

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física 'Gleb Wataghin'

# Formação de ligas em nanocristais epitaxiais de GeSi:Si(001)

Marina Soares Leite

Tese apresentada ao Instituto de  
Física 'Gleb Wataghin' como requisito para a  
obtenção do título de Doutor em Ciências

Orientador

Dr. Gilberto Medeiros Ribeiro  
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Este exemplar corresponde à redação  
final da tese de doutorado defendida pela  
aluna Marina Soares Leite e aprovada pela  
Comissão julgadora

Campinas  
2007

29 janeiro 2008  
GMR

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

L536f

Leite, Marina Soares

Formação de ligas em nanocristais epitaxiais de GeSi:Si (001) /  
Marina Soares Leite. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.

Orientador: Gilberto Medeiros Ribeiro.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Semicondutores. 2. Nanocristais. 3. Termodinâmica.  
4. Raios X – Difração. 5. Microscopia de força atômica.

I. Ribeiro, Gilberto Medeiros. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

- **Título em inglês:** Alloying in GeSi:Si (001) epitaxial nanocrystals
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Semiconductors
  2. Nanocrystals
  3. Thermodynamics
  4. X-Rays – Diffraction
  5. Atomic force microscopy
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutora em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Gilberto Medeiros Ribeiro  
Prof<sup>a</sup>. Belita Koiller  
Prof<sup>a</sup>. Mônica Alonso Cotta  
Prof. Antônio José Roque da Silva  
Prof. Alfredo Gontijo de Oliveira
- **Data da defesa:** 14.09.2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MARINA SOARES LEITE - RA 007140**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 14/09/2007.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Gilberto Medeiros Ribeiro (Orientador da Candidata)  
LNLS

Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva - IF/USP

Prof. Dr. Alfredo Gontijo de Oliveira - DF/ICE/UFMG

Prof. Dr. Belita Koiller - DFS/IF/UFRJ

Prof. Dr. Mônica Alonso Cotta - DFA/IFGW/UNICAMP



Para minha família.



*Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you any more.*

Atribuído a Arnold Sommerfeld.



# Agradecimentos

A realização deste projeto não teria sido possível sem a ajuda constante de várias pessoas, em aspectos distintos. Durante o período do meu doutorado tive a oportunidade de trabalhar com pessoas do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e de outras instituições, o que acredito ter sido fundamental para o meu amadurecimento profissional. Gostaria, portanto, de agradecer a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, me ajudaram durante o decorrer do meu doutorado. Em particular, sou extremamente grata às seguintes pessoas:

Gilberto pela excepcional orientação durante esse período, não apenas com relação ao projeto científico, mas como em todos os momentos nos quais busquei seus conselhos. Agradeço-o também pela confiança ao me aceitar como estudante, oportunidade que tentei aproveitar ao máximo. Considero um privilégio sua presença constante no laboratório para discutir física, comemorar os resultados positivos e compartilhar meus erros. Sua paciência e seu entusiasmo contagiante foram fundamentais para eu entender que os mais importantes frutos de um trabalho de doutorado demoram a amadurecer. Obrigada, ainda, por todas as oportunidades oferecidas, principalmente a chance de participar de várias conferências e de ter contato com diferentes ambientes científicos. E, finalmente, por proporcionar um ambiente de trabalho bastante produtivo e divertido.

Todos do Laboratório de Microscopias de Tunelamento e de Força Atômica (MTA) pela convivência. A Vinícius e Giovanni por estarem sempre dispostos a ajudar e por terem se tornado grandes amigos.

Maria Helena pela disponibilidade durante os experimentos envolvendo os ataques químicos seletivos, o que requisitou o uso do Laboratório de Microfabricação.

Todos do LNLS pelo ambiente de trabalho.

Todos da Pós-graduação do Instituto de Física 'Gleb Wataghin' pela agi-

lidade em todos os momentos nos quais requisitei algum tipo de auxílio.

Jerry Floro (University of Virginia), Rogério Magalhães Paniago (UFMG), Ted I. Kamins (HP/Palo Alto) e R. Stanley Williams (HP/Palo Alto) pelas discussões durante o desenvolvimento dos artigos referentes aos capítulos 3 e 4 desta tese.

Prof. Dr. Oliver Schmidt e todo o grupo do Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, em Stuttgart, na Alemanha, por me receberem no grupo de MBE durante o período de 5 meses e meio, no qual tive a oportunidade de trabalhar com nanoestruturas semicondutoras de SiGe e III-V.

Prof. Dr. Paul Koenraad e todo o grupo do COBRA Inter-University Research Institute, Department of Applied Physics, Eindhoven University of Technology, na Holanda, pela atenção durante a curta temporada (apenas 6 semanas) na qual pude aprender a técnica de clivagem *in-situ* em seção transversa no microscópio de tunelamento (STM) e aplicá-la a pontos quânticos enterrados de InP e InAs em GaAs.

Prof. Iouri Poussep, Haroldo Arakaki e Carlos Alberto de Souza (IF/USP São Carlos) por disponibilizar a máquina de MBE do IF para o crescimento de amostras de pontos quânticos III-V.

Prof. Alfredo Gontijo de Oliveira, Prof<sup>a</sup>. Belita Koiller, Prof. Antônio José Roque da Silva e Prof<sup>a</sup>. Mônica Alonso Cotta por terem aceitado o convite para participar da avaliação desta tese e por todas as sugestões para melhorar a qualidade do correspondente trabalho.

Finalmente, agradeço à FAPESP (processo 03/09374-9), à HPBrasil, ao CNPq, ao DAAD (Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico) e aos meus pais pelo apoio financeiro.

# Resumo

As propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais em escala nanométrica dependem fortemente de sua composição química, assim como seu tamanho e forma. Uma variedade de morfologias distintas pode ser formada controlando-se as condições experimentais durante o crescimento epitaxial de Ge sobre um substrato de Si(001). Em particular, ilhas tridimensionais com tamanho e forma bem definidos são formadas para minimizar a energia total do sistema. O trabalho apresentado nesta tese de doutorado consiste no estudo da formação de ligas em ilhas de GeSi:Si(001) cristalinas obtidas via crescimento epitaxial tanto no regime cinético quanto no de *quasi*-equilíbrio, através da determinação da composição química e dos campos de deformação dessas nanoestruturas.

No regime cinético de crescimento investigou-se as moléculas de pontos quânticos (QDMs, do inglês *Quantum Dot Molecules*), estruturas compostas por uma depressão central com facetas {105} e quatro ilhas alongadas, também com facetas {105}, ao seu redor, formadas a partir de um processo conhecido como nucleação cooperativa. As QDMs foram obtidas por epitaxia de feixe molecular para condições bastante específicas de crescimento: Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>, 550 °C e taxa de deposição de 1,0 Å/s. A estreita distribuição de tamanhos desse conjunto de ilhas permitiu o mapeamento de sua composição e deformação através da difração de raios-x em incidência rasante (GIXRD, do inglês *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*), apesar da simetria complexa envolvida. A concentração de Ge varia significativamente nessas nanoestruturas e difere consideravelmente da sua composição nominal, atingindo quase 100 % no topo das ilhas, indicando uma redistribuição atômica significativa durante o crescimento, associada a processos de difusão na superfície. Regiões comprimidas e tencionadas foram encontradas nas QDMs e no substrato, em acordo com cálculos de elementos finitos para a relaxação da rede.

A formação das ligas em ilhas de GeSi e a influência dos diferentes me-

canismos envolvidos foram investigadas para morfologias correspondentes ao regime de *quasi*-equilíbrio. As forças generalizadas que governam a formação dessas ligas, tensão e gradiente do potencial químico, bem como os potenciais termodinâmicos, entalpia, entropia de mistura e energia livre de Gibbs, foram quantitativamente avaliados para um conjunto de amostras de domos obtido por deposição via química. Tratamentos térmicos pós-crescimento em ambientes de  $H_2$  e de  $PH_3$  foram utilizados para fazer-se uma analogia com um sistema aberto e outro fechado do ponto de vista termodinâmico, respectivamente. A entropia de mistura tem uma contribuição bastante significativa para a energia total desses sistemas, prevalecendo sobre a entalpia, associada às deformações do filme.

Há essencialmente três mecanismos envolvidos na formação das ligas de GeSi: a troca de átomos Si/Ge que acontece durante o crescimento, a difusão na superfície e a difusão intra-ilha. A importância relativa entre cada mecanismo foi avaliada através da determinação do perfil de composição para ilhas de Ge:Si(001) em formato de domos mediante um conjunto de ataques químicos seletivos e medidas de GIXRD. Para amostras crescidas a mais alta taxa de deposição a interdifusão foi reduzida. A difusão na superfície do Si dominou durante o tratamento térmico em  $H_2$  (sistema aberto), enquanto a difusão do Ge e a difusão intra-ilha prevaleceram durante o tratamento térmico em um ambiente de  $PH_3$  (sistema fechado no que concerne o Si).

Ainda no regime de equilíbrio local, estudou-se a formação de misturas em superdomos: ilhas formadas a partir dos domos, com facetas bem definidas e planos de discordâncias que aliviam as tensões do filme. Essas estruturas desenvolvem-se através do processo de amadurecimento de Ostwald, no qual as ilhas maiores crescem ainda mais às custas das menores.

Em resumo, investigou-se a composição química de diversas morfologias de nanoestruturas de GeSi crescidas epitaxialmente sobre Si(001). Os processos de formação destas ligas foram avaliados experimentalmente. Finalmente, pôde-se investigar em detalhes a termodinâmica de sistemas nanométricos.

# Abstract

The structural and electronic properties of nanoscale materials strongly depend on the chemical composition, as well as their size and shape. A big variety of morphologies can be achieved by controlling the experimental conditions during the epitaxial growth of Ge on a Si(001) substrate. In particular, three-dimensional islands with well defined size and shape are formed in order to minimize the system's total energy. The work presented in this thesis consist in the study of the alloying in GeSi:Si(001) crystalline islands obtained by epitaxial growth methods in the kinetically-limited and the quasi-equilibrium regimes, beyond the chemical composition and strain fields determination of these nanostructures.

In the kinetically-limited regime the Quantum Dot Molecules (QDMs) were investigated. These nanostructures are composed by a central  $\{105\}$  faceted pit and four elongated islands, also  $\{105\}$  faceted, at the pit surrounding, and formed by a cooperative nucleation process. The QDMs were obtained by molecular beam epitaxy for specific growth conditions:  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ , substrate temperature of 550 °C and deposition rate of 1.0 Å/s. The narrow size distribution of the ensemble of islands allowed the chemical composition and strain fields maps by Grazing Incidence Anomalous X-Ray Diffraction (GIXRD), besides the complex symmetry involved. The Ge concentration was found to vary significantly from the nominal composition, it is almost 100 % at the islands top, indicating a strong atomic redistribution during the film growth, associated to surface diffusion processes. Compressed and tensile regions were found to co-exist inside the QDMs and the Si substrate, in agreement with finite element calculations performed for the same morphologies for the lattice relaxation.

The alloying issue in GeSi islands and the mechanisms influence were investigated for different morphologies corresponding to the quasi-equilibrium regime. The driving forces for alloying - stress and the chemical potential

gradient - and the thermodynamical potentials - enthalpy, mixing entropy and the Gibbs free energy - were quantitatively evaluated for an ensemble of samples of dome shaped islands obtained by chemical vapor deposition. Pos-growth annealing in  $H_2$  and  $PH_3$  environments were used in analogy with an open and closed systems from the thermodynamical point of view, respectively. The mixing entropy was found to have a strong contribution to the total energy, prevailing from the enthalpy, associated with the strain.

There are essentially three different mechanisms involved in the alloying of epitaxial nanocrystals: intermixing between Si/Ge atoms during growth, surface diffusion, and in-traisland diffusion. The relative importance of each mechanism was evaluated in determining a particular composition profile for dome-shaped Ge:Si (001) islands using a selective chemical etching and GIXRD measurements. For samples grown at a faster rate, intermixing during growth was reduced. Si surface diffusion dominates during  $H_2$  annealing (opened system), whereas Ge surface diffusion and in-traisland diffusion prevail during annealing in a  $PH_3$  environment (closed system concerning Si).

Also in the quasi-equilibrium regime, the superdomes (SDs) formation were studied. These islands, with well defined facets, are formed through the dome-shaped ones and present dislocation which relieves the strain. These nanostructures are formed due to Ostwald ripening process, where the larger islands grow by consuming the smaller ones.

Summarizing, the chemical composition was investigated in SiGe:Si(001) epitaxial nanostructures with different morphologies. The alloying processes were experimentally evaluated. Finally, the thermodynamical potentials were investigated in detail for nanoscale systems.

# Acrônimos

- NP - nanopartícula
- 2D - duas dimensões
- 3D - três dimensões
- QD - ponto quântico, do inglês *Quantum Dot*
- DE - densidade de estados
- QDM - molécula de ponto quântico, do inglês *Quantum Dot Molecule*
- OR - amadurecimento de Ostwald, do inglês *Ostwald Ripening*
- SD - superdomo
- ML - monocamadas, do inglês *monolayer*
- FCC - cubo de face centrada, do inglês *Face-Centered Cubic*
- ATG - instabilidade de Asaro-Tiller-Grinfeld
- STM - microscopia de tunelamento, do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*
- AFM - microscopia de força atômica, do inglês *Atomic Force Microscopy*
- WL - camada que molha, do inglês *Wetting Layer*
- FM - modo de crescimento Frank-van der Merve
- SK - modo de crescimento Stranski-Krastanov
- VW - modo de crescimento Volmer-Weber
- MBE - epitaxia por feixe molecular, do inglês *Molecular Beam Epitaxy*
- CVD - deposição via química, do inglês *Chemical Vapor Deposition*
- UHV - ultra-alto vácuo, do inglês *Ultra-High Vacuum*
- RHEED - difração de elétrons com alta energia, do inglês *Reflection High-Energy Electron Diffraction*
- XRD - difração de raios-x, do inglês *X-Ray Diffraction*
- GIXRD - difração de raios-x em incidência rasante, do inglês *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*
- RSM - mapa no espaço recíproco, do inglês *Reciprocal Space Map*
- DSP - Detector Sensível à Posição
- BPA - solução química composta por  $\text{HF}:2\text{H}_2\text{O}_2:3\text{H}_3\text{CCOOH}$

MC - simulação de Monte Carlo

CEF - Cálculos de Elementos Finitos

RBS - retro-espalhamento de Rutherford, do inglês *Rutherford Back Scattering*

EELS - espectroscopia de perda de energia por elétrons, do inglês *Electron Energy Loss Spectroscopy*

# Lista de Símbolos

$a_{filme}$  (Å) - parâmetro de rede de um filme depositado epitaxialmente sobre um substrato

$a_{sub}$  (Å) - parâmetro de rede do substrato

$a_{Si}$  (Å) - parâmetro de rede do Si

$a_{Ge}$  (Å) - parâmetro de rede do Ge

$\mu$  (meV) - potencial químico

$\nabla\mu$  (meV/Å) - gradiente do potencial químico

$k$  ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K) - constante de Boltzmann

$T$  (K ou °C) - temperatura

$\lambda$  (nm) - comprimento de onda

$D$  ( $\text{nm}^{-1}$ ) - comprimento de difusão do Ge

$x$  (fração) - concentração de Ge

$a(x)$  (Å) - espaçamento de rede para um filme relaxado com composição  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$

$a'_{\parallel}$  (Å) - espaçamento de rede paralelo ao substrato

$a'_{\perp}$  (Å) - espaçamento de rede perpendicular ao substrato

$\varepsilon$  (%) - deformação da rede (*strain*)

$\varepsilon_{\parallel}$  (%) - deformação da rede paralela ao substrato

$\varepsilon_{\perp}$  (%) - deformação da rede perpendicular ao substrato

$\gamma_{ij}$  (%) - deformação nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$

$\tau_{ij}$  ( $\text{GPa}^{-1}$ ) - tensão de cisalhamento nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$

$\sigma$  (GPa) - tensão (*stress*)

$C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  ( $\text{N/m}^2$ ) - constantes elásticas macroscópicas

$\nu$  (adimensional) - razão de Poisson

$g$  (Pa) - módulo de cisalhamento

$\lambda_{cri}$  (nm) - comprimento de onda crítico a partir do qual uma rugosidade é instável

$\gamma$  (meV/átomo) - energia livre de superfície ou tensão superficial

- $\rho$  (adimensional) - supersaturação  
 $p$  (Pa) - pressão parcial  
 $p_{eq}$  (Pa) - pressão de vapor no equilíbrio  
 $\Delta\mu$  (meV) - diferença de potencial químico  
 $\mu_c$  (meV) - potencial químico de um condensado  
 $\mu_g$  (meV) - potencial químico de um gás  
 $N$  (adimensional) - número de átomos em um gás  
 $i$  (adimensional) - número de átomos que compõem uma ilha  
 $G$  (meV/átomo) - energia livre de Gibbs  
 $r_k$  (nm) - raio crítico a partir do qual um núcleo é estável  
 $r_c$  (nm) - raio crítico a partir do qual uma ilha sofre amadurecimento de Ostwald  
 $\Delta E_{tot}$  (meV/átomo) - diferença de energia entre ilhas 3D e um filme 2D  
 $E^{filme}$  (meV/átomo) - energia associada à formação de um filme  
 $E^{ilha}$  (meV/átomo) - energia associada à formação de uma ilha 3D  
 $E_{el}$  (meV/átomo) - energia elástica  
 $E_{quim}$  (meV/átomo) - energia química  
 $E_{sup}$  (meV/átomo) - energia de superfície  
 $E_{lin}$  (meV/átomo) - energia para formar as bordas de uma ilha  
 $V$  (nm<sup>3</sup>) - volume das ilhas  
 $A$  (nm<sup>2</sup>) - superfície das ilhas  
 $L$  (nm) - perímetro das ilhas  
 $\Theta$  (ML) - quantidade de material depositado em monocamadas atômicas  
 $\Omega$  (meV/átomo) - parâmetro de interação entre átomos de duas espécies diferentes  
 $E'_{quim}$  (meV/átomo) - termo de  $E_{quim}$  que indica a tendência dos componentes que formam uma ligação química segregarem,  $E'_{quim} = \Omega x(1-x)$   
 $hkl$  - índices de Miller que determinam uma direção cristalográfica  
 $H$  (meV/átomo) - entalpia  
 $H_M$  (meV/átomo) - entalpia de mistura  
 $H'$  (meV/átomo) -  $H' = E'_{quim} + E_{el}$   
 $n_A$  (moles) - fração molar dos átomos  $A$  em uma mistura  
 $Z$  (adimensional) - número de coordenação  
 $w$  (adimensional) - número de estados acessíveis a um sistema  
 $S$  (meV/átomo) - entropia  
 $S_M$  (meV/átomo) - entropia de mistura

