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Comportamento de Escala e Fractais</b>	<b>5</b>
2.1 Leis de Escala e Expoentes Críticos . . . . .	6
2.2 Superfícies Auto-Afins . . . . .	9
<b>3 Teoria Contínua</b>	<b>11</b>
3.1 Processos Microscópicos em MBE . . . . .	12
3.1.1 Deposição . . . . .	13
3.1.2 Difusão Superficial . . . . .	14
3.1.3 <i>Bias</i> na Difusão . . . . .	16
3.2 Expoentes Críticos . . . . .	19
3.3 Não Linearidade . . . . .	20
3.4 Anisotropia . . . . .	22
<b>4 Procedimento Experimental</b>	<b>24</b>
4.1 Substratos de InP (100) . . . . .	24
4.2 Epitaxia por Feixe Químico . . . . .	25
4.3 Microscopia por Força Atômica . . . . .	27
4.4 Análise Topográfica . . . . .	29
4.5 Simulação Numérica . . . . .	31
<b>5 Resultados</b>	<b>33</b>
5.1 Desoxidação . . . . .	33

5.2	Crescimento 3D Anisotrópico . . . . .	35
5.2.1	Substrato Nominal . . . . .	35
5.2.2	Substrato Tipo A . . . . .	39
5.2.3	Substrato Tipo C . . . . .	44
5.3	Crescimento 3D Isotrópico . . . . .	47
5.4	Crescimento 2D . . . . .	54
5.5	Simulação Numérica . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Discussão Geral</b>	<b>64</b>
6.1	Processo de Crescimento Instável . . . . .	65
6.2	<i>Coarsening</i> e Evolução de Inclinação Local . . . . .	66
6.3	Processo de Coalescência dos <i>Ripples</i> . . . . .	67
6.4	Mecanismos Relevantes na Formação dos <i>Ripples</i> . . . . .	67
6.5	Mecanismos Relevantes na Formação dos <i>Mounds</i> . . . . .	70
6.6	Mecanismos Relevantes no Crescimento 2D . . . . .	71
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>72</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>74</b>

5.2	Crescimento 3D Anisotrópico . . . . .	35
5.2.1	Substrato Nominal . . . . .	35
5.2.2	Substrato Tipo A . . . . .	39
5.2.3	Substrato Tipo C . . . . .	44
5.3	Crescimento 3D Isotrópico . . . . .	47
5.4	Crescimento 2D . . . . .	54
5.5	Simulação Numérica . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Discussão Geral</b>	<b>64</b>
6.1	Processo de Crescimento Instável . . . . .	65
6.2	<i>Coarsening</i> e Evolução de Inclinação Local . . . . .	66
6.3	Processo de Coalescência dos <i>Ripples</i> . . . . .	67
6.4	Mecanismos Relevantes na Formação dos <i>Ripples</i> . . . . .	67
6.5	Mecanismos Relevantes na Formação dos <i>Mounds</i> . . . . .	70
6.6	Mecanismos Relevantes no Crescimento 2D . . . . .	71
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>72</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>74</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Nos últimos 30 anos, o desenvolvimento de dispositivos, principalmente opto-eletrônicos [1], baseados em compostos semicondutores III/V recebeu grande atenção devido às características ópticas desses materiais e à ampla faixa espectral permitida pela aplicação de ligas III/V ternárias e quaternárias. Dois exemplos são os materiais InGaAs e InGaAsP, ambos depositados sobre substrato de InP monocristalino [2].

O processo básico para a preparação de tais estruturas semicondutoras é o crescimento epitaxial, que pode ser basicamente definido como o crescimento orientado de um material monocristalino (camada epitaxial) sobre a superfície de outro (substrato), ambos em geral, com a mesma estrutura cristalina [3].

Dentre as várias técnicas existentes para crescimento epitaxial, destacam-se as de MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) [4] e CBE (*Chemical Beam Epitaxy*) [5,6], pelo alto grau de controle sobre a espessura das camadas crescidas, como também, pela diminuição na largura das interfaces criadas entre as camadas com composições distintas. Esses aspectos são importantes para a fabricação de estruturas multicamadas através de epitaxia. Tanto a técnica MBE como CBE baseiam-se na condensação de átomos ou moléculas sobre um substrato dentro de uma câmara de ultra alto vácuo. Isto evita a incorporação indesejável de impurezas provenientes de substâncias que possam estar presentes no ambiente de crescimento tais como  $H_2$ ,  $CO_2$ , ou  $H_2O$ . Dessa maneira, os materiais fontes (precursores) chegam ao substrato sob a condição de fluxo molecular, ou seja, o caminho livre médio das espécies é maior que a distância da fonte ao substrato. A possível interrupção rápida dos feixes moleculares permite transições entre camadas de materiais diferentes na escala atômica, isto é, interfaces com largura reduzida.

A técnica MBE emprega a evaporação térmica de materiais elementais para gerar os

feixes moleculares. Para tanto, é necessário um controle perfeito da temperatura. Além disso, a técnica fica limitada, já que nem todos os elementos originam feixes moleculares com pressão de vapor alta o suficiente e nem todas as espécies geradas por evaporação exibem alta eficiência de incorporação na rede cristalina à temperatura de crescimento. Para eliminar estas dificuldades, surgiu, no início dos anos 80, a técnica CBE que emprega vapores de compostos metalorgânicos e hidretos como precursores dos grupos III e V, respectivamente.

Uma área de pesquisa intensa nos últimos anos é a de propriedades de escala em superfícies de filmes finos. Em particular, a descoberta de leis de escala nas superfícies crescidas epitaxialmente, principalmente através da técnica MBE, promoveu intensa pesquisa sobre quais são os processos relevantes durante o crescimento e focalizou a atenção dos pesquisadores sobre a rugosidade das superfícies [7-9].

No caso de uma superfície cristalina, a morfologia superficial pode ser descrita de maneira simples pelas microestruturas mostradas na figura 1.1. Os terraços são planos singulares da rede cristalina do material. Separando planos cristalinos de diferentes alturas estão os degraus. Ao longo desses degraus, podem existir cantos, devido à mudança na extensão do terraço superior delimitado pelo degrau. Átomos podem estar adsorvidos individualmente em sítios da superfície ou formando aglomerados. Da mesma forma, podem ocorrer vacâncias individuais na camada superficial ou formando aglomerados [10].

Visando o estudo do comportamento de escala de superfícies, bem como dos mecanismos microscópicos mais importantes para a morfologia e dinâmica superficial, o uso de modelos discretos ou atomísticos representa uma maneira essencial de conectar teoria e experiência, podendo separar fatores determinantes da morfologia dos detalhes irrelevantes. No auxílio para construção de modelos mais realísticos são utilizadas características microscópicas anteriormente deduzidas por cálculos de primeiros princípios ou através de dinâmica molecular. Uma ferramenta geralmente usada em muitos modelos discretos de dinâmica superficial é a

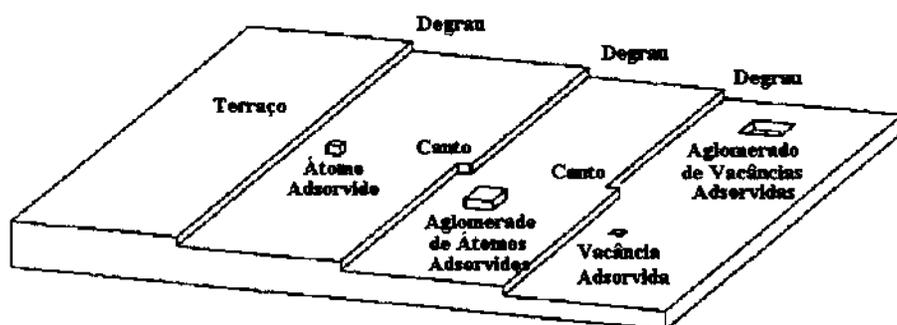


Figura 1.1: Microestruturas presentes em superfícies cristalinas.

simulação Monte Carlo [7,11,12].

Para o mesmo propósito, equações diferenciais contínuas também são utilizadas dentro da Teoria Contínua [7,13-17]. O emprego de tais equações permite a descrição da interface para comprimentos de escala grandes quando comparados com distâncias interatômicas (negligenciando assim detalhes em escala atômica) e focalizando somente nas propriedades coletivas do sistema. Por exemplo, é possível determinar expoentes críticos e funções de escala por meio da resolução de uma equação diferencial que descreva as variações de altura na interface em crescimento [7, 13-15]. Algumas equações são suficientemente simples, podendo ser resolvidas exatamente. Contudo, para muitas equações, não existe solução exata, sendo necessário aplicar várias aproximações para se determinar o comportamento de escala do processo.

Do ponto de vista experimental, o desenvolvimento de técnicas de microscopia SPM (*Scanning Probe Microscopy*) [18] no começo da década de 80 proporcionou o estudo direto da morfologia de superfícies experimentais através de imagens no espaço real, e possibilitou a investigação de estruturas topográficas desde a escala atômica até dimensões de dezenas de microns. O conhecimento do comportamento dos átomos superficiais, muito importante para cálculos de primeiros princípios e modelos discretos, cresceu devido à alta resolução da técnica de microscopia STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), a qual permite identificar não somente a estrutura da rede, mas também, as posições individuais dos átomos. Por outro lado, estruturas morfológicas com dimensões superiores às da rede cristalina, mais adequadamente estudadas através da Teoria Contínua, podem ser analisadas diretamente por meio da técnica de microscopia AFM (*Atomic Force Microscopy*).

Dentro desse contexto, o objetivo desta tese concentra-se no estudo da dinâmica de crescimento de filmes homoepitaxiais de InP através da investigação topográfica no espaço real. Filmes com diversas espessuras foram crescidos pela técnica CBE de modo a investigarmos a evolução da morfologia superficial dos filmes de InP, em função da temperatura e do tipo de substrato de InP empregado. As imagens topográficas foram adquiridas por AFM e caracterizadas estatisticamente a fim de verificar a presença de comportamento de escala. O estudo dos expoentes críticos e de sua correlação com a topografia possibilitou determinar os processos microscópicos superficiais envolvidos na formação da superfície e qual sua relevância. Para finalizar, a análise simultânea dos processos microscópicos, das diferenças morfológicas para cada filme crescido e de alguns resultados de simulação numérica para equações de modelos contínuos que realizamos propiciou a dedução de uma equação de crescimento capaz de descrever a dinâmica de formação dos filmes de InP, inclusive seu caráter anisotrópico e

fortemente dependente da temperatura.

Com o objetivo de dar uma seqüência lógica para os pontos acima mencionados, esta tese está estruturada como segue. A discussão dos conceitos de comportamento de escala e características fractais de superfícies usados para caracterizar e investigar a morfologia superficial dos filmes de InP é feita no capítulo 2. No capítulo 3, através da análise teórica dos mecanismos microscópicos relevantes em crescimento MBE, exploramos o uso da Teoria Contínua para descrever a dinâmica superficial durante o crescimento epitaxial.

A metodologia e as técnicas empregadas para o crescimento e a caracterização dos filmes de InP são descritas no capítulo 4. Além disso, nesse capítulo, descrevemos também o método empregado na simulação numérica efetuada nesta tese.

No capítulo 5 são descritos os resultados experimentais e de simulação. No caso dos resultados experimentais, são apresentadas as imagens topográficas dos filmes de InP em função do tempo de deposição, temperatura e tipo de substrato. A discussão dos resultados é feita no capítulo 6, no qual usamos o comportamento de escala observado e a Teoria Contínua para derivar uma equação de crescimento não linear e anisotrópica (mais simples possível), que descreva o processo de crescimento dos filmes de InP. Enfim, as conclusões desta tese são dadas no capítulo 7. Certos aspectos gerais e considerações finais são analisados, além da discussão de trabalhos futuros.

## Capítulo 2

# Comportamento de Escala e Fractais

Vários processos dinâmicos naturais e industriais conduzem à formação de superfícies rugosas [7,19,20]. As superfícies em questão podem ser originadas pela deposição de material, pela remoção de material ou por uma terceira classe de processos, como fraturas ou formação de interfaces entre diferentes domínios em certos materiais, nos quais interfaces rugosas são espontaneamente formadas sem adição ou remoção de material. Dessa forma, o estudo da dinâmica de crescimento e formação de superfícies e interfaces rugosas possui um vasto campo de interesse e grande aplicação na área tecnológica. O interesse geral nesse estudo também se origina do fato que, além do potencial tecnológico, a dinâmica de interfaces está intimamente relacionada a uma grande variedade de problemas físicos.

Um dos conceitos modernos empregados no estudo do crescimento de superfícies é o de escala [7-9,20,21]. Este conceito permite a conexão de quantidades aparentemente independentes, determinando, a partir de leis de escala simples, expoentes que caracterizam a evolução da morfologia superficial. Os valores destes expoentes são independentes de muitos detalhes envolvidos no crescimento, fato que permite a definição de Classes de Universalidade. Este conceito, fruto da Mecânica Estatística Moderna, codifica o fato de haver somente alguns fatores essenciais que determinam os expoentes caracterizando o comportamento de escala. Portanto, processos aparentemente diferentes à primeira vista, podem ter os mesmos expoentes, isto é, ter os mesmos fatores essenciais, e assim, pertencerem à mesma Classe de Universalidade.

## 2.1 Leis de Escala e Expoentes Críticos

Embora o crescimento de superfícies rugosas e interfaces possa ocorrer tanto em condições de equilíbrio quanto fora do equilíbrio, o último caso abrange a maioria dos processos. A evolução das superfícies é geralmente governada por processos estocásticos envolvendo efeitos de muitos corpos fora do equilíbrio [16]. Tal complexidade torna imprópria a abordagem clássica da Mecânica Estatística para descrever o crescimento de superfícies e interfaces. Por outro lado, a descoberta de que superfícies crescidas estocasticamente exibem comportamento de escala não-trivial e evoluem naturalmente para um estado estacionário levou ao desenvolvimento de uma teoria de escala geral para a descrição da dinâmica de superfícies [20-22], dentro da teoria de Fractais.

Para se entender melhor a teoria de escala, consideremos a evolução temporal de uma interface rugosa em um espaço  $(d+1)$ -dimensional, iniciando-se de uma superfície  $d$ -dimensional plana em  $t = 0$ . Em particular, nos concentraremos sobre uma parte da superfície de tamanho  $L$  nas  $d$  dimensões perpendiculares à direção de crescimento. A superfície pode ser descrita por uma função  $h(\vec{x}, t)$ , que representa a altura da interface para a posição  $\vec{x}$  no instante  $t$ , medida em relação à superfície inicial plana  $d$ -dimensional, como visto na figura 2.1. No caso em que a superfície não pode ser descrita por uma função (ou seja, apresente dois valores de altura numa determinada posição  $\vec{x}$ ) consideramos que  $h(\vec{x}, t)$  corresponde à altura máxima da superfície nesta posição.

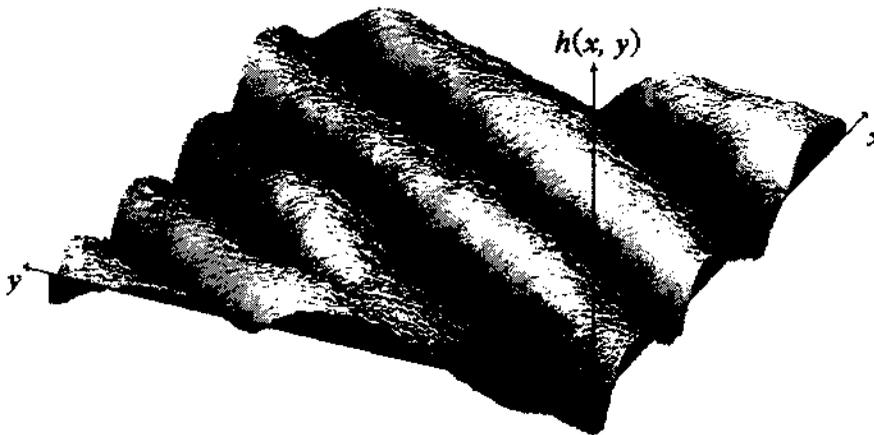


Figura 2.1: Para  $d = 2$ , a função  $h(\vec{x}, t)$  representa uma superfície bidimensional, sendo que a altura de cada ponto é medida em relação ao plano de referência  $(x, y)$ .

Então a altura média da superfície no instante  $t$  é definida por

$$\bar{h} = \langle h(\vec{x}, t) \rangle_{\vec{x}}, \quad (2.1)$$

onde  $\langle \rangle_{\vec{x}}$  denota uma média em  $\vec{x}$ . A interface flutua em torno deste valor médio. A intensidade destas flutuações caracteriza a largura da interface. Uma medida quantitativa da largura da interface e, portanto, da rugosidade superficial, é propiciada pelo valor rms das flutuações na altura  $w(L, t)$ , o qual é dado por

$$w(L, t) = \left\langle \left( h^2(\vec{x}, t) - \bar{h}^2 \right)^2 \right\rangle_{\vec{x}}^{1/2}. \quad (2.2)$$

Inicialmente, a rugosidade superficial aumenta com o tempo devido à presença de flutuações aleatórias. A largura da interface é também uma medida das correlações ao longo da direção de crescimento, as quais crescem com o tempo. Na teoria de escala dinâmica, espera-se [7,20-23] que  $w(L, t)$  seja uma potência do tempo:

$$w(L, t) \sim t^\beta. \quad (2.3)$$

O expoente  $\beta$ , denominado expoente de crescimento, descreve o crescimento das correlações com o tempo ao longo da direção de crescimento.

A função  $w(L, t)$  aumenta com o tempo de acordo com a relação 2.3 enquanto as correlações continuam a crescer. Porém, depois de um tempo limite  $\tau$ , denominado tempo de saturação, o comprimento sobre o qual as flutuações estão correlacionadas torna-se comparável ao comprimento  $L$  (máxima extensão que as correlações podem atingir ao longo da superfície). Para  $t > \tau$ , as correlações param de crescer e a superfície alcança um estado estacionário caracterizado por um valor constante de  $w(L, t)$ .

No estado estacionário, a superfície é invariante sob transformação de escala e pode ser classificada com um fractal auto-afim (discutido na próxima seção). A largura de saturação comporta-se com  $L$  [7,20-23] como uma lei de potência

$$w_{sat} \equiv w(L, t \rightarrow \infty) \sim L^\alpha, \quad (2.4)$$

onde  $\alpha$  é denominado expoente de rugosidade.

A função  $w(L, t)$  para a interface obedece a expressão 2.3 para  $t \ll \tau$  e atinge um valor de saturação  $w_{sat}$  para  $t \gg \tau$ . O valor de  $w_{sat}(L)$  aumenta com  $L$  conforme predito pela expressão 2.4. Além disso, o tempo de saturação  $\tau$  também depende do tamanho  $L$  do sistema por uma lei de potência [7,20-23]

$$\tau \sim L^z, \quad (2.5)$$

onde  $z$  é chamado de expoente dinâmico. Os expoentes críticos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $z$  não são independentes, e existe uma maneira de colapsar os dados sobre uma única curva. Para tanto, basta fazer o gráfico de  $w(L, t)/w_{sat}(L)$  em função de  $t/\tau$ ; as curvas saturam com o mesmo valor, independentemente do tamanho  $L$  do sistema e no mesmo tempo característico [7,20-23]. Isto sugere que  $w(L, t)/w_{sat}$  seja uma função apenas de  $t/\tau$ , ou seja,

$$w(L, t)/w_{sat} \sim f(t/\tau), \quad (2.6)$$

onde  $f(x)$  é denominada função de escala. Substituindo  $w_{sat}$  e  $\tau$  em 2.6 pelas suas relações de escala 2.4 e 2.5 nós obtemos a relação de escala de Family-Vicsek [21]

$$w(L, t) \sim L^\alpha f(t/L^z). \quad (2.7)$$

Para que 2.7 concorde com as relações 2.3 e 2.5, a função de escala  $f(x)$  deve ter as seguintes propriedades:

$$f(x) \sim x^\beta \text{ para } x \ll 1$$

e

$$f(x) \sim \text{const para } x \gg 1,$$

de forma que

$$z = \alpha/\beta. \quad (2.8)$$

A equação acima, uma lei de escala ligando os três expoentes que portanto não são independentes, é válida para qualquer processo que obedeça à relação de escala 2.7. Outro ponto importante é o fato do tempo de saturação e da largura de saturação crescerem com o tamanho  $L$  do sistema. O fenômeno de saturação é, portanto, um efeito de tamanho finito. É causado pela existência de correlações no sistema. A distância típica em que as alturas estão correlacionadas é denominada comprimento de correlação  $\xi_{//}$ . No começo do crescimento, os sítios não estão correlacionados. Durante a deposição,  $\xi_{//}$  cresce com o tempo. Para um sistema finito,  $\xi_{//}$  não pode crescer indefinidamente, pois é limitado pelo tamanho  $L$  do sistema. Quando  $\xi_{//}$  alcança o tamanho do sistema, toda a superfície torna-se

correlacionada, resultando na saturação da largura da interface. Portanto, para a saturação temos

$$\xi_{//} \sim L. \quad (2.9)$$

De outra maneira, a saturação ocorre para um tempo  $\tau$  dado por 2.5. Trocando  $L$  por  $\xi_{//}$ , obtemos  $\xi \sim \tau^{1/z}$ , que de fato vale para qualquer  $t < \tau$ , ou seja [7,20-23],

$$\xi_{//} \sim t^{1/z}. \quad (2.10)$$

## 2.2 Superfícies Auto-Afins

Há uma linguagem apropriada para descrever e interpretar o comportamento de escala discutido na seção anterior; esta é a linguagem dos fractais. O conceito de geometria fractal [24-26] produz um modo mais claro de se entender o significado das leis de potência.

Os objetos fractais são classificados em auto-similares ou auto-afins e em determinísticos ou estatísticos [7,20,24-26]. Um objeto é definido como auto-similar quando formado por partes que são similares ao todo, de modo que ele seja invariante sob transformações de escala isotrópicas. Por transformação de escala isotrópica entende-se uma dilatação que cresce o tamanho do sistema uniformemente em todas as direções do espaço  $d + 1$ -dimensional. A ampliação de uma parte do objeto por um mesmo fator em todas as dimensões seria parecida a qualquer parte original com o mesmo tamanho da parte ampliada. Se a parte ampliada for idêntica, sobrepondo-se completamente à parte original, o objeto será um fractal auto-similar determinístico. Contudo, muitos objetos na natureza são aleatórios. E por causa desta aleatoriedade, tais objetos podem ser auto-similares somente num senso estatístico. Um exemplo clássico é a linha costeira de um continente; dois mapas com diferentes magnificações representando uma linha costeira típica se parecem, a ponto de não ser possível determinar qual deles tem a maior magnificação. Embora os dois mapas não se superponham, suas propriedades estatísticas são as mesmas. Objetos com essas propriedades são denominados fractais estatísticos.

Em contraste com os objetos auto-similares, as superfícies são geralmente fractais auto-afins: objetos invariantes sob transformações anisotrópicas. A superfície tem duas direções preferenciais, uma perpendicular à superfície e outra(s) ao longo dela. Portanto, há relações de escala distintas ao longo de diferentes direções. Por exemplo, se numa superfície auto-afim, descrita pela função  $h(\vec{x})$ , ampliarmos por um fator  $b$  as dimensões ao longo da superfície

( $\vec{x} \rightarrow b\vec{x}$ ) devemos ampliar por um fator  $b^\alpha$  a dimensão na direção de crescimento ( $h \rightarrow b^\alpha h$ ) para observarmos semelhança entre as superfícies original e ampliada. E pela característica da transformação ser invariante teríamos [7,20,24-26]:

$$b^\alpha h(\vec{x}) \sim h(b\vec{x}). \quad (2.11)$$

Uma importante consequência da relação 2.11 concentra-se na escala da diferença de altura  $\Delta(l) = |h(\vec{x}_1) - h(\vec{x}_2)|$  entre dois pontos separados por uma distância  $l = |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$ . Para superfícies auto-afins  $\Delta(l)$  obedece à relação 2.11, de forma que a solução da equação funcional  $\Delta(l) \sim b^{-\alpha} \Delta(bl)$  é

$$\Delta(l) \sim l^\alpha. \quad (2.12)$$

O expoente  $\alpha$  mede a rugosidade da função  $h(\vec{x})$ , e por isso pode ser identificado como o expoente de rugosidade discutido na seção anterior.

Como os fractais auto-similares, as superfícies auto-afins podem ser tanto determinísticas como estatísticas, apesar da maioria pertencer à última classe devido à presença de processos estocásticos. Neste caso a relação 2.12 é válida somente em um senso estatístico.

Para finalizar, uma definição mais geral de superfícies auto-afins, que leva em conta a evolução temporal, é dada pela relação [7,20]

$$b^\alpha h(\vec{x}, t) \sim h(b\vec{x}, b^z t), \quad (2.13)$$

onde  $z$  é identificado como o expoente dinâmico. Neste caso, a ampliação de uma superfície auto-afim por um fator  $b$  ( $\vec{x} \rightarrow b\vec{x}$  e  $h \rightarrow b^\alpha h$ ), deve ser comparada com o original a um tempo  $t' = b^z t$  para observarmos semelhança entre elas. Assim, de acordo com a relação de transformação invariante 2.13, a morfologia de superfícies auto-afins obedece à relação de escala de Family-Vicsek.

## Capítulo 3

# Teoria Contínua

Na Teoria Contínua [7,13-17], a natureza discreta dos processos microscópicos de crescimento não é considerada, sendo que o principal objetivo é investigar os mecanismos essenciais que determinam a morfologia da interface. A validade desta teoria é limitada a escalas de comprimento maiores que a distância interatômica típica, produzindo uma informação da natureza coletiva do processo de crescimento, tais como a variação na rugosidade da interface ou nas funções de correlação de alturas. Além disso, a descrição contínua é mais apropriada para tempos longos (crescimento de algumas camadas atômicas), pois é insuficiente para descrever flutuações temporais rápidas da superfície.

Em primeiro lugar, a superfície é tratada sobre uma escala *coarse-grained*, na qual consideramos a média de cada propriedade sobre um pequeno volume contendo muitos átomos. Neste sentido, a topografia da interface é descrita pelas alturas  $h(\vec{x}, t)$  da posição superficial  $\vec{x}$  de cada pequeno volume considerado em relação a um plano de referência  $d$ -dimensional. Depois, a meta é determinar a variação temporal das alturas  $h(\vec{x}, t)$  por meio da dedução e solução de uma equação diferencial que incorpore os mecanismos essenciais no processo de crescimento.

De forma geral, os processos de crescimento são estocásticos, sendo que a equação contínua deve ser da seguinte forma:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = G(h, \vec{x}, t) + \eta(\vec{x}, t). \quad (3.1)$$

Nesta equação, o termo  $\eta(\vec{x}, t)$  representa a aleatoriedade do sistema e  $G(\vec{x}, t)$  é uma função geral, a princípio dependente do tempo, da altura e da posição. Por outro lado, a equação 3.1 não pode ser qualquer, mas deve exibir as características do processo de crescimento [7].

Para deduzir a forma explícita da função  $G(\vec{x}, t)$  podemos considerar os modelos discretos

pré-existentes ou, alternativamente, explorar as simetrias existentes no sistema. Todos os processos de crescimento obedecem a certas simetrias simples. Por exemplo, o processo de crescimento epitaxial é independente de onde definimos a altura zero da interface, logo a equação de crescimento também deve refletir esta característica. Na maioria dos casos, as propriedades de escala e as equações contínuas podem ser determinadas completamente explorando as simetrias do sistema.

Neste capítulo, utilizaremos somente considerações microscópicas e leis de conservação para determinar uma equação de crescimento, que descreva a dinâmica do crescimento epitaxial feito principalmente pela técnica MBE. Neste sentido, a forma explícita da função  $G(\vec{x}, t)$  é construída pela análise separada dos processos microscópicos mais relevantes na determinação da morfologia superficial.