- $R$  (8,31 J/K·mol) - constante dos gases  
 $G_M$  (meV/átomo) - energia livre de Gibbs em uma mistura  
 $G'$  (meV/átomo) -  $G' = H' - TS_M$   
 $\Delta G'$  (meV/átomo) - diferença entre os termos da energia livre de Gibbs que dependem da composição para formar uma ilha 3D e um filme 2D,  
 $\Delta G' = G'_{ilha} - G'_{filme}$   
 $\theta$  (°) - ângulo de Bragg  
 $\omega$  (°) - ângulo entre o feixe incidente e os planos de Bragg  
 $\alpha_i$  (°) - ângulos incidente e refletido  
 $l$  - distância entre dois planos atômicos  
 $k_e$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) - vetor de onda de entrada do raio-x  
 $k_s$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) - vetor de onda de saída do raio-x  
 $\vec{q}$  ( $\text{nm}^{-1}$ ) - vetor de onda de transferência de momento  
 $q_r$  ( $\text{nm}^{-1}$ ) - componente radial do vetor de onda  
 $q_a$  ( $\text{nm}^{-1}$ ) - componente angular do vetor de onda  
 $\alpha_c$  (°) - ângulo de reflexão externa total  
 $f$  (elétrons) - fator de espalhamento atômico  
 $f_o$  (elétrons) - termo de  $f$  que inclui a distribuição espacial dos átomos  
 $f', f''$  (elétrons) - correções por dispersão em  $f$   
 $I$  (contagem de fótons) - intensidade de raio-x espalhada  
 $\Delta(a')$  (nm) - espessura de um objeto espalhador com espaçamento de rede  $a'$   
 $L$  (nm) - tamanho de um objeto espalhador com seção quadrada  
 $h_{a'}$  (nm) - altura em uma ilha associada a um espaçamento de rede  $a'$   
 $d$  (nm) - diâmetro de um domo



# Lista de Figuras

1	Ilustração gráfica da variedade de morfologias de superfície que pode ser formada dependendo das condições do crescimento epitaxial do Ge sobre um substrato de Si(001) [Gray2005]. . . . .	4
1.1	Ilustração de um cristal com estrutura FCC e sua transformação em uma rede tetragonal para manter o volume $V$ da célula unitária aproximadamente constante após uma deformação qualquer. . . . .	10
1.2	Ilustração dos espaçamentos de rede paralelo $a_{\parallel}$ e perpendicular $a_{\perp}$ ao substrato. Para que o volume da célula unitária seja constante, as deformações na direção paralela ao substrato são compensadas por deformações na direção perpendicular e vice-versa. . . . .	12
1.3	Diagrama dos estágios envolvidos na formação de ilhas 3D nanoestruturadas. . . . .	13
1.4	Gráfico da dependência do comprimento de onda crítico $\lambda_{cri}$ (nm) em função da concentração de Ge $x$ (fração) no filme. A partir de $\lambda_{cri}$ , as ondulações em 2D passam a ser instáveis mediante uma perturbação. A imagem de STM mostra uma ondulação formada após a deposição de 2 ML de Ge em um substrato de Si(001) a 520 °C. O perfil lateral mostra o comprimento de onda $\lambda$ da ondulação. . . . .	14

- 1.5 Imagens de STM de  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  mostrando a evolução gradual das estruturas formadas com a deposição de Ge sobre um substrato de Si(001) a  $520 \text{ }^\circ\text{C}$ . (a) Substrato de Si(001). (b) Após a deposição de 2 ML de Ge: superfície com quatro planos atômicos diferentes e vários aglomerados. (c) Após a deposição de 3 ML de Ge: início da formação de uma faceta  $\{105\}$ . (d) *Pit* com facetas  $\{105\}$  bem definidas [Medeiros-Ribeiro2007b]. 15
- 1.6 (a) Imagem de STM de um substrato de Si(001) após a deposição de 3 ML de Ge a  $520 \text{ }^\circ\text{C}$ . (b) Derivada da imagem em (a) mostrando o início da formação de uma faceta  $\{105\}$ . (c) Perfil lateral tomado na linha tracejada em (a). Note que o ângulo da estrutura formada -  $11,3^\circ$  - corresponde a uma faceta  $\{105\}$ [Medeiros-Ribeiro2007b]. . . . . 16
- 1.7 (a) Imagem de STM de um substrato de Si(001) após a deposição de 3 ML de Ge a  $520 \text{ }^\circ\text{C}$ , mostrando a formação de um *pit*. (b) Derivada da imagem em (a). (c) Perfil lateral tomado na linha tracejada em (a). Note que o ângulo das paredes do *pit* corresponde a uma faceta  $\{105\}$ [Medeiros-Ribeiro2007b]. . 17
- 1.8 Processos atomísticos que ocorrem durante a nucleação. Cada processo é associado a uma diferença de potencial químico  $\Delta\mu$  que, quando positivo, favorece a formação dos aglomerados e, quando negativo, não[Venables2000]. . . . . 18
- 1.9 Gráfico da variação da energia livre de Gibbs  $\Delta G$  em função do raio  $r$  dos núcleos. A partir do raio crítico  $r_k$ ,  $\delta\Delta G/\delta r < 0$  e os núcleos formados são estáveis. . . . . 19
- 1.10 Esquema ilustrativo mostrando como ocorre o processo de OR: o fluxo de adátomos acontece das ilhas menores (com  $N_1$  adátomos e potencial químico  $\mu_1$  maior) para as ilhas maiores (com  $N_2$  adátomos e potencial químico  $\mu_2$  menor). . . . . 21
- 1.11 Ilustração da dependência de  $\ln(p/p_{eq})$  com o tamanho das ilhas. . . . . 22

- 1.12 Exemplos das diferentes morfologias obtidas pela deposição epitaxial de Ge e Ge/Si em um substrato de Si(001). (a) Imagem de STM das depressões (*pits*) que agem como sítios de nucleação, formadas no início da deposição do Ge[Goldfarb1997]. (b) Imagem de AFM mostrando o resultado de uma nucleação cooperativa que ocorre para baixas temperaturas[Jesson1996]. (c) Imagem de AFM de moléculas de pontos quânticos com eixo de simetria quatro, compostas por 4 ilhas crescidas ao redor de um *pit*[Gray2005]. (d) Imagem de STM de um *hut* de GeSi:Si(001). Note as facetas  $\{105\}$  do nanocristal[Mo1990]. (e) Imagem de STM de um domo de GeSi:Si(001). Cada cor está associada a uma faceta distinta [Medeiros-Ribeiro1998a]. (f) Imagem de AFM de um superdomo de GeSi[Chaparro2000]. 23
- 1.13 (a) Distorção vertical de um material com parâmetro de rede maior do que o filme 2D como é o caso de um filme de Ge em um substrato de Si(001). (b) Ilustração da distorção lateral de uma ilha de Ge sobre um substrato de Si que possui parâmetro de rede menor. O material no topo da ilha (3) está mais relaxado do que na região (1) próxima ao substrato. . . . . 27
- 1.14 Ilustração das três possibilidades de uma mistura de dois componentes  $A$  e  $B$ , com potenciais químicos  $\mu_A$  e  $\mu_B$ . (i) Mistura ideal, completamente aleatória,  $\Omega = 0$ . (ii) Segregação dos átomos dos tipos  $A$  e  $B$ , há formação de aglomerados, caso das ligas de GeSi,  $\Omega > 0$ . (iii) Mistura completamente ordenada,  $\Omega < 0$ , não acontece para GeSi [Williams2007]. . . . . 28
- 1.15 Ilustrações resultantes de cálculos *ab initio*, mostrando as facetas de um nanocristal de Ge e suas respectivas áreas. As áreas com orientações  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 311 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$  variam de preto para branco. Na ilustração da direita, superfícies correspondentes a altos índices cristalográficos também foram levadas em consideração nos cálculos. A notação 1, 2 e 3 representa as facetas  $\langle 331 \rangle$ ,  $\langle 21\ 9\ 29 \rangle$  e  $\langle 15\ 3\ 23 \rangle$  [Stekolnikov2005]. . . . . 30

- 1.16 Diagrama no equilíbrio termodinâmico ( $T = 0$ ) mostrando os diferentes modos de crescimento epitaxial: Frank van der Merve - FM, Volmer Weber - VW, Stranski-Krastanov - SK, amadurecimento -  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  [Daruka1997]. Exemplos dos diferentes modos de crescimento: (a) imagem de STM de uma pirâmide de Ge:Si(001)[Mo1990], (b) imagem de TEM em seção transversa de um filme composto por AlAs/GaAs/InAs em GaAs(001) [Medeiros-Ribeiro1996], (c) imagem de STM de um domo de Ge:Si(001) crescido por MBE [Medeiros-Ribeiro1998a], (d) imagem de AFM de um superdomo de Ge:Si(001) crescido por MBE a 650 °C, após a deposição de 12 ML de Ge. . . . . 32
- 1.17 Contribuição dos diferentes termos de energia (meV/átomo) em função da concentração  $x$  de Ge (fração): energia elástica  $E_{el}$ , energia química  $E'_{quim}$ , termo de entropia  $TS_M$  para 500 °C e 700 °C. . . . . 37
- 2.1 Ilustração mostrando como acontece a deposição dos átomos por epitaxia em um sistema de MBE. . . . . 41
- 2.2 (esquerda) Exemplo de uma rede cristalina quadrada bidimensional mostrando os vetores de onda incidente  $k_i$  e espalhado  $k_s$ , a distância entre os planos atômicos  $l$  e o ângulo entre os planos de Bragg e o feixe incidente  $\omega$ . (direita) Rede cristalina equivalente no espaço recíproco. O vetor transferência de momento  $q$  deve ser igual ao vetor da rede recíproca para que a difração aconteça. . . . . 43
- 2.3 (a) Medida do tipo  $\omega$ - $2\theta$  na reflexão (004) para uma amostra de SiGe:Si(001) com domos na superfície. (b) Esquema da geometria no espaço recíproco usada em medidas do tipo  $\omega$ - $2\theta$  que dão origem aos mapas no espaço recíproco.  $k_i$  e  $k_s$  são os vetores de onda de entrada e de saída,  $q$  a diferença entre eles,  $k_{\parallel}$  e  $k_{\perp}$  são as componentes paralela e perpendicular de  $q$ ,  $2\theta$  é o ângulo difratado,  $\omega$  é o ângulo entre o feixe incidente e os planos de Bragg. . . . . 45

- 2.4 Mapas no espaço recíproco em 2D obtidos a partir de uma série de varreduras  $\omega$ - $2\theta$  para as reflexões simétrica (004) e assimétrica (224) para uma amostra de ilhas de SiGe:Si(001). A escala de cores cinza-branco indica a intensidade do raio-x difratado. A linha vermelha representa a direção de uma varredura em  $\theta$ , na qual a distribuição dos espaçamentos de rede é medida. Note que para a reflexão simétrica (004), esta informação está sobreposta ao espalhamento do substrato, o que não acontece para a reflexão (224). . . . . 47
- 2.5 Mapa no espaço recíproco para a reflexão (224) para uma amostra de ilhas de SiGe:Si(001). (1) é o sinal do substrato, (2) refere-se às ilhas, com  $a' > a_{Si}$ . . . . . 48
- 2.6 (a) Ilustração da geometria utilizada nas medidas de GIXRD mostrando os ângulos incidente  $\alpha_i$ , refletido  $\alpha_r$ , difratado  $2\theta$ , entre o feixe incidente e os planos cristalinos perpendiculares à superfície  $\omega$ , o vetor transferência de momento  $q$  e suas componentes ( $q_r$ ,  $q_a$ ) e o detector sensível à posição [Malachias2003b]. (b) Fotografia da montagem experimental utilizada nas medidas de GIXRD realizadas na linha XD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. . . . . 49
- 2.7 Varredura radial medida na reflexão (400) para uma amostra de ilhas de GeSi:Si(001) (círculos abertos). O sinal espalhado é mostrado em função dos espaçamentos de rede  $a'$  (Å) e do índice de Miller  $h$  (em unidades de espaço recíproco). As linhas representam simulações para um substrato de Si com aproximadamente  $300 \mu\text{m}$  de espessura (em preto) e domos de GeSi (em vermelho) [Raiteri2007]. . . . . 51
- 2.8 (a) Parte real da correção do fator de espalhamento atômico  $f'$  do Ge em função da energia do raio-x incidente [Magalhães-Paniago2002]. (b) Varreduras radiais medidas na reflexão (400) para uma amostra de ilhas de GeSi:Si(001) em duas energias distintas: 11,0 e 11,1 keV. A linha tracejada indica a condição de Bragg do espalhamento do substrato de Si. Note como a intensidade do sinal espalhado difere para as duas energias. . . . . 52

- 2.9 (a) Concentração de Ge  $x$  (fração molar) em função do espaçamento de rede  $a'$  (Å) para uma amostra de domos de SiGe:Si(001). A linha sólida corresponde a  $\varepsilon = 0$ . (b) Gráfico da deformação da rede  $\varepsilon$  (%) em função de  $a'$  (Å) obtido a partir de (a) e da Lei de Vegard. Em (i) o material está tencionado, em (ii) está comprimido e em (iii) está externamente estressado com relação ao substrato de Si. . . . . 53
- 2.10 (a) Esquema da seção quadrada dentro de uma ilha de tamanho  $L$  e espaçamento de rede  $a'$ . (b) Perfis de varreduras angulares gerados a partir da equação (2.16) para  $L = 100$  Å (preto) e  $L = 250$  Å (vermelho)[Malachias2007]. . . . . 54
- 2.11 (a) Exemplo de uma varredura angular para uma amostra de domos de SiGe:Si(001). (b) Gráfico da relação entre o tamanho dos objetos espalhadores  $L_{a'}$  (nm) e o espaçamento de rede  $a'$  obtido a partir de uma seqüência de varreduras angulares. . . . . 55
- 2.12 Gráfico da altura de uma ilha representativa  $h$  (nm) em função do raio dos discos espalhadores  $R$  (nm). Uma simulação de uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão em seção transversa extraída da referência [Raiteri2002] foi usada para mostrar a alta sensibilidade da técnica de GIXRD. . . . . 55
- 2.13 Varreduras angulares medidas em 11,0 e 11,1 keV para um determinado  $a'$  constante. As linhas sólidas representam quatro perfis de composição distintos, mostrados no gráfico central, utilizados para ajustar a curva experimental[Malachias2003a]. 56
- 2.14 (a) Imagem de AFM de uma amostra de ilhas de GeSi após ataque com BPA por 10 segundos. (b) Perfil lateral tomado na linha azul em (a). . . . . 59
- 2.15 Imagens de AFM de uma amostra de domos de GeSi antes (esquerda) e após (direita) o ataque químico com 31% $H_2O_2$  por 2 minutos. O perfil lateral após o ataque indica que as ilhas possuem um topo bastante rico em Ge (removido pelo ataque). . . . . 60
- 2.16 Seqüência de imagens de AFM de uma mesma região de uma amostra de domos de GeSi antes e após 3 ataques químicos com uma solução de 31% $H_2O_2$ :25% $NH_4OH$ . . . . . 62

- 2.17 (a) Perfis laterais de domos representativos após uma seqüência de ataques químicos com 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ :25% $\text{NH}_4\text{OH}$ . (b) Estatística de altura (nm) em função do tempo de ataque (em horas), obtida através de imagens de AFM de aproximadamente 400 ilhas. . . . . 63
- 2.18 Taxa de ataque em função da concentração de Ge para os ataques químicos de 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ :25% $\text{NH}_4\text{OH}$  e 25% $\text{NH}_4\text{OH}$  - 75 °C. As soluções foram calibradas usando-se um conjunto de amostras de filmes 2D de  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  relaxados, com  $x = 0,00, 0,37, 0,60, 0,74, 0,90, 1,00$ [Nate2007]. . . . . 64
- 2.19 Imagens de AFM e o perfil lateral de uma ilha representativa para uma amostra de domos de GeSi (a) antes e após os ataques químicos usando (b) 31% $\text{H}_2\text{O}_2$  por 2 minutos, (c) 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ :25% $\text{NH}_4\text{OH}$  por 1 h, (d) 1HF:2(31% $\text{H}_2\text{O}_2$ ):3( $\text{H}_3\text{CCOOH}$ ) por 1 minuto. . . . . 65
- 3.1 Imagem de AFM de uma amostra de QDMs mostrando a uniformidade de tamanhos e forma das estruturas crescidas por MBE a partir de um filme com composição nominal  $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$  em um substrato de Si(001) a 550 °C e 1 Å/s. . . . . 67
- 3.2 Imagem de AFM de um filme de  $\text{GeS}_{0,5}\text{i}_{0,5}\text{Si}(001)$  mostrando a nucleação de ilhas (A) e *pits* (B) próximos uns aos outros [Jesson1996]. . . . . 68
- 3.3 Cálculos de elementos finitos da energia elástica para uma QDM (a) compacta e (b) madura. Os tons mais claros correspondem às energias mais baixas e o contorno mais escuro vale  $5,81 \times 10^{11}$  J/m<sup>3</sup>. As setas em (a) indicam os caminhos de difusão percorridos pelos adátomos que permitem o alargamento das QDMs. O triângulo em (b) mostra a faceta ótima para a nucleação e o crescimento da nanoestrutura. (c) Mapa da tensão do filme (GPa) para uma QDM. As vistas em perspectiva e planar mostram apenas um quarto da estrutura[Gray2004]. . . . . 69

- 3.4 Esquema dos dois mecanismos competidores que envolvem a formação das QDMs: (a) crescimento do *pit* e (b) a formação das ilhas nas suas adjacências. As setas indicam a direção do fluxo de material durante os processos[Huang2007]. . . . . 70
- 3.5 Imagens de AFM de  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  de (a) um *pit* e (b) uma QDM representativos. (c) Perfis laterais das duas nanoestruturas ao longo da direção [010], indicada pela linha branca na imagem em (b). Note a presença de uma trincheira ao redor das paredes externas da QDM. . . . . 72
- 3.6 Varreduras radiais de GIXRD da amostra *pit* em 11,004 keV e da amostra QDM em 11,004 e 11,103 keV, na reflexão (400), mostrando uma variação significativa nas intensidades espalhadas, que está associada à concentração de Ge nas QDMs. As intensidades em escala log são mostradas em função do espaçamento de rede  $a'$  (Å) e da componente radial do vetor transferência de momento  $q_r$ . O pico em 5,431 Å ( $a_{Si}$ ) corresponde ao substrato de Si. Os círculos abertos indicam os  $a'$  correspondentes às varreduras angulares medidas. . . . . 73
- 3.7 Representação em seção transversa de uma QDM no filme de GeSi.  $\Delta(a')$  é a espessura de cada objeto que contribui para o sinal de raio-x espalhado. Gráfico da concentração de Ge em função do espaçamento de rede  $a'$  (Å). É possível associar essas concentrações a diferentes regiões da QDM, mostradas na representação bidimensional. A linha sólida é uma varredura radial em escala linear, mostrando as intensidades espalhadas pelo Si e pela WL. Os círculos abertos indicam os  $a'$  correspondentes às varreduras angulares medidas. . . . . 74

- 3.8 (a) Varreduras angulares próximas à reflexão (400) para a amostra QDM medidas a 11,004 keV. Cada curva é associada a um espaçamento de rede distinto (valores indicados). A linha sólida corresponde aos ajustes gaussianos. (b) Gráfico do tamanho dos objetos espalhadores  $L_{a'}$  (nm) em função de  $a'$  (Å). Cada ponto é determinado a partir da largura-a-meia-altura das gaussianas ajustadas. A seta indica a superfície do filme. Em baixo: representação planar de uma única QDM mostrando os lados menor ( $L_s$ ) e maior ( $L_l$ ) das ilhas que correspondem a diferentes alturas para um  $a'$  constante. . . . . 75
- 3.9 Ilustração de uma QDM representativa e corte transversal AA' mostrando que regiões com mesmo espaçamento de rede  $a'$  correspondem a alturas distintas ( $h_s$  e  $h_l$  para os lados menor e maior da QDM, respectivamente). . . . . 77
- 3.10 Relação entre o tamanho de cada objeto espalhador (nm) determinado por varreduras angulares em incidência rasante e sua altura  $h$  (nm) nas QDMs. A escala de cores indica a variação local dos espaçamentos de rede  $a'$  no filme. . . . . 78
- 3.11 (a) Perfil lateral de uma QDM representativa obtido por AFM mostrando a variação local dos campos de deformação  $\varepsilon$  (%). Note a co-existência de materiais comprimido e relaxado. (b) Concentração de Ge (%) em função da altura (nm) da QDM, composta a partir de medidas de GIXRD. . . . . 79
- 3.12 Imagem de AFM (a) antes e (b) após ataque químico com 31 %  $H_2O_2$  por 2 minutos. Imagens com alta magnificação para a mesma QDM representativa (c) antes e (d) após o ataque químico. (e) Perfil lateral da QDM em (c) e (d) ao longo da direção [100]. . . . . 80
- 4.1 Imagens de AFM das amostras **S**, **F**, **P** e **H** crescidas por deposição via química. Estatísticas de altura  $h$  (nm) e diâmetro  $d$  (nm) por contagens em  $4 \mu m^2$ . . . . . 84

4.2	(a) Medidas de difração de raios-x na reflexão (004) para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> , <b>H</b> e <b>WL</b> . (b) Medidas em (a) após subtração de <b>WL</b> . As linhas tracejadas representam o ajuste de uma gaussiana que mais se aproxima das medidas experimentais (círculos abertos). As linhas sólidas representam o ajuste de uma gaussiana considerando os efeitos de tamanho finito estimados pela fórmula de Scherrer. . . . .	86
4.3	Mapas dos espaçamentos de rede $a'$ (Å) obtidos a partir de medidas de GIXRD para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> . . . . .	89
4.4	Mapas da concentração de Ge $x$ (fração) obtidos a partir de medidas de GIXRD para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> . . . . .	90
4.5	Mapas da deformação da rede $\varepsilon$ (%) para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> . . . . .	91
4.6	Imagens de AFM para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> após 10 min de ataque químico seletivo em temperatura ambiente, em uma solução de 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	92
4.7	Imagens de AFM para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> após uma hora de ataque químico seletivo em temperatura ambiente, em uma solução de 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	94
4.8	Imagens de AFM para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> após duas hora de ataque químico seletivo em temperatura ambiente, em uma solução de 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	95
4.9	Imagens de AFM para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> após quatro hora de ataque químico seletivo em temperatura ambiente, em uma solução de 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	96
4.10	(a) Altura $h$ (nm) em função do tempo de ataque químico com 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ (min). Os quadrados azuis representam as alturas médias dos domos após 10 minutos de ataque em 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ . (b) Taxa de ataque químico em função da concentração de Ge para filmes de GeSi 2D com diferentes composições[Nate2007]. . . . .	97
4.11	(esquerda) Perfil de composição da amostra <b>H</b> obtido por GIXRD. (centro) Imagem de AFM e (direita) perfil lateral de um domo após o ataque químico com 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ por uma hora. Para esta amostra os ataques químicos são essenciais para revelar o perfil de composição real das ilhas. . .	98

4.12	Mapas da tensão $\sigma$ (GPa) para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> . . . . .	99
4.13	Mapas do gradiente do potencial químico $\nabla\mu$ (meV/Å) para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> . . . . .	100
4.14	Mapas da energia elástica $E_{el}$ (meV/átomo) para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> . . . . .	102
4.15	Mapas da energia química $E'_{quim}$ (meV/átomo) para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> . . . . .	103
4.16	Mapas da entalpia de mistura $H'$ (meV/átomo) para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> . . . . .	104
4.17	Mapas do termo de entropia de mistura $TS_M$ (meV/átomo) para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> . . . . .	105
4.18	Mapas da energia livre de Gibbs $G'$ (meV/átomo) para as amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> . . . . .	106
4.19	Mecanismos de formação das ligas SiGe: (a) troca de átomos de Si e Ge, (b) difusão na superfície e (c) difusão intra-ilha. . . . .	108
4.20	Imagens de AFM dos domos das amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> antes e após trinta minutos, uma e quatro horas de ataque químico com 25%NH <sub>4</sub> OH:31%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	110
4.21	Perfis laterais para domos representativos nas amostras <b>S</b> , <b>F</b> , <b>P</b> e <b>H</b> antes e após 30 e 60 minutos de ataque químico com 25%NH <sub>4</sub> OH:31%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	111
4.22	Estatísticas de altura $h$ (nm) em função do tempo de ataque químico para as amostras <b>F</b> , <b>S</b> , <b>P</b> e <b>H</b> . . . . .	112
4.23	Volume total integrado (%) em função do tempo de ataque químico (min) para todas as amostras. A derivada das curvas está associada à concentração de Ge no filme. . . . .	113
4.24	Amostra P: (a) Imagem de AFM de uma região da amostra <b>P</b> . Sequência de imagens de AFM da mesma região da amostra (b) antes, após (c) 30 e (d) 60 min de ataque químico seletivo com 25%NH <sub>4</sub> OH:31%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mostrando um domo representativo. (e) Perfil lateral do domo tomado na linha tracejada das imagens de AFM ao longo da direção [110], mostrando a morfologia resultante do tratamento térmico em PH <sub>3</sub> ao qual a amostra foi submetida. . . . .	114

4.25	Imagens de AFM da amostra <b>P</b> após uma hora de ataque químico, mostrando a morfologia de roseta, estatisticamente representativa. . . . .	115
4.26	Simulação de Monte Carlo para $T = 8$ K mostrando a composição não-uniforme de um domo de GeSi[Lang2005]. . . . .	115
4.27	(a) Esquema ilustrativo de um domo e suas respectivas facetas [Rudd2007]. (b) Imagem de AFM em 3D de uma ilha da amostra P, mostrando a morfologia de roseta resultante do ataque químico seletivo por uma hora. . . . .	116
4.28	Esquema resumido dos mecanismos que contribuem para o perfil de composição único da amostra <b>P</b> : a difusão na superfície do Ge ( <b>b</b> ) é responsável pela ausência de pirâmides nesta amostra e pelo aumento do volume dos domos. A difusão intra-ilha ( <b>c</b> ) resulta na redistribuição atômica do Si e do Ge durante o tratamento térmico em $\text{PH}_3$ e na morfologia de superfície de roseta, revelada após o ataque químico seletivo.	117
5.1	Duas situações de equilíbrio global possíveis para o sistema ilhas + substrato: (a) os átomos de Ge estão aleatoriamente distribuídos no substrato de Si e (b) todos os átomos de Ge unem-se formando uma única ilha que contém todo o material depositado. . . . .	121
5.2	Imagem de AFM de um superdomo de SiGe:Si(001) e suas respectivas facetas[Fiorentini]. . . . .	122
5.3	Esquema do fenômeno de OR, no qual partículas menores são consumidas pelas maiores. Durante esse processo o volume de material é constante e o potencial químico $\mu$ diminui à medida que poucas partículas maiores são formadas. $\mu_1 > \mu_2 > \mu_3 > \mu_4$ . . . . .	123
5.4	Imagens de AFM das amostras <b>H</b> <sub>0</sub> , <b>H</b> <sub>10</sub> , <b>H</b> <sub>30</sub> e <b>H</b> <sub>120</sub> crescidas por CVD e tratadas termicamente sob um fluxo de $\text{H}_2$ por diferentes intervalos de tempo. . . . .	125
5.5	Estatística de diâmetros dos SDs das amostras <b>H</b> <sub>0</sub> , <b>H</b> <sub>10</sub> , <b>H</b> <sub>30</sub> e <b>H</b> <sub>120</sub> em função do tempo de tratamento térmico em $\text{H}_2$ pós-crescimento. . . . .	126

- 5.6 Sequência de imagens de AFM de  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  de um mesmo SD da amostra  $\mathbf{H}_0$  após sucessivos ataques químicos com 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 31%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . . 127
- 5.7 Sequência de imagens de AFM de  $600 \times 600 \text{ nm}^2$  de um mesmo SD da amostra  $\mathbf{H}_{10}$  após sucessivos ataques químicos com 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 31%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . . 128
- 5.8 Sequência de perfis laterais para um mesmo SD da amostra (a)  $\mathbf{H}_0$  e (b)  $\mathbf{H}_{10}$  após sucessivos ataques químicos com 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 31%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . . 129
- 5.9 Imagens de AFM de um SD da amostra (a)  $\mathbf{H}_0$  e (b)  $\mathbf{H}_{10}$  após ataque químico de uma hora com  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . . 130
- 5.10 (a) Imagem de AFM da amostra  $\mathbf{H}_0$  após remoção das ilhas através do ataque químico com 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$  por uma hora. (b) Imagem de AFM da amostra  $\mathbf{H}_{10}$  após remoção das ilhas através do ataque químico com 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$  por quatro horas. Note que os SDs são formados por domos coalescidos nos dois casos. . . . . 131
- 5.11 Imagens de AFM das amostras  $\mathbf{H}_0$  e  $\mathbf{H}_{10}$  após o ataque químico com 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$  mostrando os vestígios dos domos que formam os SDs por coalescência e as trincheiras ao redor, reveladas pelo ataque químico. . . . . 132
- 5.12 Imagens de AFM das amostras  $\mathbf{H}_0$  e  $\mathbf{H}_{10}$  após ataque químico de uma hora com  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ . Note que a densidade de domos na vizinhança dos SDs é constante para  $\mathbf{H}_0$ , o que não acontece para  $\mathbf{H}_{10}$ . O círculo preto indica o raio de alcance do processo de OR para  $\mathbf{H}_{10}$ . Nesta amostra é possível identificar as *pegadas* de onde antes havia domos. . . . . 133
- 5.13 Gráfico do raio de captura do fenômeno de OR (nm) em função do diâmetro dos SDs (nm) para  $\mathbf{H}_0$ . . . . . 134
- 5.14 Cálculos numéricos utilizando os parâmetros de Ni e Cu mostrando (a) o fenômeno de OR no qual a partícula ligeiramente menor (com  $18\Delta x$ ) encolhe com o tempo, perdendo material para a maior (com  $19\Delta x$ ). (b) A coalescência das partículas, observada quando são aproximadas  $\sqrt{2}\Delta x$  uma da outra[Warren1996]. . . . . 135

5.15	Cálculos numéricos utilizando os parâmetros de Ni e Cu mostrando a evolução dos processos de coalescência (1 - 3) e OR (4 - 6) para um conjunto de 200 partículas. Note que as partículas mais próximas (ver região circulada) são as primeiras a coalescer [Warren1996]. . . . .	136
------	---	-----

# Lista de Tabelas

1.1	Valores de energia química $E'_{quim}$ , energia elástica $E_{el}$ e entalpia $H'$ (em meV/átomo) para uma liga com composição $Ge_{0,5}Si_{0,5}$ crescida epitaxialmente em um substrato de Si e na ausência do mesmo [Bernard1991]. . . . .	36
2.1	Ataques químicos utilizados e suas respectivas seletividades. . . . .	58
2.2	Comparação entre as técnicas experimentais utilizadas, evidenciando as vantagens e desvantagens de cada uma e a complementariedade existente. . . . .	63
4.1	Estimativa da contribuição do efeito de tamanho finito no sinal de XRD a partir da comparação entre a largura-a-meia-altura de gaussianas correspondentes à altura real das ilhas [ $B(2\theta)$ ] e gaussianas ajustadas às curvas experimentais ( $B_{ajuste}$ ). . . . .	87
4.2	Parâmetros de crescimento e concentração média de Ge $\langle x \rangle$ em cada amostra obtida por RSM usando um tubo convencional de raio-x. A espessura integrada corresponde ao volume total das ilhas/área, não incluindo a WL. As amostras foram crescidas por deposição via química, a 600 °C, com a deposição de 12 eq-ML de Ge puro. . . . .	88
4.3	Valores médios dos principais parâmetros para as amostras. Para o gradiente do potencial químico os erros representam o desvio padrão dos valores mostrados na figura 4.13. . . . .	107



# Sumário

<b>Introdução</b>	<b>2</b>
<b>1 Crescimento de nanocristais - considerações teóricas</b>	<b>8</b>
1.1 Crescimentos epitaxiais . . . . .	8
1.2 Estágios de formação dos nanocristais . . . . .	12
1.2.1 Instabilidade de Asaro-Tiller-Grinfeld . . . . .	13
1.2.2 Nucleação . . . . .	17
1.2.3 Crescimento . . . . .	19
1.2.4 Amadurecimento de Ostwald . . . . .	20
1.3 Morfologias de superfície . . . . .	22
1.4 Energias envolvidas . . . . .	25
1.4.1 Energia elástica . . . . .	25
1.4.2 Energia química . . . . .	26
1.4.3 Energia de superfície . . . . .	29
1.4.4 Energia linear . . . . .	30
1.5 O equilíbrio termodinâmico . . . . .	30
1.6 Termodinâmica do crescimento . . . . .	33
<b>2 Técnicas experimentais</b>	<b>40</b>
2.1 Crescimento epitaxial . . . . .	40
2.1.1 Epitaxia por feixe molecular - MBE . . . . .	40
2.1.2 Deposição via química - CVD . . . . .	42
2.2 Difração de raios-x . . . . .	42
2.2.1 Mapas no espaço recíproco . . . . .	44
2.2.2 Difração de raios-x em incidência rasante . . . . .	48
2.3 Ataques químicos seletivos . . . . .	58
2.4 Análise comparativa entre as ferramentas de caracterização . . . . .	63

<b>3</b>	<b>Moléculas de pontos quânticos de Ge:Si(001): no limite cinético do crescimento</b>	<b>66</b>
3.1	Nucleação cooperativa . . . . .	66
3.2	Composição química e campos de deformação . . . . .	71
3.3	Análise da composição por ataque seletivo . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Formação de ligas em nanocristais de SiGe:Si(001)</b>	<b>82</b>
4.1	Composição química . . . . .	85
4.2	Forças generalizadas e potenciais termodinâmicos . . . . .	98
4.3	Mecanismos de formação das ligas . . . . .	108
<b>5</b>	<b>Interdifusão e amadurecimento em superdomos de SiGe:Si(001)</b>	<b>120</b>
5.1	A formação dos SDs . . . . .	120
5.2	Interdifusão e amadurecimento . . . . .	123
	<b>Conclusões</b>	<b>138</b>
	<b>Apêndice A</b>	<b>142</b>

# Introdução

Os materiais nanoestruturados semicondutores ( $1 - 100 \text{ nm} \longrightarrow 10^2 - 10^7$  átomos) têm atraído bastante interesse nas duas últimas décadas tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Em escala nanométrica, as propriedades da mecânica quântica podem ser observadas experimentalmente através dos efeitos de confinamento que aparecem de maneira expressiva nesse regime. Os efeitos de confinamento (discretização da densidade de estados - DE) e de superfície conferem propriedades eletrônicas e óticas singulares a esses materiais. Essencialmente, três métodos têm sido usados para a obtenção desses sistemas: a síntese química, a litografia e o crescimento por epitaxia.

A síntese química é um método bastante utilizado para a obtenção de partículas nanométricas em solução. Essas nanopartículas (NPs) são envoltas por moléculas geralmente orgânicas que possuem um alto grau de afinidade com o material precursor, chamadas ligantes, que impedem seu crescimento descontrolado. Esse método permite a manipulação das NPs como blocos de construção para sistemas mais complexos[Murray2000]. Entretanto, não há um controle efetivo no arranjo coletivo das mesmas, o que dificulta sua utilização na fabricação de dispositivos. Além disso, a razão superfície-volume das NPs é muito grande, facilitando a ocorrência de processos de oxidação de superfície, o que modifica suas propriedades com o tempo.

A litografia em escala nanométrica - nanolitografia - consiste na fabricação de estruturas a partir de um padrão ou molde pré-determinado em um substrato. A litografia ótica é limitada pelo comprimento de onda da luz incidente, enquanto que na litografia por feixe de elétrons a maior barreira está no tempo de escrita das nanoestruturas. Além disso, muitas vezes não é possível controlar o confinamento lateral das morfologias obtidas. Desta forma, muitas vezes não é possível controlar o confinamento lateral das morfologias obtidas.

Quando um material cristalino com parâmetro de rede  $a_{filme}$  é depositado sobre um substrato com  $a_{sub}$ , preservando sua ordem cristalina, tem-se o crescimento epitaxial. Dependendo da cinética e da termodinâmica do crescimento heteroepitaxial (onde  $a_{filme} \neq a_{sub}$ ), morfologias variadas podem ser obtidas, desde filmes até estruturas tridimensionais (3D) com tamanho finito e facetas bem definidas, comumente denominadas ilhas. Dependendo dos materiais envolvidos no crescimento epitaxial, as ilhas são espontaneamente formadas na superfície do substrato de forma a minimizar a energia total do sistema.

Quando a energia do *gap* do substrato é maior do que a energia do *gap* do filme, os portadores de cargas (elétrons e buracos) podem ser confinados em três direções. Nesses casos as ilhas são chamadas de pontos quânticos (QDs, do inglês *Quantum Dots*). A DEs dos QDs corresponde, portanto, a um sistema de dimensão zero. Essas nanoestruturas, quando livres de defeitos, podem ser usadas na fabricação de dispositivos com propriedades eletrônicas singulares [Stangl2004].

Os QDs formados pelos elementos III-V da tabela periódica (InAs:GaAs, InGaAs:GaAs, AlGaAs:GaAs) podem ser sintonizados para emitir luz no mesmo intervalo do espectro dos mais avançados componentes óticos utilizados atualmente (900 - 1300 nm). São, portanto, os principais candidatos para o desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos sofisticados [Yuan2002, Zrenner2002, Rastelli2004, Schedelbeck1997].

Mais de 90 % dos dispositivos eletrônicos hoje fabricados são baseados em Si, despertando o interesse tanto na área tecnológica quanto na pesquisa básica deste material. Em particular, ilhas formadas por Ge:Si(001) são consideradas um sistema modelo, significativamente mais simples do que os QDs III-V, uma vez que apenas dois elementos estão envolvidos. De maneira resumida, as ilhas de Ge são formadas na superfície do substrato de Si(001) para aliviar o aumento da energia elástica do sistema, causado pela diferença de parâmetros de rede entre os dois materiais envolvidos -  $a_{Si} = 5,431 \text{ \AA}$  e  $a_{Ge} = 5,657 \text{ \AA}$  - que produz um descasamento de 4,2 % na rede cristalina.