### 3.1 Processos Microscópicos em MBE

Os processos microscópicos que ocorrem sobre uma superfície cristalina [7,27] em crescimento são basicamente deposição, dessorção e difusão superficial, esquematizados na figura 3.1. A atuação simultânea desses mecanismos determinam a morfologia da interface. A importância deles depende das propriedades da superfície, tais como, energias de ligação e barreiras de difusão, como também, da temperatura do substrato (mecanismos termicamente ativados) e do fluxo dos precursores.

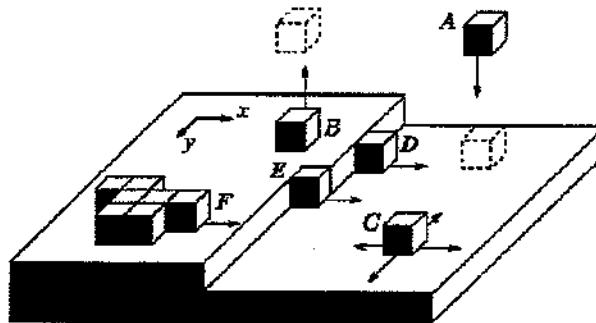


Figura 3.1: Processos elementares sobre uma superfície cristalina. Deposição: o átomo A condensa-se sobre a superfície ao alcançá-la. Dessorção: o átomo depositado B volta para a fase vapor. Difusão: o átomo depositado C move-se aleatoriamente sobre a superfície. Os átomos D, E e F estão ligados a um degrau, a um canto do degrau e às bordas de uma ilha respectivamente. O átomo E possui duas ligações com o degrau enquanto o átomo D tem apenas uma ligação.

A importância de cada mecanismo microscópico no movimento dos átomos depende for-

temente das condições energéticas. Portanto, a mudança na temperatura modifica significativamente a morfologia da superfície.

Por exemplo, para altas temperaturas, o comprimento de difusão é muito grande e os átomos podem achar terraços ou degraus onde se ligam quase irreversivelmente. Sob estas condições a interface pode, desde que a dessorção não seja alta, crescer no modo camada-a-camada, isto é, uma camada atômica se forma por completo sobre a superfície antes que ilhas de uma nova camada comecem a nuclear acima da camada que está se formando. Este regime é denominado crescimento bidimensional (2D).

Diminuindo a temperatura, o comprimento de difusão decresce. Antes de achar a borda de ilhas existentes, os átomos encontram-se e nucleiam novas ilhas sobre a superfície. Além disso, ocorre a formação de ilha sobre ilha. Este regime é chamado crescimento 3D. A difusão é ainda relevante, mas a interface torna-se rugosa.

Diminuindo mais ainda a temperatura, o comprimento de difusão torna-se muito pequeno, menor que o espaçamento da rede cristalina. Neste limite, somente a deposição determina o crescimento e o material pode tornar-se amorfo com uma superfície rugosa. De fato, uma transição amorfo-cristalina foi verificada para o crescimento de Si por MBE em baixas temperaturas, associada ao aumento da rugosidade da superfície [28].

A seguir descreveremos como os processos microscópicos podem ser descritos pelo modelo contínuo. E como geralmente o processo de dessorção não ocorre nas condições usuais de crescimento por MBE e CBE, este mecanismo não será tratado aqui.

### 3.1.1 Deposição

A deposição consiste na condensação de átomos oriundos da fase vapor sobre a interface através da formação de ligações químicas entre eles. Este mecanismo é o responsável pelo crescimento da camada epitaxial. Na técnica MBE, a deposição ocorre pela condensação de átomos e/ou moléculas dos compostos dos grupos III e V, enquanto que na técnica CBE os átomos do elemento do grupo III ligam-se à superfície através da quebra térmica das moléculas metalorgânicas em contato com a superfície.

Se a deposição fosse o único processo relevante, a equação de crescimento poderia ser escrita como [7]

$$\frac{\partial h}{\partial t} = F(\vec{x}, t), \quad (3.2)$$

na qual  $F(\vec{x}, t)$  representa o número de átomos chegando sobre a superfície na posição  $\vec{x}$  no tempo  $t$ .

Durante a deposição, há flutuações locais na intensidade do feixe molecular, as quais causam um fator aleatório inerente ao processo. Apesar das flutuações, para a escala considerada, o valor médio do fluxo molecular é homogêneo e o ruído das flutuações não é correlacionado nem no tempo e nem na posição. Estas características podem ser incorporadas no fluxo  $F(\vec{x}, t)$  decompondo-o em duas partes, de tal modo que a equação 3.2 transforma-se em

$$\frac{\partial h}{\partial t} = F + \eta(\vec{x}, t). \quad (3.3)$$

O termo  $F$  representa o número médio de átomos chegando sobre a posição  $\vec{x}$  enquanto o termo estocástico  $\eta(\vec{x}, t) \equiv \delta F(\vec{x}, t)$  reflete as flutuações no fluxo de deposição. Para que  $F$  seja realmente o fluxo médio, o ruído  $\eta(\vec{x}, t)$  deve ter média zero

$$\langle \eta(\vec{x}, t) \rangle = 0. \quad (3.4)$$

Além disso, devido à ausência de correlação espacial e temporal nas flutuações, o segundo momento do ruído deve ser dado por

$$\langle \eta(\vec{x}, t) \eta(\vec{x}', t') \rangle = 2D \delta(\vec{x} - \vec{x}') \delta(t - t'). \quad (3.5)$$

E uma vez que as flutuações não deveriam mudar com a intensidade média do fluxo  $F$ , teríamos  $\delta F/F = \text{const}$  e a magnitude de  $D$  seria dado por  $\delta F \sim F \sim D^{1/2}$ .

### 3.1.2 Difusão Superficial

Os átomos depositados podem se mover aleatoriamente sobre a superfície à procura de uma posição energeticamente mais estável. Esse processo é denominado difusão superficial, e é o responsável pela relaxação superficial no crescimento epitaxial. Os átomos da superfície encontram-se em lugares determinados pela rede cristalina. Assim, para um átomo difundir para uma posição próxima da rede, ele deve superar o potencial periódico existente entre as posições vizinhas da rede devido ao arranjo dos átomos inferiores (figura 3.2), o que requer uma energia extra  $E_0$ .

A magnitude de  $E_0$ , chamado de barreira de difusão, depende tanto do plano cristalino que define a superfície como do tipo de átomo difundindo. O número médio de saltos  $N$  em uma unidade de tempo tem uma dependência exponencial com a temperatura, dada pela Lei de Arrhenius [7,29]

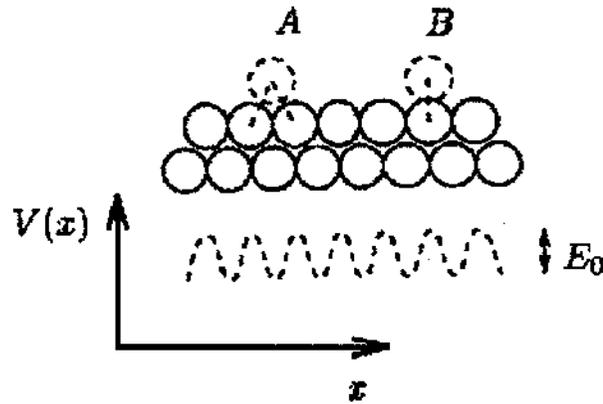


Figura 3.2: Esquema do potencial de rede e sua origem microscópica. O átomo A forma duas ligações (linhas tracejadas) com os átomos da superfície, e está numa posição mais favorável energeticamente, correspondendo a um mínimo de potencial de rede  $V(x)$ . Para difundir, um átomo tem que se mover para uma posição intermediária, tal como a situação do átomo B, onde há somente uma ligação forte. Esta é uma configuração menos estável, correspondendo a um máximo no potencial de rede.

$$\ell_D \sim \omega_D \exp(-E_0/kT), \quad (3.6)$$

em que  $\omega_D$  é a frequência de Debye e  $\ell_D$  é o comprimento de difusão médio sobre o plano singular. Dessa forma, o comprimento de difusão depende tanto da temperatura como das energias de ligação. Na verdade, o átomo depositado continua a se mover até encontrar as bordas de uma ilha, um degrau ou outro átomo sobre a superfície, figura 3.1. Quando isso ocorre, ele forma  $n$  ligações adicionais com energia  $E_n$ . A probabilidade de que o átomo escape, ou seja, mova-se na direção  $x$  no caso dos átomos D, E ou F na figura 3.1, é  $P \sim \exp(-(E_0 + nE_n)/kT)$ , já que ele precisa superar a barreira de difusão  $E_0$  e quebrar as ligações adicionais formadas. Isto mostra que a difusividade decresce drasticamente, de tal modo que, quando um átomo encontra a borda de uma ilha, um degrau e principalmente um canto, na maioria das vezes, ele pára irreversivelmente. Porém, os átomos D, E, ou F na figura 3.1 podem difundir ao longo do degrau ou da borda da ilha respectivamente (direção  $y$ ) com mais facilidade porque não precisam quebrar todas as ligações químicas. Além disso, para baixas temperaturas o átomo praticamente pára, enquanto o aumento da temperatura do substrato facilita a quebra das ligações adicionais.

Em termos macroscópicos, a difusão superficial implica que os átomos depositados geram uma corrente  $\vec{j}(\vec{x}, t)$ , que é um vetor pertencente ao plano médio formado pela superfície (plano de referência). Na ausência de dessorção, os átomos difundindo não podem sair da

superfície. Então, as mudanças locais da altura da superfície são resultados da presença de uma corrente não nula. Já que o número de partículas permanece inalterado durante o processo de difusão, a equação de crescimento deve obedecer a equação de continuidade [7,13,15]

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}(\vec{x}, t) + F + \eta(\vec{x}, t). \quad (3.7)$$

Por outro lado, a corrente superficial normalmente é controlada pelas diferenças do potencial químico local [7,13]

$$\vec{j}(\vec{x}, t) \propto -\nabla\mu(\vec{x}, t). \quad (3.8)$$

O potencial químico  $\mu(\vec{x}, t)$  mede quão fortemente o átomo depositado está ligado à superfície na posição  $\vec{x}$  e, portanto, aumenta com o número de ligações possíveis entre o átomo e a superfície. Pela figura 3.3, vemos que o número de ligações possíveis cresce com a curvatura local da superfície. Se o raio local de curvatura  $r$  for positivo, o átomo possuirá um número grande de vizinhos e, portanto, encontrar-se-á fortemente preso. Do lado oposto, se  $r$  for negativo, o átomo possuirá poucos vizinhos e escapará com mais facilidade. Uma boa aproximação é supor  $\mu(\vec{x}, t)$  proporcional a  $-1/r$ . Assim, desde que a condição  $|\nabla h| \ll 1$  seja satisfeita, temos

$$\mu(\vec{x}, t) \propto -\nabla^2 h. \quad (3.9)$$

Usando a equação 3.9 em 3.8, e substituindo na equação 3.7 obtemos a equação

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h + F + \eta(\vec{x}, t), \quad (3.10)$$

sendo  $K$  positivo. Considerando o fato da difusão ser um mecanismo termicamente ativado, geralmente supõe-se  $K \sim \exp(-E_0/kT)$  [7,30-33].

### 3.1.3 *Bias na Difusão*

Quando um átomo difundindo encontra uma ilha onde a altura da interface cresce por uma camada atômica, ele preferencialmente pára junto ao degrau. Por outro lado, se ele se aproximar pelo lado superior do degrau ele poderá pular para o nível inferior ou ser refletido. Contudo, há uma barreira de potencial adicional próxima ao degrau que o átomo deve vencer antes de atingir o nível inferior, como mostrado na figura 3.4. Desse modo, a probabilidade dele ser refletido torna-se maior do que a probabilidade de saltar o degrau. Esta barreira de

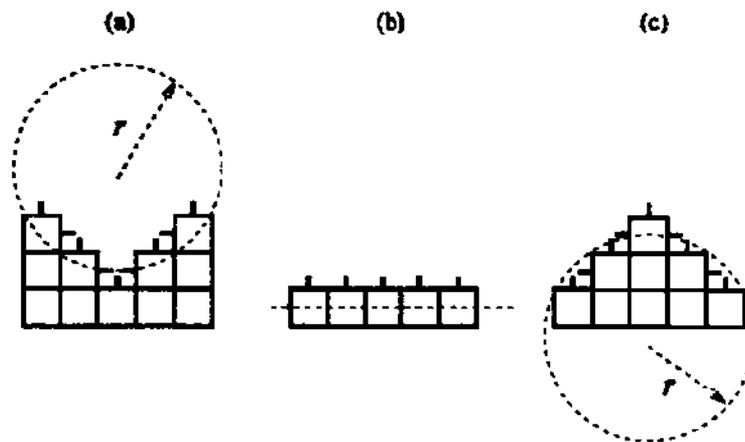


Figura 3.3: Esquema de três possíveis locais geométricos para um substrato unidimensional. (a) Um mínimo local da interface é um lugar energeticamente favorável para a ligação dos átomos, pois um átomo que alcance o sítio livre no centro do vale pode formar três novas ligações. Dessa forma, o átomo permanece nesta posição por um longo tempo. O laplaciano local (sendo o inverso do raio  $r$  do círculo descrevendo a curvatura local) é positivo, correspondendo a um potencial químico negativo. (b) O potencial químico de uma interface plana é zero, já que  $r = \infty$ . (c) Não é energeticamente favorável um átomo parar no centro de uma elevação na interface, a qual tem um potencial químico positivo, e em consequência um laplaciano local negativo.

potencial adicional é chamada Barreira Schwoebel [34,35] (R. L. Schwoebel propôs este efeito em 1966) e causa um *bias* na difusão dos átomos, isto é, origina a assimetria no processo de difusão superficial descrito acima.

A origem da barreira Schwoebel pode ser entendida usando um modelo microscópico simples. O átomo tracejado na figura 3.4 precisa quebrar a ligação com o átomo da superfície a sua esquerda antes de saltar o degrau para baixo. Mas não há nenhum átomo a sua direita para auxiliar no processo de difusão naquela direção. Esta assimetria dificulta a passagem do átomo para o nível inferior, e causaria a barreira adicional no potencial da rede cristalina [7].

A existência de uma barreira de potencial adicional nas proximidades de um degrau gera um *bias* no processo de difusão, fazendo com que um átomo próximo ao degrau pelo lado superior seja preferencialmente refletido. Por outro lado, uma inclinação local não nula corresponde a uma série de degraus na superfície, ilustrados na figura 3.5.

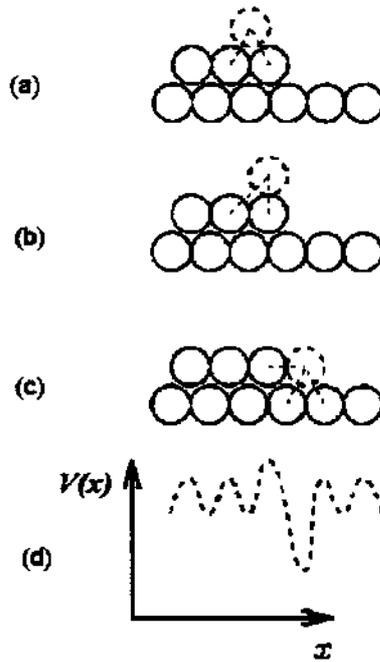


Figura 3.4: Seção reta de um degrau monoatômico sobre uma superfície e o potencial de rede associado com a difusão de um átomo sobre o degrau. Duas principais modificações no potencial podem ocorrer próximo ao degrau. (a) O átomo tracejado pode difundir para a esquerda ou direita. (b) Difundindo para a direita, na posição intermediária o átomo tem duas ligações, mas há uma ligação faltando a sua direita. A ausência desta ligação que, se presente, ajudaria o átomo a difundir-se, gera um acréscimo no potencial de rede, como mostrado em (d). Na posição (c) os átomos formam três ligações com os vizinhos, correspondendo a um poço no potencial de rede.

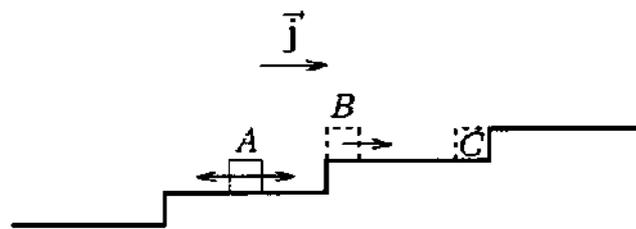


Figura 3.5: Ilustração da corrente superficial ascendente gerada por um potencial adicional sobre um superfície com degraus. Embora o átomo A tenha uma mesma probabilidade de mover-se para direita ou esquerda, se mover-se para a esquerda alcançará o degrau descendente e será refletida de volta pela barreira Schwoebel, isto é, o átomo B move-se preferencialmente para a direita do que para a esquerda. Se A mover-se para a direita, encontrará o degrau ascendente e parará, como o átomo C. Como resultado dos átomos moverem-se com maior probabilidade para a direita do que para a esquerda, há uma corrente média ascendente  $\vec{j}_S$ .

Um átomo difundindo num local com inclinação não nula pode encontrar um degrau ascendente, onde formará ligações com os átomos do degrau e parará. Porém, se ele difundir na direção de um degrau descendente, devido ao efeito da Barreira Schwoebel, ele poderá ser refletido de volta, havendo somente uma pequena probabilidade dele ultrapassar o degrau. Então, os átomos tenderão a mover-se para cima num local da superfície com degraus, gerando uma corrente média ascendente  $\vec{j}_S(\vec{x}, t)$ . Desde que a inclinação seja pequena ( $|\nabla h| \ll 1$ ),  $\vec{j}_S(\vec{x}, t)$  pode ser considerada proporcional à inclinação local  $\nabla h$  [7,13,14]:

$$\vec{j}_S(\vec{x}, t) \propto \nabla h. \quad (3.11)$$

Este termo, de acordo com a equação de continuidade e considerando relevante somente os mecanismos de *bias* na difusão e deposição, resulta na equação de crescimento

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -S\nabla^2 h + F + \eta(\vec{x}, t), \quad (3.12)$$

sendo  $S$  positivo. Como o mecanismo de *bias* na difusão é termicamente ativado, normalmente se assume  $S \sim 1 - \exp(-E_S/kT)$ , onde  $E_S$  representa a energia extra que o átomo tem que ter para saltar um degrau descendente [30-31,34-35].

O coeficiente negativo no Laplaciano produz uma equação de crescimento instável. Suponha, por exemplo, que uma flutuação no fluxo crie uma pequena elevação sobre a superfície inicialmente plana. Já que os átomos sendo depositados neste ponto gerarão uma corrente média para cima, a elevação crescerá e, por conseguinte, a inclinação local aumentará. Deste modo, o processo não pára; à medida que a inclinação aumenta, a corrente torna-se mais intensa, resultando em um crescimento exponencial da estrutura formada.

## 3.2 Expoentes Críticos

A presença simultânea dos processos discutidos na seção anterior durante o crescimento epitaxial leva à dinâmica superficial a ser descrita pela seguinte equação linear:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -S\nabla^2 h - K\nabla^4 h + F + \eta(\vec{x}, t). \quad (3.13)$$

A determinação dos valores dos expoentes críticos pode indicar a qual classe de universalidade o processo pertence ou mesmo se ele forma uma classe distinta de processo físico. No entanto, como foi discutido, a importância de cada termo incluso na equação 3.13 depende da temperatura.

Nas temperaturas utilizadas no crescimento epitaxial, o mecanismo dominante é a difusão superficial. Se a temperatura for alta o suficiente para desprezarmos a influência da barreira Schwoebel, podemos fazer  $S = 0$  na equação 3.13, obtendo os expoentes críticos [7]:

$$\alpha = \frac{4-d}{2}, \quad \beta = \frac{4-d}{8} \quad e \quad z = 4. \quad (3.14)$$

Portanto, para  $d = 2$  temos  $\alpha = 1$  e  $\beta = 0.25$ . Ao contrário, para temperaturas baixas, o mecanismo de *bias* na difusão normalmente torna-se importante, devendo ser considerado também. Nesse caso, a equação é instável devido ao laplaciano com coeficiente negativo. Esta instabilidade dá origem a elevações, referidas na literatura comumente por *mounds*, que crescem exponencialmente para tempos curtos e possuem uma forma relativamente lisa. Por essas características, a dinâmica superficial pode não possuir um expoente  $\beta$  e a superfície não exibe características auto-afins [7,36,37]. Além disso, a formação dos *mounds* aumenta rapidamente as inclinações locais da superfície, e isto exclui a validade da condição  $|\nabla h| \ll 1$ , usada para deduzir o termo de *bias* na difusão bem como os demais termos, tornando necessário considerar efeitos não lineares, como discutiremos na próxima seção.

### 3.3 Não Linearidade

Na análise dos mecanismos microscópicos, consideramos somente os seus efeitos lineares para construir a equação contínua de crescimento. Contudo, nem sempre podemos ignorar os termos não lineares. Por exemplo, se o processo de relaxação principal for a difusão superficial, mostramos que, caso a corrente seja dirigida pelo potencial químico, a dinâmica da superfície é descrita pela equação linear 3.10 na aproximação  $|\nabla h| \ll 1$  com  $\alpha = 1$  para  $d = 2$ . Considerando o fato de que a inclinação local  $|\nabla h|$  escala com o tamanho do sistema  $L$  segundo a relação  $|\nabla h| \sim L^{\alpha-1}$ , vemos que se tivermos  $\alpha \geq 1$  a inclinação local diverge com o tamanho do sistema [7]. Assim, para comprimentos de escala grandes é necessário considerar efeitos não lineares no mecanismo de difusão superficial. Neste sentido, Lai-Das Sarma [15] e Villain [13] simultaneamente propuseram a adição do termo não linear  $\sigma \nabla^2 (\nabla h)^2$  na equação 3.10, originando a equação

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K \nabla^4 h + \sigma \nabla^2 (\nabla h)^2 + F + \eta(\vec{x}, t), \quad (3.15)$$

com os seguintes expoentes críticos [15]:

$$\alpha = \frac{4-d}{3}, \quad \beta = \frac{4-d}{8+d} \quad e \quad z = \frac{8+d}{3}. \quad (3.16)$$

O termo  $\sigma \nabla^2 (\nabla h)^2$  é o não linear de mais baixa ordem que satisfaz a equação de continuidade e, portanto, é compatível com o processo de difusão superficial. Além disso, segundo Lai-Das Sarma [15] sua origem está ligada à alta probabilidade dos átomos, formando cantos sobre a superfície, quebrarem suas ligações e difundirem para degraus mais baixos quando a temperatura é alta. Logo, sua relevância deve aumentar com a temperatura.

A atuação do mecanismo de *bias* na difusão implica a formação de *mounds* sobre a superfície. E conforme os *mounds* se desenvolvem, a aproximação  $|\nabla h| \ll 1$  deixa de ser válida. Logo, a equação linear 3.13 não é suficiente para descrever o processo de crescimento sobre períodos de tempo longos. Para derivarmos uma equação contínua válida para tempos longos de crescimento, podemos considerar que a corrente ascendente devido à barreira Schwoebel seja da forma [7,38-40]:

$$\vec{j}_S(\vec{x}, t) \propto f(m) S \nabla h, \quad (3.17)$$

onde  $m \equiv |\nabla h|$  é a inclinação da superfície.

A partir desta hipótese, o próximo passo é determinar a função  $f(m)$ . Com este objetivo, um método útil é comparar a largura  $\ell_m = 1/m$  dos terraços com o comprimento de difusão  $\ell_D$  dos átomos adsorvidos na superfície. Se a largura dos terraços for maior que o comprimento de difusão  $\ell_D$ , somente os átomos dentro de uma distância  $\ell_D$  do degrau do terraço superior alcançarão o degrau ascendente, onde serão incorporados à superfície. Dessa forma, apenas esta fração de todos os átomos adsorvidos contribui para a corrente ascendente, enquanto os demais nucleiam ilhas sobre o terraço. Portanto, a corrente  $\vec{j}_S$  é proporcional à razão  $\ell_D/\ell_m$ , implicando em

$$f(m) \sim \ell_D. \quad (3.18)$$

Este resultado recupera a equação linear 3.12 deduzida a partir da condição  $|\nabla h| \ll 1$ . Por outro lado, se o tamanho do terraço for menor que o comprimento de difusão, basicamente todos os átomos adsorvidos alcançarão o degrau ascendente. Isto resulta numa corrente ascendente proporcional à largura  $\ell_m$  do terraço, levando à relação

$$f(m) \sim 1/m^2. \quad (3.19)$$

A forma aproximada de  $f(m)$  pode ser obtida através de uma interpolação entre 3.18 e 3.19 [38];

$$f(m) = \frac{\ell_D}{1 + \ell_D^2 m^2}. \quad (3.20)$$

A figura 3.6 mostra o gráfico de  $|\vec{j}_S|$  em função da inclinação local  $m$  dos *mounds* [7,38]. O comportamento da corrente ascendente mostra que após a formação dos *mounds*, eles crescem rapidamente até atingirem uma inclinação limite  $m^*$ , na qual  $|\vec{j}_S|$  é máxima. A partir deste valor da inclinação local, a corrente ascendente diminui gradativamente; logo, a taxa de crescimento dos *mounds* decresce. Contudo os *mounds* não páram de crescer, a menos que  $f(m)$  exiba uma inclinação local crítica  $m_c$ , na qual se anula  $|\vec{j}_S|$ .

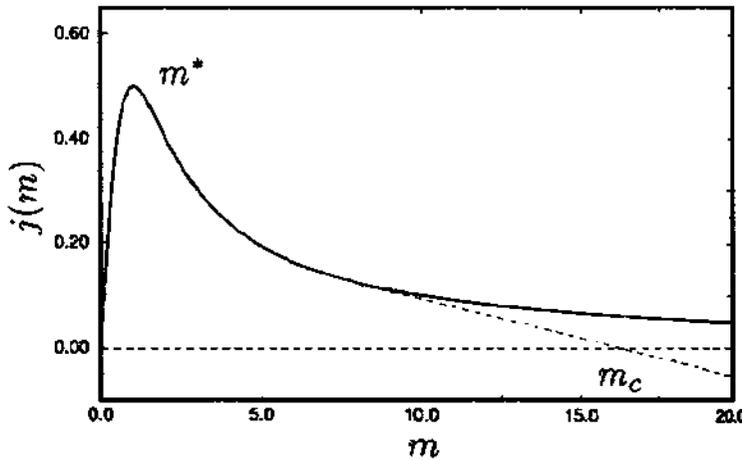


Figura 3.6: Gráfico ilustrativo da corrente ascendente em função da inclinação local como previsto pela equação 3.20 (linha contínua), obtido a partir de simulação em rede cúbica. A curva tracejada é uma suposição para o caso em que existisse uma inclinação característica dos *mounds*.

Por outro lado, se considerarmos uma superfície inicial com inclinação média global  $m$  em uma dada direção, isto é, que seja composta de vários terraços consecutivos cada vez mais altos, o comportamento da corrente ascendente em função de  $m$  informa que é possível ter tanto crescimento instável como estável dependendo da inclinação global da superfície. Johnson et al [38] mostraram que ocorre formação de *mounds* quando a inclinação global é inferior ao valor limite  $m^*$  e crescimento tipo fluxo de camadas no caso contrário. Além disso, o valor de  $m^*$  dependeria das condições usadas para o crescimento.

### 3.4 Anisotropia

Nem todas as superfícies cristalinas exibem simetria rotacional, isto é, não são invariantes sob rotação e inversão em torno da direção de crescimento, devido à presença de uma direção preferencial para os processos microscópicos superficiais [7]. A origem desta assimetria pode ser tanto extrínseca como intrínseca ao tipo de material. A primeira inclui superfícies com inclinação global não nula, já que possuem terraços alinhados numa determinada direção.

A segunda inclui a ocorrência de reconstrução superficial sobre os terraços [10], energias de ligação diferentes e assimetria na barreira Schwoebel em degraus perpendiculares. Para levar em conta tal anisotropia, num primeiro momento podemos considerar que os coeficientes dos termos relacionados aos processos microscópicos são tensores de primeira ordem, ou seja,  $S \rightarrow \vec{S}$  e  $K \rightarrow \vec{K}$  por exemplo [30,31]. Se isso não for suficiente, é necessário averiguar se a presença da anisotropia não origina outros termos na equação de crescimento, ignorados no caso de uma superfície isotrópica.

# Capítulo 4

## Procedimento Experimental

Experimentalmente, muitas vezes não é possível seguir a evolução temporal de uma mesma superfície. No nosso caso, a análise da evolução da superfície foi investigada através da deposição de uma seqüência de filmes crescidos sob as mesmas condições, mas com espessuras diferentes, ou seja, com diversos tempos de deposição e posterior aquisição das imagens superficiais usando a técnica de AFM. Por outro lado, a fim de observar qual é a dependência térmica dos mecanismos envolvidos no crescimento epitaxial, trabalhamos com seqüências de filmes depositados em diferentes temperaturas.

Neste capítulo apresentamos os procedimentos de deposição dos filmes, aquisição das imagens topográficas, metodologia empregada para caracterização superficial e por fim o procedimento numérico para a simulação dos mecanismos de difusão, relevantes para o crescimento epitaxial. Assim, em primeiro lugar são descritos os tipos de substratos de InP utilizados e a técnica de crescimento CBE, bem como, os parâmetros utilizados para deposição. A seguir, apresentamos os aspectos gerais da técnica de AFM e a descrição das funções correlação e rugosidade local usadas para caracterizar o comportamento de escala das superfícies. Na última seção, são fornecidos os principais detalhes da simulação numérica efetuada.

### 4.1 Substratos de InP (100)

A homoepitaxia de InP foi feita sobre substratos nominais e vicinais de InP (100). Idealmente, a superfície do substrato nominal é constituída por um único terraço e, portanto, somente ligações pendentes perpendiculares ao plano singular estão presentes. Na prática, devido ao erro no ângulo de corte do cristal em torno do plano singular, a superfície do

substrato nominal é formada por terraços separados por degraus, os quais possuem ligações pendentes da rede cristalina na direção paralela ao plano singular. Já os substratos vicinais são obtidos por meio de um ângulo de corte intencional, promovendo a formação de uma superfície com maior densidade de degraus. Assim, a densidade de degraus superficiais depende do ângulo de corte do cristal.

Por ser o cristal de InP uma liga binária (A-B) [2,10], as ligações pendentes em degraus ortogonais são de elementos diferentes, como pode ser visto na figura 4.1. Por este motivo, a mudança na direção do corte produz substratos vicinais com características diferentes. No caso do plano (100), se o ângulo do corte (medido a partir da direção [100]) for orientado na direção  $[0\bar{1}\bar{1}]$ , os degraus formados terminarão em ligações pendentes de In e o substrato é denominado substrato vicinal tipo A. Por outro lado, se for orientado na direção  $[0\bar{1}1]$  serão formados substratos vicinais tipo B, cujos degraus terminam em ligações do elemento P. No entanto, podem ser obtidas superfícies mistas (com ambos os degraus) cortando o cristal numa direção intermediária às direções cristalinas citadas.

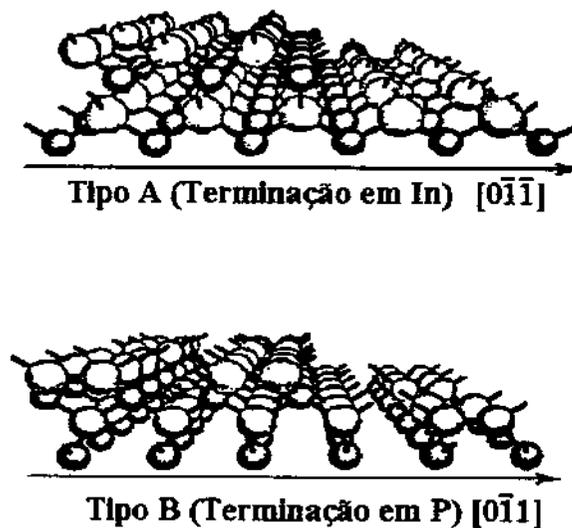


Figura 4.1: Ilustração esquemática das estruturas químicas dos degraus A e B.

Com o propósito de investigarmos a influência da densidade e tipo de degraus na morfologia e dinâmica superficiais dos filmes de InP, empregamos os substratos dados na tabela 4.1.

Substrato	Plano Singular	Ângulo do Corte	Direção do Corte
Nominal	(100)	$\leq 0.1^\circ$	—
Vicinal A	(100)	$2^\circ$	$[0\bar{1}\bar{1}]$
Vicinal C	(100)	$2^\circ$	$[101]$

Tabela 4.1: Características dos substratos empregados na homoepitaxia de InP.

## 4.2 Epitaxia por Feixe Químico

A figura 4.2 mostra um esquema geral do sistema CBE (modelo Riber 32) do Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (IFGW-Unicamp), utilizado para o crescimento dos filmes de InP [2,5,6,41].

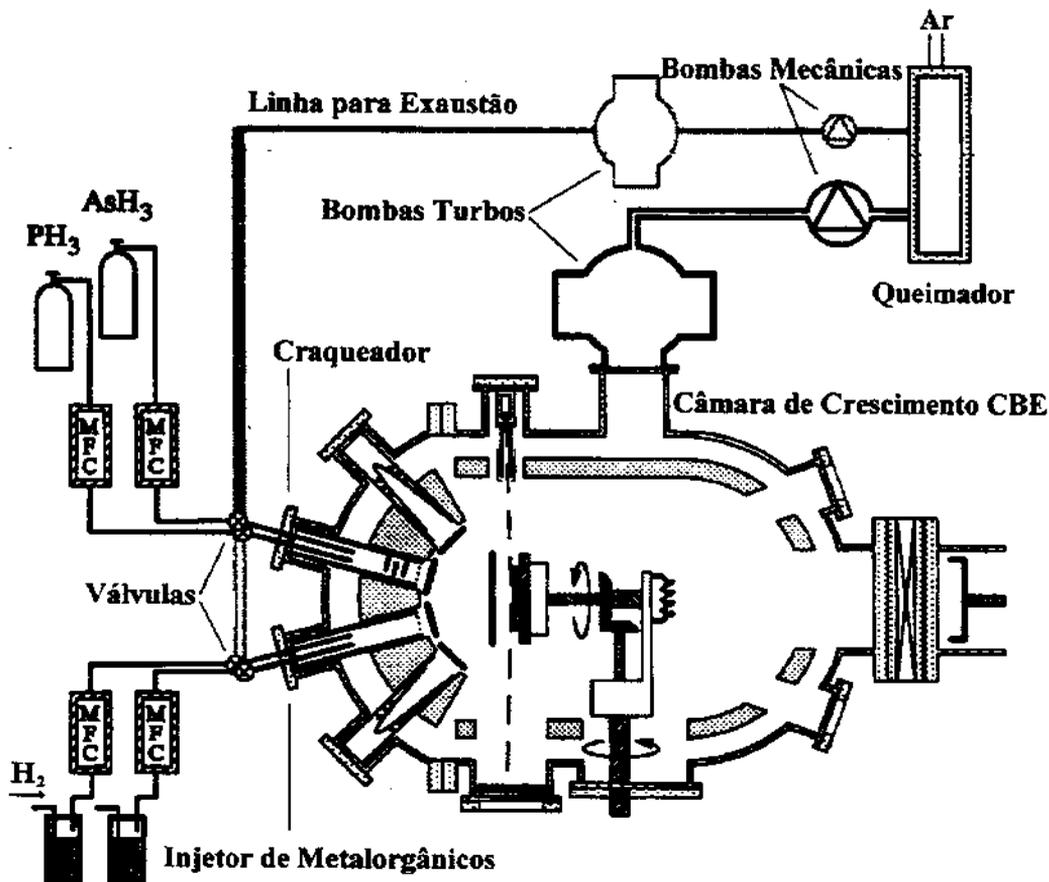


Figura 4.2: Esquema geral do equipamento CBE usado para a epitaxia. O controle rápido do fluxo molecular é feito com obturadores colocados à frente das células e durante o crescimento o substrato é mantido girando para garantir uma melhor homogeneidade na espessura do filme.

O sistema CBE consiste basicamente numa câmara de crescimento constantemente eva-

cuada (pressão de fundo de  $10^{-8}$  torr). O substrato é mantido a temperatura constante durante o processo, a qual é monitorada através de um pirômetro infravermelho calibrado na faixa de interesse pelo ponto de fusão do InSb [41].

As moléculas dos compostos metalorgânicos são carregadas até a câmara de crescimento com a ajuda de  $H_2$  gasoso. Ao atingirem o substrato, as moléculas se dissociam por pirólise e os átomos do elemento do grupo III são adsorvidos na superfície. No caso do InP, o metalorgânico empregado é o trimetilíndio (TMIn). Por outro lado, os hidretos são pré-quebrados ao serem injetados na câmara, gerando  $H_2$  gasoso, dímeros e tetrâmeros do elemento do grupo V, os quais colidem com o substrato. Normalmente, a deposição ocorre com os átomos do elemento do grupo III adsorvidos (In) se fixando sobre determinados sítios da superfície cristalina inferior energeticamente favoráveis. A deposição é controlada pelo fluxo do elemento do grupo III uma vez que trabalhamos sempre em condição de excesso (sobrepessão) do elemento do grupo V (P). O tipo de craqueador utilizado para o  $PH_3$  fornece  $P_2$  como principal precursor do P.

Antes da epitaxia propriamente dita, é necessário remover a camada de óxido existente sobre os substratos, uma vez que para ocorrer crescimento epitaxial os elementos precursores (In e P) precisam entrar em contato com a superfície cristalina do substrato. Para tanto, os substratos foram previamente aquecidos à temperatura de  $530\text{ }^\circ\text{C}$  por 5.0 min com uma sobrepressão de  $P_2$  de  $2.2 \times 10^{-5}$  torr. O tempo de 5.0 min foi fixado de modo a garantir tanto a desoxidação dos substratos como a reconstrução superficial [10,42-44]. Medidas de difração de elétrons *in-situ* não foram realizadas neste trabalho devido a problemas com o canhão de elétrons do sistema CBE utilizado.

Neste trabalho, depositamos filmes de InP simultaneamente em substratos tipo nominal, vicinal A e C para cada conjunto de parâmetros. Além disso, foram feitas séries de filmes de InP com o tempo para as temperaturas de 460, 490 e  $530\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo que a taxa de deposição foi de  $4\text{ \AA}/s$ . O crescimento na faixa de 460 a  $530\text{ }^\circ\text{C}$  garante a eficiência do processo de pirólise das moléculas de TMIn, de modo que a taxa de crescimento é praticamente constante durante o processo (uma vez que a dessorção e a evaporação são desprezíveis) [5,6]. Este fato minimiza as diferenças entre as técnicas MBE e CBE a não ser pela sobrepressão de  $H_2$  na câmara devido à quebra da  $PH_3$  e seu uso para arraste do TMIn. Os fluxos de TMIn e  $PH_3$  foram mantidos constantes para todas as deposições e a pressão de trabalho foi de  $(5.0 \pm 0.5) \times 10^{-5}$  torr.

### 4.3 Microscopia por Força Atômica

A topografia dos filmes foi adquirida com o microscópio de força atômica (modelo Park Scientific Instruments Auto Probe CP) do nosso laboratório em ar e operando no modo não contato (NC-AFM) para diminuir a presença de ruídos na imagem.

Nesta técnica de microscopia, a interação atômica entre uma ponta de prova situada na extremidade de uma alavanca e a superfície é usada para mapear a topografia conforme o movimento de um elemento piezelétrico (PZT) muda a posição relativa ponta-superfície. A figura 4.3 mostra um esquema geral da montagem e funcionamento do AFM.

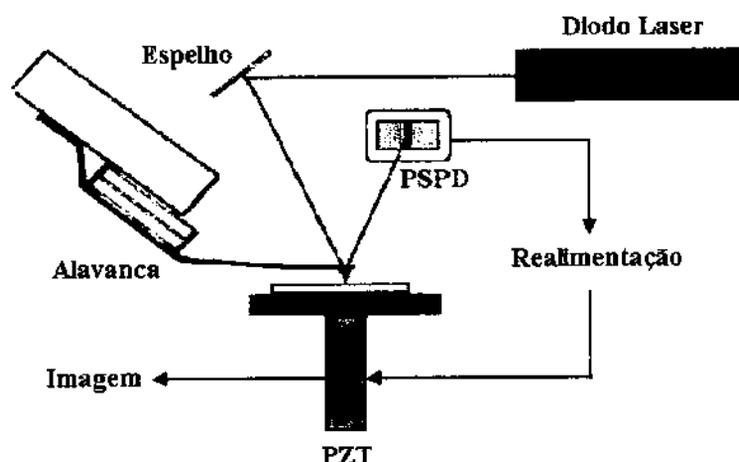


Figura 4.3: Esquema geral da montagem e funcionamento do AFM. A deflexão do laser é detectada por um foto-detector sensível à posição (PSPD).

Para mapear a superfície de uma amostra, esta é fixada sobre o elemento piezelétrico (PZT) e a ponta de prova é aproximada. Na nossa montagem, o PZT move a superfície em relação à ponta por meio de varredura nas direções  $x$  e  $y$ . Em particular, o PZT move-se um número estabelecido de passos numa direção (direção de varredura rápida) e depois um passo na direção perpendicular (direção de varredura lenta), repetindo o procedimento até perfazer uma área quadrada da superfície. Durante a varredura rápida do PZT, a alavanca é defletida ao encontrar variações de altura na superfície, devido à mudança na força de interação entre a ponta e a superfície. Por sua vez, a deflexão da alavanca varia a posição do laser sobre o foto-detector gerando um sinal de erro que realimenta o movimento vertical do PZT (modo de força constante). O número de passos relativos a esse movimento é gravado então na matriz  $M$  que representa a superfície da amostra.

No modo NC-AFM, a ponta vibra próxima à superfície com frequência de ressonância da alavanca. Neste caso, a topografia da superfície é adquirida através do mecanismo de

realimentação relacionando o sinal de erro gerado pela variação da amplitude de vibração (para frequência próxima à de ressonância da alavanca) e o movimento vertical do PZT.

Em todos os casos, foi possível extrair a matriz de alturas  $h(i, j)$  da matriz  $M$  gerada pelo AFM utilizando o fator de ganho ( $\text{\AA}/\text{passo}$ ) da medida.

Foram usadas pontas de silício com raio típico de curvatura de  $\sim 50 \text{\AA}$  e razão de aspecto (3:1) em alavancas com frequência de ressonância  $\geq 100 \text{ kHz}$ . Para cada filme, adquirimos imagens com tamanho lateral de 0.5, 1.0, 2.0 e 4.0  $\mu\text{m}$  numa mesma região do filme, sendo que o tamanho da matriz  $M$  foi de  $256 \times 256$  pontos. Além disso, em diversas amostras, adquirimos imagens em várias regiões, para verificar a homogeneidade e melhorar a estatística dos dados. A inclinação da amostra foi ajustada para a varredura de 4.0  $\mu\text{m}$  e mantida nas demais, uma vez que pode causar anomalias nos resultados estatísticos das imagens adquiridas numa mesma região. Para finalizar, a varredura rápida foi sistematicamente a direção  $x$  do PZT e fizemos a planarização das imagens com tamanho lateral de 2.0 e 4.0  $\mu\text{m}$ , pois verificamos ser necessário corrigir a mudança na altura devido à curvatura do PZT durante a varredura para tais dimensões.

## 4.4 Análise Topográfica

Com a finalidade de caracterizarmos estatisticamente a topografia dos filmes e investigarmos características auto-afins, calculamos as funções rugosidade local  $W(l, t)$  e correlação  $C(l, t)$  através das imagens de AFM. Além disso, a partir da análise dos gráficos dessas funções com o comprimento de escala  $l$  e o tempo de deposição  $t$ , verificamos o comportamento de escala dos filmes.

A função rugosidade local  $W(l, t)$  [7] mede o valor quadrático médio da altura  $h(x, y; t)$  em função da dimensão lateral  $l$  da área calculada, enquanto a função correlação  $C(l, t)$  [7,17,45] mede a diferença de altura entre pontos da superfície em função da distância  $l$  entre eles. Ambas são calculadas instantaneamente, isto é, a superfície é considerada num instante  $t$  determinado, que no presente caso é o tempo de deposição dos filmes.

No caso das imagens por AFM, a função  $W(l, t)$  é dada por

$$W(l, t) \equiv \left\langle \left( \langle h^2(i, j) \rangle_{(i,j)} - \langle h(i, j) \rangle_{(i,j)}^2 \right)^{1/2} \right\rangle_L, \quad (4.1)$$

onde  $\langle \rangle_{(i,j)}$  indica a média espacial sobre a submatriz  $L \in M$ , exemplificada na figura 4.4(a), que corresponde à área analisada e  $\langle \rangle_L$  à média num conjunto de submatrizes  $L$ . Já a função correlação é definida da seguinte forma:

$$C(l, t) \equiv \left( \langle (h(i', j') - h(i, j))^2 \rangle_{(i, j)} \right)^{1/2}, \quad (4.2)$$

onde  $(i, j)$  e  $(i', j') \in \mathbf{M}$  e  $\langle \rangle_{(i, j)}$  indica uma média sobre todos os pontos  $(i', j')$  à distância  $l$  de  $(i, j)$  e sobre um conjunto de diferentes pontos  $(i, j)$ . Em particular, foram considerados 1000 pontos  $(i, j)$  sorteados aleatoriamente em nossos cálculos, quantidade suficiente para gerar resultados estatisticamente confiáveis. Para implementar o cálculo de  $C(l, t)$ , consideramos que  $l$  é um múltiplo inteiro da distância  $p$  entre primeiros vizinhos na matriz  $\mathbf{M}$  e que todos os pares de pontos com  $l - p/2 \leq |(i', j') - (i, j)| < l + p/2$  estão separados pela distância  $l$ , como esquematizado na figura 4.4(b).

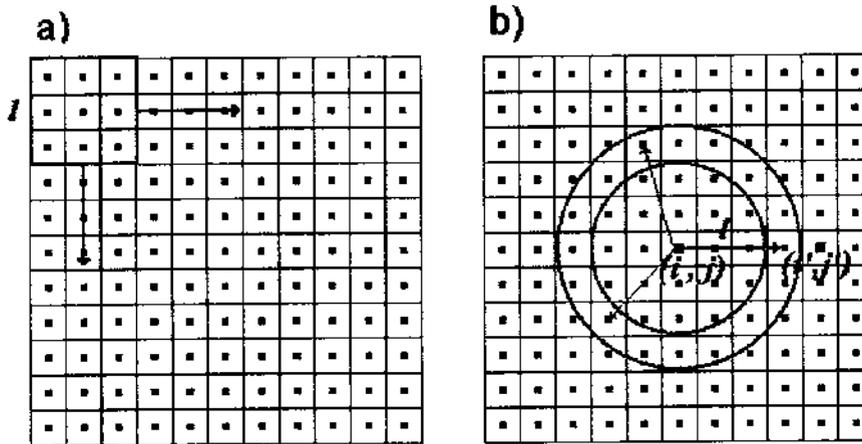


Figura 4.4: Esquema de cálculo das funções rugosidade local e correlação: a) Para cada tamanho  $l$  de caixa, a média  $\langle \rangle_L$  é feita varrendo  $\mathbf{M}$  com submatrizes  $L$ . b) Todos os pontos  $(i', j')$  situados entre as duas circunferências são considerados a uma distância  $l$  do ponto origem  $(i, j)$ .

Da análise de  $C(l, t)$  e  $W(l, t)$  em função de  $l$  é possível determinar o expoente de rugosidade  $\alpha$  se a lei de potência 2.4 for obedecida, com  $l$  em vez de  $L$  para  $l \ll \epsilon$ , onde  $\epsilon$  é o comprimento de correlação  $\xi_{//}$  ou algum comprimento característico da morfologia superficial. Desse modo, analisamos os gráficos log-log de  $C(l, t)$  e  $W(l, t)$  e obtivemos por regressão linear o valor de  $\alpha$  [7,17,45].

Já a evolução temporal da rugosidade superficial pode ser analisada através dos gráficos de  $C(l_0, t)$  e  $W(l_0, t)$  em função do tempo de deposição  $t$ , onde  $l_0 \gg \epsilon$  está na região saturada do gráfico log-log das funções correlação e rugosidade com o comprimento de escala [17,45]. Para melhorar a estatística do valor de  $C(l_0, t)$  e  $W(l_0, t)$  calculamos a média dessas funções para todos os  $l > \epsilon$ .

## 4.5 Simulação Numérica

Atualmente, diversos trabalhos experimentais investigam a relevância do mecanismo de *bias* na difusão durante a epitaxia de inúmeros materiais [46-53]. Além disso, a análise morfológica dos filmes de InP indica a presença de crescimento instável. Assim, para investigar os mecanismos relevantes durante a homoepitaxia de InP, analisamos qualitativamente a evolução de uma superfície através da equação 3.13 com a função  $f(m)$  dada em 3.20 implementada.

Com isto em mente e, em particular, com a intenção de verificar a influência do tipo de substrato no processo de crescimento, fizemos a simulação numérica da equação 4.3 (onde incluímos a função  $f(m)$ ), não levando em conta o termo de ruído (cálculo determinístico). Além disso usando a transformação de variável  $h \rightarrow \bar{h}$ , não consideramos o termo constante do fluxo ( $F = 0$ ):

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla \left( \frac{S l_D \nabla h}{1 + l_D^2 |\nabla h|^2} \right) - K \nabla^4 h. \quad (4.3)$$

A simulação numérica foi realizada sobre uma rede unidimensional de 256 pontos empregando o método de diferenças finitas explícito [54-56] e usando condições de contorno periódica helicoidais. Em termos numéricos, a evolução das alturas  $h(i, n)$  dos pontos  $i$  da rede unidimensional em um incremento de tempo  $n \rightarrow n + 1$  foi calculada pela equação

$$h(i, n + 1) = h(i, n) - \frac{\Delta t A u_2(i, n)}{1 + B u_1^2(i, n)} + \frac{2 \Delta t A B u_2(i, n) u_1^2(i, n)}{(1 + B u_1^2(i, n))^2} - \Delta t C u_4(i, n), \quad (4.4)$$

onde  $u_1(i, n)$ ,  $u_2(i, n)$  e  $u_4(i, n)$  são as derivadas espaciais:

$$u_1(i, n) = \frac{h(i + 1, n) - h(i - 1, n)}{2 \Delta x} \quad (4.5)$$

$$u_2(i, n) = \frac{h(i + 1, n) - 2h(i, n) + h(i - 1, n)}{\Delta x^2} \quad (4.6)$$

$$u_4(i, n) = \frac{h(i + 2, n) - 4h(i + 1, n) + 6h(i, n) - 4h(i - 1, n) + h(i - 2, n)}{\Delta x^4}. \quad (4.7)$$

Aqui  $\Delta t$  é o incremento no tempo e  $\Delta x$  é o incremento espacial. Os parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $C$  estão relacionados com as constantes da equação 4.3 da seguinte forma:

$$A = S\ell_D \quad (4.8)$$

$$B = \ell_D^2 \quad (4.9)$$

$$C = K. \quad (4.10)$$

Através do exame de diversas simulações com perfis de teste, fixamos  $\Delta t = 0.0001$  e  $\Delta x = 1$  para evitar problemas de instabilidade numérica e variamos os parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $C$  nos intervalos  $0 - 1.5$ ,  $0 - 0.25$  e  $0 - 100$ , respectivamente. Nas simulações considerando  $\ell_D \rightarrow 0$ , impusemos  $B = 0$  e  $A \neq 0$  e, portanto, simulamos a equação linear 3.13 diretamente. Os perfis iniciais foram construídos baseados na densidade média de degraus encontrada no substrato nominal e vicinal  $2^\circ$ , a fim de investigarmos o processo de crescimento em termos do tipo de substrato empregado, figura 4.5. Também usamos um perfil retirado de uma de nossas imagens de AFM para verificar a influência da aleatoriedade, ao menos inicial, na evolução da superfície simulada.

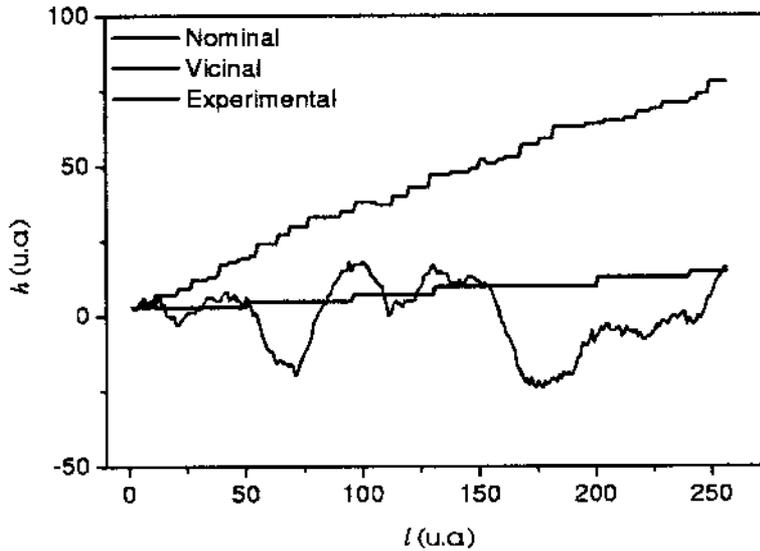


Figura 4.5: Perfis usados na simulação: os perfis nominal e vicinal foram construídos em função da densidade experimental de degraus e o perfil experimental foi retirado da imagem de AFM do filme crescido à temperatura de  $490^\circ\text{C}$  sobre substrato nominal.

A análise da simulação foi feita utilizando apenas os perfis topográficos gerados, pela comparação qualitativa com os dados experimentais.

# Capítulo 5

## Resultados

Nossos resultados experimentais podem ser separados morfolologicamente em três modos distintos de crescimento de acordo com a temperatura do substrato. Resumidamente, com o aumento da temperatura temos: crescimento 3D isotrópico, crescimento 3D anisotrópico e crescimento 2D. Para a temperatura de 460 °C desenvolvem-se estruturas 3D, enquanto para 530 °C os filmes são praticamente bidimensionais. Para a temperatura de 490 °C forma-se uma morfologia intermediária às anteriores, com estruturas tridimensionais alongadas em uma direção e observa-se a presença de dinâmicas de crescimento próprias para intervalos de tempo de deposição distintos. Além disso, as características destas estruturas são sensíveis ao tipo de substrato utilizado, comportamento não observado para a morfologia presente nas outras temperaturas.

Com o objetivo de explorar a influência do tipo de substrato na morfologia dos filmes e identificar as diferentes etapas de crescimento, apresentaremos os resultados experimentais na seguinte ordem: crescimento 3D anisotrópico (490 °C), crescimento 3D isotrópico (460 °C) e crescimento 2D (530 °C). Logo após, apresentaremos os resultados das simulações. Contudo, primeiramente, discutiremos a morfologia dos diferentes substratos depois do processo de desoxidação.

### 5.1 Desoxidação

Após o processo de desoxidação, o substrato nominal é basicamente plano, apresentando algumas ilhas com dimensão lateral da ordem de 1000 Å e com altura de algumas monocamadas, figura 5.1(a). A rugosidade fica em torno de 3 Å, como se observa pelo gráfico da rugosidade visto na figura 5.2. Por outro lado, os substratos vicinais são mais rugosos, figu-

ras 5.1(b) e 5.1(c), com valores de rugosidade cerca de 3 vezes maiores que para o substrato nominal. Ambos os vicinais apresentam estruturas com dezenas de monocamadas de altura.