Como mostra a figura 1, os principais parâmetros que determinam a morfologia final das nanoestruturas de Ge:Si(001) crescidas epitaxialmente são: a taxa de deposição do Ge durante o crescimento, a espessura do filme (quantidade de material depositado) e a temperatura do substrato [Gray2005]. Dependendo das condições de crescimento, dois regimes distintos podem ser

alcançados: uma situação cineticamente limitada e o *quasi*-equilíbrio termodinâmico.

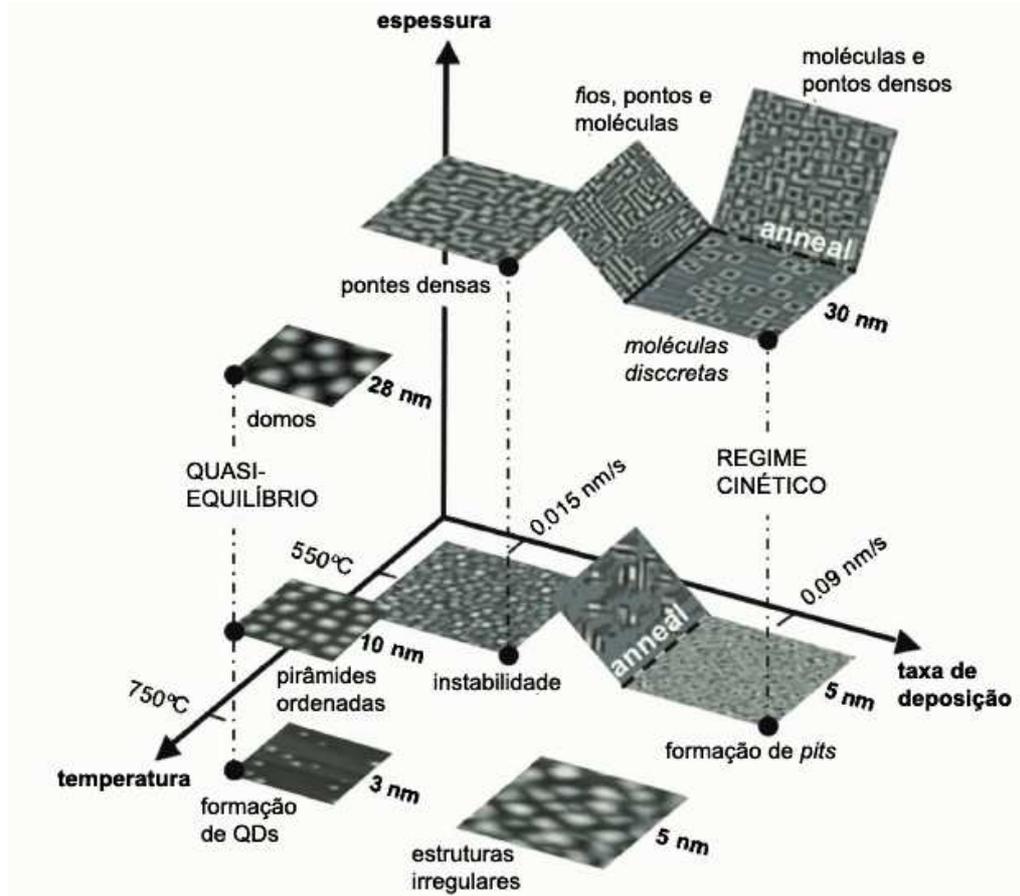


Figura 1: Ilustração gráfica da variedade de morfologias de superfície que pode ser formada dependendo das condições do crescimento epitaxial do Ge sobre um substrato de Si(001) [Gray2005].

Diz-se que um sistema encontra-se em um regime dominado pela cinética quando os efeitos do movimento dos objetos (átomos neste caso) influenciam fortemente seu estágio seguinte. O regime cinético de crescimento é dado pela equação (1), onde  $\nabla\mu$  é o gradiente do potencial químico,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura de crescimento,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $D$  é o comprimento de difusão do Ge.

$$\nabla\mu < \frac{kT}{\lambda D} \quad (1)$$

Para taxas de deposição superiores a 0,1 nm/s e temperaturas a partir de

500 °C, os átomos chegam à superfície de Si muito rapidamente e não conseguem atingir o estado de equilíbrio. Geralmente, as estruturas formadas neste intervalo, como pequenas depressões no substrato com facetas  $\{105\}$  (pirâmides invertidas), são meta-estáveis e evoluem para morfologias distintas à medida que o sistema aproxima-se do equilíbrio.

A termodinâmica, estudo das propriedades microscópicas através das propriedades macroscópicas do sistema [Callen1985], pode influenciar fortemente o crescimento das ilhas de SiGe. Quando um sistema está em equilíbrio, suas observáveis térmicas macroscópicas param de mudar com o tempo, ou seja, são constantes. Um estado de equilíbrio local pode ser atingido quando o crescimento epitaxial é realizado a temperaturas relativamente altas ( $600 \leq T < 800$  °C) e a uma taxa de deposição lenta (aproximadamente 0,015 nm/s). Os átomos de Ge conseguem difundir-se na superfície do substrato de tal forma que a energia livre do sistema seja minimizada, ou pelo menos menor do que a energia correspondente à configuração inicial. Uma alternativa para que as ilhas aproximem-se da situação de equilíbrio termodinâmico com relação à morfologia e composição química é submetê-las a um tratamento térmico após o crescimento. Durante esse procedimento podem acontecer rearranjos atômicos que favoreçam uma configuração de menor energia.

A área de investigação desta tese é a de nanoestruturas semicondutoras crescidas epitaxialmente; em particular, os processos de interdifusão que acontecem durante a formação das nanoestruturas de GeSi:Si(001). A composição química é o fator mais importante na determinação do tamanho e da estabilidade de ilhas epitaxiais coerentes e relaxadas com relação a um filme, podendo influenciar substancialmente suas propriedades estruturais e, conseqüentemente, suas propriedades eletrônicas [Tersoff1998].

O principal objetivo deste trabalho é determinar a influência da cinética e da termodinâmica de crescimento na composição final e na deformação da rede cristalina em nanoestruturas de GeSi:Si(001) crescidas epitaxialmente. As moléculas de pontos quânticos (QDMs, do inglês *Quantum Dot Molecules*), nanoestruturas meta-estáveis obtidas no regime cinético de crescimento do filme, foram inicialmente estudadas. A estreita distribuição de tamanhos e formas desse conjunto de ilhas permitiu o mapeamento de sua composição, apesar da simetria complexa envolvida.

O *quasi*-equilíbrio termodinâmico foi estudado em detalhes em dois capítulos para um conjunto de amostras de ilhas (domos e superdomos) com carac-

terísticas singulares com o propósito de resolver duas questões: **por que** e **como** as ligas de SiGe são formadas. A influência das forças generalizadas e dos potenciais termodinâmicos que governam a formação dos domos com um determinado perfil de composição foram quantitativamente avaliados. A ação dos mecanismos responsáveis pela formação dessas ligas de GeSi foi resolvida mediante o entendimento dos processos de difusão através do mapeamento da composição química. Ainda no regime de equilíbrio local, estudou-se a influência da difusão do Ge e do Si durante o fenômeno de amadurecimento de Ostwald (OR, do inglês *Ostwald Ripening*) em superdomos (SDs) de Ge:Si(001).

Esta tese está organizada da seguinte forma:

- No capítulo 1 são inicialmente discutidos os diferentes modos de crescimento epitaxial, a instabilidade de Asaro-Tiller-Grinfeld, a nucleação, o crescimento e o amadurecimento dos nanocristais de Ge:Si(001). Na seção seguinte, faz-se uma descrição sucinta das principais morfologias obtidas e sua dependência com as condições de crescimento. Os principais termos de energia que contribuem para o equilíbrio do sistema são discutidos em seguida. Finalmente, a definição das propriedades intensivas e extensivas, das forças generalizadas e dos potenciais termodinâmicos que cooperam para a formação e estabilização das ilhas é abordada utilizando conceitos básicos de termodinâmica.
- No capítulo 2 são apresentadas as ferramentas experimentais utilizadas para resolver os problemas propostos e as informações obtidas a partir de cada uma delas. Inicialmente, faz-se uma breve discussão sobre as técnicas utilizadas para a obtenção das amostras: a epitaxia por feixe molecular e a deposição via química. Em seguida, a difração de raios-x (mapeamento no espaço recíproco e medidas com incidência rasante no anômalo) é abordada em detalhes, mostrando exemplos de medidas e as análises necessárias para se obter a concentração média de Ge nas ilhas e para construir mapas 3D de perfil de composição. Posteriormente, é apresentado um conjunto de ataques químicos seletivos, utilizado para identificar inomogeneidades na composição das ilhas que não são detectadas pelas primeiras técnicas. Finalmente, uma seção é dedicada à comparação entre as técnicas, em particular à complementaridade

existente entre elas.

- O capítulo 3 refere-se ao mapeamento da composição química e dos campos de deformação das QDMs de GeSi, utilizando medidas de difração de raio-x em incidência rasante e um ataque químico seletivo que nos permitiu entender melhor como a cinética de crescimento atua na sua formação.
- No capítulo 4, a composição química de um conjunto de amostras de domos de GeSi é mapeada utilizando as técnicas apresentadas no Capítulo 2. As forças generalizadas e os potenciais termodinâmicos que governam a formação das ligas de GeSi são quantitativamente avaliados e sua influência na estabilidade de um determinado perfil de composição são apresentados em seguida. Na terceira parte deste capítulo são discutidos os mecanismos de formação das ligas. A combinação de ataques químicos seletivos com medidas de difração de raios-x e o método de crescimento apropriado permitiu-nos resolver como os mecanismos agem na composição química final das ilhas de GeSi:Si(001).
- O capítulo 5 consiste em uma discussão sobre as ilhas de GeSi chamadas superdomos, formadas durante o processo de amadurecimento das ilhas e caracterizadas por possuírem planos de discordância que aliviam as deformações da rede. A formação e a composição química dessas estruturas são estudadas incluindo os efeitos da formação de liga durante seu processo de formação e o fenômeno de amadurecimento de Ostwald.

Em seguida, são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho. Há, ainda, um apêndice contendo a lista dos artigos publicados e em preparação referentes a esta tese, as participações em conferências, estágios realizados e os prêmios conferidos durante o doutorado.

# Capítulo 1

## Crescimento de nanocristais - considerações teóricas

Sabe-se que a formação de ilhas 3D com tamanho finito e facetas bem definidas corresponde a uma situação de meta-estabilidade do sistema, que ocorre para aliviar a energia elástica armazenada durante o crescimento. Este capítulo é dedicado às considerações teóricas envolvendo a formação dos nanocristais. Inicialmente, na seção 1.1, são definidos os diferentes tipos de crescimento epitaxiais existentes. Em seguida (seção 1.2) é conduzida uma discussão sucinta sobre os processos físicos envolvidos durante os estágios de nucleação e crescimento das ilhas, sua formação propriamente dita, bem como a estabilidade dessas nanoestruturas. A seção 1.3 trata das diferentes morfologias que podem ser obtidas mediante o crescimento heteroepitaxial de Ge sobre Si(001) e da dependência das condições experimentais. Os termos de energia que contribuem para o equilíbrio local das ilhas epitaxiais são definidos na seção 1.4. Finalmente, a termodinâmica do crescimento (forças generalizadas e potenciais termodinâmicos) é tratada na seção 1.5.

### 1.1 Crescimentos epitaxiais

#### Crescimento epitaxial

O crescimento epitaxial é definido como a deposição de um material com parâmetro de rede  $a_{filme}$  sobre um substrato com  $a_{sub}$  que acontece preservando a ordem cristalina do sistema. Nesse crescimento, as monocamadas atômicas (ML, do inglês *monolayer*) são depositadas uma a uma, de maneira

que os átomos do material que está sendo depositado acomodem-se na superfície do substrato, adotando a periodicidade e estrutura do mesmo.

Diz-se que o crescimento epitaxial é coerente quando o material depositado assume o espaçamento de rede do substrato, mantendo a ordem cristalográfica, o que envolve um aumento na energia elástica do sistema quando há descasamento de parâmetros de rede. No entanto, se o filme depositado for incoerente com relação ao substrato, estará livre para adotar o espaçamento de rede que minimize a energia total do sistema, apesar da deformação residual do filme.

Os materiais estudados nesta tese consistem em misturas sólidas de Ge e Si, conhecidas por obedecer à Lei de Vegard, que postula que o espaçamento de rede de uma liga é a média dos parâmetros de rede do Si e do Ge, compensados pela fração molar de cada espécie. Um filme relaxado com composição  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  terá um espaçamento de rede dado por[Tsao1993]:

$$a(x) = xa_{\text{Ge}} + (1 - x)a_{\text{Si}} \quad (1.1)$$

### Crescimento homoepitaxial

No crescimento homoepitaxial um filme cristalino é crescido sobre um substrato do mesmo material. No caso de uma liga, pode haver flutuações locais de composição. Este filme pode apresentar, portanto, distorções volumétricas. Para um substrato cristalino com composição  $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ , não deformado, apenas as células unitárias com composição  $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$  do filme ajustar-se-ão perfeitamente ao substrato. As demais células, com composição  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  (onde  $x \neq 0,5$ ), serão ajustadas de maneira a preservar o volume da célula unitária do  $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ . Essas deformações são comuns em materiais epitaxiais semicondutores do tipo III-V, caracterizados por formarem filmes com parâmetros de rede bastante próximos.

### Crescimento heteroepitaxial

O crescimento heteroepitaxial é caracterizado pela epitaxia de materiais com parâmetros de rede distintos, ou seja,  $a_{\text{filme}} \neq a_{\text{sub}}$ . Um filme é pseudomórfico quando o material depositado tem o mesmo espaçamento de rede do substrato, ou seja,  $a_{\text{filme}} = a_{\text{sub}}$ .

Para um filme com composição  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  depositado em um substrato de  $\text{Ge}_y\text{Si}_{1-y}$ , não-distorcido, a coerência só é mantida se a rede cristalina for distorcida e casar perfeitamente com o substrato. Em outras palavras, o

espaçamento de rede na direção paralela ( $a_{\parallel}$ ) deverá ser igual ao do substrato, independentemente da composição do filme (pseudomorfismo), conforme a equação (1.2).

$$a_{filme\parallel} = a_{sub} = xa_{Ge} + (1-x)a_{Si} \quad (1.2)$$

Para que o volume da célula unitária do filme seja constante, qualquer distorção na direção paralela ao substrato será compensada por uma outra na direção perpendicular, e vice-versa. No caso de um substrato de Si(001), com estrutura cristalina similar ao diamante [duas células unitárias FCC (do inglês *Face Centered Cubic*) deslocadas de  $1/4$  ao longo da direção (111)], quando átomos de Ge são introduzidos à rede, as células unitárias, antes cúbicas, passam a ser tetragonais. Na ilustração da figura 1.1 é mostrada uma rede FCC e sua nova estrutura, após a distorção - interna - causada pela incorporação do Ge à superfície do Si durante um crescimento epitaxial coerente. Note que, após a deformação da rede, o espaçamento de rede é diferente nas direções paralela ( $a \rightarrow a_{\parallel} = a_{sub}$ ) e perpendicular ( $a \rightarrow a_{\perp}$ ) ao substrato.

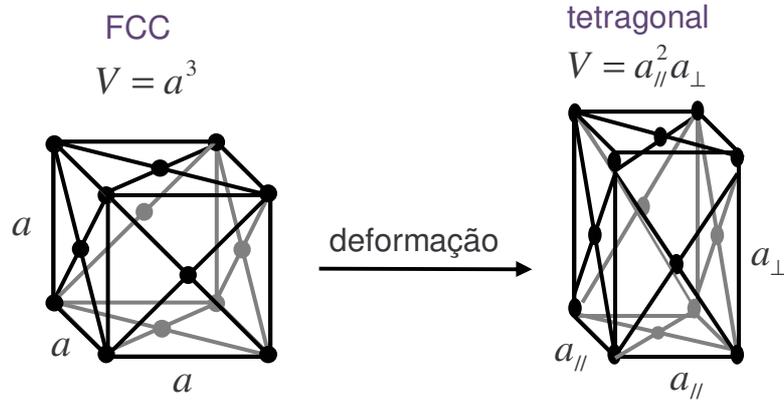


Figura 1.1: Ilustração de um cristal com estrutura FCC e sua transformação em uma rede tetragonal para manter o volume  $V$  da célula unitária aproximadamente constante após uma deformação qualquer.

Deformações ( $\varepsilon$ ) são introduzidas no filme para compensar os descasamentos entre os espaçamentos de rede do filme e do substrato e podem ser resolvidas nas direções paralela ( $\varepsilon_{\parallel}$ ) e perpendicular ( $\varepsilon_{\perp}$ ) ao substrato. Na direção paralela ao substrato temos[Tsao1993]:

$$\varepsilon_{\parallel} = 2 \frac{a_{filme\parallel} - a_{filme}}{a_{filme\parallel} + a_{filme}} \quad (1.3)$$

onde  $a_{filme} = xa_{Ge} + (1-x)a_{Si}$  para um filme com composição  $Ge_xSi_{1-x}$ .  $\varepsilon_{\parallel}$  pode assumir valores negativos ou positivos, o que corresponde a um material comprimido ( $a_{filme\parallel} > a_{filme}$ ) ou tensionado ( $a_{filme\parallel} < a_{filme}$ ), respectivamente.

As componentes volumétrica e de distorção podem ser quantitativamente determinadas a partir da Lei de Hooke para os cristais[Tsao1993]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

onde  $\varepsilon_i$  e  $\sigma_i$  são a deformação e a tensão da rede,  $\gamma_{ij}$  e  $\tau_{ij}$  são a deformação e a tensão de cisalhamento nas três direções, respectivamente.  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$  são as constantes elásticas macroscópicas para um cristal com simetria cúbica e podem ser aproximadas pela Lei de Vegard quando o filme em questão for uma liga[Tsao1993].

Quando o filme epitaxial e o substrato estão orientados ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$ , a equação acima pode ser re-escrita como:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{filme\parallel} \\ \sigma_{filme\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} + C_{12} & C_{12} \\ 2C_{12} & C_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{filme\parallel} \\ \varepsilon_{filme\perp} \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

Se a superfície do filme estiver livre, a tensão perpendicular ( $\sigma_{\perp}$ ) é nula e:

$$\sigma_{filme\perp} = 2C_{12}\varepsilon_{filme\parallel} + C_{11}\varepsilon_{filme\perp} = 0 \quad (1.6)$$

Substituindo (1.6) em (1.5) temos:

$$\varepsilon_{filme\perp} = \frac{-2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{filme\parallel} \quad (1.7)$$

E:

$$a_{filme\perp} = a_{filme} \frac{1 + \varepsilon_{filme\perp}/2}{1 - \varepsilon_{filme\perp}/2} \quad (1.8)$$

Logo, podemos re-escrever a equação (1.8) como:

$$\varepsilon_{\perp} = 2 \frac{a_{filme\perp} - a_{filme}}{a_{filme\perp} + a_{filme}} \quad (1.9)$$

Usando as equações (1.2) e (1.9) é possível separar as componentes paralela e perpendicular do espaçamento de rede do filme epitaxial, conforme mostra a ilustração da figura 1.2. Os espaçamentos de rede paralelos ao filme podem ser medidos por difração de raios-x e, conseqüentemente, pode-se determinar,  $\varepsilon_{\parallel}$ ,  $a_{\perp}$  e  $\varepsilon_{\perp}$  para uma liga com composição conhecida.