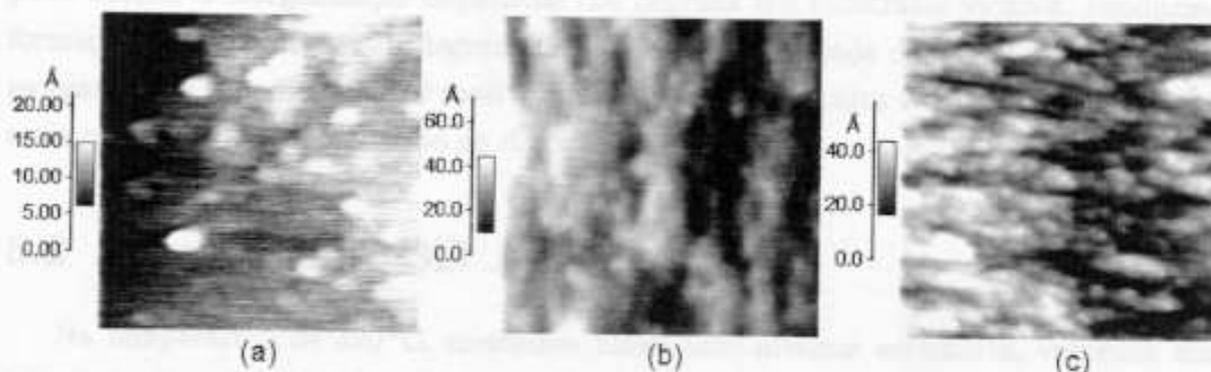


Figura 5.1: Imagens de AFM com  $1.0 \times 1.0 (\mu\text{m})^2$  dos substratos de InP após o processo de desoxidação: a) substrato nominal, b) tipo A e c) tipo C.

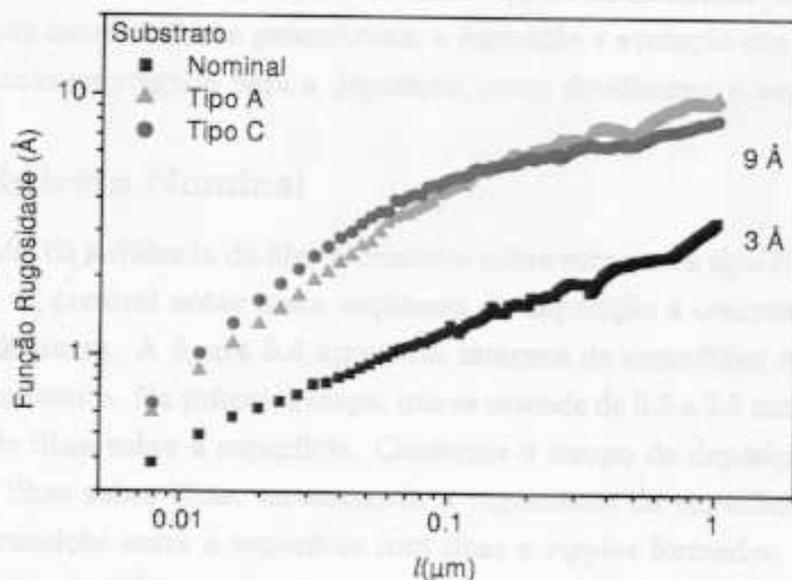


Figura 5.2: Rugosidade em função de  $l$  para os substratos de InP desoxidados.

Através de resultados da literatura [43,44] e por medidas de difração de elétrons *in-situ* realizadas no nosso laboratório anteriormente, acreditamos que a desoxidação do substrato e a reconstrução superficial do plano cristalino (100) ocorram antes dos 5.0 min utilizados para o processo. Este tempo foi estabelecido como padrão, em virtude dos resultados obtidos inicialmente em nosso grupo, no crescimento de filmes de InP em substratos nominais e foi

utilizado em nosso trabalho, devido aos problemas técnicos para a realização da medida de difração de elétrons. Contudo, devido ao intervalo de tempo escolhido e à alta temperatura, pode ocorrer a reorganização superficial dos degraus nos substratos vicinais, conduzindo à formação de estruturas multidegraus [57]. A maior densidade de degraus e a presença de reorganização superficial são os motivos pelos quais os substratos vicinais apresentam-se bem mais rugosos após o tratamento de desoxidação.

## 5.2 Crescimento 3D Anisotrópico

Na temperatura de 490 °C, crescemos filmes com diversas espessuras, varrendo um intervalo de deposição de 0.5 a 90.0 min. Filmes com tempo de deposição menores não foram crescidos devido a limitações técnicas no controle da espessura do filme e também por apresentarem maior influência da superfície desoxidada.

Na superfície dos filmes desenvolveu-se, independentemente do tipo de substrato, estruturas 3D alongadas em uma direção, denominadas *ripples* na literatura [30-33,58-62]. Contudo, a orientação, as características geométricas, a formação e evolução dos *ripples* dependem do tipo de substrato empregado para a deposição, como detalhamos a seguir.

### 5.2.1 Substrato Nominal

A topografia da seqüência de filmes crescidos sobre substratos tipo Nominal é apresentada na figura 5.3. É possível notar nesta seqüência de deposição a ocorrência de três etapas de crescimento distintas. A figura 5.4 apresenta imagens de superfícies representativas destas etapas de crescimento. Na primeira etapa, que se estende de 0.5 a 2.5 min, ocorre basicamente a nucleação de ilhas sobre a superfície. Conforme o tempo de deposição aumenta, cresce a nucleação de ilhas sobre ilhas, aumentando a rugosidade da superfície. De 2.5 a 7.5 min ocorre uma transição entre a superfície com ilhas e *ripples* formados. Os *ripples* são mais alongados na direção  $[0\bar{1}1]$  e apresentam um comprimento de onda característico  $\lambda$  na direção  $[0\bar{1}\bar{1}]$ . Medidas diretas de  $\lambda$  através de perfis sobre as imagens mostram que, a partir de 7.5 min, o comprimento de onda mantém-se entre 0.1 e 0.2  $\mu\text{m}$  para cada filme analisado. Esse tipo de medida não nos dá o valor estatístico médio de  $\lambda$ , mas somente a sua faixa de distribuição para cada superfície.

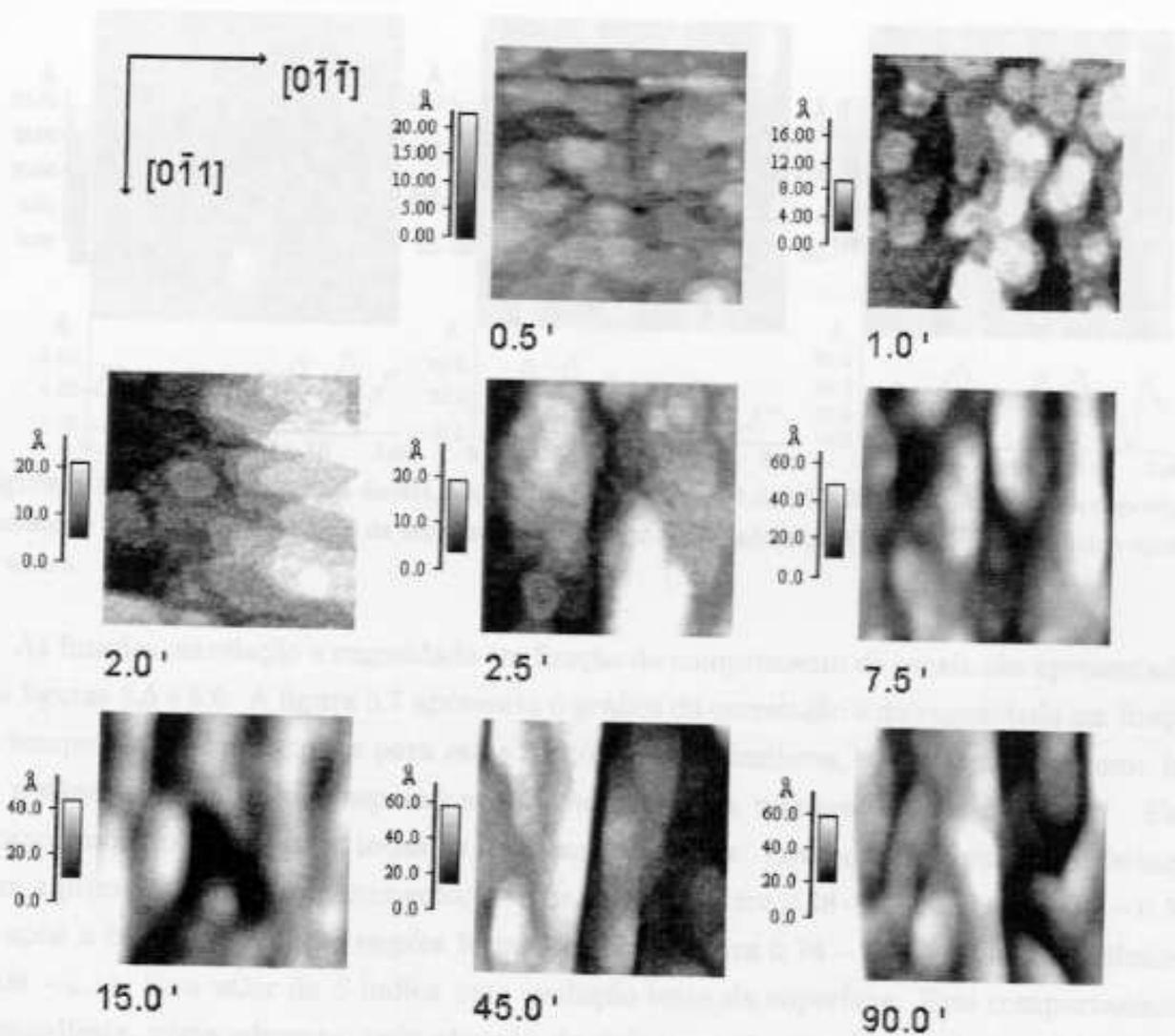


Figura 5.3: Seqüência temporal (de 0.5 a 90.0 min) dos filmes depositados sobre substratos nominais. A área de varredura é de  $1.0 \times 1.0 (\mu\text{m})^2$ .

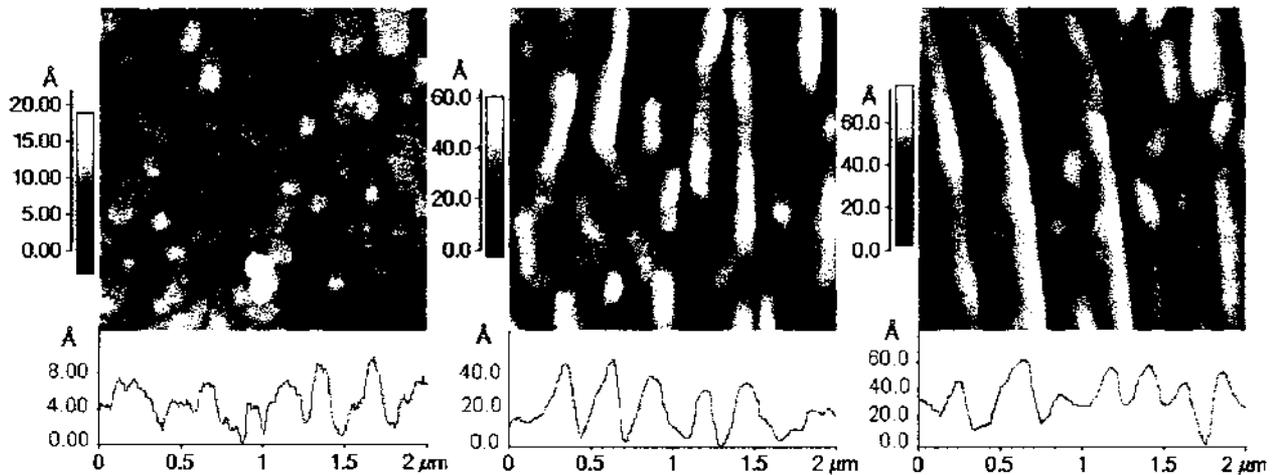


Figura 5.4: Da esquerda para a direita, topografia de filmes com 1.0, 7.5 e 90.0 min de deposição. Embaixo é apresentado um perfil de alturas representativo para cada superfície. Note as diferentes escalas de altura.

As funções correlação e rugosidade em função do comprimento de escala são apresentadas nas figuras 5.5 e 5.6. A figura 5.7 apresenta o gráfico da correlação e da rugosidade em função do tempo. Apesar das curvas para estas funções serem similares, comportando-se como leis de potência nos intervalos esperados, não resultam nos mesmos valores de  $\alpha$  e  $\beta$ . Este comportamento ocorre para todas as imagens analisadas. Levando em conta tal diferença, para a primeira etapa de crescimento, o valor de  $\alpha$  fica entre 0.48 – 0.72 e  $\beta$  entre 0.2 – 0.32. Já após a transição, com os *ripples* formados,  $\alpha$  fica entre 0.74 – 0.95 enquanto  $\beta$  diminui (0.06 – 0.1). Este valor de  $\beta$  indica uma evolução lenta da superfície. Este comportamento se manifesta, provavelmente, pela atuação de dois mecanismos. De um lado, a altura dos *ripples* permanece praticamente constante e não notamos variação significativa de  $\lambda$  com o tempo. Isto implica que a inclinação local  $m$  permanece constante e que a rugosidade torna-se estacionária ( $\beta \approx 0$ ). Por outro lado, os *ripples* não são tão alongados quanto se apresentam nos outros tipos de substratos. Contudo, acreditamos que os *ripples* continuam no processo de coalescência na direção  $[0\bar{1}1]$ , isto é, alongando-se e interconectando-se uns aos outros nesta direção. Por conseguinte, este processo diminui os espaços planos entre os *ripples* ainda não totalmente desenvolvidos, fato que se reflete no valor não nulo do expoente de crescimento ( $\beta \approx 0.1$ ). Esta suposição está de acordo com resultados encontrados na literatura [60], onde filmes homoepitaxiais de InP depositados sobre substratos nominais apresentam *ripples* bem alongados.

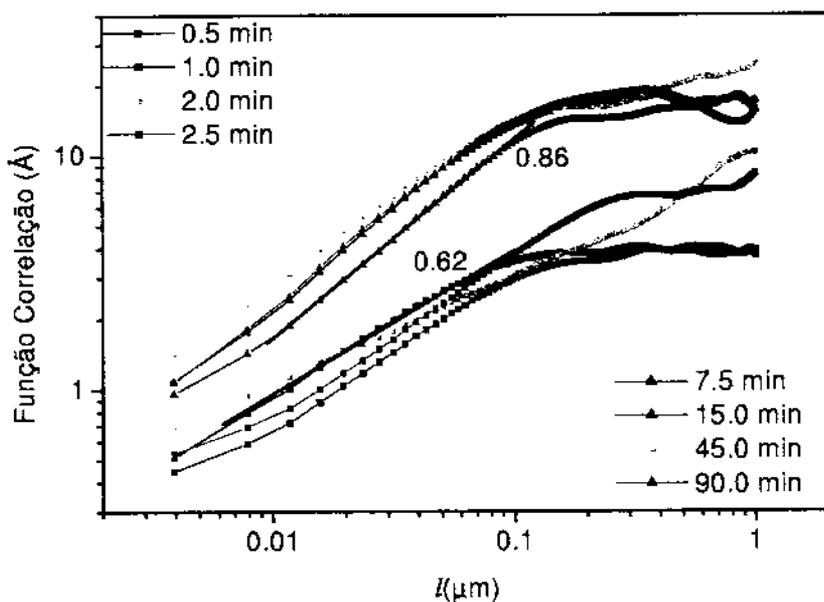


Figura 5.5: Correlação em função do comprimento de escala  $l$  para os filmes depositados sobre substratos nominais a 490 °C. Os valores máximo e mínimo de  $\alpha$  para o conjunto de filmes são apresentados no gráfico.

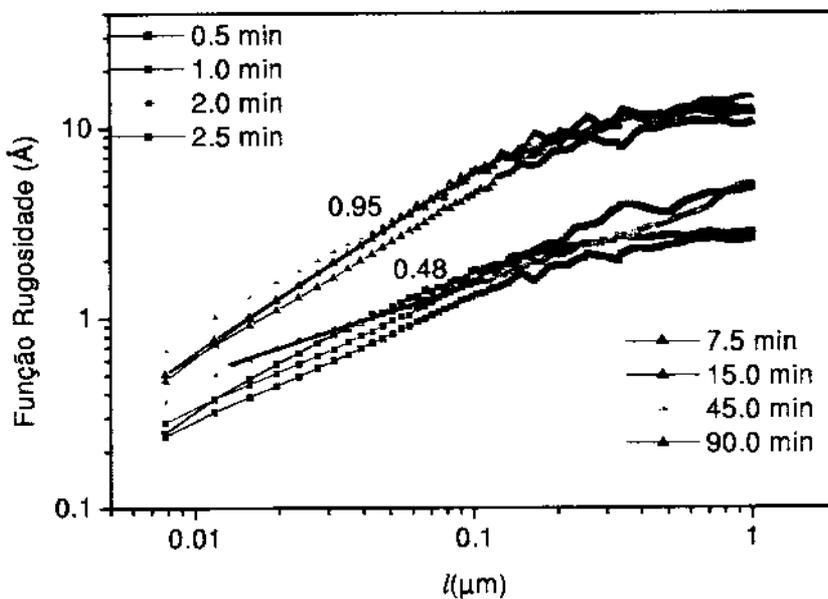


Figura 5.6: Rugosidade em função do comprimento de escala  $l$  para os filmes depositados sobre substratos nominais a 490 °C. Os valores máximo e mínimo de  $\alpha$  para o conjunto de filmes são apresentados no gráfico.

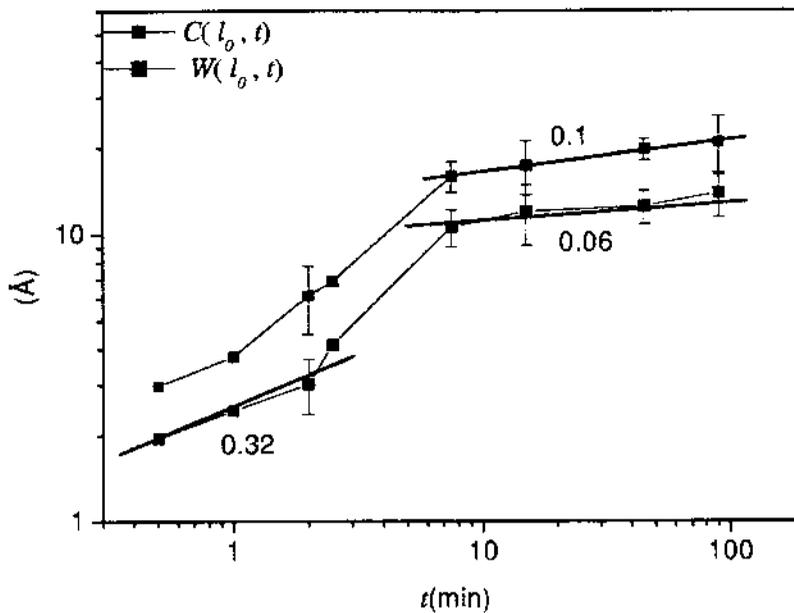


Figura 5.7: Funções correlação e rugosidade com o tempo de deposição  $t$  para a seqüência de filmes depositada sobre substratos nominais a  $490^\circ\text{C}$ . A barra de erro indica a média sobre diferentes regiões de cada filme.

## 5.2.2 Substrato Tipo A

Para o substrato tipo A, os *ripples* surgem mais rapidamente, como pode ser visto na figura 5.8. Entre 0.5 e 7.5 min a altura dos *ripples* cresce rapidamente enquanto o comprimento de onda mantém-se na faixa  $0.1 - 0.2 \mu\text{m}$ , não se observando aumento sistemático de  $\lambda$  com o tempo. Dessa maneira a inclinação dos *ripples* varia com o tempo. Esta variação da inclinação  $m$  é confirmada pelo deslocamento como um todo das curvas de correlação e rugosidade de um tempo de deposição para outro. Este deslocamento, visível nas figuras 5.9 e 5.10, também pode ser visto na transição que ocorre nos filmes depositados em substratos tipo nominal e para os filmes crescidos sobre substratos tipo C no intervalo de 0.5 a 7.5 min.

Além disso, o processo de coalescência na direção  $[0\bar{1}1]$ , que nesse caso é a direção dos terraços, é mais acentuado, de forma que os *ripples* são bem alongados para os tempos mais longos de deposição.

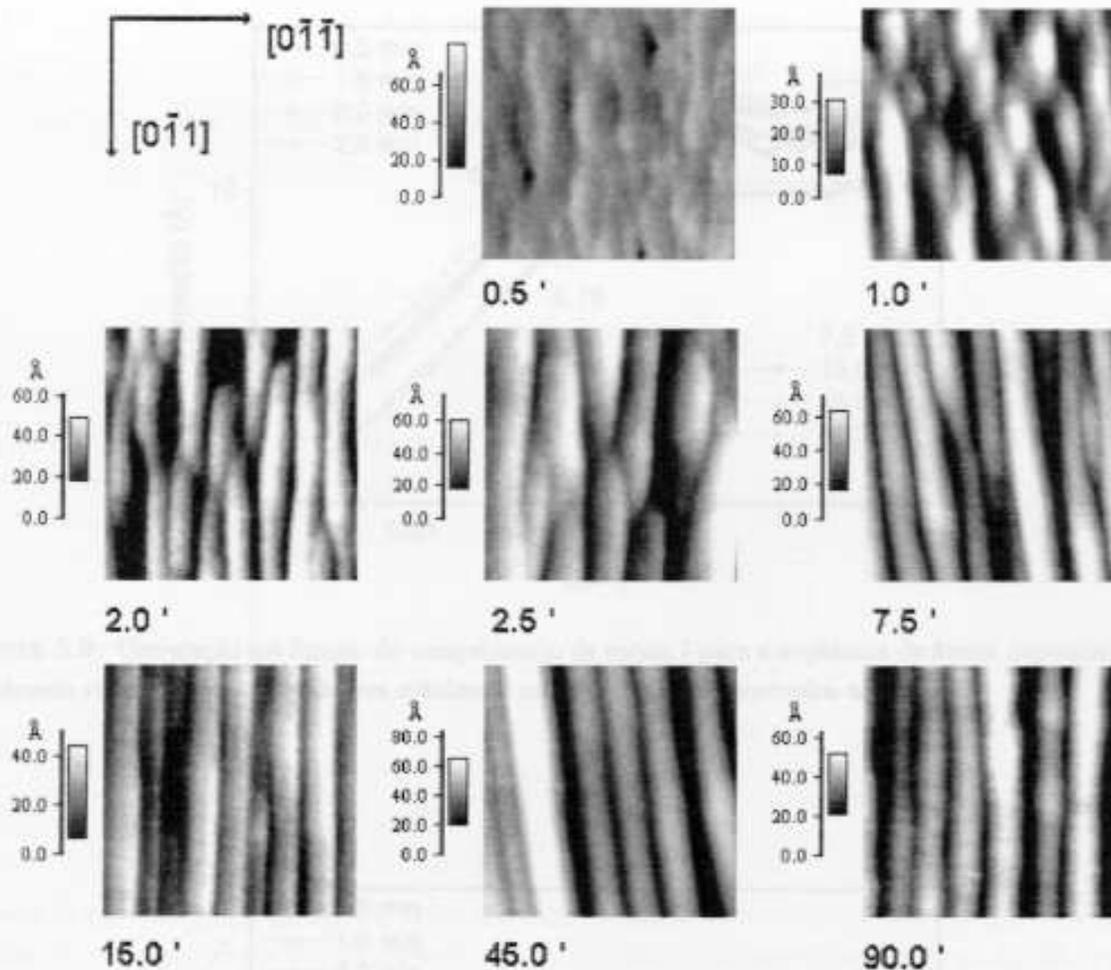


Figura 5.8: Seqüência temporal (de 0.5 a 90.0 min) dos filmes depositados sobre substratos vicinais tipo A. A área de varredura é de  $1.0 \times 1.0 (\mu\text{m})^2$ .

O valor de  $\alpha$  varia entre 0.76–0.95, figuras 5.9 e 5.10, e o valor de  $\beta$  fica entre 0.31–0.44 na etapa de desenvolvimento dos *ripples*, figura 5.11. Este valor alto do expoente de crescimento indica a elevação rápida da rugosidade superficial dos filmes, a qual é causada principalmente pelo aumento da inclinação  $m$  dos *ripples*.

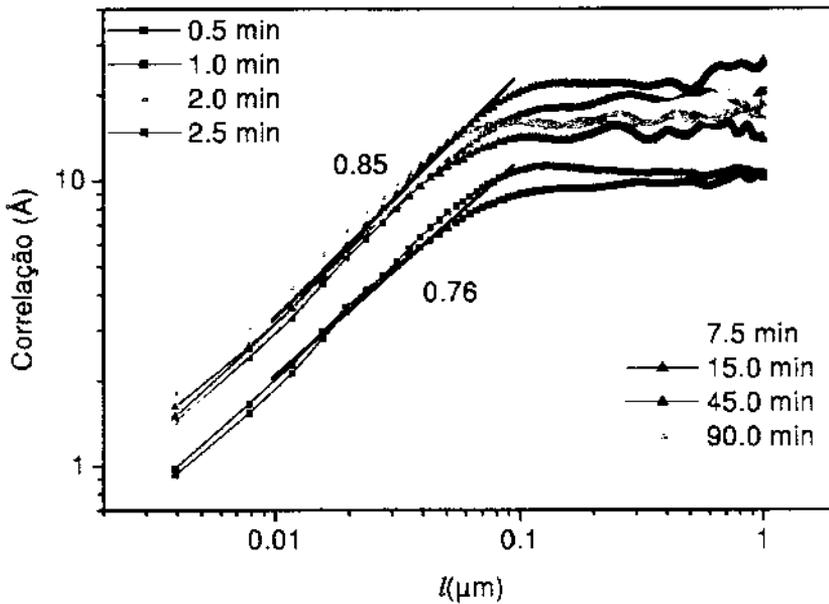


Figura 5.9: Correlação em função do comprimento de escala  $l$  para a seqüência de filmes depositada sobre substratos vicinais tipo A. Os valores máximo e mínimo de  $\alpha$  são mostrados no gráfico.

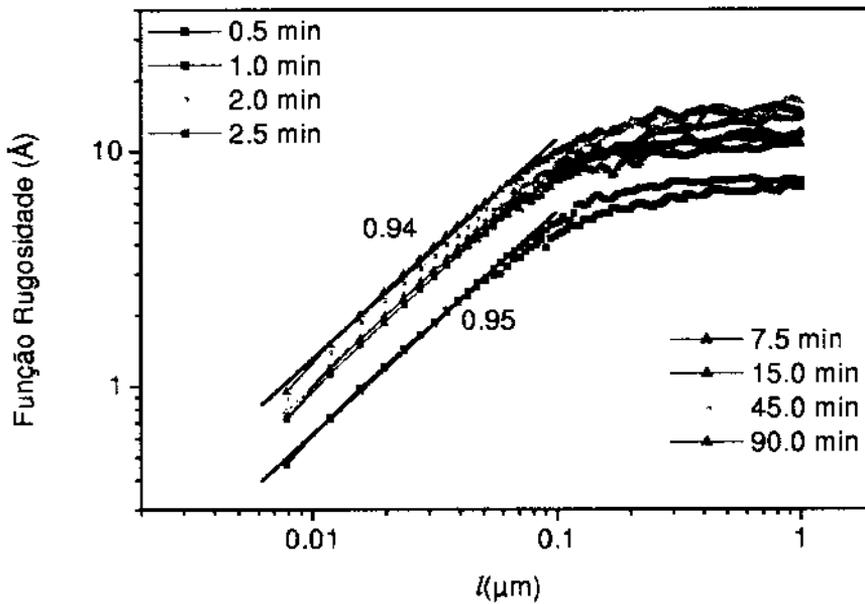


Figura 5.10: Rugosidade em função do tempo  $t$  para a seqüência de filmes depositada sobre substratos vicinais tipo A. Os valores máximo e mínimo do expoente de rugosidade para o conjunto são mostrados no gráfico.

Já de 7.5 até 90.0 min a rugosidade aumenta mais lentamente com  $\beta \approx 0$ . O motivo desta estabilização é a ausência de variação na inclinação e do comprimento de onda dos *ripples*. Nota-se que, como no caso dos substratos nominais, a inclinação dos *ripples*, atinge um valor estacionário após 7.5 min de deposição. A figura 5.12 mostra o perfil dos *ripples* para três tempos de crescimento, onde se pode ter uma idéia da inclinação  $m$  e de  $\lambda$ .

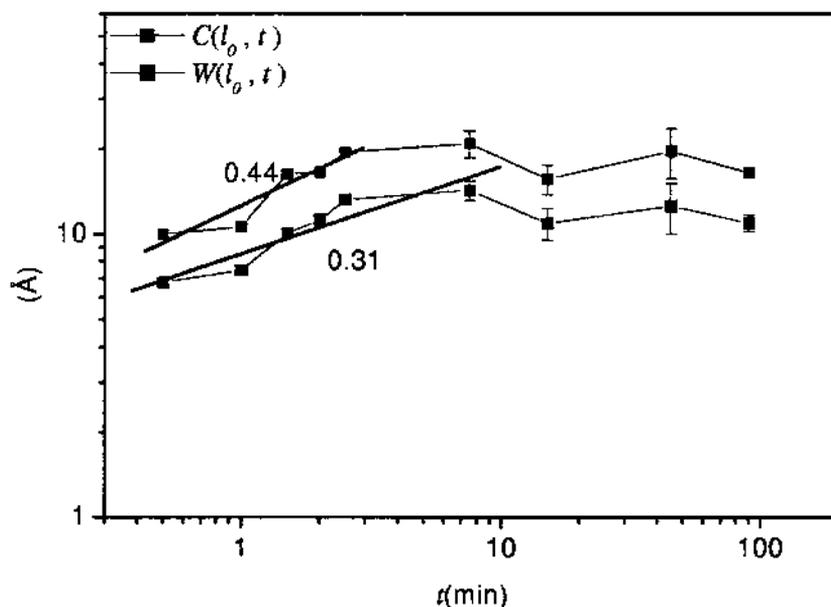


Figura 5.11: Funções correlação e rugosidade com o tempo de deposição  $t$  para a seqüência de filmes depositada sobre substratos tipo A a  $490^\circ\text{C}$ . A barra de erro indica média sobre diferentes regiões de cada filme.

### 5.2.5 Substrato Tipo C

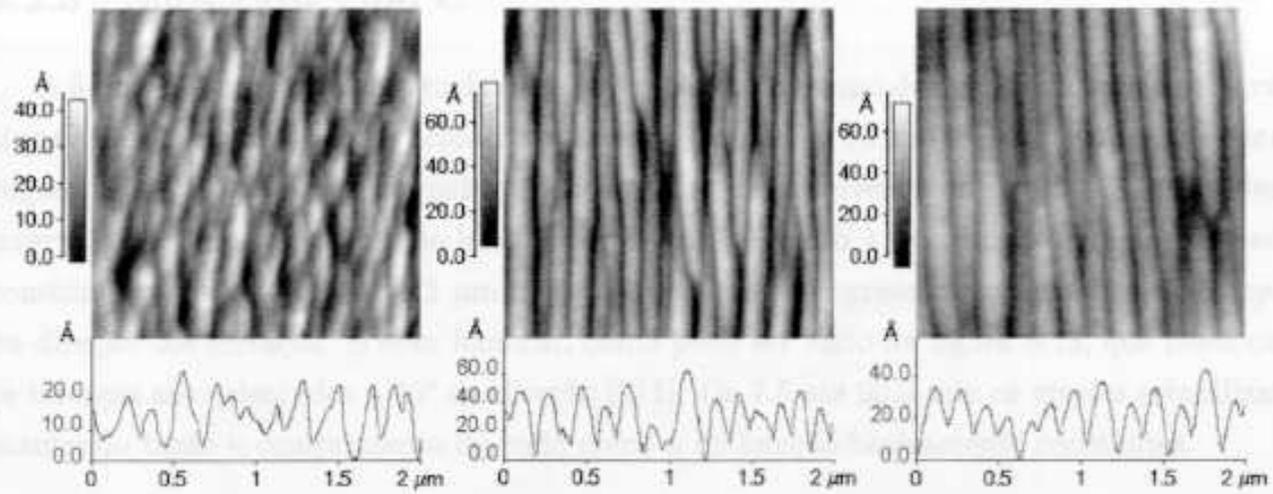


Figura 5.12: Da esquerda para a direita, topografia de filmes sobre substratos tipo A com 1.0, 7.5 e 90.0 min de tempo de deposição. Embaixo é apresentado um perfil de alturas representativo para cada superfície.



Figura 5.13: Topografia dos filmes em 42° de ângulo sobre substratos tipo C na faixa de 0.5 a 90.0 min. A área de varredura é de 10 x 10 (μm)².

### 5.2.3 Substrato Tipo C

A figura 5.13 mostra a seqüência da morfologia com o tempo de deposição para o substrato tipo C. Analogamente ao que acontece quando se emprega o vicinal tipo A, a superfície é mais rugosa e os *ripples* se formam mais rapidamente, se desenvolvendo entre 0.5 e 7.5 min. Nesse intervalo de tempo, a inclinação local  $m$  aumenta, enquanto  $\lambda$  permanece aproximadamente constante na faixa de  $0.1 - 0.2 \mu\text{m}$ . Também ocorre a progressiva coalescência dos *ripples* na direção dos terraços. É bom lembrar, como pode ser visto na figura 5.13, que neste caso os terraços são orientados a  $45^\circ$  da direção  $[0\bar{1}1]$ . De 7.5 até 90.0 min os *ripples* estabilizam, mantendo tanto o comprimento de onda como a inclinação basicamente constantes.

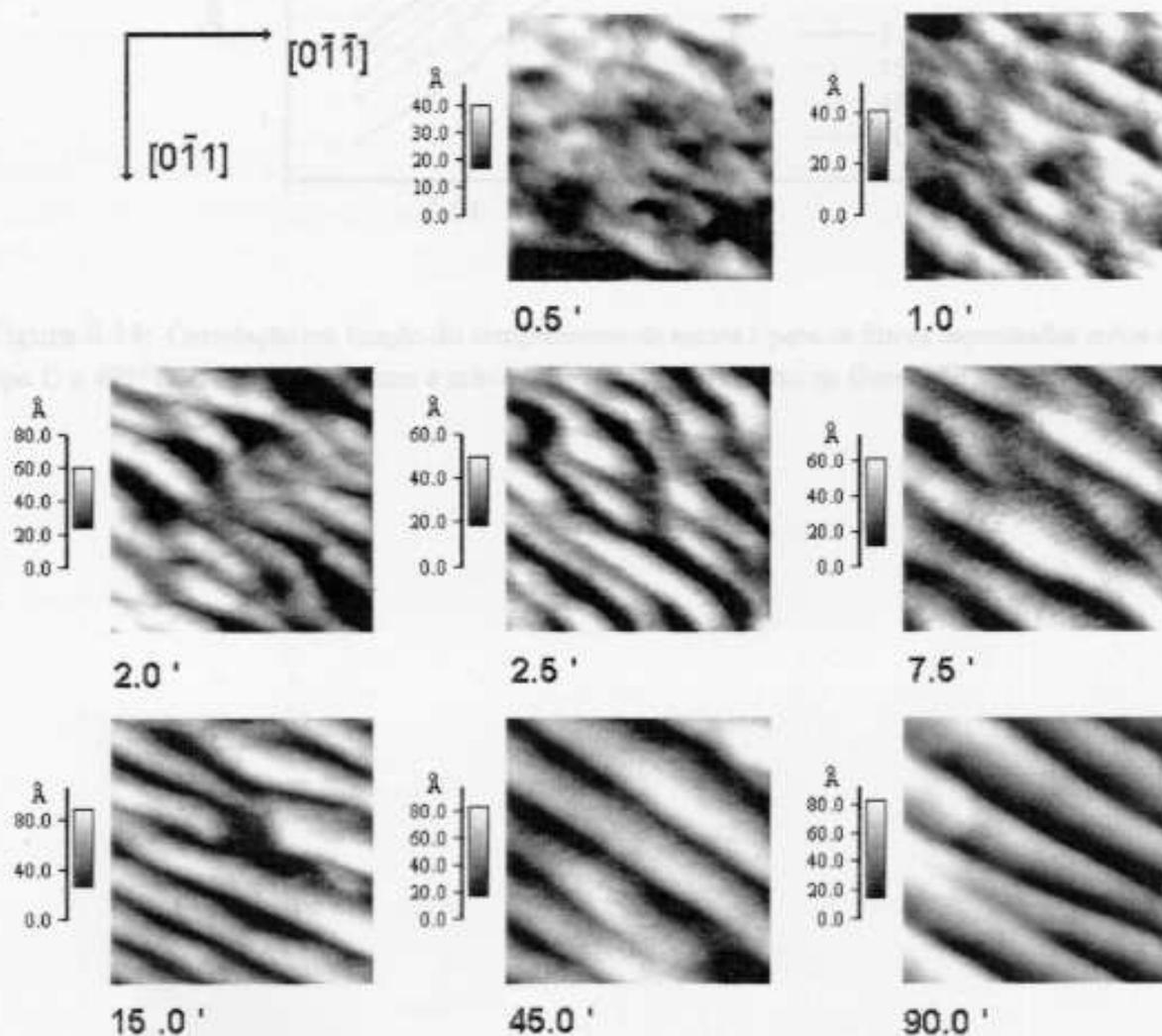


Figura 5.13: Seqüência temporal dos filmes de InP crescidos sobre substratos vicinais tipo C na faixa de 0.5 a 90.0 min. A área de varredura é de  $1.0 \times 1.0 (\mu\text{m})^2$ .

O valor do expoente de rugosidade  $\alpha$ , figuras 5.14 e 5.15, fica entre 0.78 – 0.98 e do expoente de crescimento  $\beta$ , figura 5.16, fica entre 0.31 – 0.34 para tempos abaixo de 7.5 min e por volta de 0.02 para tempos mais longos.

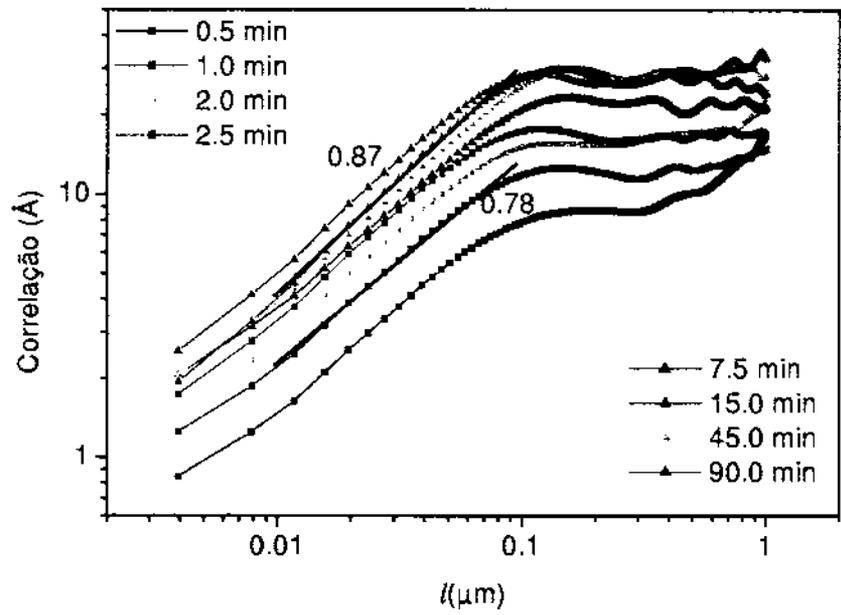


Figura 5.14: Correlação em função do comprimento de escala  $l$  para os filmes depositados sobre substratos tipo C a  $490^\circ\text{C}$ . Os valores máximo e mínimo de  $\alpha$  para o conjunto de filmes são apresentados no gráfico.

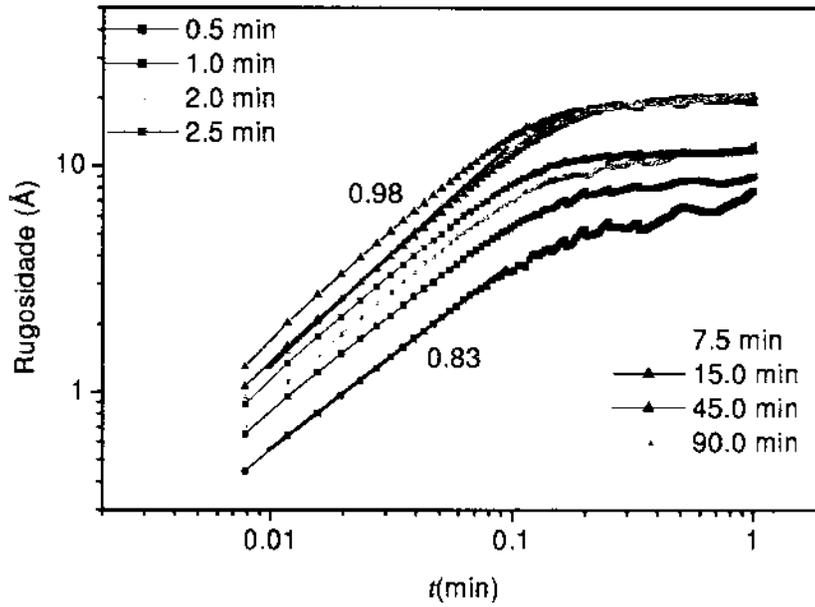


Figura 5.15: Rugosidade em função do comprimento de escala  $l$  para os filmes depositados sobre substratos vicinais tipo C a 490 °C. Os valores máximo e mínimo de  $\alpha$  para o conjunto de filmes são apresentados no gráfico.

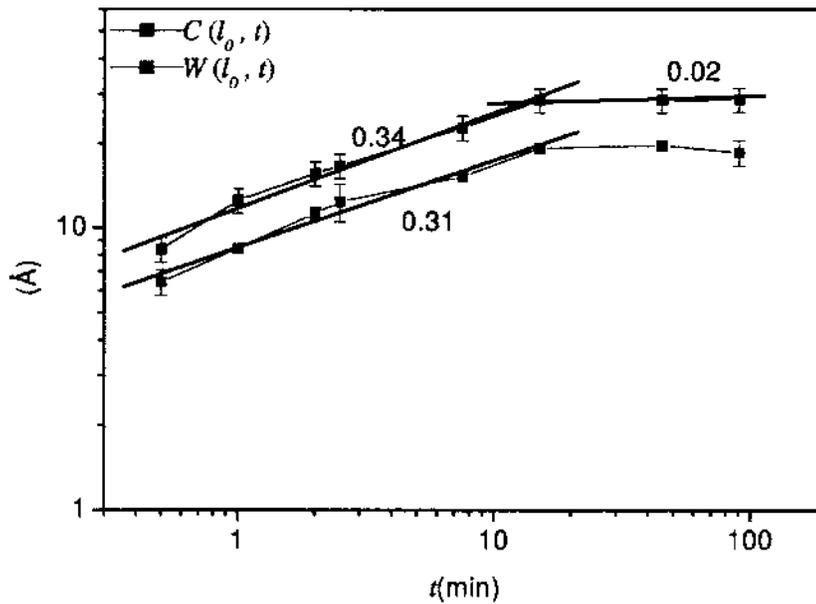


Figura 5.16: Funções correlação e rugosidade com o tempo de deposição  $t$  para a seqüência de filmes depositada sobre substratos tipo C a 490 °C. A barra de erro indica média sobre diferentes regiões de cada filme.

### 5.3 Crescimento 3D Isotrópico

O intervalo de deposição para a temperatura de 460 °C variou de 1.0 min a 30.0 min. As superfícies são rugosas, inclusive para os substratos nominais, desde os tempos mais curtos de deposição. Independentemente do tipo de substrato, desenvolveram-se estruturas 3D simétricas, vistas nas figuras 5.17, 5.18 e 5.19. A morfologia dessas estruturas é semelhante às estruturas denominadas *mounds* na literatura, cuja dinâmica é largamente estudada tanto do ponto de vista teórico [63-67] quanto experimental [46-53]. Por causa dessa semelhança morfológica, chamaremos de *mounds* as estruturas formadas a 460 °C, embora a dinâmica de crescimento das estruturas aqui discutidas possa ser diferente das descritas para os *mounds* na literatura [51-53,63,67].

Para tempos de deposição de 1.0 min, os filmes de InP já apresentam as estruturas tipo *mounds* formadas. A partir daí, os *mounds* basicamente mantêm sua dimensão lateral  $R$  na faixa de 0.1 – 0.2  $\mu\text{m}$  para cada filme analisado. A medida de  $R$  foi estimada através de medidas diretas por meio de perfis superficiais das imagens adquiridas. Enquanto não notamos mudança no valor de  $R$  com o tempo, a inclinação dos *mounds* aumenta ao menos até 7.5 min de deposição.

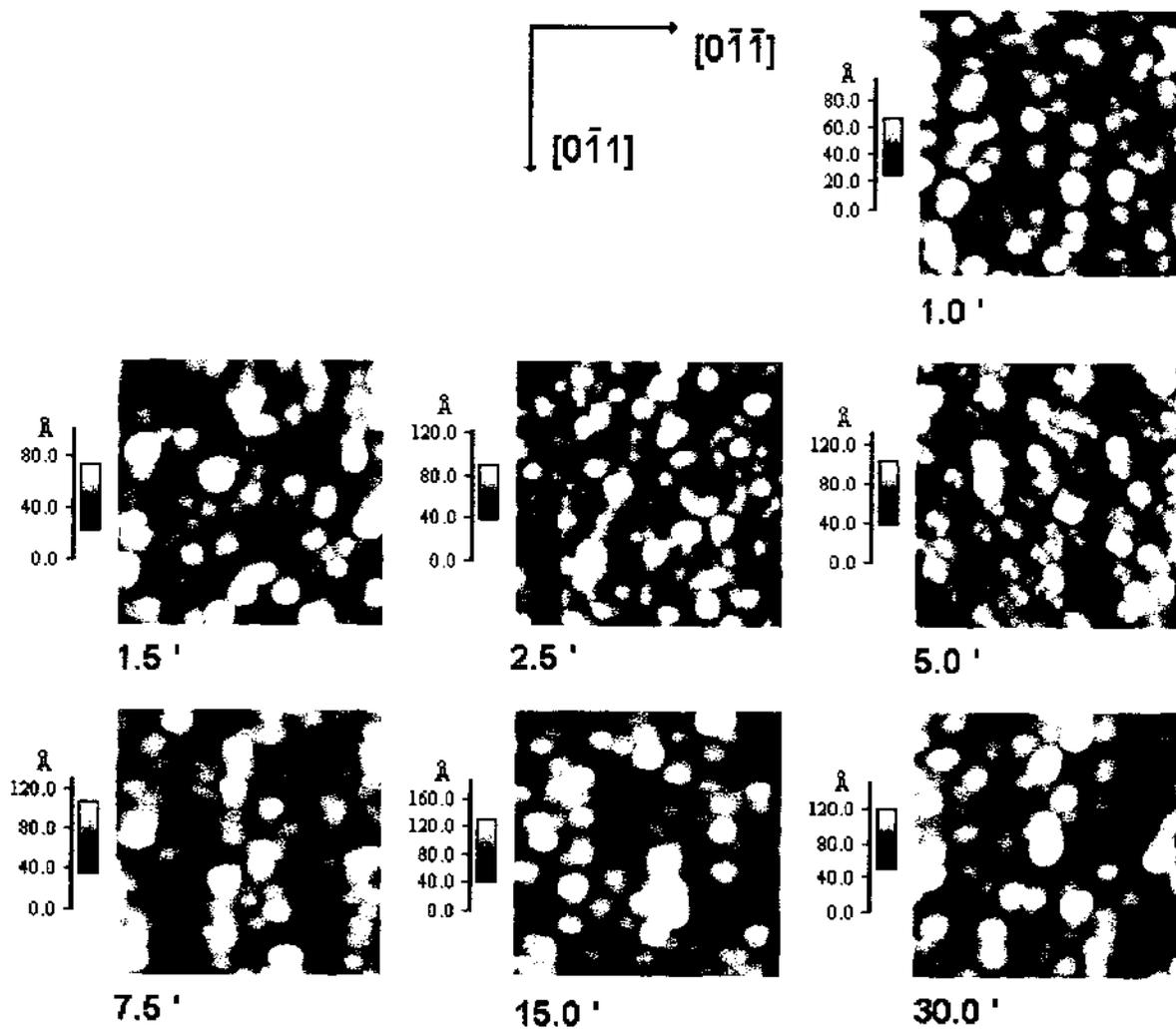


Figura 5.17: Seqüência temporal dos filmes de InP crescidos sobre substratos nominais na faixa de 1.0 a 30.0 min. A área de varredura é de  $1.0 \times 1.0 (\mu\text{m})^2$ .

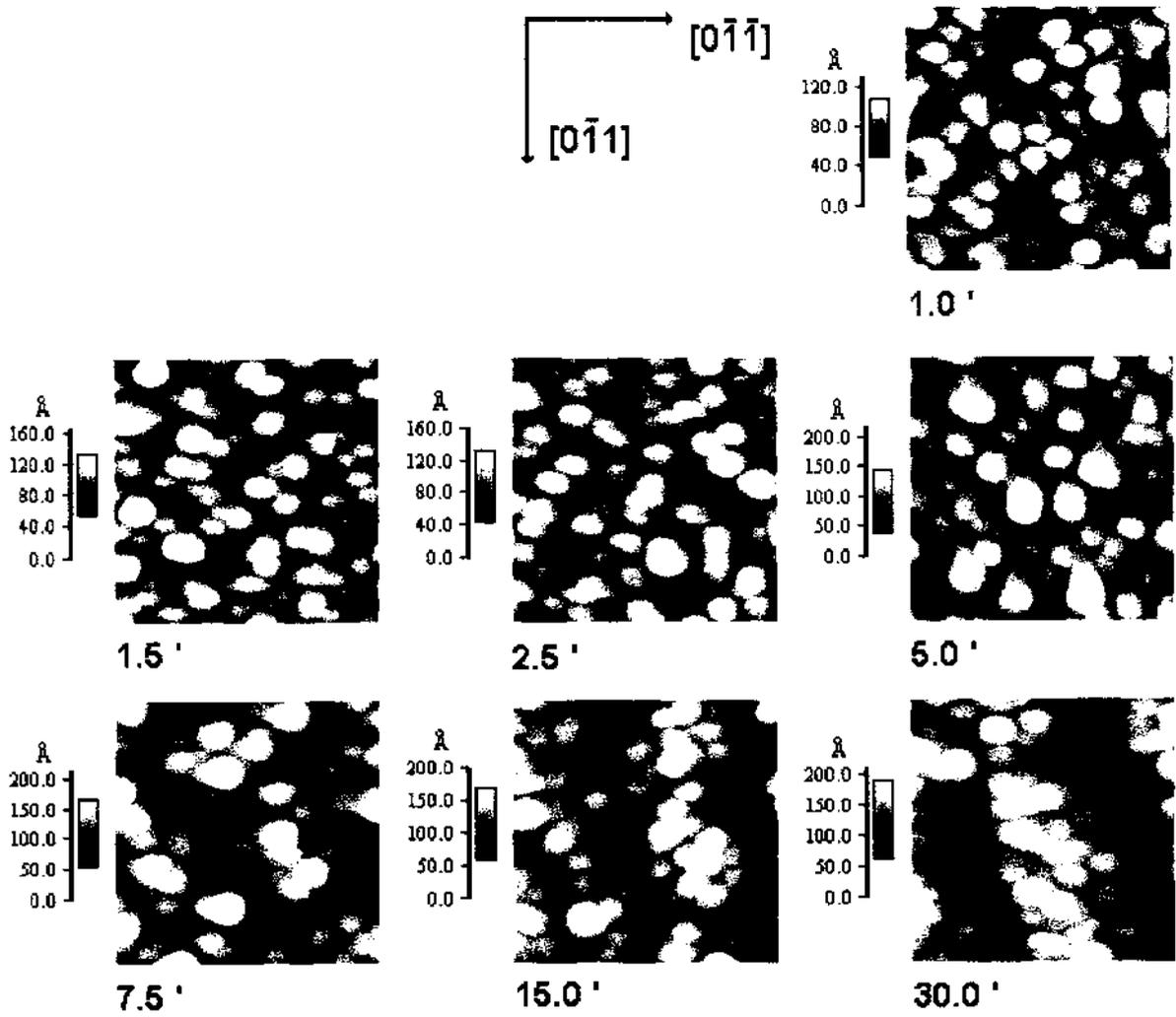


Figura 5.18: Sequência temporal dos filmes de InP crescidos sobre substratos vicinais tipo A na faixa de 1.0 a 30.0 min. A área de varredura é de  $1.0 \times 1.0 (\mu\text{m})^2$ .

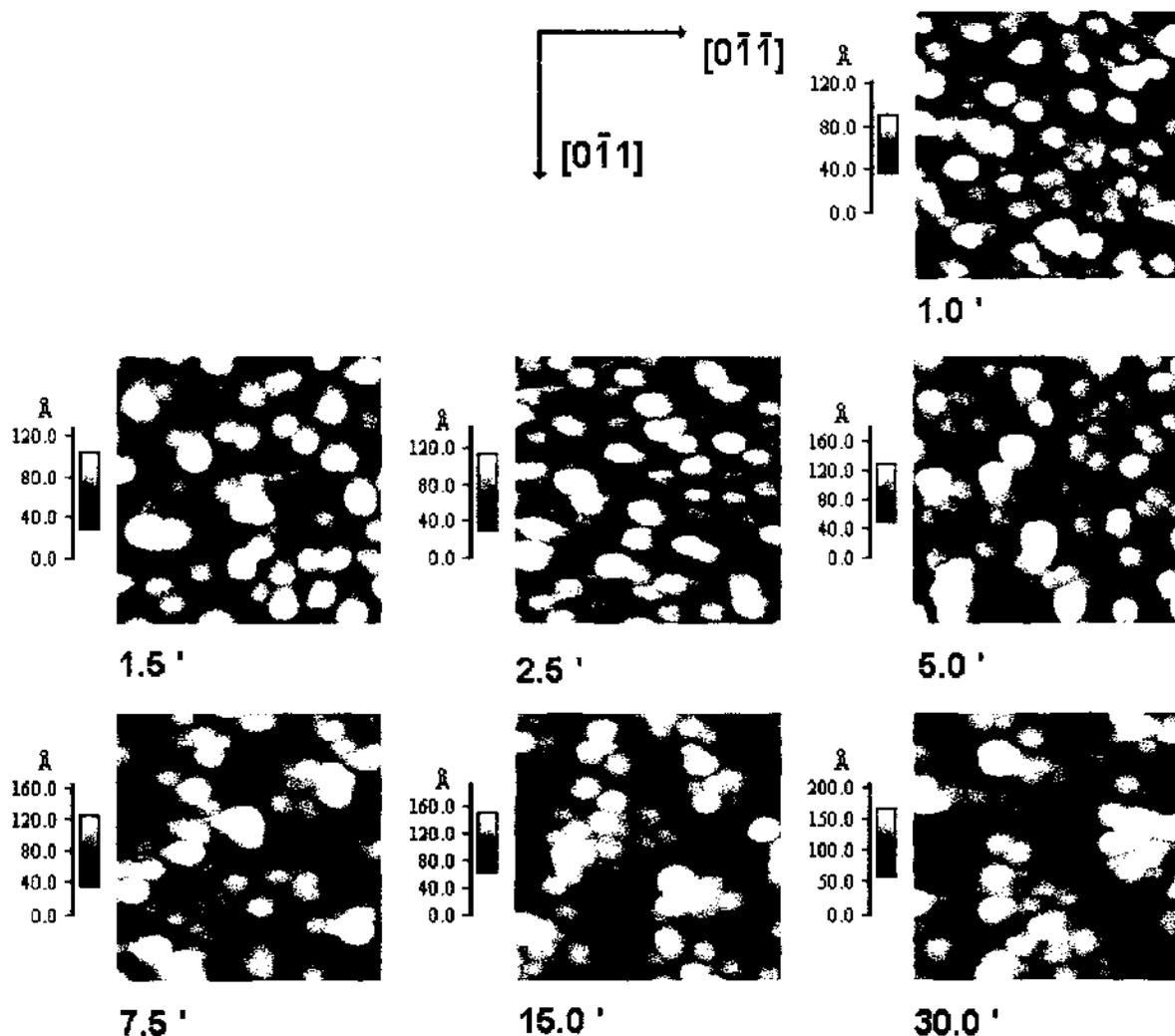


Figura 5.19: Seqüência temporal dos filmes de InP crescidos sobre substratos vicinais tipo C na faixa de 1.0 a 30.0 min. A área de varredura é de  $1.0 \times 1.0 (\mu\text{m})^2$ .