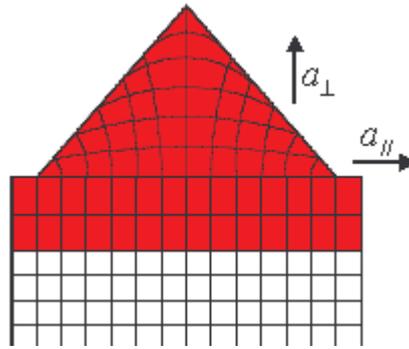


Figura 1.2: Ilustração dos espaçamentos de rede paralelo  $a_{\parallel}$  e perpendicular  $a_{\perp}$  ao substrato. Para que o volume da célula unitária seja constante, as deformações na direção paralela ao substrato são compensadas por deformações na direção perpendicular e vice-versa.

## 1.2 Estágios de formação dos nanocristais

Nesta seção serão discutidos os principais estágios envolvidos na formação das ilhas epitaxiais. Resumidamente, quando um material é depositado epitaxialmente sobre uma superfície, ocorre, inicialmente, um processo conhecido como instabilidade de Asaro-Tiller-Grinfeld, que é a formação de rugosidades na superfície do filme [Stangl2004]. Esses aglomerados podem dar origem aos núcleos durante o processo de nucleação, que, se estáveis, crescerão até formarem as ilhas. Na etapa de crescimento ocorre a formação efetiva das ilhas. Após crescerem essas ilhas passam por um processo de *engorda* conhecido como amadurecimento de Ostwald (OR, do inglês *Ostwald Ripening*). Na figura 1.3 é mostrado um diagrama com os principais processos envolvidos na formação de ilhas 3D nanoestruturadas crescidas epitaxialmente. É im-

portante salientar que pode existir uma sobreposição dos diferentes estágios que envolvem o crescimento do material.

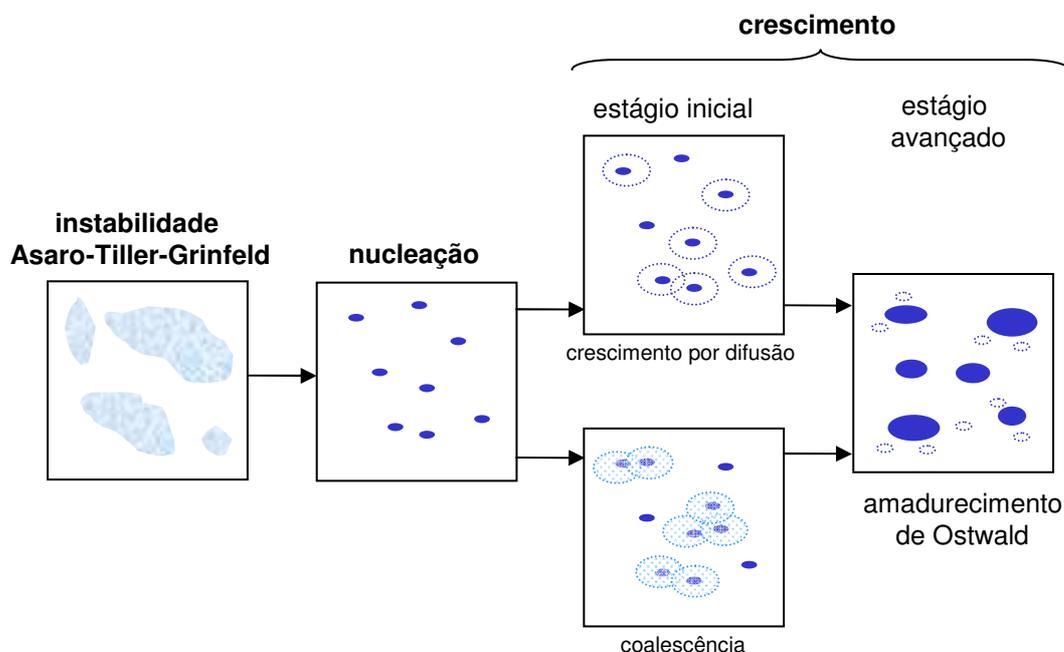


Figura 1.3: Diagrama dos estágios envolvidos na formação de ilhas 3D nanoestruturadas.

### 1.2.1 Instabilidade de Asaro-Tiller-Grinfeld

Durante a heteroepitaxia, envolvendo descasamentos de parâmetros de rede de até 5%, pode acontecer a chamada instabilidade de Asaro-Tiller-Grinfeld (ATG) [Stangl2004]. A instabilidade de ATG consiste na formação de ondulações rasas (baixas amplitudes) que aparecem na superfície do filme e são instáveis mediante perturbações [Asaro1972, Grinfeld1986]. Do ponto de vista microscópico, essa instabilidade é um processo induzido pelo descasamento entre os parâmetros de rede. A redução na energia elástica causada pela formação das rugosidades compensa o aumento na energia de superfície, aliviando a tensão total do filme [Golovin2004, Jesson1996]. Essas ondulações produzem inomogeneidades no filme e não envolvem uma barreira de energia para serem formadas [Rastelli2002b]. Uma rugosidade é instável mediante uma perturbação quando seu comprimento de onda é maior do que um comprimento de onda crítico  $\lambda_{cri}$ , que depende da razão de Poisson  $\nu$ , do módulo

de cisalhamento  $g$ , da tensão superficial  $\gamma$  e da deformação da rede  $\varepsilon$ , de acordo com a equação (1.10) [Stangl2004].

$$\lambda_{cri} = \frac{1 - \nu}{2g(1 + \nu)} \frac{\pi\gamma}{\varepsilon^2} \quad (1.10)$$

A Figura 1.4 mostra a dependência de  $\lambda_{cri}$  com a concentração de Ge ( $x$ ) em um substrato de Si(001). Para um filme de Ge puro ( $x = 1,0$ ) crescido sobre um substrato de Si,  $\lambda_{cri} \cong 10$  nm. A imagem de microscopia de tunelamento (STM - do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*) mostra uma ondulação formada após a deposição de 2 ML de Ge, a 520 °C com  $\lambda \cong 40$  nm (ver perfil lateral).

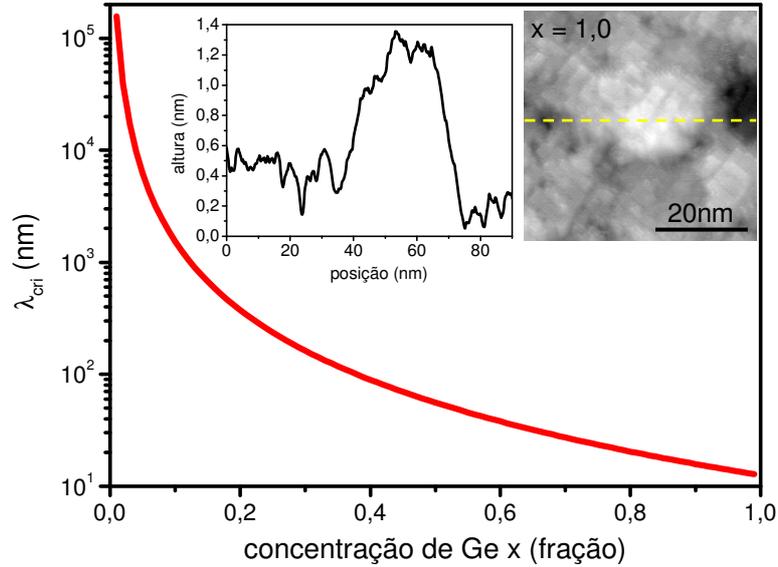


Figura 1.4: Gráfico da dependência do comprimento de onda crítico  $\lambda_{cri}$  (nm) em função da concentração de Ge  $x$  (fração) no filme. A partir de  $\lambda_{cri}$ , as ondulações em 2D passam a ser instáveis mediante uma perturbação. A imagem de STM mostra uma ondulação formada após a deposição de 2 ML de Ge em um substrato de Si(001) a 520 °C. O perfil lateral mostra o comprimento de onda  $\lambda$  da ondulação.

Durante o crescimento de SiGe sobre Si(001), acontece um processo de cooperação entre os átomos de Ge da superfície. As rugosidades inicialmente formadas evoluem até que suas paredes laterais formem facetas  $\{105\}$  [Jesson1996, Jesson2000]. A evolução gradual deste processo pode ser vista na figura 1.5 que mostra uma seqüência de imagens de STM antes (a) e após (b - d) a deposição de Ge a 520 °C [Medeiros-Ribeiro2007b]. No início da

deposição do Ge (2 ML), como mostra Figura 1.5(b), acontece a formação de aglomerados que correspondem à instabilidade de ATG. A figura 1.5(c) mostra o início da formação de uma faceta  $\{105\}$  com o aumento da quantidade de Ge no filme (indicada por uma seta na imagem). Em baixas temperaturas ( $\leq 550$  °C), os aglomerados podem evoluir para uma estrutura 3D distinta: uma depressão com facetas  $\{105\}$  bem definidas (uma pirâmide invertida conhecida como *pit* [Goldfarb1997]) como mostra a figura 1.5(d). Nesse regime, os *pits* são energeticamente favorecidos comparados às pirâmides [Tersoff1998, Huang2007]. A estabilidade dos *pits* e o papel que desempenham como sítios para a nucleação de pontos quânticos e sua composição química serão discutidos em detalhes no capítulo 3.

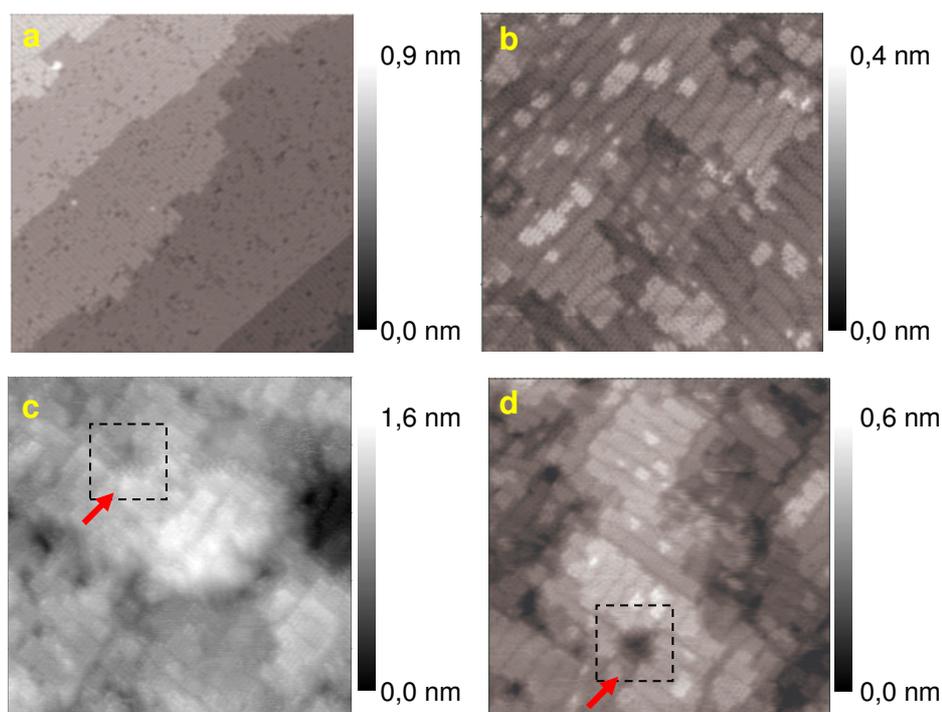


Figura 1.5: Imagens de STM de  $50 \times 50$  nm<sup>2</sup> mostrando a evolução gradual das estruturas formadas com a deposição de Ge sobre um substrato de Si(001) a 520 °C. (a) Substrato de Si(001). (b) Após a deposição de 2 ML de Ge: superfície com quatro planos atômicos diferentes e vários aglomerados. (c) Após a deposição de 3 ML de Ge: início da formação de uma faceta  $\{105\}$ . (d) *Pit* com facetas  $\{105\}$  bem definidas [Medeiros-Ribeiro2007b].

A figura 1.6(a) mostra uma ampliação da área tracejada em 1.5(c). Através da derivada desta imagem, mostrada em 1.6(b), pode-se identificar com faci-

lidade o início da formação de uma faceta  $\{105\}$  após a deposição de 3 ML de Ge em um substrato de Si(001). O perfil lateral mostrado em 1.6(c) indica que o ângulo da estrutura formada ( $11,3^\circ$ ) corresponde a uma faceta  $\{105\}$ .

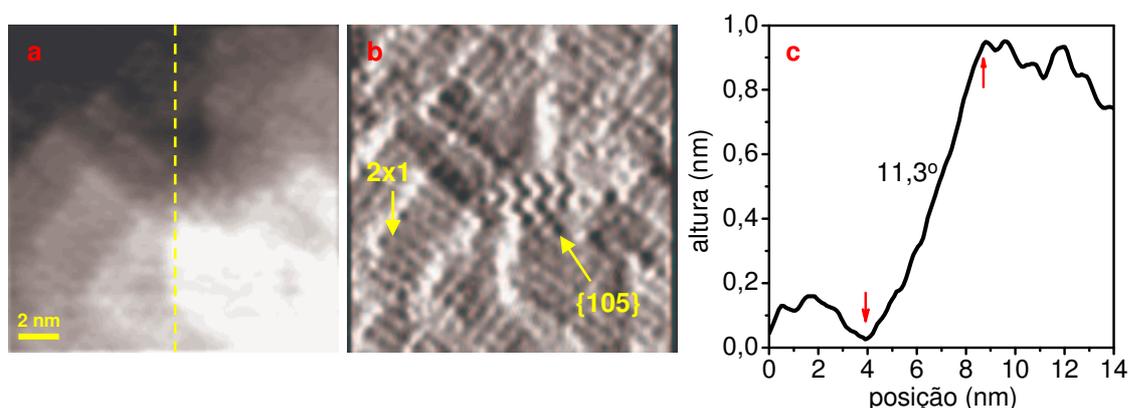


Figura 1.6: (a) Imagem de STM de um substrato de Si(001) após a deposição de 3 ML de Ge a 520 °C. (b) Derivada da imagem em (a) mostrando o início da formação de uma faceta  $\{105\}$ . (c) Perfil lateral tomado na linha tracejada em (a). Note que o ângulo da estrutura formada -  $11,3^\circ$  - corresponde a uma faceta  $\{105\}$  [Medeiros-Ribeiro2007b].

De maneira análoga, a figura 1.7(a) mostra uma ampliação da área indicada em 1.5(d). 1.7(b) é a derivada da imagem do *pit*. O ângulo das paredes do *pit* [indicados por setas na figura 1.7(c)] é aproximadamente  $11,3^\circ$ , correspondendo a facetas  $\{105\}$ .

A instabilidade de ATG é a etapa que precede a nucleação no caso de materiais com pequenos descasamentos de rede. As ondulações podem tanto dar origem aos núcleos quanto se desfazerem quando instáveis. Nesta segunda situação, os átomos, agora livres na superfície do material, participam do processo de nucleação de uma maneira distinta: juntam-se aos aglomerados estáveis por difusão que, por sua vez, dão origem aos núcleos, tópico discutido na seção a seguir.

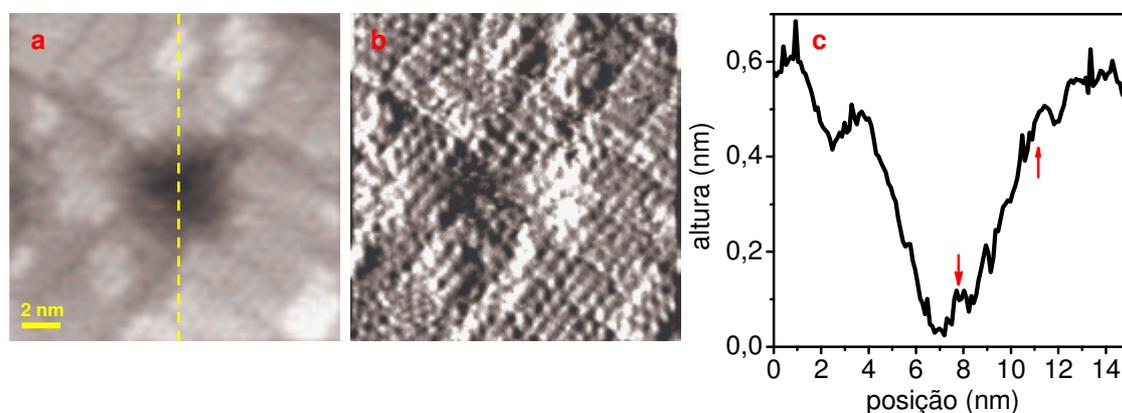


Figura 1.7: (a) Imagem de STM de um substrato de Si(001) após a deposição de 3 ML de Ge a 520 °C, mostrando a formação de um *pit*. (b) Derivada da imagem em (a). (c) Perfil lateral tomado na linha tracejada em (a). Note que o ângulo das paredes do *pit* corresponde a uma faceta  $\{105\}$  [Medeiros-Ribeiro2007b].

### 1.2.2 Nucleação

Ao contrário da instabilidade de ATG, o processo de nucleação envolve uma barreira de energia que deve ser vencida pelo sistema para que núcleos estáveis sejam formados. No caso do modo de crescimento Stranski-Krastanov (SiGe em Si), a formação dos núcleos está relacionada à transição do filme 2D para um aglomerado 3D estável.

Assumindo que o processo de nucleação seja homogêneo, ou seja, o substrato seja livre de defeitos e impurezas, pode-se tratar a questão da nucleação das ilhas como a co-existência de gotas em um vapor, onde o condensado são os núcleos e o vapor é a superfície na qual o material é depositado.

A supersaturação  $\rho$  é definida como a situação na qual o vapor de um componente (condensado) tem pressão parcial  $p$  maior do que a pressão de vapor do equilíbrio  $p_{eq}$  do sistema. Para que os núcleos se formem, é necessário que ocorra uma supersaturação dos átomos adsorvidos (adátomos) na superfície do substrato. Dessa forma, acontece a formação dos primeiros aglomerados. A razão entre as pressões de vapor  $p$  e  $p_{eq}$ , ou seja, a supersaturação, está relacionada à diferença de potencial químico ( $\Delta\mu = kT \ln \rho$ ) que governa o fluxo de partículas entre dois sistemas. Essa diferença é igual à barreira de potencial que leva o sistema ao equilíbrio [Kittel2002]. Quando  $p > p_{eq}$ , tem-se uma diferença de potencial químico positiva ( $\Delta\mu > 0$ ) que corresponde à

formação dos aglomerados.

Vários processos atômicos ocorrem simultaneamente durante a formação dos núcleos e envolvem um gasto de energia pelo sistema (ver representação na figura 1.8[Venables2000]). Para cada processo pode-se associar um regime de diferença de potencial químico: positivo - formam-se aglomerados; ou negativo - a pressão do condensado não é suficiente para formar os aglomerados. Como mostra a figura 1.8, a chegada dos adátomos à superfície corresponde a  $\Delta\mu > 0$ . Em compensação, a re-evaporação dos mesmos resulta em  $\Delta\mu < 0$ . Uma vez que o sistema se encontra em um estado de supersaturação, pode acontecer a ligação química entre dois átomos e a energia necessária para tal corresponde a  $\Delta\mu > 0$ . E, finalmente, a difusão de superfície dos adátomos acontece para  $\Delta\mu \cong 0$ . Percebe-se, assim, que o processo de formação dos núcleos pode estar indiretamente relacionado à instabilidade de ATG, discutida na seção anterior.

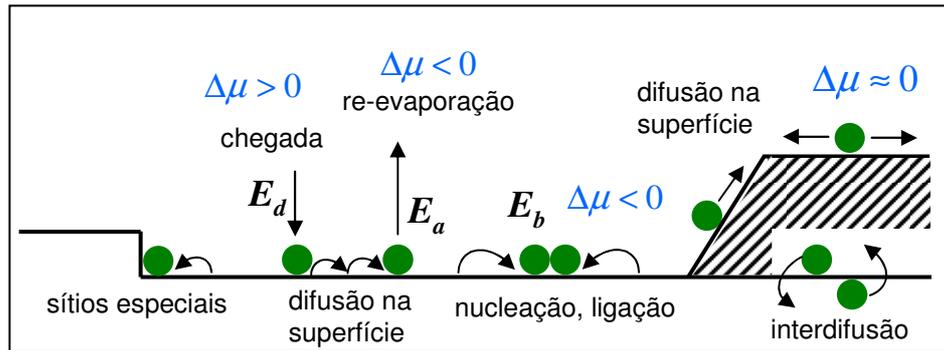


Figura 1.8: Processos atômicos que ocorrem durante a nucleação. Cada processo é associado a uma diferença de potencial químico  $\Delta\mu$  que, quando positivo, favorece a formação dos aglomerados e, quando negativo, não[Venables2000].

A energia livre de Gibbs  $G_{II}$  associada à formação dos aglomerados depende não apenas dos potenciais químicos referentes ao condensado  $\mu_c$  (com  $i$  átomos) e ao gás  $\mu_g$  (com  $N$  átomos) como também da energia livre de superfície  $\gamma$  (que será discutida em detalhes na seção 1.2) e pode ser escrita de acordo com a equação (1.11), onde  $A$  é a área superficial dos  $N$  aglomerados.

$$G_{II} = \mu_g(N_g - i) + \mu_c i + \gamma A \quad (1.11)$$

A diferença entre a energia livre de Gibbs  $G_{II}$  e aquela para um gás ( $G_I = \mu_g N_g$ ) é dada pela equação (1.12), onde  $\Delta\mu = \mu_g - \mu_c$ .

$$\Delta G = G_{II} - G_I = 4\pi r^2 \gamma - \Delta\mu(4\pi r^3/3) \quad (1.12)$$

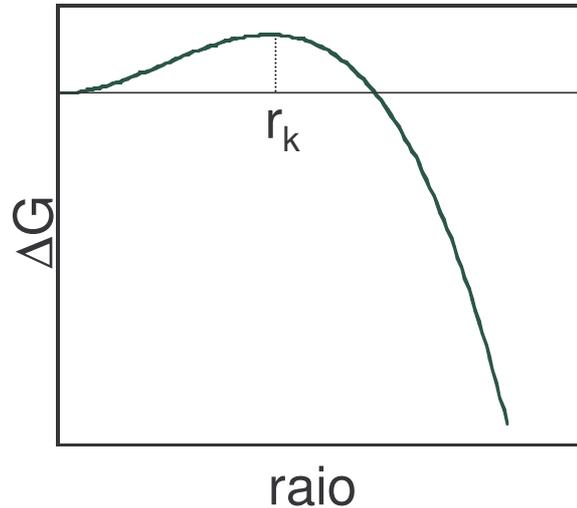


Figura 1.9: Gráfico da variação da energia livre de Gibbs  $\Delta G$  em função do raio  $r$  dos núcleos. A partir do raio crítico  $r_k$ ,  $\delta\Delta G/\delta r < 0$  e os núcleos formados são estáveis.

$\Delta G$  depende do tamanho  $r$  dos núcleos formados, conforme mostrado na figura 1.9. A partir de um raio crítico  $r_k$ , definido pela equação (1.13), a derivada de  $\Delta G$  é negativa, ou seja, a energia total do sistema diminui e os núcleos formados são estáveis.

$$\frac{\delta\Delta G}{\delta r} = 0 \rightarrow r_k = \frac{2\gamma}{\Delta\mu} \quad (1.13)$$

### 1.2.3 Crescimento

A existência de um excesso de adátomos livres na superfície do material, que dá origem a um estado de supersaturação, favorece a formação dos núcleos. Quando essa supersaturação é reduzida, o processo de nucleação cessa. Os núcleos estáveis, formados neste estágio de nucleação, dão origem às ilhas que se desenvolvem no estágio de crescimento (ver figura 1.3) [Zinke-Allmang1992].

O estágio de crescimento pode ser subdividido em um estágio inicial e outro avançado. O crescimento inicial das ilhas ocorre principalmente por difusão na superfície e coalescência. No primeiro caso os adátomos se movimentam na superfície do material, buscando um menor potencial químico, ou seja,

agregando-se aos núcleos. A coalescência é definida como o crescimento de uma ilha a partir de várias ilhas menores, preservando os núcleos originais, como ilustrado na figura 1.3.

A etapa avançada do crescimento é essencialmente caracterizada pelo amadurecimento de Ostwald no qual as ilhas maiores crescem ainda mais às custas das ilhas menores. Vê-se, portanto, que há uma sobreposição entre os estágios de formação dos nanocristais, uma vez que o sistema está evoluindo e a dinâmica dos processos não pode ser completamente controlada.

#### 1.2.4 Amadurecimento de Ostwald

O fenômeno de amadurecimento de Ostwald (OR, do inglês *Ostwald Ripening*) foi observado pela primeira vez em 1900 por Wilhelm Ostwald [Ostwald1900] em pequenas partículas de mercúrio. É o crescimento de partículas maiores às custas de menores que desaparecem à medida que as primeiras crescem ainda mais. As partículas menores agem como um *combustível* para o crescimento das maiores. Trata-se de um processo espontâneo, bastante comum na natureza.

Um exemplo didático é a recristalização da água no sorvete, que confere ao mesmo uma textura crocante à medida que fica velho. Os cristais de água maiores crescem competitivamente, desestabilizando a emulsão. Outro exemplo clássico é caso da emulsão água em óleo. OR acontece quando as gotas menores de água difundem para as maiores devido à maior solubilidade das primeiras nas gotas de maior volume. A taxa na qual esta difusão ocorre está ligada à solubilidade do monômero em uma fase contínua (água) da emulsão. Como mostram esses exemplos, OR é o mecanismo chave para a desestabilização das emulsões. Este fenômeno também é observado na geologia, na formação de grãos de cerâmica, em nanocristais (obtidos em solução e epitaxialmente), etc.

OR acontece quando os átomos das partículas menores são capturados e consumidos pelas maiores que possuem um menor potencial químico  $\mu$ , conforme ilustração da figura 1.10. Durante a evolução deste processo, cada vez menos e maiores cristais vão se formando com menor razão superfície-volume (comparada às partículas menores), reduzindo a energia total do sistema [Zinke-Allmang1992]. Enquanto a formação de partículas menores é cineticamente favorecida (a nucleação acontece mais facilmente, apesar de  $\mu$  ser maior), partículas maiores são termodinamicamente favorecidas, com

menor  $\mu$ . Isso acontece porque as partículas menores têm uma razão superfície-volume maior e, conseqüentemente, são mais facilmente produzidas.

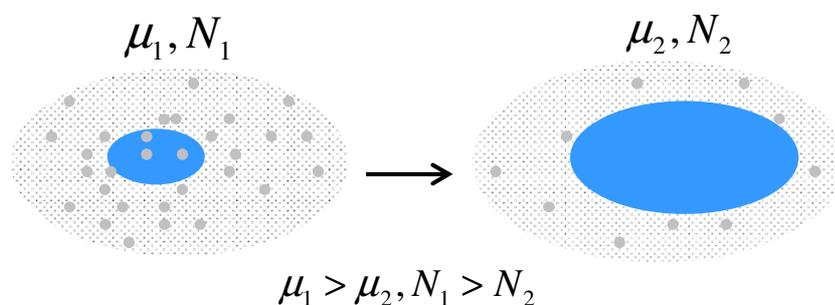


Figura 1.10: Esquema ilustrativo mostrando como ocorre o processo de OR: o fluxo de adátomos acontece das ilhas menores (com  $N_1$  adátomos e potencial químico  $\mu_1$  maior) para as ilhas maiores (com  $N_2$  adátomos e potencial químico  $\mu_2$  menor).

O processo de OR está diretamente relacionado ao fato do sistema procurar uma configuração de equilíbrio, ou seja, minimizar a energia livre de Gibbs  $G$ , conforme a equação (1.14) de Gibbs-Thomson generalizada[Mutaftschiev1932], onde usa-se a mesma nomenclatura da seção 1.2.2 deste capítulo.

$$\Delta G = \mu_g N_g - \mu_g i + \mu_c i + \gamma A - (\mu_g N_g) = 0 \Delta \mu = \gamma \left( \frac{dA}{di} \right) = kT \ln \left( \frac{p}{p_{eq}} \right) \quad (1.14)$$

A equação de Gibbs-Thomson é mais conhecida na forma que representa o equilíbrio entre uma gota de um condensado e um gás ideal, conforme equação (1.15), onde  $V_{at}$  é o volume atômico.

$$\frac{p}{p_{eq}} = \exp \left( \frac{r_c}{r} \right) \longrightarrow r_c = \left( \frac{2\gamma V_{at}}{kT} \right) \quad (1.15)$$

A dependência de  $\ln(p/p_{eq})$  com o tamanho das partículas  $r$  é mostrada na figura 1.11. A partir de um tamanho crítico ( $r_c$  assumindo uma simetria esférica para simplificação), a diferença de potencial químico  $\Delta\mu$  é constante e somente as partículas com  $r > r_c$  irão sobreviver ao processo de OR (de maneira análoga à formação dos núcleos). Quando a pressão do condensado  $p$  for igual à pressão de equilíbrio  $p_{eq}$  e  $\Delta\mu$  for nulo, o sistema estará em equilíbrio.

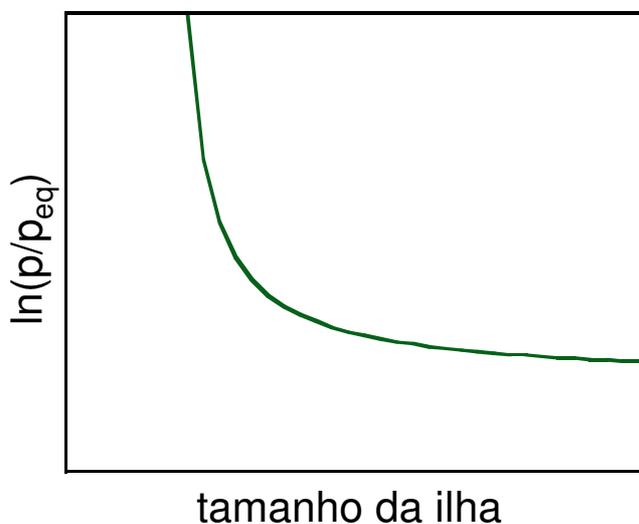


Figura 1.11: Ilustração da dependência de  $\ln(p/p_{eq})$  com o tamanho das ilhas.

A evolução do fenômeno de OR com o tempo é dada pela taxa de crescimento das partículas, conforme equação (1.16), onde  $m$  depende da dimensionalidade do sistema (igual a 2 para ilhas 3D) [Zinke-Allmang1992]. Se a taxa de crescimento for positiva, ou seja,  $r > r_c$ , a partícula crescerá ainda mais. Entretanto, partículas com  $r < r_c$  irão se decompor.

$$\frac{dr}{dt} \propto \frac{1}{r^m} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \quad (1.16)$$

Em nanocristais, o processo de OR acontece principalmente no estágio avançado do crescimento e não ocorre continuamente porque a nucleação dos cristais pequenos reduz a supersaturação do sistema e, conseqüentemente, os cristais maiores deixam de aparecer. A principal diferença entre o crescimento por difusão e o processo de OR é que o segundo caso ocorre quando a densidade de adátomos livres na superfície é muito baixa. Enquanto isso, o crescimento das ilhas *por difusão* só acontece se houver um excesso de adátomos.

### 1.3 Morfologias de superfície

Uma série de morfologias distintas pode ser obtida através do crescimento epitaxial de Ge sobre Si(001). Dependendo das condições experimentais durante o crescimento, nanocristais com diferentes propriedades estruturais e,

conseqüentemente, eletrônicas, podem ser formados. A possibilidade de controlar tais propriedades tem despertado o interesse da comunidade científica em entender os processos de formação, nucleação e crescimento, e estabilidade das diversas nanoestruturas até então conhecidas.

Na figura 1.12 são mostrados alguns exemplos de morfologias conhecidas. Em 1.12(a) vemos uma imagem de STM de uma superfície de Si com vários *pits* que podem agir como sítios de nucleação para o crescimento de ilhas[Goldfarb1997]. Os *pits* possuem facetas  $\{105\}$  bem definidas e são estruturas meta-estáveis, formadas para aliviar localmente as deformações da rede[Tersoff1994].

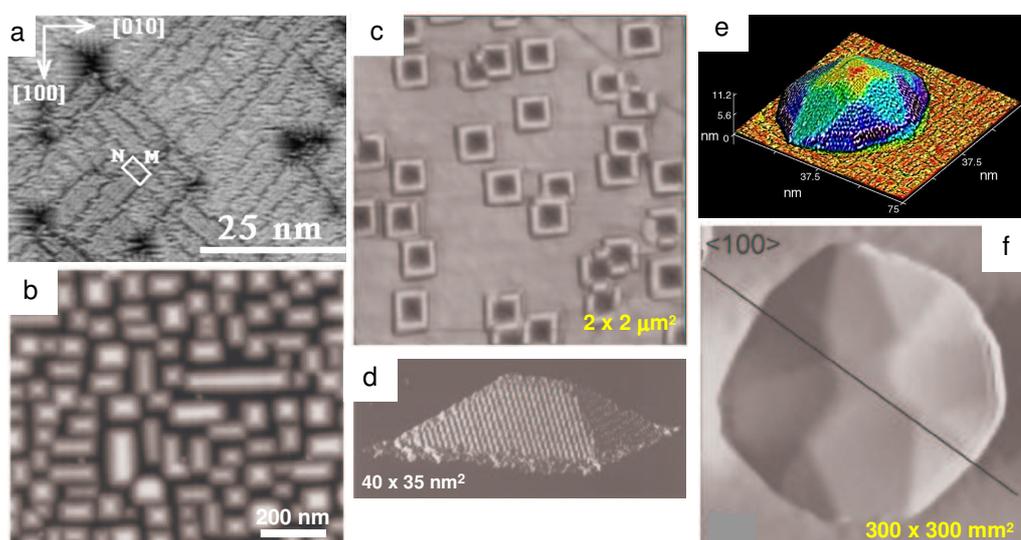


Figura 1.12: Exemplos das diferentes morfologias obtidas pela deposição epitaxial de Ge e Ge/Si em um substrato de Si(001). (a) Imagem de STM das depressões (*pits*) que agem como sítios de nucleação, formadas no início da deposição do Ge[Goldfarb1997]. (b) Imagem de AFM mostrando o resultado de uma nucleação cooperativa que ocorre para baixas temperaturas[Jesson1996]. (c) Imagem de AFM de moléculas de pontos quânticos com eixo de simetria quatro, compostas por 4 ilhas crescidas ao redor de um *pit*[Gray2005]. (d) Imagem de STM de um *hut* de GeSi:Si(001). Note as facetas  $\{105\}$  do nanocristal[Mo1990]. (e) Imagem de STM de um domo de GeSi:Si(001). Cada cor está associada a uma faceta distinta [Medeiros-Ribeiro1998a]. (f) Imagem de AFM de um superdomo de GeSi[Chaparro2000].

Na imagem de microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) da figura 1.12(b) é mostrado o resultado de uma nucleação cooperativa que ocorre entre *pits* e ilhas para deposições a baixas temper-

aturas ( $\simeq 560$  °C), seguidas de tratamentos térmicos [Jesson1996]. Esse processo é bastante diferente da instabilidade de ATG convencional que envolve simultaneamente a evolução de uma rugosidade vertical ao longo de extensas regiões do filme.

Um exemplo de como os *pits* podem agir como sítios para a formação de ilhas é visto na imagem de AFM da figura 1.12(c) [Gray2005]. Um conjunto de ilhas de GeSi com eixo de simetria quatro crescem ao redor dos *pits* formando moléculas de pontos quânticos. Essas ilhas, chamadas *huts*, apresentam facetas  $\{105\}$  e são alongadas ao longo da direção  $[001]$ , semelhantes à estrutura mostrada na imagem de STM da figura 1.12(d). Os *huts*, assim como as moléculas de pontos quânticos, são formados no regime cinético de crescimento e não resistem a tratamentos térmicos pós-crescimento [Kamins1999, Medeiros-Ribeiro1998b].

Com o aumento do tamanho das ilhas acontece uma transição morfológica de natureza termodinâmica de pirâmides e *huts* para domos que leva a uma configuração bimodal de tamanhos na superfície [Ross1998, Stangl2004, Vine2005, Medeiros-Ribeiro1998a]. Os domos se formam a partir de 5 ML de Ge e possuem facetas com diferentes orientações:  $\{15\ 3\ 23\}$ ,  $\{113\}$ ,  $\{105\}$ , além do topo  $\{001\}$  [Rastelli2001], indicadas por azul escuro, azul claro, amarelo e vermelho na Figura 1.12(e), respectivamente [Medeiros-Ribeiro1998a].

Com a deposição contínua de Ge observa-se, a partir de 6 ML de material depositado, a formação dos superdomos (SDs) [ver figura 1.12(f)]. Essas estruturas possuem planos de discordâncias que são espontaneamente introduzidos para aliviar as tensões da rede [Chaparro2000]. Além das facetas  $\{113\}$ ,  $\{15\ 3\ 23\}$ ,  $\{001\}$  observadas nos domos, os SDs também possuem facetas  $\{111\}$ ,  $\{126\}$ ,  $\{20\ 4\ 23\}$ .

A forma das ilhas é uma consequência direta da composição química e da minimização da energia total do sistema através da formação de facetas (conforme Teorema de Wulff, apresentado na seção seguinte). Dependendo das condições de crescimento utilizadas, uma determinada configuração pode ser favorecida perante as demais. Na seção seguinte será discutido como os diferentes termos de energia contribuem para a formação de ilhas estáveis.

## 1.4 Energias envolvidas

Conforme mencionado anteriormente, um sistema sempre tenta minimizar sua energia total  $E_{tot}$  para atingir a configuração de equilíbrio. Com as ilhas de GeSi não é diferente. Os nanocristais 3D formam-se espontaneamente porque a energia correspondente ( $E^{ilhas}$ ) é menor do que para um filme 2D contendo o mesmo material ( $E^{filme}$ ). Essa diferença de energia  $\Delta E$  deve, portanto, ser sempre maximizada.