Como já citamos na seção anterior, as curvas de correlação e rugosidade são similares entre si. Por isso, daqui por diante, não apresentaremos os gráficos da rugosidade, muito embora consideremos as diferenças nos valores dos expoentes críticos. A tabela 5.1 sumariza os valores do expoente de rugosidade  $\alpha$  para os filmes com *mounds*.

Para tempos acima de 15.0 min, os filmes de InP apresentam uma modulação da superfície na direção  $[0\bar{1}1]$  superposta aos *mounds*, a qual é vista principalmente nos filmes depositados sobre substratos vicinais. Na figura 5.20 são mostradas imagens topográficas de três filmes crescidos sobre substratos vicinais tipo A, onde se pode notar que o período da modulação é superior a  $0.3 \mu\text{m}$ . A presença desta nova estrutura causa a mudança no ponto de saturação das curvas de correlação. Nas figuras 5.21, 5.22 e 5.23 observamos que as curvas para tempos

Tipo de Substrato	$\alpha$
Nominal	0.74 – 0.90
Vicinal A	0.73 – 0.81
Vicinal C	0.68 – 0.71

Tabela 5.1: Valores do expoente de rugosidade para os filmes crescidos a 460 °C.

acima de 15.0 min possuem uma segunda deflexão. Esta nova deflexão é mais visível nas curvas para os substratos vicinais, e se usarmos uma aproximação linear teremos  $\alpha \approx 0.3$  para esta segunda inclinação. Além disso, a modulação pode diminuir o valor do expoente de crescimento  $\alpha$  mesmo para comprimentos de escala menores que o tamanho lateral  $R$  dos *mounds*.

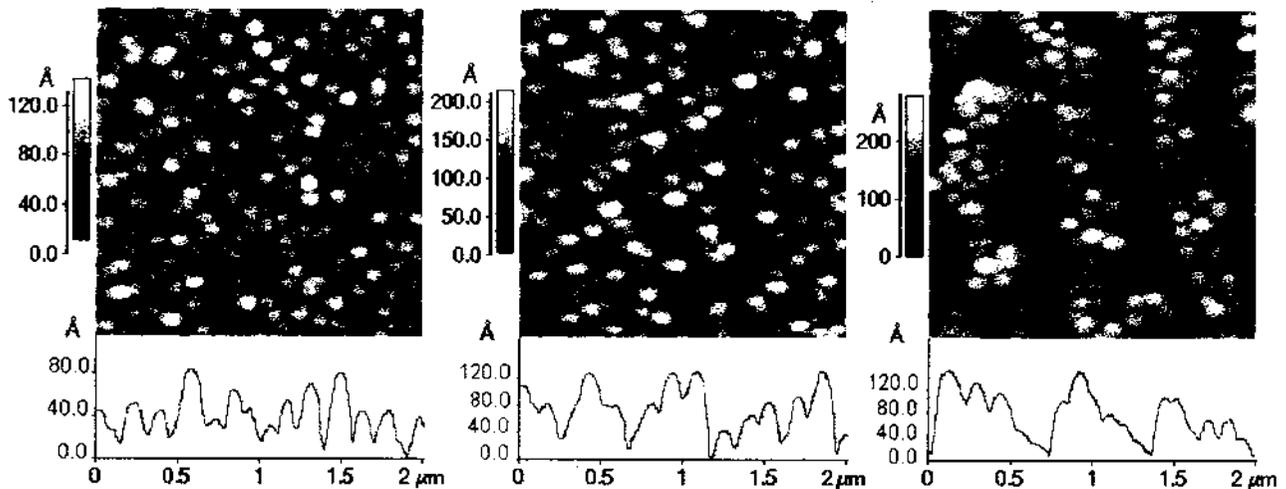


Figura 5.20: Da esquerda para a direita, topografia de filmes com 1.0, 7.5 e 30.0 min de tempo de deposição. Através dos perfis de altura representativos das superfícies, é possível observar o comprimento da modulação superposta.

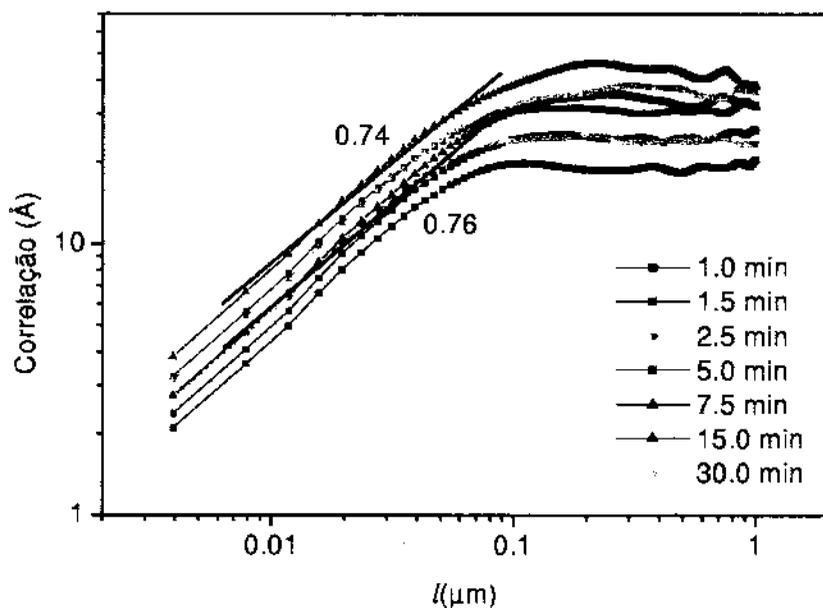


Figura 5.21: Correlação em função do comprimento de escala  $l$  para os filmes depositados sobre substratos nominais a 460 °C. Os valores máximo e mínimo de  $\alpha$  para o conjunto de filmes são apresentados no gráfico.

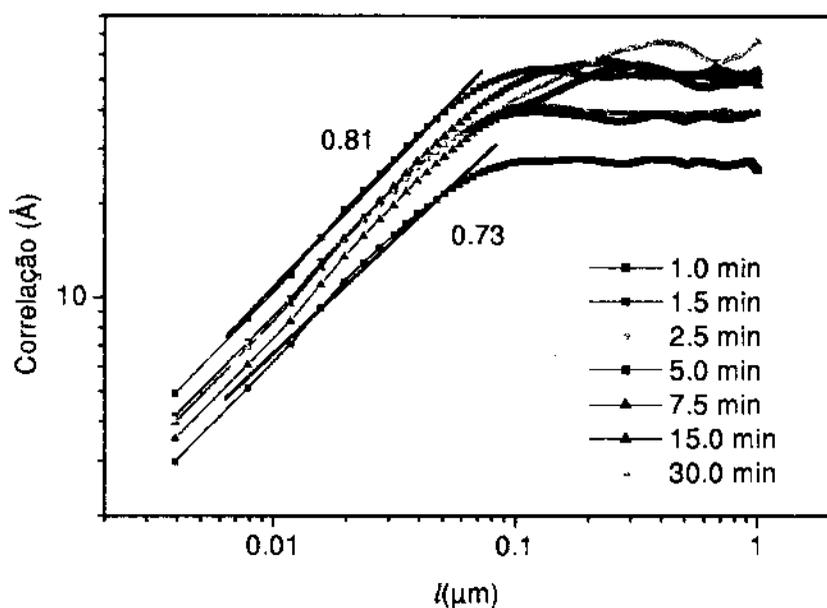


Figura 5.22: Correlação em função do comprimento de escala  $l$  para os filmes depositados sobre substratos tipo A a 460 °C. Os valores máximo e mínimo de  $\alpha$  para o conjunto de filmes são apresentados no gráfico.

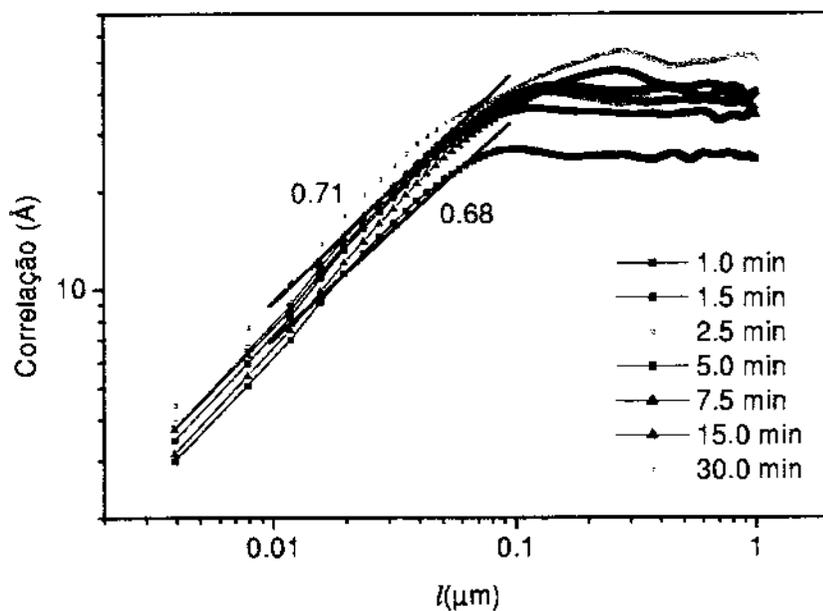


Figura 5.23: Correlação em função do comprimento de escala  $l$  para os filmes depositados sobre substratos tipo C a  $460^\circ\text{C}$ . Os valores máximo e mínimo de  $\alpha$  para o conjunto de filmes são apresentados no gráfico.

Com relação à evolução temporal dos *mounds*, conforme mostra a figura 5.24, acreditamos que ela não possa ser descrita por uma lei de potência, excluindo a definição do expoente  $\beta$ . Além disso, a ausência de saturação para tempos mais longos deve-se à formação da modulação superposta aos *mounds*.

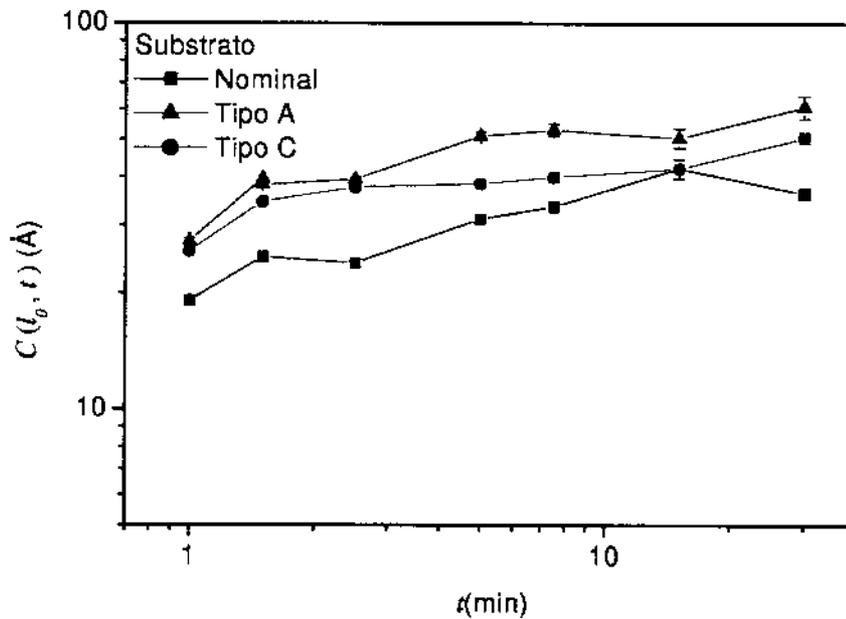


Figura 5.24: Correlação em função do tempo  $t$  mostrando as curvas de evolução para todos os substratos nominais, vicinais tipo A e C. A barra de erro indica uma média sobre diferentes  $I_0$ .

## 5.4 Crescimento 2D

Para a temperatura de  $530^\circ\text{C}$ , depositamos filmes no intervalo de 1.0 até 30.0 min. As superfícies são praticamente planas e mantêm as mesmas estruturas para os diferentes tempos de deposição, figuras 5.25, 5.26 e 5.27. A seqüência da figura 5.25 mostra que os filmes depositados sobre substratos nominais possuem superfícies constituídas por ilhas e apresentam defeitos em algumas amostras. Os defeitos são, em geral, causados por vacâncias de P na rede cristalina ou mesmo pela incorporação de impurezas [59,68].

As superfícies dos filmes crescidos sobre os substratos tipo A são tão planas quanto as dos crescidos sobre os substratos nominais e, embora não se formem defeitos, apresentam um outro tipo de irregularidade superficial, como se nota na figura 5.26. Já para os substratos tipo C, as superfícies são mais rugosas, como se observa na figura 5.27. Não há formação de defeitos e/ou irregularidade semelhante à encontrada no tipo A.

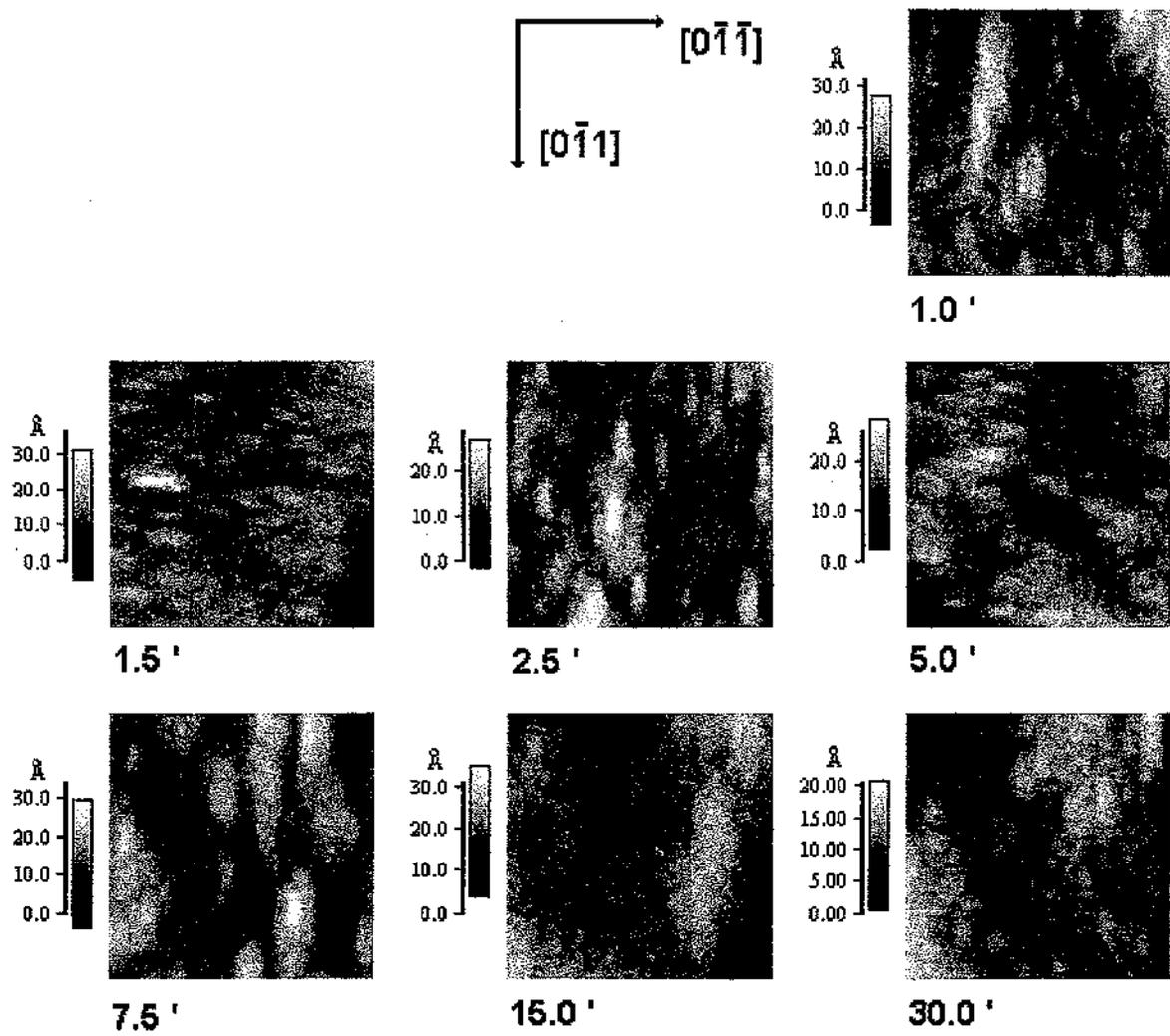


Figura 5.25: Sequência temporal dos filmes de InP crescidos sobre substratos nominais na faixa de 1.0 a 30.0 min na temperatura de 530°C. A área de varredura é de  $4.0 \times 4.0 (\mu\text{m})^2$ .

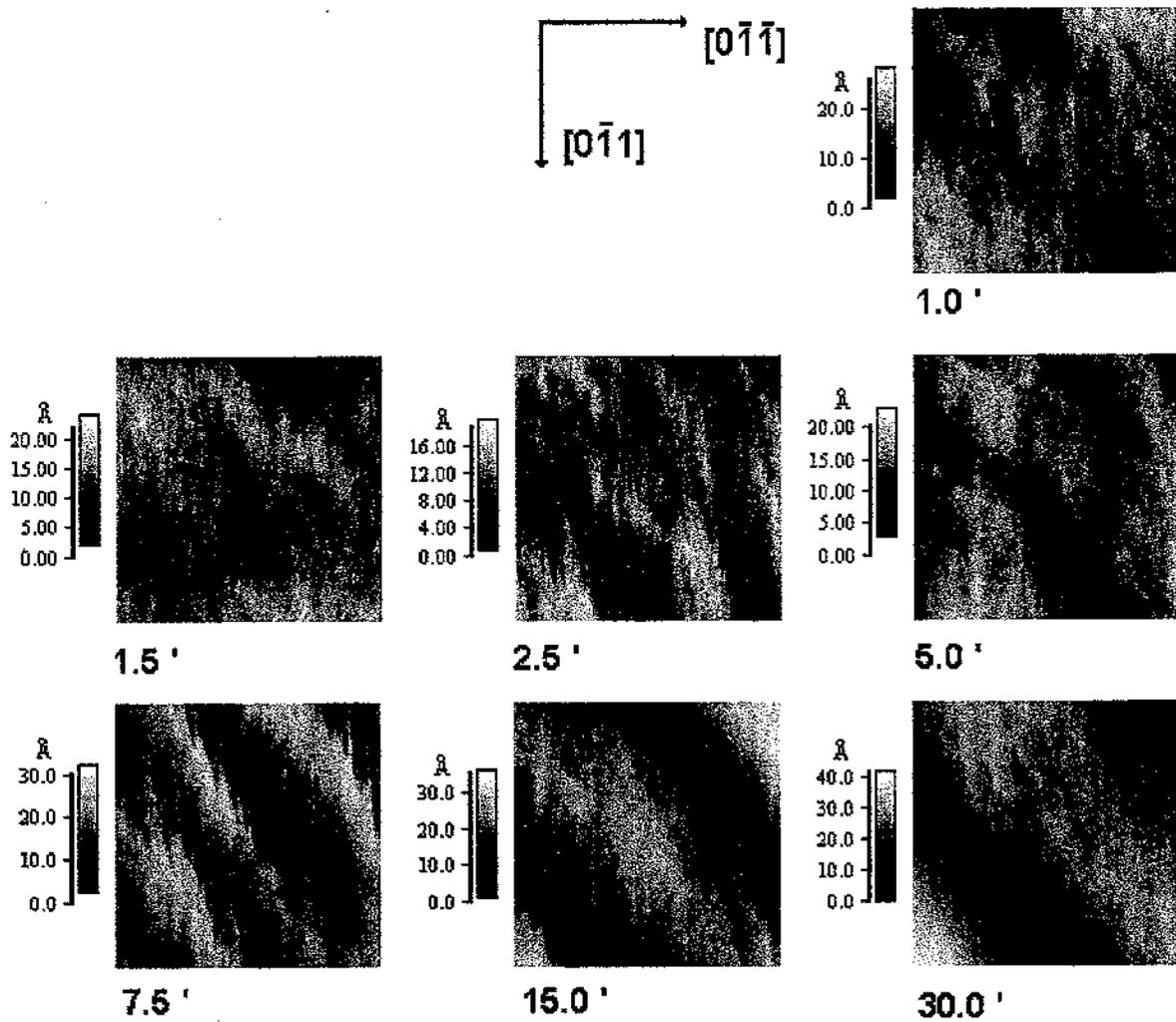


Figura 5.26: Seqüência temporal dos filmes de InP crescidos sobre substratos vicinais tipo A na faixa de 1.0 a 30.0 min. A área de varredura é de de  $4.0 \times 4.0 (\mu\text{m})^2$ .

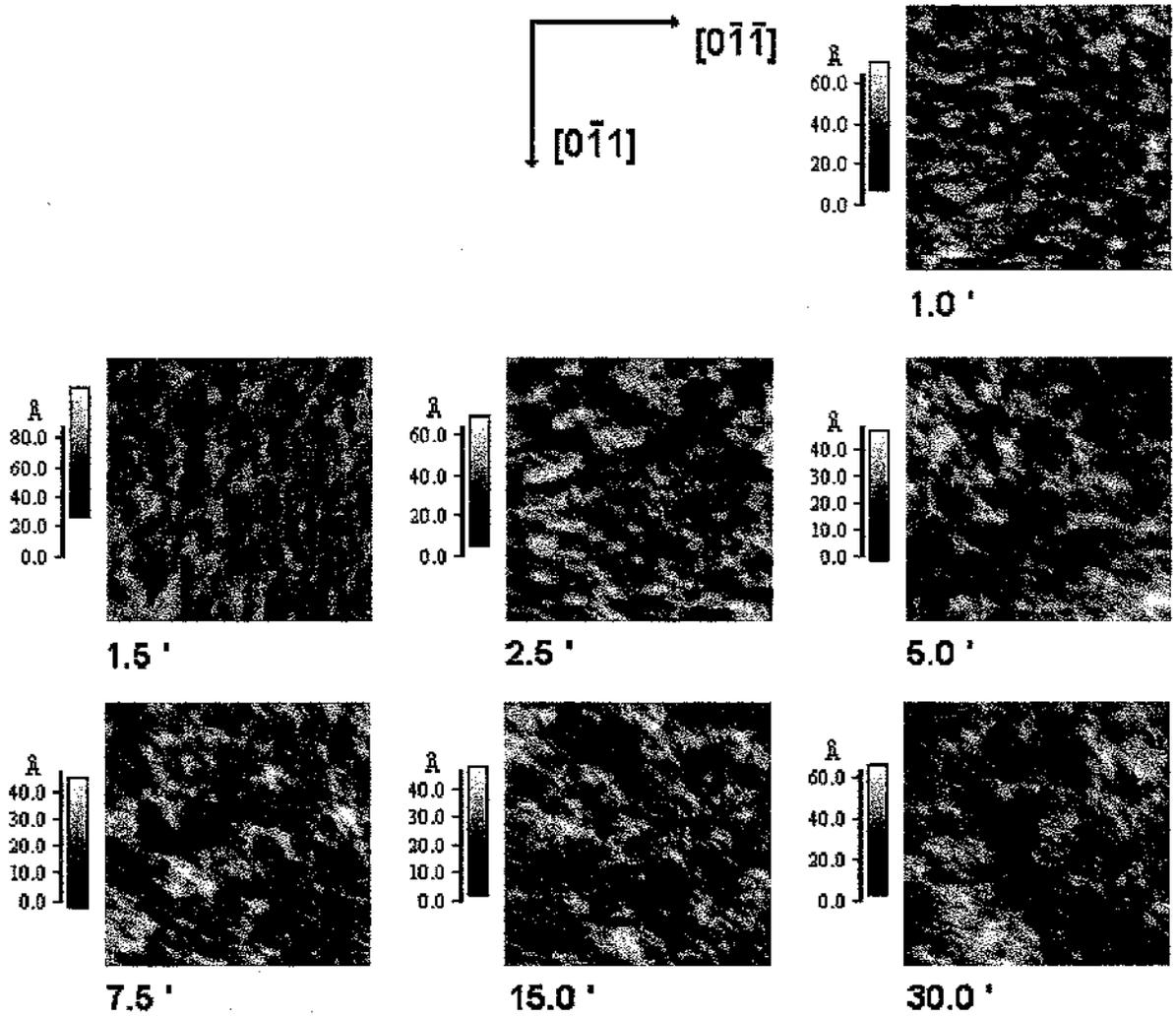


Figura 5.27: Seqüência temporal dos filmes de InP crescidos sobre substratos nominais na faixa de 1.0 a 30.0 min. A área de varredura é de  $4.0 \times 4.0 (\mu\text{m})^2$ .

As figuras 5.28, 5.29 e 5.30 mostram as curvas de correlação. Os valores de  $\alpha$ , resumidos na tabela 5.2, estão em torno de 0.65 no caso dos substratos tipo nominal e vicinal C, embora no primeiro caso o valor superior tenha chegado a 0.80. Este limite superior mais alto é, provavelmente, causado pela presença dos defeitos. Tal suposição pode ser notada identificando-se as curvas mais inclinadas com os filmes cuja superfície apresenta uma maior quantidade de defeitos, figura 5.28. Para os filmes crescidos sobre substratos vicinais A, o valor de  $\alpha$  é bem mais baixo.