Os principais termos que contribuem para a energia total do sistema nanoestruturas+substrato são: a energia elástica de volume  $E_{el}$ , energia química  $E_{quim}$  (também depende do volume das ilhas), a energia de superfície  $E_{sup}$  (termo de área) e a energia das bordas das ilhas  $E_{lin}$  (termo linear), conforme a expressão (1.17)[Williams2000]. Para cada termo  $\Delta E_i$  está associado um valor negativo e/ou positivo, favorecendo e/ou não a formação de ilhas 3D com relação a um filme 2D. Nesta seção cada um desses termos e suas respectivas influências na formação de ilhas estáveis serão discutidos.

$$\Delta E = E^{ilhas} - E^{filme} = \Delta E_{el}V + \Delta E_{quim}V + \Delta E_{sup}A + \Delta E_{lin}L \quad (1.17)$$

### 1.4.1 Energia elástica

Considere um filme heteroepitaxial com  $a_{filme}$  depositado sobre um substrato com  $a_{sub}$  espesso o suficiente para que toda a deformação (e conseqüentes mudanças em  $a_{||}$  e  $a_{\perp}$ ) sejam percebidas apenas pelo filme. Para uma simetria cúbica, a energia elástica armazenada no filme coerente será dada pela Lei de Hooke em função da razão de Poisson  $\nu$ , razão negativa entre as deformações lateral e longitudinal devido a uma tensão longitudinal uniaxial, e o módulo de cisalhamento  $g$ , razão entre a tensão aplicada de cisalhamento e a deformação de cisalhamento, conforme a equação (1.18)[Tsao1993].

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix} = \left[ \frac{1}{2g(1+\nu)} \right] \begin{pmatrix} 1 & -\nu & -\nu \\ -\nu & 1 & -\nu \\ -\nu & -\nu & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

Onde as relações entre as constantes elásticas  $\nu$  e  $g$  são dadas por:

$$C_{11} = 2g \frac{1-\nu}{1-2\nu}, \quad C_{12} = 2g \frac{\nu}{1-2\nu} \quad (1.19)$$

Os valores de  $g$  e  $\nu$  para o Ge e o Si são:  $g_{Ge} = 0,401 \times 10^{11}$  Pa,  $g_{Si} = 0,511 \times 10^{11}$  Pa,  $\nu_{Ge} = 0,273$  e  $\nu_{Si} = 0,278$ [Tsao1993].

Se o filme e o substrato estiverem orientados ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$  [caso do Ge:Si(001)], as deformações no plano serão simétricas. Podemos, então, reescrever (1.18) como (1.20), que é equivalente à equação (1.5).

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\parallel} \\ \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix} = \frac{1}{2g(1+\nu)} \begin{pmatrix} 1-\nu & -\nu \\ -2\nu & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{\parallel} \\ \sigma_{\perp} \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

Assumindo que o filme esteja livre para expandir verticalmente ( $\sigma_{\perp} = 0$ ), temos que:

$$\sigma_{\parallel} = 2g \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \varepsilon_{\parallel}, \quad \varepsilon_{\perp} = \left( \frac{-2\nu}{1-\nu} \right) \varepsilon_{\parallel} \quad (1.21)$$

A energia elástica associada à formação de um filme 2D coerente pode ser, portanto, calculada usando a equação (1.22).

$$E_{el}^{filme} = \frac{1}{2} (2\sigma_{\parallel}\varepsilon_{\parallel} + \sigma_{\perp}\varepsilon_{\perp}) = 2g \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \varepsilon^2 \quad (1.22)$$

Na expressão (1.17)  $\Delta E_{el}$  representa a diferença de energia por volume entre os átomos que compõem o *bulk* de um nanocristal deformado e os mesmos átomos em um filme pseudomórfico 2D. Este termo sempre tem uma contribuição negativa para  $\Delta E_{tot}$ .

No caso de um filme bidimensional, como mostra a figura 1.13(a), ocorre uma distorção do substrato para compensar o descasamento entre os parâmetros de rede. Em ilhas tridimensionais também acontece uma deformação lateral das estruturas [ver Figura 1.13(b)] para preservar o volume da célula unitária, como explicado na seção 1.1.

## 1.4.2 Energia química

Seja uma mistura formada por duas espécies contendo  $N_A$  átomos do tipo  $A$  e  $N_B$  átomos do tipo  $B$ , a fração molar  $n_i$  de cada componente é dada por:

$$x = n_A = N_A/N, \quad (1-x) = n_B = N_B/N \quad (1.23)$$

onde  $N$  é o número total de átomos,  $N = N_A + N_B$ .

Assumindo que  $A$  e  $B$  interagem atraindo igualmente átomos dos dois tipos (ou seja, formam uma mistura quasi-ideal[Tsao1993]) e que  $Z$  seja o

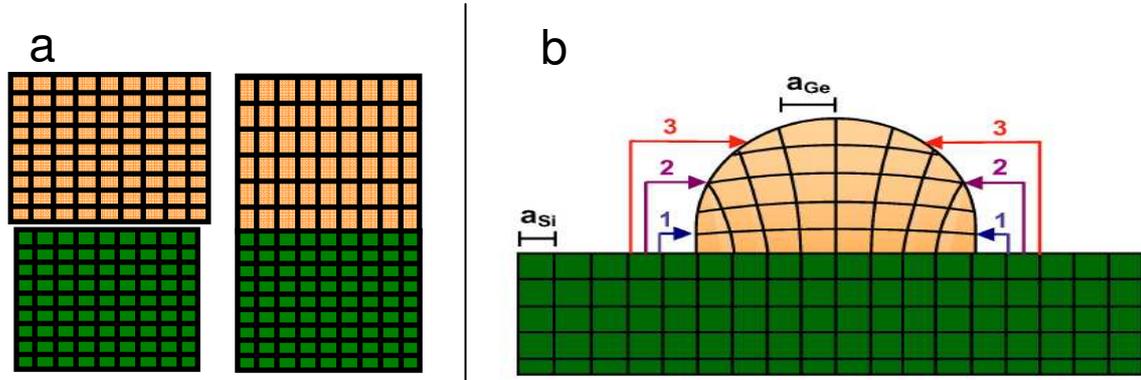


Figura 1.13: (a) Distorção vertical de um material com parâmetro de rede maior do que o filme 2D como é o caso de um filme de Ge em um substrato de Si(001). (b) Ilustração da distorção lateral de uma ilha de Ge sobre um substrato de Si que possui parâmetro de rede menor. O material no topo da ilha (3) está mais relaxado do que na região (1) próxima ao substrato.

número de coordenação, haverá uma média de  $Zx$  átomos de  $A$  e  $Z(1-x)$  átomos de  $B$  coordenando os átomos do tipo  $A$  e  $B$ , respectivamente. O número de pares  $AA$  nos  $N$  átomos que compõem a mistura será igual a  $NZx^2/2$  e o número de pares  $BB$  será  $NZ(1-x)^2/2$ . O fator  $1/2$  aparece porque cada ligação deve ser computada apenas uma vez. O número de pares  $AB$  será  $NZx(1-x)$ . Definindo  $E^{AA}$ ,  $E^{BB}$  e  $E^{AB}$  como as energias de ligação dos tipos  $AA$ ,  $BB$  e  $AB$ , temos que a energia química total  $E_{quim}$  é dada por[Sinnott1961]:

$$E_{quim} = \frac{NZ}{2} \left[ xE^{AA} + (1-x)E^{BB} + 2x(1-x) \left( E^{AB} - \frac{E^{AA} + E^{BB}}{2} \right) \right] \quad (1.24)$$

Onde:

$$\frac{NZ}{2} \left[ 2x(1-x) \left( E^{AB} - \frac{E^{AA} + E^{BB}}{2} \right) \right] = \Omega x(1-x) = E'_{quim} \quad (1.25)$$

O termo  $E'_{quim}$ , definido na equação 1.25, refere-se à formação de mistura, apesar de todos os termos da equação 1.24 contribuírem para a energia química total do sistema.  $\Omega$  da equação (1.25) determina se a energia da solução é maior ou menor do que para uma mistura de duas fases. Ou seja,  $\Omega$  é o parâmetro de interação que indica qual a tendência dos componentes

que formam uma ligação química se segregarem [Koiller1989, Venezuela2001, Medeiros-Ribeiro2007a]. As três possibilidades no caso de uma solução formada por  $A$  e  $B$  são (ver figura 1.14):

- (i)  $E^{AB} = (E^{AA} + E^{BB})/2$ , ou seja,  $\Omega = 0 \implies$  solução ideal, não há uma tendência preferencial;
- (ii)  $E^{AB} > (E^{AA} + E^{BB})/2$ , ou seja,  $\Omega > 0 \implies$  mistura de duas fases é mais estável;
- (iii)  $E^{AB} < (E^{AA} + E^{BB})/2$ , ou seja,  $\Omega < 0 \implies$  solução é mais estável do que uma mistura de duas fases.

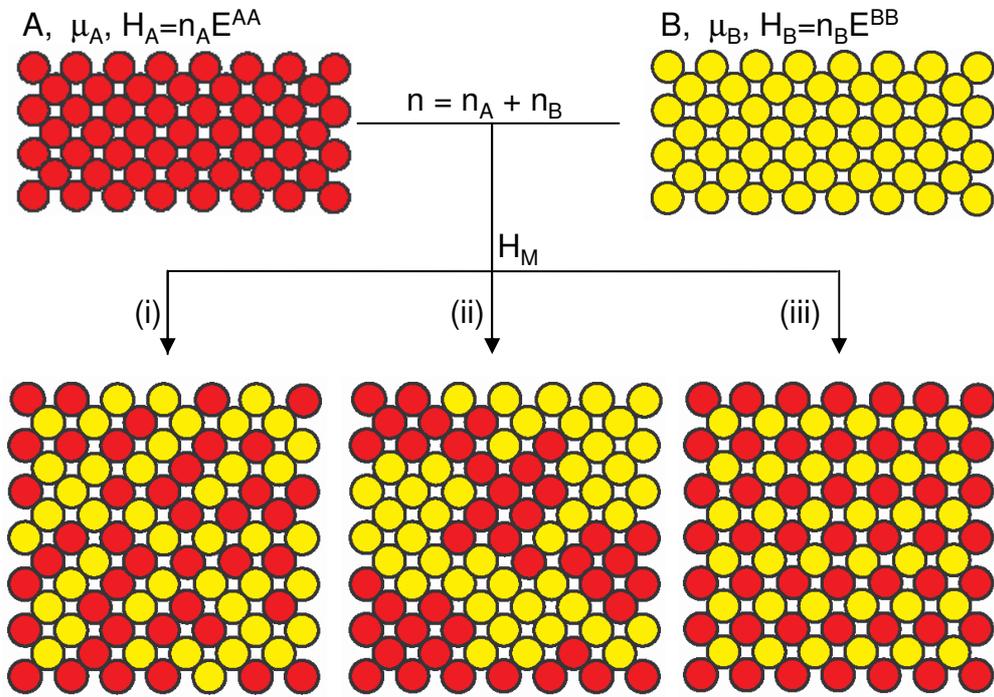


Figura 1.14: Ilustração das três possibilidades de uma mistura de dois componentes  $A$  e  $B$ , com potenciais químicos  $\mu_A$  e  $\mu_B$ . (i) Mistura ideal, completamente aleatória,  $\Omega = 0$ . (ii) Segregação dos átomos dos tipos  $A$  e  $B$ , há formação de aglomerados, caso das ligas de GeSi,  $\Omega > 0$ . (iii) Mistura completamente ordenada,  $\Omega < 0$ , não acontece para GeSi [Williams2007].

A energia química  $E_{quim}$  depende do volume das ilhas e da concentração de Ge ( $x$ ), como mostra a equação (1.25).  $E_{quim}$  está associada à transferência de cargas que ocorre durante a formação de uma ligação química, enquanto  $E_{el}$  é a energia associada às mudanças nos ângulos e nos comprimentos dessas ligações.

Para Ge e Si os valores de energia conhecidos são:  $E^{SiSi} = 326,8 \pm 10,0$  kJ/mol,  $E^{GeGe} = 263,6 \pm 7,1$  kJ/mol,  $E^{GeSi} = 301,0 \pm 21,0$  kJ/mol, e, consequentemente,  $(E^{SiSi} + E^{GeGe})/2 = 295,2 \pm 17,1$  kJ/mol [Kerr2000]. Os valores de  $E^{GeSi}$  e  $(E^{SiSi} + E^{GeGe})/2$  não variam significativamente, indicando que a liga formada por Ge e Si é quase-ideal. O valor de  $\Omega$  para ligas de Ge e Si obtido por cálculos *ab initio* [Koiller1989, Bernard1991] é de 4 meV/átomo. O valor máximo de  $E_{quim}$  é igual a 4,02 meV/átomo [Koiller1989, Bernard1991] e ocorre para uma mistura com 50 % de Ge e 50 % de Si. Como  $E_{quim}$  depende essencialmente de  $x$  e possui aproximadamente o mesmo valor para um filme 2D e ilhas 3D com mesma composição, temos que  $\Delta E_{quim} V \cong 0$ .

### 1.4.3 Energia de superfície

A contribuição da energia de superfície  $\Delta E_{sup}$  é muito importante para a energia total do sistema e está relacionada à formação das facetas e interfaces das ilhas. Em algumas situações a energia de superfície para formar ilhas 3D ( $E_{sup}^{ilhas}$ ) pode ser maior do que a equivalente para constituir um filme 2D ( $E_{sup}^{filme}$ ), ou seja,  $\Delta E_{sup} > 0$ . Nesse caso o sistema está evoluindo para o equilíbrio. No equilíbrio  $\Delta E_{sup} < 0$  e a energia total é minimizada com a formação de ilhas facetadas [Williams2000].

Em 1901, Wulff propôs um teorema que acevera que a área de uma determinada faceta em um cristal é proporcional ao inverso da energia livre de superfície  $\gamma$ , que por sua vez depende da orientação cristalográfica ( $hkl$ ) do material [Wulff1901]. De acordo com este teorema temos que:

$$E_{sup}^{ilhas} = \sum_i \gamma_i(hkl) A_i \longrightarrow min \quad (1.26)$$

$$\Delta E_{sup} = E_{sup}^{ilhas} - E_{sup}^{filme} = \sum_i \gamma_i(hkl) A_i - \gamma_{100} A_{100} \quad (1.27)$$

onde  $\gamma_{100} A_{100}$  é a energia de superfície para um filme 2D.

Para os nanocristais de Ge as facetas  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 311 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 105 \rangle$  têm menor  $\gamma$  (aproximadamente 65 meV/Å<sup>2</sup>) do que  $\gamma_{110}$  [Stekolnikov2005]. Na figura 1.15 são mostradas duas formas de equilíbrio para nanocristais de Ge, obtidas a partir de cálculos *ab initio*, baseados em valores de  $\gamma$  estimados de acordo com a construção de Wulff [Stekolnikov2005]. Na ilustração da esquerda, apenas quatro facetas foram consideradas. Na ilustração da direita, as facetas  $\langle 331 \rangle$ ,  $\langle 21\ 9\ 29 \rangle$  e  $\langle 15\ 3\ 23 \rangle$ , correspondentes

a altos índices cristalográficos, também foram ponderadas nos cálculos e o resultado [Stekolnikov2005] está em excelente acordo com os dados experimentais existentes na literatura (ver imagem de STM da figura 1.12 extraída da referência [Medeiros-Ribeiro1998a] para comparação).

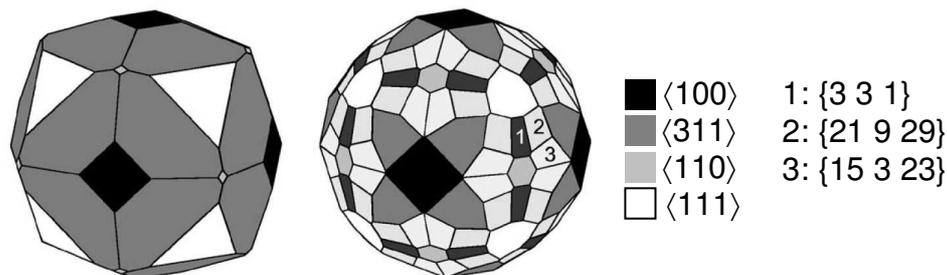


Figura 1.15: Ilustrações resultantes de cálculos *ab initio*, mostrando as facetas de um nanocristal de Ge e suas respectivas áreas. As áreas com orientações  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 311 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$  variam de preto para branco. Na ilustração da direita, superfícies correspondentes a altos índices cristalográficos também foram levadas em consideração nos cálculos. A notação 1, 2 e 3 representa as facetas  $\langle 331 \rangle$ ,  $\langle 21\ 9\ 29 \rangle$  e  $\langle 15\ 3\ 23 \rangle$  [Stekolnikov2005].

#### 1.4.4 Energia linear

Finalmente, desconsiderando as interações entre as ilhas [Williams2000], o termo linear  $\Delta E_{lin}$  é igual a  $E_{lin}^{ilhas}$  e sempre tem uma contribuição positiva para a energia total, tendo em vista que um filme 2D não possui bordas ( $E_{lin}^{filme} = 0$ ) enquanto as ilhas sim.

### 1.5 O equilíbrio termodinâmico

Na figura 1.16 é mostrado um diagrama termodinâmico no equilíbrio ( $T = 0$ ) com os possíveis valores de  $\Delta E_{el}$ ,  $\Delta E_{sup}$ ,  $\Delta E_{lin}$  em função da deformação da rede  $\varepsilon$  e da quantidade de material depositada  $\Theta$  (ML), considerados os parâmetros mais influentes no limite do equilíbrio termodinâmico de qualquer sistema [Daruka1997]. De acordo com o diagrama, pode-se concluir que ilhas estáveis só se formam se houver um descasamento mínimo entre os parâmetros de rede dos materiais envolvidos. A partir de um determinado valor de  $\Theta$  e  $\varepsilon$  acontece o crescimento de ilhas sem restrição, seguindo o processo de OR (representado por **R** na figura). O diagrama apresentado pode

ser dividido em seis fases que correspondem aos diferentes modos de crescimento epitaxial. Se o descasamento entre os parâmetros de rede for muito pequeno (menor do que  $\varepsilon_1$  na figura), acontecerá o crescimento de um filme 2D. Este modo de crescimento é conhecido como Frank van der Merve (**FM**, em verde na figura), onde  $\Delta E_{sup} = -E_{sup}^{filme}$  e  $\Delta E_{lin} = 0$ , uma vez que não há ilhas 3D nesse regime [Frank1949]. À medida que  $\Theta$  aumenta, acontece a formação das ilhas com planos de discordância sobre o filme (**R<sub>1</sub>**, em laranja na figura), situação na qual  $\Delta E_{sup} > 0$  e  $\Delta E_{lin} > 0$ . Este processo é similar ao amadurecimento de Ostwald.