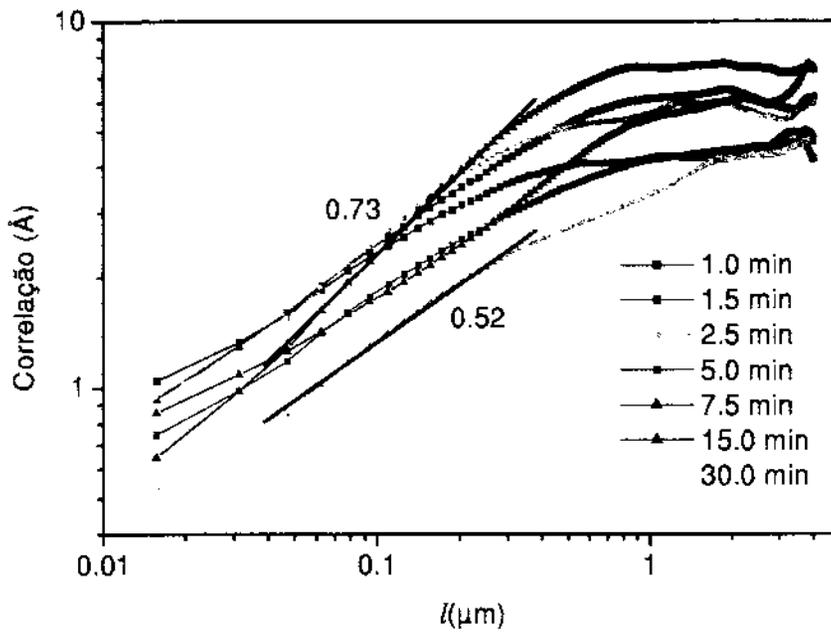


Figura 5.28: Correlação em função do comprimento de escala  $l$  para os filmes depositados sobre substratos nominais a  $530^\circ\text{C}$ . Os valores máximo e mínimo de  $\alpha$  para o conjunto de filmes são apresentados no gráfico.

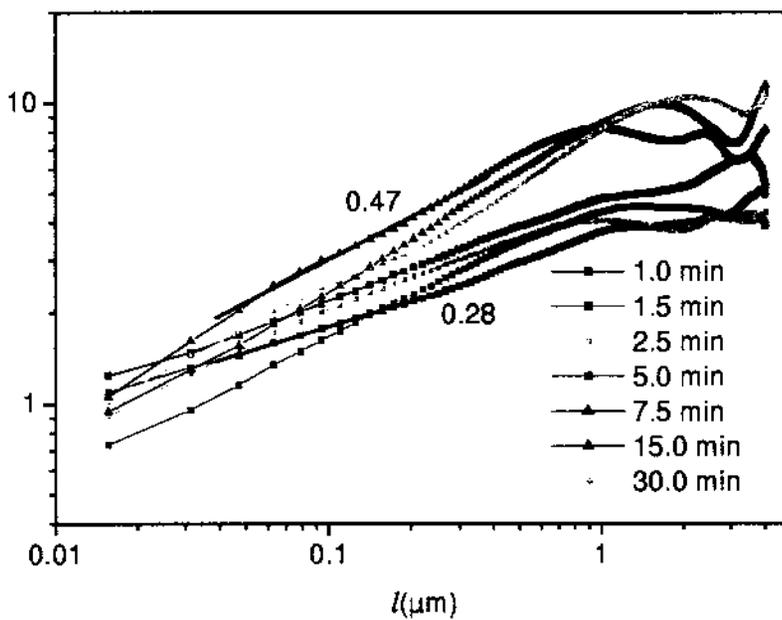


Figura 5.29: Correlação em função do comprimento de escala  $l$  para os filmes depositados sobre substratos tipo A a  $530^\circ\text{C}$ . Os valores máximo e mínimo de  $\alpha$  para o conjunto de filmes são apresentados no gráfico.

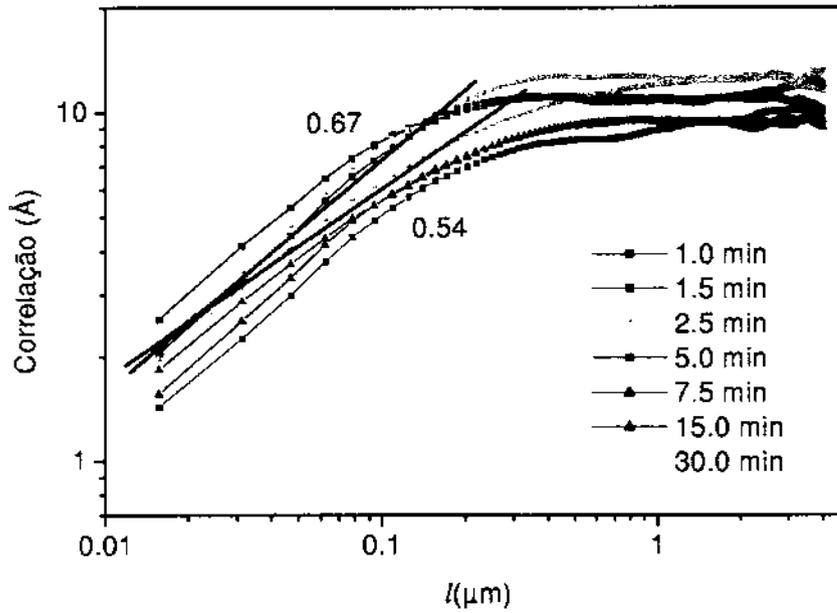


Figura 5.30: Correlação em função do comprimento de escala  $l$  para os filmes depositados sobre substratos tipo C a 530 °C. Os valores máximo e mínimo de  $\alpha$  para o conjunto de filmes são apresentados no gráfico.

Tipo de Substrato	$\alpha$
Nominal	0.51 – 0.80
Vicinal A	0.31 – 0.53
Vicinal C	0.54 – 0.74

Tabela 5.2: Valores do expoente de rugosidade para os filmes crescidos a 530 °C.

Com relação ao expoente de crescimento, os defeitos e flutuações na rugosidade da superfície são suficientes para suprimir a verificação de algum processo de evolução temporal, caso haja, através da medição de  $\beta$ .

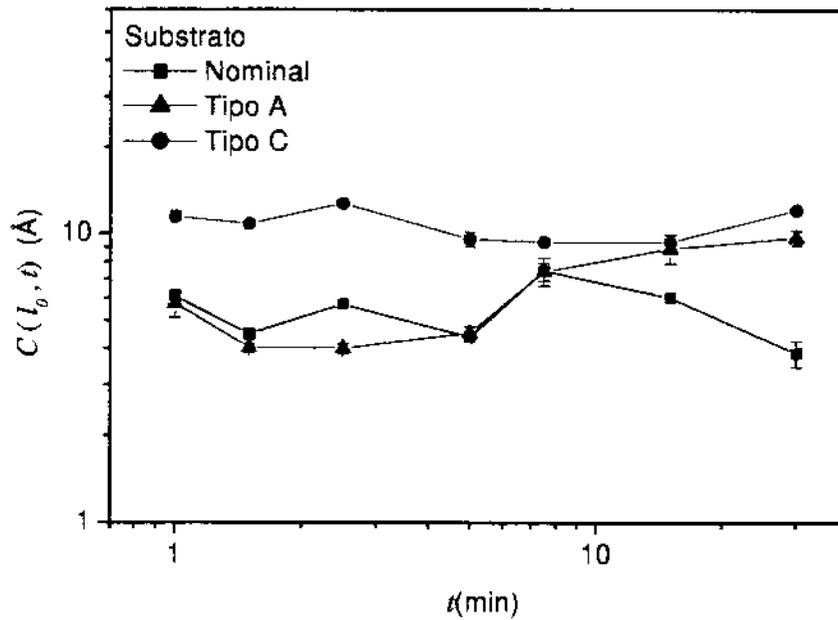


Figura 5.31: Correlação em função do tempo  $t$  mostrando as curvas de evolução para todos os substratos. A barra de erro indica uma média sobre diferentes  $l_0$ .

## 5.5 Simulação Numérica

De modo geral, as simulações indicam que, para um mesmo conjunto de parâmetros ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ), os *ripples* se formam nos três tipos de substratos com as mesmas características, de acordo com os nossos dados experimentais. Outro fato importante, que concorda com os dados experimentais, é a invariância do comprimento de onda dos *ripples* enquanto a altura varia rapidamente, veja figuras 5.33(b) e 5.34(a).

A formação e as características dos *ripples* dependem dos valores de  $A$  e  $C$ . O aumento do termo de *bias* na difusão  $A$ , mantendo-se o coeficiente  $C$  da Difusão superficial constante, faz crescer exponencialmente a altura dos *ripples* e, paralelamente, reduz a sua dimensão lateral (comprimento de onda), figura 5.32(a). O comportamento oposto ocorre ao se aumentar  $C$  e fixar-se  $A$ , como se nota na figura 5.32(b). Outro aspecto relacionado é que a formação dos *ripples* não pode ser descrita somente através de uma função da razão  $A/C$ . Na verdade, mesmo com a razão  $A/C$  fixa, a variação nos coeficientes  $A$  e  $C$  altera substancialmente as características e crescimento dos *ripples* como mostra a figura 5.33(a).

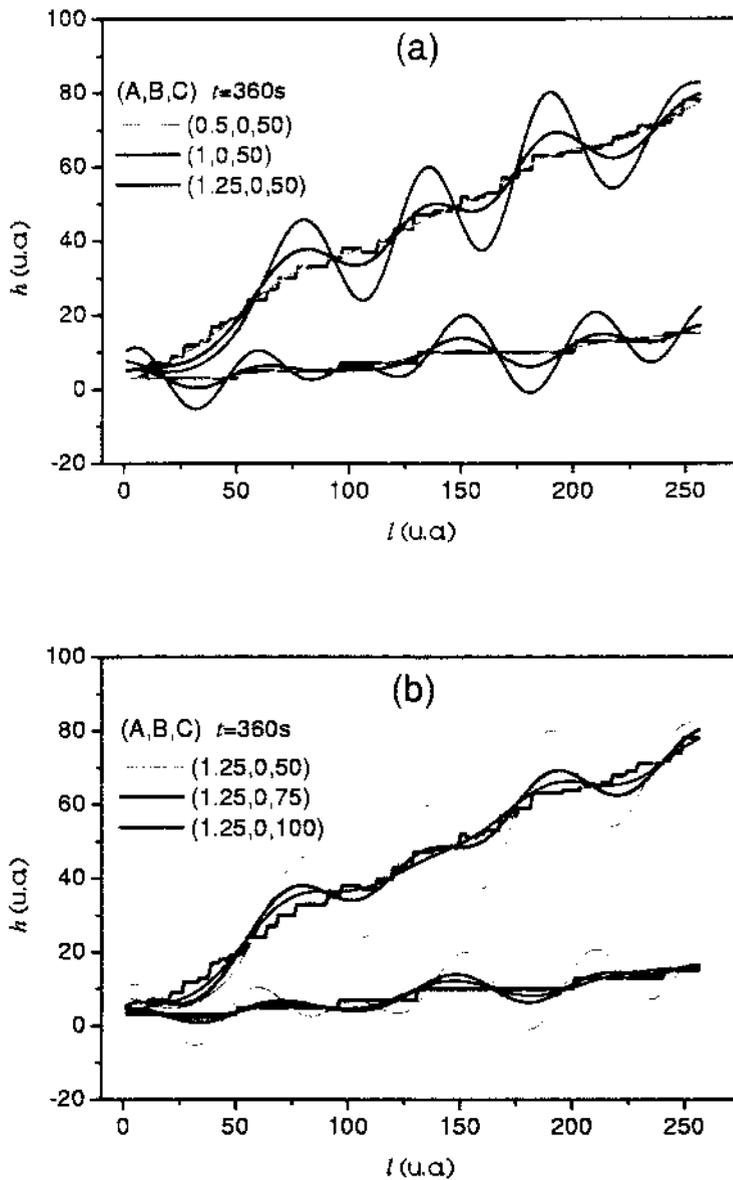


Figura 5.32: Simulação com o perfil teórico: (a) Mudança das características das estruturas periódicas com  $A$ ; (b) Mudança das características dos *ripples* com  $C$ ; (a) e (b) mostram os perfis nominal e vicinal.

Com relação ao termo não linear  $B$ , a sua presença reduz a taxa de crescimento dos *ripples* a partir de um certo estágio do desenvolvimento, pois a atuação de  $B$  é significativa apenas para inclinações locais  $|\nabla h|$  não desprezíveis. Em outras palavras, devido à influência de  $B$ , a corrente ascendente atinge um valor máximo quando a inclinação dos *ripples* chega ao valor  $m^*$ , diminuindo para inclinações superiores. Porém, não há nenhum ponto em que a corrente chega a anular-se. Por outro lado, vemos na figura 5.33(b) que  $B$  não modifica o

período dos *ripples* quando não introduzimos qualquer aleatoriedade no processo.

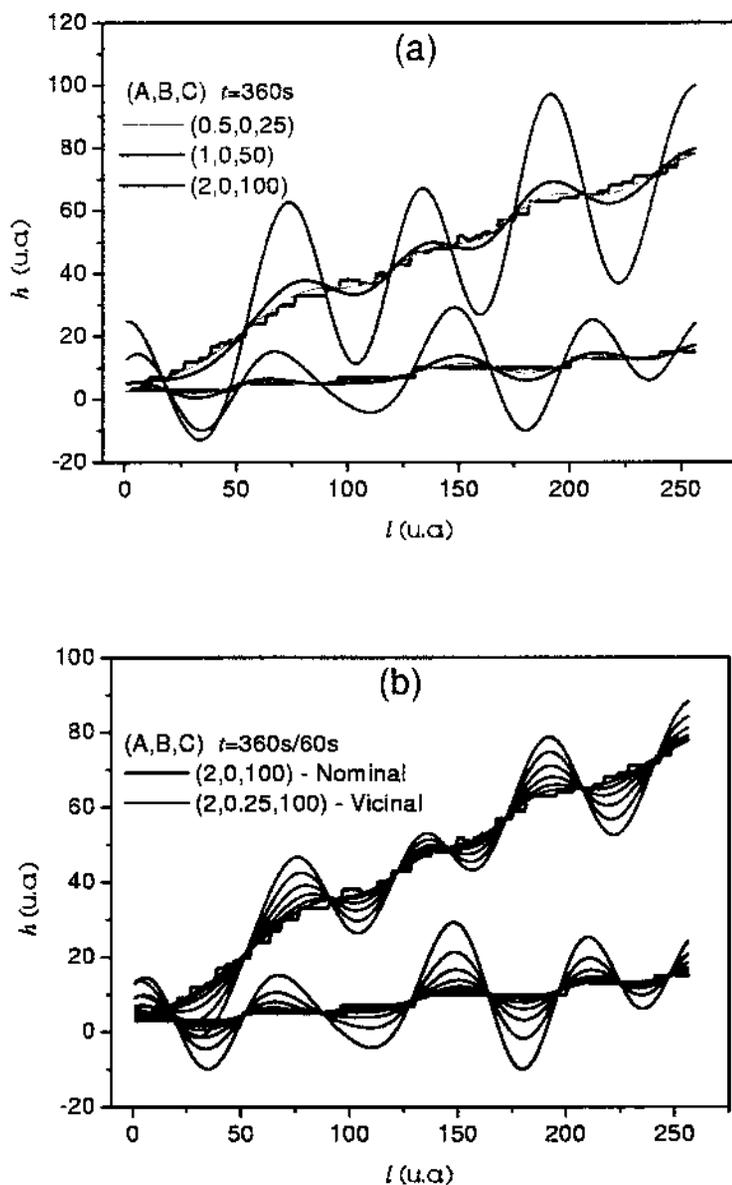


Figura 5.33: Simulação com o perfil teórico: (a) Mudança das características dos *ripples* com a razão  $A/C$  para nominal e vicinal; (b) Influência do termo não linear no crescimento dos *ripples*; cada perfil corresponde a um intervalo de tempo de 60 s (tempo final = 360 s).

Em contra partida, as simulações empregando um perfil experimental, cuja morfologia possui um caráter mais aleatório, mostram que o termo não linear pode modificar o comprimento de onda dessas estruturas em estágios anteriores a sua completa definição, conforme mostra a figura 5.34(a). Este fato ocorre porque a superfície inicial, possuindo locais onde

a inclinação local  $m$  não é desprezível, possibilita a atuação do termo não linear mesmo antes do surgimento dos *ripples*. Para finalizar, na figura 5.34(b) observamos nitidamente a influência dos termos  $A$  e  $C$  na determinação do comprimento de onda dos *ripples*.

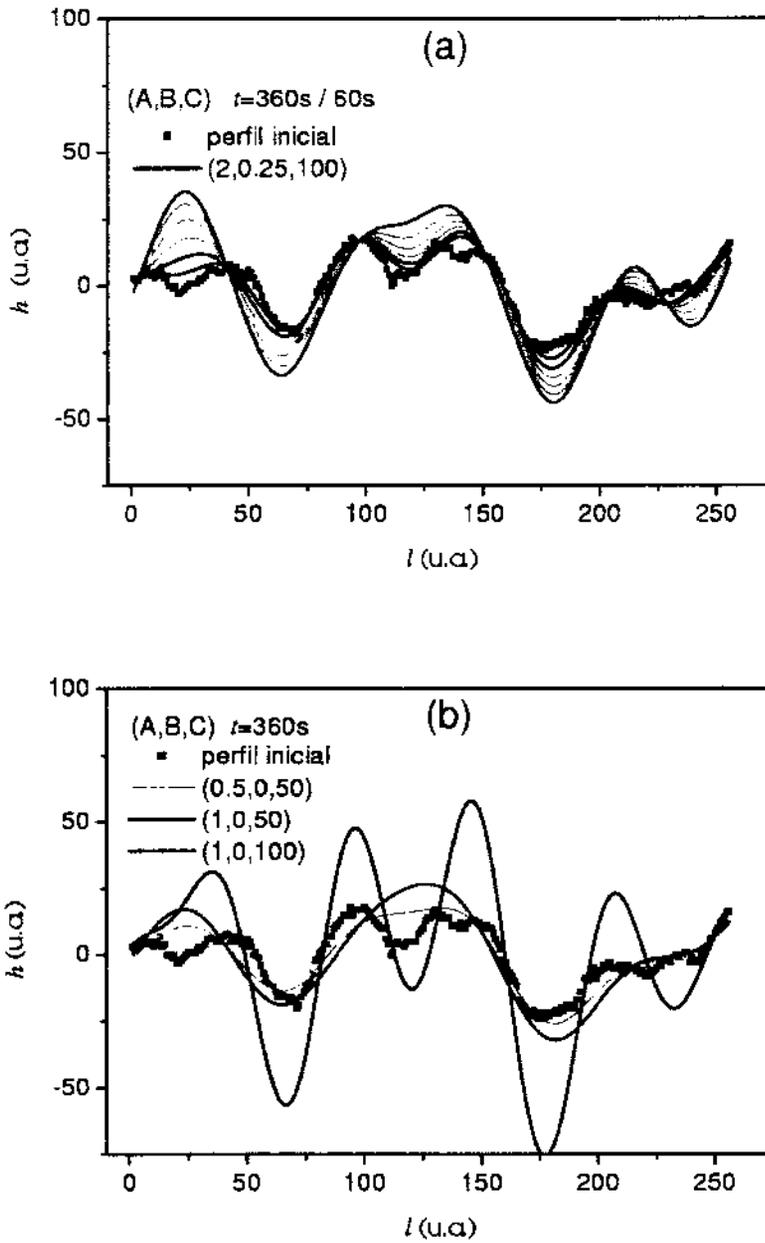


Figura 5.34: Simulação com o perfil experimental: (a) Diferença na evolução dos *ripples* quando se usa o termo não linear, para uma mesma simulação; (b) Mudança no comprimento de onda em função de  $A$  e  $C$ .

# Capítulo 6

## Discussão Geral

As condições de crescimento, tais como taxa de deposição, temperatura, pressão, características do substrato (extrínsecas e intrínsecas) e do material depositado, normalmente determinam a morfologia, bem como a evolução das superfícies dos filmes epitaxiais. Em particular, notamos que a temperatura tem um papel muito importante na morfologia dos nossos filmes homoepitaxiais de InP. A morfologia dos filmes depositados varia de 3D a 2D com a elevação da temperatura, apresentando a formação de estruturas 3D anisotrópicas (*ripples*) para uma temperatura intermediária (490 °C) aos dois regimes morfológicos acima. Isto evidencia que os mecanismos microscópicos presentes durante a epitaxia de InP são processos termicamente ativados. Através da simulação unidimensional (seção 5.5), mostramos que os resultados experimentais podem ser qualitativamente explicados pela teoria contínua que considera deposição, difusão e *bias* na difusão como os principais mecanismos microscópicos presentes na epitaxia por CBE.

Além disso, Cotta et al [59,60] mostrou que a formação dos *ripples* é um estágio transitório no processo em que a superfície inicial 2D (superfície típica dos substratos nominais) passa a ser 3D (similar às formadas a 460 °C) conforme a deposição transcorre. A duração desse estágio provavelmente depende das condições de crescimento, sendo que para as nossas condições de deposição a duração dos *ripples* é superior à faixa de tempo investigada. Apesar de não evidenciarmos visualmente esta transição, a sua atuação deve ser a provável causa para o valor não nulo do expoente de crescimento ( $\beta \approx 0.02$ ) no caso dos substratos vicinais após 7.5 min de deposição. Isto explicaria porque, embora a inclinação e o comprimento de onda se mantenham praticamente constantes, a rugosidade continua a crescer.

Por outro lado, a evidência de diferentes estágios na evolução temporal dos *ripples* indica que a mudança topográfica da superfície altera por si a importância relativa dos diversos

mecanismos microscópicos envolvidos. Especificamente, se o mecanismo de *bias* na difusão é relevante durante a deposição, o aumento nas inclinações locais  $m$  sobre a superfície favorece o processo de crescimento instável, embora a partir de certo ponto  $m^*$  a corrente ascendente seja reduzida, podendo anular-se caso se formem facetas (planos singulares da rede cristalina [10,16]) sobre a superfície do filme. A presença de um plano singular é favorável energeticamente à superfície, pois diminui o número de degraus na região onde se encontra (e conseqüentemente a energia livre superficial [10,16]). Assim, a formação de facetas tende a estabilizar o processo de crescimento, mesmo que a barreira Schwoebel não seja desprezível.

## 6.1 Processo de Crescimento Instável

A tabela 6.1 mostra o resumo dos nossos resultados. O fato do valor do expoente de rugosidade estar na faixa de 0.7 a 1.0 para os filmes crescidos a 460 e 490 °C e a presença de estruturas com comprimentos característicos,  $\lambda$  e  $R$  no presente caso, são indicativos de crescimento instável devido, principalmente, à presença do mecanismo de *bias* na difusão [36,48,64] durante o crescimento dos filmes de InP. Aliás, a observação de um comprimento característico indica que a superfície não deve ser considerada auto-afim [36]. Sua existência pode ser evidenciada por oscilações presentes na função correlação de alturas para comprimentos de escala maiores que o comprimento característico das estruturas formadas, cuja medida dos mínimos geralmente nos dá o valor estatístico do comprimento característico das estruturas superficiais [36,37]. Contudo, no nosso caso, não podemos derivar os valores estatísticos de  $\lambda$  e  $R$  através dos mínimos na função correlação por dois motivos. Primeiro, a assimetria dos *ripples* influencia o valor médio do comprimento de onda  $\lambda$  por termos empregado um método bidimensional no cálculo da função correlação. Depois, a formação de uma modulação superposta aos *mounds* (veja figura 5.20) superestima o valor médio de  $R$  independentemente do método usado para calcular a função correlação.

Por outro lado, a mudança morfológica das superfícies de 3D para 2D com o aumento da temperatura e o valor baixo do expoente de rugosidade para o primeiro estágio na evolução dos *ripples*, em filmes depositados sobre substrato tipo nominal, mostram que a relevância do mecanismo de *bias* na difusão durante o crescimento depende tanto da temperatura como das condições iniciais, como veremos na discussão dos mecanismos de formação e evolução dos *ripples* e *mounds*.

Temperatura	Tipo	Intervalo de tempo (min)	$\alpha$	$\beta$	Morfologia
490 °C	Nominal	0.5 - 2.5	0.48 - 0.72	0.16 - 0.32	ilhas
		2.5 - 7.5	0.74 - 0.95	-	<i>ripples</i>
		7.5 - 90.0		0.06 - 0.1	<i>ripples</i>
	Vicinal C	0.5 - 7.5	0.78 - 0.98	0.31 - 0.34	<i>ripples</i>
		7.5 - 90.0		0.01 - 0.02	<i>ripples</i>
	Vicinal A	0.5 - 7.5	0.76 - 0.95	0.31 - 0.44	<i>ripples</i>
7.5 - 90.0		-		<i>ripples</i>	
460 °C	Nominal	1.0 - 30.0	0.74 - 0.90	-	<i>mounds</i>
	Vicinal C		0.68 - 0.71	-	<i>mounds</i>
	Vicinal A		0.73 - 0.81	-	<i>mounds</i>
530 °C	Nominal	1.0 - 30.0	0.51 - 0.80	-	monocamadas
	Vicinal C		0.54 - 0.74	-	monocamadas
	Vicinal A		0.31 - 0.53	-	monocamadas

Tabela 6.1: Resumo dos resultados experimentais obtidos.

## 6.2 *Coarsening* e Evolução de Inclinação Local

Na literatura, dois aspectos normalmente investigados na dinâmica de crescimento dos *mounds* são o processo de *coarsening* e a evolução da inclinação local  $m$  [51-53,63]. O processo de *coarsening* consiste no crescimento do comprimento característico apresentado pelas estruturas superficiais (pelo desaparecimento das estruturas menores) em função do tempo de deposição seguindo a lei de potência  $\lambda \sim t^n$  ( $R \sim t^n$ ). No nosso caso, para verificar a ocorrência desse processo, seria necessário investigarmos os valores médios  $\lambda$  e  $R$  de cada amostra em função do tempo. No entanto, nossas medidas diretas são capazes de indicar somente que  $\lambda$  e  $R$  estão nas faixas de 0.1 – 0.2  $\mu\text{m}$ , não mostrando de forma conclusiva qualquer aumento sistemático nos comprimentos característicos com o tempo de deposição. Além disso, nossos resultados de simulação mostram que após a definição dos *ripples*, eles crescem rapidamente em altura, mas mantêm o comprimento de onda aproximadamente constante.

Com relação à evolução da inclinação local  $m$ , é observado experimental e teoricamente

que  $m$  permanece constante [39,47,63] ou cresce com o tempo seguindo uma lei de potência  $m \sim t^\chi$  [47,51,52,63-67]. Nesta abordagem, a rugosidade da superfície  $w$  pode ser escrita em termos da inclinação local  $m$  e do tamanho das estruturas formadas ( $\lambda$  ou  $R$ ) pela seguinte relação  $w \sim m\lambda^\alpha$  ( $w \sim mR^\alpha$ ) com  $\alpha \approx 1$ . Dessa forma, se tanto a inclinação local como o comprimento característico seguirem leis de potência, podemos definir o expoente de crescimento  $\beta$  como  $\beta = \chi + \alpha n$ . Considerando esta relação, podemos derivar que para os *ripples* durante o intervalo de 0.5 a 7.5 min, a inclinação local  $m$  evolui obedecendo à lei de potência citada com  $0 < \chi \leq 0.44$ , onde o limite superior ocorreria na ausência de *coarsening* ( $n \approx 0$ ). Já no caso do crescimento das estruturas tipo *mounds*, o expoente de crescimento  $\beta$  não está definido. Isto significa que a evolução da inclinação  $m$  dos *mounds* não segue a lei de potência  $m \sim t^\chi$ .

### 6.3 Processo de Coalescência dos *Ripples*

O processo de coalescência durante o desenvolvimento dos *ripples* ocorre porque é energeticamente favorável à superfície. Ele simultaneamente diminui o número de cantos sobre a superfície e aumenta o tamanho das facetas, fatores que diminuem a energia livre superficial do filme cristalino [10,16]. Por outro lado, notamos que a coalescência é mais lenta nos substratos nominais. A origem desse atraso talvez seja a nucleação aleatória das ilhas sobre os grandes terraços presentes nos substratos nominais. A aleatoriedade das ilhas promove a formação dos *ripples* também aleatoriamente espalhados sobre a superfície, fato que dificulta a coalescência dos mesmos. Já nos substratos vicinais, as estruturas originadas pelo crescimento instável aparecem preferencialmente sobre os terraços mais largos. E como os terraços são geralmente orientados na direção perpendicular ao corte (mesmo nas amostras pós-desoxidação), estas estruturas se encontram alinhadas desde o início, favorecendo o processo de coalescência.

### 6.4 Mecanismos Relevantes na Formação dos *Ripples*

O atraso no surgimento dos *ripples* em substratos nominais acontece, provavelmente, porque a superfície inicial é praticamente plana. Como nos substratos vicinais a superfície inicial é mais rugosa, não observamos o mesmo retardo no aparecimento das estruturas atribuídas ao crescimento instável quando empregamos os substratos tipo A e C. Durante este estágio, a superfície varia de plana a apresentar ilhas aleatoriamente espalhadas. Logo,

as inclinações locais  $m$  são pequenas ( $\nabla h \approx 0$ ), motivo que nos sugere ser irrelevante o mecanismo de *bias* na difusão frente à difusão superficial neste estágio do crescimento. Essa hipótese explicaria porque os *ripples* aparecem somente para tempos superiores a 2.5 min. Por outro lado, os expoentes de rugosidade  $\alpha \sim 0.48 - 0.72$  e de crescimento  $\beta \sim 0.2 - 0.32$  estão próximos aos preditos pela equação contínua proposta simultaneamente por Das Sarma [15] e Villain [13], equação (3.15). O valor  $\beta \sim 0.2$  já havia sido obtido em outro trabalho sobre homoepitaxia de InP [60], embora tenha sido empregada outra técnica de caracterização superficial (função rugosidade unidimensional). Sob este ângulo, podemos sugerir que, ao menos para o intervalo de 0.5 a 2.5 min, a dinâmica superficial dos filmes de InP crescidos sobre substratos planos é descrita pela equação 3.15, levando à formação de uma superfície com características auto-afins. Em contra partida, após a nucleação de um número suficiente de ilhas, o mecanismo de *bias* na difusão torna-se importante e, por isso, ocorre a formação rápida de *ripples* no intervalo subsequente de 2.5 a 7.5 min. Já no caso dos substratos vicinais, a superfície inicial rugosa elimina a necessidade de nucleação prévia de ilhas para que o processo de crescimento instável torne-se relevante. Por conseqüência, o valor do expoente de rugosidade  $\alpha$  é mais próximo à unidade, inclusive para os filmes com tempo de deposição abaixo de 2.5 min.

A formação de *ripples* (estruturas assimétricas) alongados na direção  $[0\bar{1}1]$  nos filmes crescidos sobre substratos nominais indica uma difusão preferencial dos átomos e/ou moléculas adsorvidos na superfície nesta direção e revela o caráter anisotrópico da superfície de InP (100). Este mesmo resultado foi encontrado em outro trabalho experimental com InP(100) [60]. As prováveis causas para esta anisotropia são a reconstrução superficial do plano (100) [10,43,44] e o valor diferente da barreira Schwoebel para degraus tipo A e B. A primeira pode modificar as taxas de difusão sobre o plano (100) nas direções cristalinas  $[0\bar{1}1]$  e  $[0\bar{1}\bar{1}]$  ( $K_x \neq K_y$ ), enquanto a segunda torna anisotrópico o processo de *bias* na difusão ( $S_x \neq S_y$ ). Assim, seguindo a proposta de Rusponi et al [30,31] para explicar a evolução dos *ripples* formados por *sputtering* iônico em substratos de Cu(110), sugerimos a seguinte mudança nos coeficientes de difusão superficial  $K$  e *bias* na difusão  $S$ , a fim de considerar as características anisotrópicas do plano (100):

$$S \rightarrow \vec{S} = \begin{bmatrix} S_x & 0 \\ 0 & S_y \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad K \rightarrow \vec{K} = \begin{bmatrix} K_x & 0 \\ 0 & K_y \end{bmatrix} \quad (6.1)$$

onde  $S_x \sim 1 - \exp\left(\frac{-E_{S[0\bar{1}\bar{1}]}}{kT}\right)$ ,  $S_y \sim 1 - \exp\left(\frac{-E_{S[0\bar{1}1]}}{kT}\right)$ ,  $K_x \sim \exp\left(\frac{-E_{0[0\bar{1}\bar{1}]}}{kT}\right)$  e  $K_y \sim \exp\left(\frac{-E_{0[0\bar{1}1]}}{kT}\right)$ .

As constantes  $E_S$  e  $E_0$  são as barreiras Schwoebel e de difusão, respectivamente, enquanto o sub-índice agregado a elas indica a direção cristalina relacionada.

Por outro lado, a anisotropia extrínseca dos substratos vicinais, isto é, densidades diferentes de degraus A e B, influencia a direção dos *ripples*. Os *ripples* são alongados na direção perpendicular ao corte do substrato (veja seção 4.1) e o comprimento de onda  $\lambda$  é similar para os diferentes substratos (a ausência de variação de  $\lambda$  com o tipo de substrato também é verificada em nossos dados de simulação). Contudo, a verificação de crescimento anisotrópico nos substratos nominais revela a importância de considerarmos anisotropia nos mecanismos responsáveis pela dinâmica da superfície. Acreditamos que a inclinação  $m^*$  para o InP é maior do que  $2^\circ$  (inclinação dos substratos vicinais) mesmo à temperatura de  $490^\circ\text{C}$ .

A maior estabilidade da superfície para tempos de deposição acima de 7.5 min é creditada à formação de facetas sobre a superfície do filme depositado, quando a inclinação local dos *ripples* atinge um ângulo crítico. Medidas de TEM (*Transmission Electron Microscopy*) de alta resolução em *cross-sections* de estruturas de InGaAs/InP na direção cristalina presentes na literatura [59] mostram que se formam facetas  $\{411\}$  em filmes homoepitaxiais de InP que apresentam *ripples*. A formação de facetas também tem sido vista em crescimento epitaxial de Fe(001) sobre substratos de Mg(001) [47] e em homoepitaxia de Cu (100) [48].

Do ponto de vista teórico, se a formação de facetas leva à estabilização da superfície, então a sua presença deve resultar numa corrente ascendente nula. De fato, Siegert e Plischke [39], propondo uma mudança na função  $f(m)$  discutida na seção 3.3, tal que a função  $f(m)$  levasse em conta os planos singulares de uma rede cristalina cúbica, obtiveram a estabilidade da superfície através da formação de facetas. Em outras palavras, a certas inclinações críticas  $m_c$  correspondente aos ângulos dos planos singulares devemos ter  $f(m) \rightarrow 0$ . Por conseguinte, a corrente  $\vec{j}_S$  devido ao mecanismo instável ( $\vec{j}_S = f(m) \overleftrightarrow{S} \nabla h$ ) torna-se nula e, além disso, muda de sinal em  $m_c$ , ou seja, é ascendente para inclinações inferiores ao valor crítico e descendente para valores acima. Portanto, a estabilização dos filmes de InP por meio da formação de facetas pode ser prevista assumindo uma função  $f(m) = f_{\{411\}}(m)$  que leve em conta os planos  $\{411\}$  no cristal de InP.

Em vista dos aspectos discutidos nesta seção, supomos que a formação e evolução dos *ripples* pode ser bem descrita pela seguinte equação:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j} + F + \eta(\vec{x}, t) \quad (6.2)$$

com

$$\vec{j} = f_{\{411\}}(m) \vec{S} \nabla h + \vec{K} \nabla (\nabla^2 h)^2. \quad (6.3)$$

Além disso, como discutiremos nas duas seções seguintes, acreditamos que a equação acima é suficiente para explicar a formação e desenvolvimento dos *mounds* e a dinâmica superficial a 530 °C. Em resumo, ela pode nos dar uma boa visão da dinâmica superficial dos filmes homoepitaxiais de InP crescidos pela técnica CBE.

## 6.5 Mecanismos Relevantes na Formação dos *Mounds*

A presença de estruturas com um comprimento característico ( $R \sim 0.1 - 0.2 \mu\text{m}$ ) indica que o crescimento a 460 °C é conduzido pelo mecanismo de *bias* na difusão. Por outro lado, o valor do expoente de rugosidade não tão próximo à unidade e a formação de uma modulação superposta aos *mounds* indicam que outros processos são simultaneamente importantes como, por exemplo, as flutuações no fluxo de deposição. A diminuição da temperatura de 490 °C para 460 °C reduz a energia térmica das espécies químicas adsorvidas sobre a superfície e, portanto, a taxa de difusão. Por sua vez, a diminuição da difusão ( $\vec{K}$ ) leva ao aumento do tempo necessário para a superfície relaxar. Assim, sob o mesmo fluxo de partículas  $F$ , o mecanismo de relaxação é menos eficiente e desse modo a superfície conserva a rugosidade causada pelas flutuações no fluxo de deposição. Tal cenário explica porque os filmes depositados sobre os substratos nominais tornam-se rugosos mais rapidamente.

Por outro lado, a redução na energia térmica das espécies adsorvidas provoca a diminuição do efeito anisotrópico devido a diferentes barreira Schwoebel nos degraus A e B, ou de outra forma,  $S_x \approx S_y$  e deixa mais relevante o mecanismo de *bias* na difusão em comparação ao mecanismo de difusão propriamente dito na determinação da morfologia superficial. A probabilidade de espécies químicas adsorvidas ultrapassarem os degraus (A ou B) cai a um valor que leva a praticamente todos os átomos e/ou moléculas, se difundindo, serem refletidos ao se aproximarem das vizinhanças de um terraço mais baixo.

Levando em conta estas considerações, a corrente superficial  $\vec{j}$  pode ser escrita da seguinte forma:

$$\vec{j} = f_{\{411\}}(m) S \nabla h + \vec{K} \nabla (\nabla^2 h). \quad (6.4)$$

Aqui suprimimos o termo  $\sigma \nabla (\nabla h)^2$  uma vez que o mecanismo microscópico representado por ele deve ocorrer mais fortemente a temperaturas mais altas [15].

Essa mudança na corrente superficial explica a formação de *mounds* (estruturas simétricas) mesmo sendo a superfície do cristal de InP anisotrópica. Apesar da diminuição tornar mais acentuada a anisotropia na difusão superficial, o seu efeito é insignificante devido à forte atuação do mecanismo de *bias* na difusão, comprovada pela formação rápida dos *mounds*, anterior a 1.0 min de deposição.

Para finalizar, o fato dos filmes crescidos sobre substratos tipo nominal, A e C apresentarem a mesma morfologia indica que o comprimento de difusão  $\ell_D$  é menor do que a largura média dos terraços  $\ell_m$  nos substratos vicinais ( $\ell_m > \ell_D$ ). Assim, a influência que os degraus poderiam ter sobre a morfologia superficial dos filmes é minimizada. Sob outro ângulo, o surgimento de *mounds* em todos os tipos de substratos mostra que a inclinação  $m^*$  a esta temperatura, para a qual a função  $f(m) = f_{\{411\}}(m)$  possui o primeiro máximo, é superior aos  $2^\circ$  *off* dos substratos vicinais empregados no crescimento ( $m^* > 2^\circ$ ). Diante deste fato e de que a dependência de  $m^*$  é inversamente proporcional à temperatura [38], é de se esperar a presença de *mounds* também nos substratos vicinais à temperatura mais baixa.

## 6.6 Mecanismos Relevantes no Crescimento 2D

A elevação da temperatura faz crescer acentuadamente a energia térmica dos átomos e/ou moléculas adsorvidas e, por conseqüência, aumenta a difusão superficial, além de torná-la praticamente isotrópica. Pelo contrário, o mecanismo de *bias* na difusão diminui drasticamente, de modo a poder ser ignorado frente à difusão superficial. Desse modo, a corrente superficial  $\vec{j}$  é composta da seguinte forma:

$$\vec{j} = K\nabla(\nabla^2 h) - \sigma\nabla(\nabla h)^2. \quad (6.5)$$

Então, vemos que a dinâmica superficial dos filmes depositados a  $530^\circ\text{C}$  é basicamente controlada pelos mecanismos presentes na equação 3.15, de acordo com os valores do expoente de rugosidade medidos, se excluirmos a formação de defeitos nos filmes depositados sobre substrato tipo nominal.

# Capítulo 7

## Conclusões

Neste trabalho, investigamos a correlação espacial e evolução temporal da morfologia de filmes homoepitaxiais de InP(100). Para tanto, determinamos os expoentes de escala  $\alpha$  e  $\beta$  através do cálculo das funções correlação e rugosidade para as imagens de AFM da superfície dos filmes.

A morfologia dos filmes de InP varia de 3D a 2D dentro da faixa de temperatura empregada na técnica para as mesmas condições de fluxo e pressão e exibe a formação de *ripples* para um valor crítico de temperatura. A formação dos *ripples* para filmes crescidos sobre substratos nominais indica que o plano singular (100) é intrinsecamente anisotrópico. Além disso, a presença de terraços alinhados nos substratos vicinais determina a direção de alongamento dos *ripples*.

Os valores dos expoentes críticos e a observação morfológica superficial direta mostram que o mecanismo de crescimento instável é predominante durante a dinâmica superficial de crescimento dos filmes de InP(100) (inclusive nos substratos vicinais), exceto para certos limites (temperatura alta e tempos iniciais em substratos nominais a temperatura intermediária) onde a evolução da superfície pode ser descrita pela equação contínua proposta por Lai-Das Sarma e Villain (equação 3.15). Dessa forma, apesar de ser possível medir tanto  $\alpha$  e  $\beta$  em várias etapas da evolução morfológica, a relação de Family-Vicsek não é obedecida quando o mecanismo de *bias* na difusão é relevante.

Em contra partida ao processo de crescimento instável, os resultados indicam que a superfície torna-se mais estável quando os *ripples* atingem uma inclinação crítica. Isto ocorre devido à formação de facetas energeticamente favoráveis à superfície. De forma menos nítida, os *mounds* exibem este mesmo comportamento de estabilização.

Apesar do crescimento instável ser minimizado pela formação de facetas, os valores de  $\beta$

mostram que a superfície continua a evoluir, fato que se deve a vários motivos. Primeiro, o processo de coalescência dos *ripples* permanece após a formação das facetas, principalmente nos filmes depositados sobre os substratos nominais. Outro fato é que, provavelmente, a formação dos *ripples* seja uma fase transitória entre superfícies iniciais basicamente 2D e superfícies 3D isotrópicas (*mounds*). Já no caso dos *mounds*, o aparecimento de uma modulação superposta deve ser a principal causa para que  $\beta$  não seja nulo para tempos longos de deposição dentro do intervalo investigado.

Os principais aspectos da dinâmica superficial podem ser previstos qualitativamente pela equação não linear e anisotrópica 6.2, inclusive a formação de facetas e influência do tipo de substrato de InP(100) empregado. No entanto, é bom lembrar que, na dedução desta equação, levamos em conta somente os processos de deposição e difusão superficial e formação de facetas. Não é possível dizer *a priori* que a modulação superposta aos *mounds* pode ser suportada por esta equação e, portanto, ser originada pelos mecanismos incorporados por ela. A prova disto pode ser dada através da simulação numérica e respectiva análise morfológica e dos expoentes críticos obtidos.

Com isto em mente, temos como perspectivas futuras desenvolver a parte de simulação numérica para estudar as características da equação 6.3 proposta para o crescimento em uma rede bidimensional de cálculo, e consecutiva determinação dos expoentes de escala. Nesse sentido, é preciso determinar a forma explícita da função  $f(m)$  para ser levada em conta a formação de facetas {411} sobre o filme. Além disso, desejamos estudar um outro tipo de processo de instabilidade, denominado barreira de canto de degrau [69], o qual pode ser efetivo nos filmes crescidos no regime 2D, principalmente para estudar a irregularidade observada em substratos vicinais tipo A e a forma dos terraços em substratos nominais.

Por fim, pretendemos implementar também diferentes funções correlação e espectro de potência para investigar a evolução temporal do comprimento de onda  $\lambda$  dos *ripples* e tamanho lateral  $R$  dos *mounds*, no intuito de determinar a ocorrência ou não de *coarsening* dessas estruturas.

# Referências Bibliográficas

- [1] *Handbook on Semiconductors, Device Physics* vol. 4 (North Holland, Amsterdam 1993)
- [2] René T. H. Rongen, *Chemical Beam Epitaxy of  $Ga_xIn_{(1-x)}$ As/InP Multiple Layer Structures* (Thesis in Eindhoven University of Technology, 1996)
- [3] *Academic Press Dictionary of Science and Technology* (Academic Press, San Diego, 1992) pp. 761
- [4] E. H. C. Parker, ed., *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy* (Plenum Press, New York, 1985)
- [5] Yu-Min Houn, "Chemical beam epitaxy", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **17**, 277 (1992)
- [6] T. Martin, C. R. Whitehouse and P. A. Lane, "Growth mechanism studies in CBE, MOMBE", *Journal of Crystal Growth* **107**, 969 (1991)
- [7] A.-L. Barabási and H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, 1995)
- [8] [8] M. G. Lagally, ed., *Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces* (Plenum Press, New York, 1990)
- [9] R. Jullein, J. Kertész, P. Meakin and D. E. Wolf, eds., *Surface Disordering: Growth, Roughening and Phase Transition* (Nova Science, New York, 1992)
- [10] Jeffrey Y. Tsao, *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy* (Academic Press, San Diego, 1993)
- [11] S. Das Sarma, S. M. Paik, K. E. Khor, and A. Kobayashi, "Atomistic numerical simulation of epitaxial crystal growth", *J. Vac. Sci. Technol.* **B5**, 1179 (1987)

- [12] P. A. Maksym, "Fast monte carlo simulation of MBE growth", *Semicond. Sci. Technol.* **3**, 594 (1988)
- [13] J. Villain, "Continuum models of crystal growth from atomic beams with and without desorption", *J. Phys. I* **1**, 19 (1991)
- [14] D. D. Vvedensky, A. Zangwill, C. N. Luse and M. R. Wilby, "Stochastic equations of motion for epitaxial growth", *Phys. Rev. E* **48**, 852 (1993)
- [15] Z.-W. Lai and S. Das Sarma, "Kinetic growth with surface relaxation: continuum versus atomistic models", *Phys. Rev. Letters* **66**, 2348 (1991)
- [16] C. Godrèche, eds, *Solids Far From Equilibrium* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991)
- [17] J. Krug, "Origins of scale invariance in growth processes", *Advances in Physics* **46**, 139 (1997)
- [18] Dror Sarid, *Scanning Force Microscopy* (Oxford University Press, New York, 1991)
- [19] T. R. Thomas, *Rough Surfaces* (Longman, London, 1982)
- [20] F. Family and T. Vicsek, eds, *Dynamics of Fractal Surfaces* (World Scientific, Singapore, 1991)
- [21] F. Family and T. Vicsek, "Scaling of the active zone in the Eden process on percolation networks and the ballistic model", *J. Phys. A* **18**, L75 (1985)
- [22] F. Family, "Rough surfaces: scaling theory and universality", in *Universalities in Condensed Matter Physics*, edited by R. Jullien, L. Peliti, R. R. and N. Boccara (Springer-Verlag, Berlin, 1988)
- [23] F. Family, "Dynamic scaling and phase transitions in interface growth", *Physica A* **168**, 561 (1990)
- [24] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, San Francisco, 1982)
- [25] J. Feder, *Fractals* (Plenum Press, New York, 1988)
- [26] T. Vicsek, *Kinetic Growth Phenomena*, 2<sup>nd</sup> Edition (World Scientific, Singapore, 1992)
- [27] M. G. Lagally, "Atom motion on surfaces", *Physics Today* **46**, 24 (1993)

- [28] D. J. Eaglesham, H.-J. Gossmann and M. Cerullo, "Limiting thickness  $h_{epi}$  for epitaxial growth and room-temperature Si growth on Si(100)", *Phys. Rev. Letters* **65**, 1227 (1990)
- [29] J. R. Arthur, "Interaction of Ga and As molecular beams with GaAs surfaces", *J. Appl. Phys.* **39**, 4032 (1968)
- [30] S. Rusponi, G. Costantini, C. Boragno, and U. Valbusa, "Scaling laws of the ripple morphology on Cu(110)", *Phys. Rev. Letters* **81**, 4184 (1998)
- [31] S. Rusponi, G. Costantini, C. Boragno, and U. Valbusa, "Ripple wave vector rotation in anisotropic crystal sputtering", *Phys. Rev. Letters* **81**, 2735 (1998)
- [32] M. A. Makeev and A.-L. Barabási, "Ion-induced surface diffusion in ion sputtering", *Appl. Phys. Letters* **71**, 2800 (1997)
- [33] R. M. Bradley and J. M. E. Harper, "Theory of ripple topography induced by ion bombardment", *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 2390 (1988)
- [34] G. Ehrlich and F. G. Hudda, "Atomic view of surface self-diffusion: tungsten on tungsten", *J. Chem. Phys.* **44**, 1039 (1966)
- [35] R. L. Schwoebel, "Step motion on crystal surfaces II", *J. Appl. Phys.* **40**, 614 (1968)
- [36] M. Siegert and M. Plischke, "Formation of pyramids and mounds in molecular beam epitaxy", *Phys. Rev. E* **53**, 307 (1996)
- [37] H. -N. Yang, Y. -P. Zhao, A. Chan, T. -M. Lu and G. -C Wang, "Sampling-induced hidden cycles in correlated random rough surfaces", *Phys. Rev. B* **56**, 4224 (1997)
- [38] M. D. Johnson et al, "Stable and unstable growth in molecular beam epitaxy", *Phys. Rev. Letters* **72**, 116 (1994)
- [39] M. Siegert and M. Plischke, "Slope selection and coarsening in molecular beam epitaxy", *Phys. Rev. Letters* **73**, 1517 (1994)
- [40] M. Rost, P. Smilauer and J. Krug, "Unstable epitaxy on vicinal surfaces", *Surf. Science* **369**, 393 (1996)
- [41] J. Bettini, *Crescimento Epitaxial de  $In_xGa_{(1-x)}P$  sobre GaAs pela Técnica de Epitaxia por Feixe Químico (CBE)* (tese de mestrado apresentada ao IFGW, Campinas, 1996)

- [42] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, New York, 1988)
- [43] Y. Morishita, S. Maruno, M. Gotoda, Y. Nomura and H. Ogata, "Observations on intensity oscillations in reflection high-energy electron diffraction during gas source beam epitaxy of InP", *Appl. Phys. Letters* **53**, 42 (1988)
- [44] Y. Morishita, M. Imaizumi, M. Gotoda, S. Maruno, Y. Nomura and H. Ogata, "RHEED intensity oscillations observed in chemical beam epitaxy of InP", *J. Cryst. Growth* **105**, 221 (1990)
- [45] A. Bunde and S. Havlin, eds, *Fractals in Science* (Springer-Verlag, Berlin, 1994)
- [46] J. E. Van Nostrand, S. J. Chey and D. G. Cahill, "Low-temperature growth of singular and vicinal Ge(001)", *Phys. Rev. B* **57**, 12536 (1998)
- [47] K. Thurmer, R. Koch, M. Weber and W. H. Rieder, "Dynamic evolution of pyramid structures during growth of epitaxial Fe(001) films", *Phys. Rev. Letters* **75**, 1767 (1995)
- [48] H. -J. Ernst, F. Fabre and R. Folkerts and J. Lapujoulade, "Observation of a growth instability during low temperature molecular beam epitaxy", *Phys. Rev. Letters* **72**, 112 (1994)
- [49] V. R. Coluci, M. A. Cotta, C. A. C. Mendonça, K. M. I. -Landers and M. M. G. de Carvalho, "Surface morphologies in GaAs homoepitaxy: mound formation and evolution", *Phys. Rev. B* **58**, 1947 (1998)
- [50] J. E. Van Nostrand, S. J. Chey, M. -A. Hasan, David G. Cahill and J. E. Greene, "Surface morphology during multilayer epitaxial growth of Ge(001)", *Phys. Rev. Letters* **74**, 1127 (1995)
- [51] J. A. Strocio, D. T. Pierce, M. D. Stiles and A. Zangwill, "Coarsening of unstable surface features during Fe(001) homoepitaxy", *Phys. Rev. Letters* **75**, 4246 (1995)
- [52] J. -K. Zuo and J. f. Wendelken, "Evolution of mound morphology in reversible homoepitaxy on Cu(100)", *Phys. Rev. Letters* **78**, 2791 (1997)
- [53] H. J. Kim, D. Y. Noh, J. H. Je and Y. Hwu, "Evolution of surface morphology during Fe/Si(111) and Fe/Si(001) heteroepitaxy", *Phys. Rev. B* **59**, 4650 (1999)
- [54] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, 2<sup>nd</sup> Edition (Cambridge University Press, New York, 1992)

- [55] P. D. Lax, R. D. Richtmyer, "Survey of the stability of linear finite difference equations", *Comm. Pure Appl. Math.* **9**, 267 (1956)
- [56] W. Tedeschi, *Contribuição ao Estudo da Evolução de Gases em Partículas - Um Modelamento mais Realístico* (tese de mestrado apresentada ao IFGW, Campinas, 2000)
- [57] L. S. M. Soares, M. A. Cotta, C. A. C. Mendonça, K. M. I. -Landers and M. M. G. de Carvalho, "Equilibrium shape and nucleation on InP(001) surfaces: effect of surface steps", *J. Cryst. Growth* **191**, 44 (1998)
- [58] S. Rusponi, C. Boragno, and U. Valbusa, "Ripple structure on Ag (110) surface induced by ion sputtering", *Phys. Rev. Letters* **78**, 2795 (1997)
- [59] M. A. Cotta, R. A. Hamm, S. N. G. Chu, R. Hull, L. R. Harriot and H. Temkin, "Kinetic roughness in epitaxy (experimental)", *Materials Sci. and Eng. B* **30**, 137 (1995)
- [60] M. A. Cotta, R. A. Hamm, T. W. Staley, S. N. G. Chu, L. R. Harriott and M. B. Panish, "Kinetic surface roughening in molecular beam epitaxy of InP", *Phys. Rev. Letters* **70**, 4106 (1993)
- [61] J. E. Van Nostrand, S. J. Chey, D. G. Cahill, A. E. Botchkarev and H. Morkoç, "Surface morphology of GaAs(001) grown by solid- and gas-source molecular beam epitaxy", *Surf. Science* **346**, 136 (1996)
- [62] T. Maroutian, L. Douillard and H. -J. Ernst, "Wavelength selection in unstable homoepitaxial step flow growth", *Phys. Rev. Letters* **83**, 4353 (1999)
- [63] P. Smilauer and D. D. Vvedensky, "Coarsening and slope evolution during unstable epitaxial growth", *Phys. Rev. B* **52**, 14263 (1995)
- [64] C. Orme, M. D. Johnson, K. -T. Leung, B. G. Orr, P. Smilauer and D. D. Vvedensky, "Studies of large scale unstable growth formed during GaAs(001) homoepitaxy", *J. Cryst. Growth* **150**, 128 (1995)
- [65] A. W. Hunt, C. Orme, D. R. M. Williams, B. G. Orr and L. M. Sander, "Instabilities in MBE growth", *Europhys. Letters* **27**, 611 (1994)
- [66] O. P. -Louis, C. Misbah, Y. Saito, J. Krug and P. Politi, "New nonlinear evolution equation for steps during molecular beam epitaxy on vicinal surfaces", *Phys. Rev. Letters* **80**, 4221 (1998)

- [67] M. Rost and J. Krug, "Coarsening of surface structures in unstable epitaxial growth", *Phys. Rev. E* **55**, 3952 (1997)
- [68] M. A. Cotta, R. A. Hamm, S. N. G. Chu, L. R. Harriot and H. Temkin, "On the origin of oval defects in metalorganic molecular beam epitaxy of InP", *Appl. Phys. Letters* **66**, 2358 (1995)
- [69] O. P. -Louis, M. R. D'Orsogna and T. L. Einstein, "Edge diffusion during growth: the kink Ehrlich-Schwoebel effect and resulting instabilities", *Phys. Rev. Letters* **82**, 3661 (1999)