A situação representada em vermelho corresponde ao modo de crescimento Stranski-Krastanov [**SK<sub>1</sub>**, caso do Ge:Si(001)] no qual, inicialmente, é formado um filme com aproximadamente 3 ML de espessura (conhecido como 'camada que molha', do inglês *wetting layer* - WL) e em seguida são crescidas ilhas estáveis, com facetas bem definidas [Stranski1938]. Neste regime  $\Delta E_{sup} < 0$ . À medida que  $\Theta$  aumenta, acontece a 'engorda' das ilhas (amadurecimento de Ostwald **R<sub>2</sub>**, representado em laranja), onde  $\Delta E_{lin} > 0$  e  $\Delta E_{sup}$  pode ser  $> 0$  ou  $< 0$ .

Quando  $\varepsilon > 0,1$ , acontece o crescimento do tipo Volmer Weber (**VW**, em azul), em que as ilhas se formam diretamente no substrato, sem que aconteça o crescimento da WL antes, o que corresponde a  $\Delta E_{lin} > 0$  [Volmer1926]. Depositando gradativamente mais material, passa-se para um regime do tipo **SK<sub>2</sub>** diferenciado, no qual ocorre o crescimento da WL sem que haja a formação de outras ilhas. Entretanto, quando  $\varepsilon > \varepsilon_3$  acontece uma transição entre **VW** e **R<sub>3</sub>**, para  $\Theta > 1$  ML, situação na qual  $\Delta E_{lin} > 0$  e  $\Delta E_{sup}$  pode ser  $> 0$  ou  $< 0$ .

Nesta seção os principais termos de energia foram definidos e suas respectivas contribuições para  $\Delta E_{tot}$  avaliadas no equilíbrio termodinâmico (para  $T = 0$ ). Fora do equilíbrio, para  $T \neq 0$ , esses termos contribuem de maneira distinta para os potenciais termodinâmicos (propriedades intensivas e extensivas) associados à formação de ilhas estáveis. Este tópico será abordado em detalhes na seção a seguir.

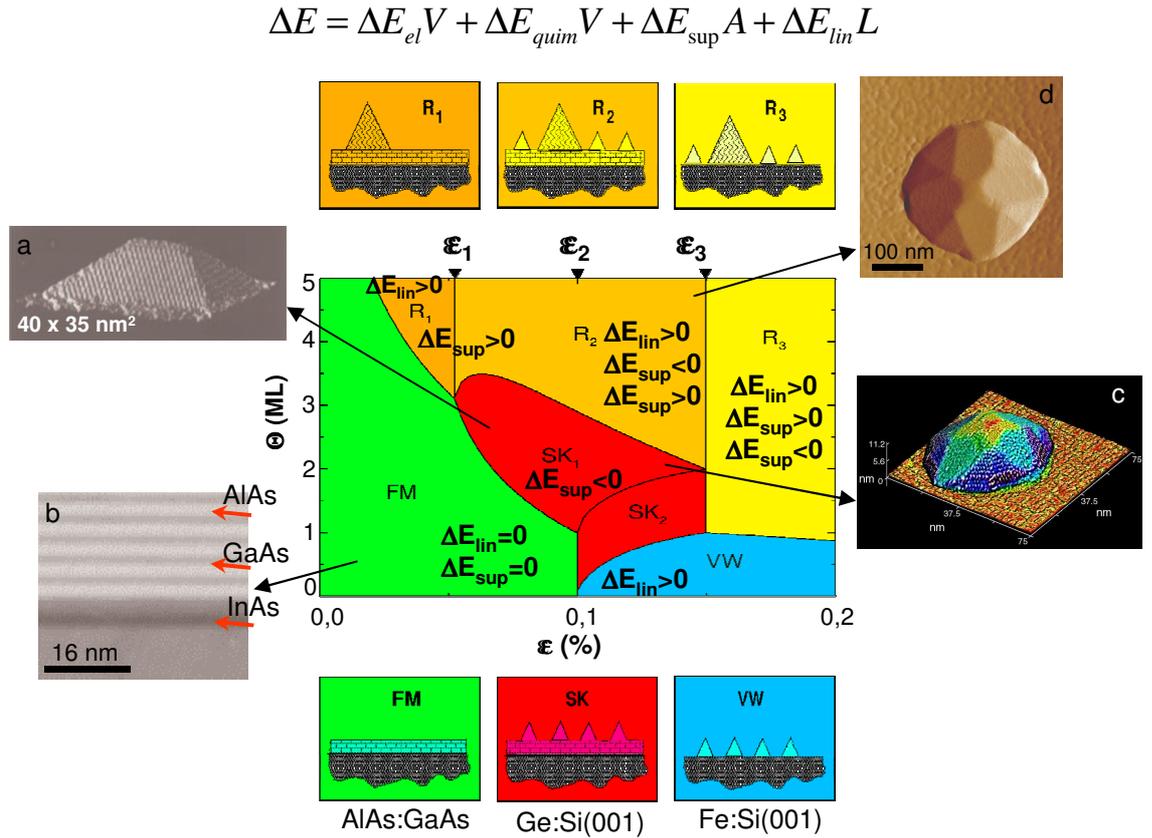


Figura 1.16: Diagrama no equilíbrio termodinâmico ( $T = 0$ ) mostrando os diferentes modos de crescimento epitaxial: Frank van der Merwe - FM, Volmer Weber - VW, Stranski-Krastanov - SK, amadurecimento - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> [Daruka1997]. Exemplos dos diferentes modos de crescimento: (a) imagem de STM de uma pirâmide de Ge:Si(001) [Mo1990], (b) imagem de TEM em seção transversa de um filme composto por AlAs/GaAs/InAs em GaAs(001) [Medeiros-Ribeiro1996], (c) imagem de STM de um domo de Ge:Si(001) crescido por MBE [Medeiros-Ribeiro1998a], (d) imagem de AFM de um superdomo de Ge:Si(001) crescido por MBE a  $650^\circ\text{C}$ , após a deposição de 12 ML de Ge.

## 1.6 Termodinâmica do crescimento

Nesta seção serão tratadas as contribuições dos potenciais termodinâmicos para a energia total de um sistema composto por uma mistura formada por átomos de Ge e Si.

O equilíbrio é definido como a situação na qual as propriedades do sistema não mudam com o tempo. Em várias situações o sistema nunca atinge o equilíbrio realmente, como é o caso das ilhas de GeSi. Entretanto, é fundamental entender como o sistema aproxima-se deste estado e como os potenciais termodinâmicos variam nessa trajetória. De maneira simplificada, diz-se que o equilíbrio foi atingido quando a energia livre do sistema é mínima. A energia livre pode ser definida como a energia livre de Gibbs  $G$ , dada pela equação (1.28), onde  $E$  é a energia interna (soma de todas as energias cinéticas e potenciais, conforme explicado na seção anterior), constante quando o sistema está completamente isolado,  $p$  é a pressão,  $V$  é o volume,  $T$  é a temperatura e  $S$  é a entropia.

$$G = E + pV - TS = H - TS \quad (1.28)$$

Na equação acima  $H$  é o potencial termodinâmico que indica a quantidade de trabalho realizado por um sistema fechado, a pressão constante, denominado entalpia. Para sólidos,  $p$  é geralmente igual a zero. Podemos, então, assumir que  $E = H$ , que é a soma das energias elástica  $E_{el}$ , química  $E_{quim}$ , de superfície  $E_{sup}$  e linear  $E_{lin}$ , definidas na seção 1.2. Para as morfologias de domos das ilhas de GeSi apenas  $E_{el}$  e  $E'_{quim}$  variam significativamente mudando-se as condições de crescimento. As análises de agora em diante ficarão, portanto, restritas a estes dois termos e utilizaremos a seguinte notação:

$$H' = E_{el} + E'_{quim} \quad (1.29)$$

O diferencial de  $G$  pode ser escrito como:

$$dG = dE + pdV + Vdp - TdS - SdT = dH - TdS - SdT \quad (1.30)$$

Em sólidos, as variações de volume são geralmente muito pequenas e como a pressão  $p$  é aproximadamente zero, temos que  $dp = 0$  e  $dV = 0$ . Assumindo

que a temperatura seja constante ( $dT = 0$ ), podemos re-escrever a equação (1.30) como:

$$dG = dE - TdS = dH - TdS \quad (1.31)$$

Na energia livre de Gibbs [equação (1.28)] as variáveis  $T$  e  $p$  são quantidades intensivas, não mudam de valor quando dois sistemas idênticos são colocados em contato. Entretanto,  $E$ ,  $S$ ,  $V$  e  $G$  são propriedades extensivas. Assumindo que o sistema seja formado por apenas um tipo de átomo, pode-se escrever  $G$  como:

$$G = N\varphi(p, T) \quad (1.32)$$

onde  $N$  é o número de átomos e  $\varphi$  é uma função das quantidades intensivas  $p$  e  $T$  apenas. Se dois volumes idênticos de um gás com iguais  $p$  e  $T$ , contendo  $N/2$  moléculas cada, forem aproximados,  $G$  será constante e igual a:

$$G = \frac{N}{2}\varphi(p, T) + \frac{N}{2}\varphi(p, T) = N\varphi(p, T) \quad (1.33)$$

Segue da equação (1.33) que:

$$\varphi(p, T) = \left( \frac{\delta G}{\delta N} \right)_{T,p} \quad (1.34)$$

Conforme mencionado no início deste capítulo, a diferença no potencial químico entre dois sistemas é igual à barreira de potencial que levará os dois ao equilíbrio através do fluxo de partículas. O potencial químico  $\mu$  é definido por:

$$\mu(T, V, N) = \left( \frac{\delta G}{\delta N} \right)_{T,V} \quad (1.35)$$

Comparando as equações (1.34) e (1.35) podemos escrever a equação de Gibbs na forma generalizada:

$$G(N, p, T) = N\mu(p, T) \quad (1.36)$$

O potencial químico para um sistema com um componente é igual à energia livre de Gibbs por partícula  $G/N$ . Quando mais de uma espécie química está presente, (1.36) é substituída por uma soma, conforme a equação (1.37):

$$G = \sum_j \mu_j N_j \quad (1.37)$$

A entropia  $S$  é uma medida do grau de desordem (ou da aleatoriedade) de um determinado estado. Uma estrutura perfeitamente ordenada terá entropia igual a zero para  $T = 0\text{K}$  (Terceira Lei da Termodinâmica). Processos espontâneos, como a formação de ilhas 3D, são geralmente irreversíveis e estão associados a um ganho na entropia do sistema e  $\Delta G < 0$ .  $S$  pode ser escrita como o logaritmo do número de estados acessíveis ao sistema  $w(N, E)$  [equação (1.38)] ou como uma definição clássica da medida da temperatura absoluta [equação (1.39)][Kittel2002].

$$S = k \ln w(N, E) \quad (1.38)$$

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\delta S}{\delta E} \right)_N \quad (1.39)$$

Quando o sistema é formado por mais de um componente, tem-se uma mistura. A energia livre de Gibbs associada à mistura  $G_M$  é o potencial termodinâmico que mede o trabalho efetivo realizado em um processo reversível (para temperatura e pressão constantes) e pode ser escrita como[Kittel2002]:

$$G_M = H_M - TS_M \quad (1.40)$$

onde  $H_M$  e  $S_M$  são a entalpia e a entropia de mistura, respectivamente.

Há, essencialmente, três maneiras de dois componentes  $A$  e  $B$  se misturarem, conforme mencionado na seção 1.4.2 (ver figura 1.14). A primeira delas, chamada mistura ideal (i), consiste em um mistura completamente aleatória entre  $A$  e  $B$ . Nesse caso, a entalpia dos dois componentes ( $H_0 = H_A + H_B$ ) é igual à entalpia de mistura:  $H_0 = H_M$ . O segundo modo, (ii) na figura 1.14, acontece quando as duas espécies segregam, formando pequenos aglomerados. Nessa situação temos que  $H_M = H_0 + H_{AB}$ , onde a diferença em entalpia para formar uma mistura *quasi*-ideal é  $\Delta H_M = H_M - H_0 = H_{AB} = \Omega x(1-x) = E'_{quim}$ . É o que acontece com ligas que têm tendência a segregar, como as ilhas de GeSi [Williams2007]. A mistura também pode ser completamente ordenada, conforme (iii), situação aonde  $H_M < H_A + H_B$ .

Na tabela 1.1 são mostrados os valores de  $E_{el}$ ,  $E'_{quim}$  e  $H'$  (igual a  $E_{el} + E'_{quim}$ ) calculados para uma liga pseudomórfica com composição  $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ , na presença de um substrato de Si e na sua ausência [Bernard1991]. Apesar de  $E_{quim}$  ser igual nas duas situações, vemos que  $E_{el}$  varia substancialmente:  $E_{el} = 2,42$  meV/átomo para a liga na ausência do substrato de Si e 7,98 meV/átomo para a liga relaxada, presa ao Si. Esta diferença demonstra que o substrato causa uma deformação extra na liga que se reflete na entalpia de formação do sistema. O fato de  $E_{el}$  ser diferente de zero na ausência de um substrato deve-se à deformação microscópica, que acontece como distorções locais e aleatórias na rede cristalina, causadas pelas duas espécies que formam a liga [Tsao1993].

Tabela 1.1: Valores de energia química  $E'_{quim}$ , energia elástica  $E_{el}$  e entalpia  $H'$  (em meV/átomo) para uma liga com composição  $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$  crescida epitaxialmente em um substrato de Si e na ausência do mesmo [Bernard1991].

$\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$	$E'_{quim}$ (meV/átomo)	$E_{el}$ (meV/átomo)	$H'$ (meV/átomo)
sem substrato	4,02	2,42	6,48
substrato de Si	4,02	7,98	12,04

A entropia de mistura  $S_M$  é definida como a mudança na entropia devido ao aumento do número de configurações que os átomos podem adotar por se encontrarem em uma mistura. Para avaliar esse aumento em  $S$ , é necessário determinar todas as possibilidades que correspondam a arranjos fisicamente distintos.  $A$  e  $B$  puros têm apenas um arranjo possível cada; mas quando juntos em uma solução sólida, há um número considerável de configurações possíveis. Há  $N$  maneiras de se adicionar o primeiro átomo do tipo  $A$ ,  $N(N-1)$  maneiras de se adicionar o segundo átomo  $A$ ,  $N(N-1)(N-2)$  de se adicionar o terceiro  $A$  e assim sucessivamente. Após a adição do primeiro átomo o número de distribuições é  $N$ ; após a segunda adição passa a ser  $N(N-1)/2$ ; após a terceira é  $N(N-1)(N-2)/3!$ , ...,  $[N(1-x)]/(Nx)!$ . De maneira similar, quando um átomo  $B$  é introduzido à mistura restam  $N(1-x)$  átomos do tipo  $B$  para  $N(N-1)/2$  posições.  $S_M$  pode ser escrita em função de  $x$  como [Sinnott1961]:

$$S_M = k \ln \frac{N!}{(Nx)![N(1-x)]!} = k \{ \ln N! - \ln Nx! - \ln [N(1-x)]! \} \quad (1.41)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann, igual a  $1,38 \times 10^{-23}$  J/K.

Usando a aproximação de Stirling (válida para  $N$  grande), podemos escrever o termo  $TS_M$  como [Kittel2002, Sinnott1961]:

$$TS_M = -NkT[x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)] = -RT[x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)] \quad (1.42)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases, igual a 8,31 J/K·mol.

Como  $x$  e  $(1-x)$  são frações, os logaritmos são negativos e  $TS_M$  é positivo. Na expressão (1.40) o termo de entropia tem, portanto, uma contribuição negativa, ou seja, diminui a energia livre de Gibbs para a mistura e o sistema em geral.

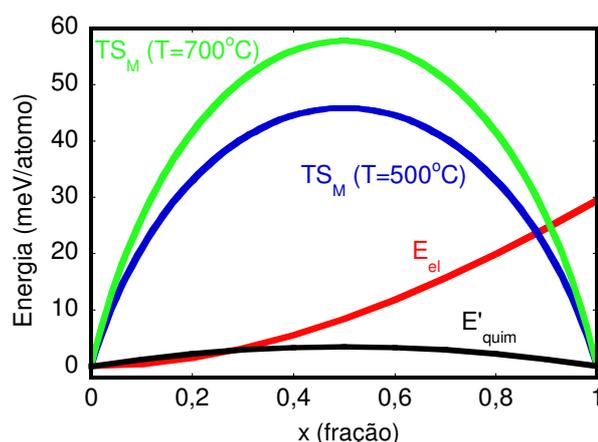


Figura 1.17: Contribuição dos diferentes termos de energia (meV/átomo) em função da concentração  $x$  de Ge (fração): energia elástica  $E_{el}$ , energia química  $E'_{quim}$ , termo de entropia  $TS_M$  para 500 °C e 700 °C.

Um gráfico da dependência de  $E'_{quim}$ ,  $E_{el}$  e de  $TS_M$  com a concentração relativa de Ge ( $x$ ) em uma liga de GeSi pseudomórfica é mostrado na figura 1.17 [calculados a partir das equações (1.22), (1.25) e (1.42)]. O valor máximo de  $E'_{quim}$  é igual a 4,02 meV/átomo, enquanto  $E_{el}$  é igual a 30 meV/átomo e ocorre para um filme de Ge puro. O valor máximo de  $S_M$  ocorre para  $x = 0,5$ , que corresponde ao maior número de configurações que o sistema pode adquirir. De acordo com a figura 1.17, vemos que  $TS_M$  tem uma importante contribuição para a energia livre de Gibbs no caso de ligas de  $Ge_xSi_{1-x}$  com  $0 < x < 0,9$  e que depende da temperatura de formação da mesma.

Uma vez que a concentração  $x$  de Ge em uma liga com composição  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  é determinada, é possível calcular  $H'$ ,  $TS_M$  e  $G'$  ( $H' - TS_M$ ) e avaliar suas respectivas importâncias para a estabilidade das ilhas crescidas. Os resultados e as discussões envolvendo a termodinâmica de formação de ligas em nanocristais de GeSi serão apresentados no Capítulo 4, que trata dos mecanismos de formação dessas nanoestruturas.



# Capítulo 2

## Técnicas experimentais

Neste capítulo são apresentadas as principais ferramentas experimentais utilizadas para resolver os problemas propostos nesta tese. As seções que se seguem explicam, de maneira sucinta, os métodos de crescimento das amostras utilizadas, os princípios físicos envolvidos e os detalhes experimentais sobre a difração de raios-x para obter mapas no espaço recíproco, medidas usando luz síncrotron com uma geometria de incidência rasante e um conjunto de ataques químicos seletivos utilizados para o mapeamento em 3D da composição química das ilhas. Finalmente, é feita uma análise comparativa e uma discussão sobre a complementaridade existente entre as técnicas apresentadas. Os exemplos apresentados referem-se a amostras de ilhas de SiGe, essencialmente domos, crescidas epitaxialmente sobre um substrato de Si(001) pela deposição via química de 11 eq-ML de Ge, a uma taxa de deposição de 3 ML/min, a 600-650 °C.

### 2.1 Crescimento epitaxial

Os métodos de crescimento das amostras utilizadas neste trabalho foram a epitaxia por feixe molecular (MBE, do inglês *Molecular Beam Epitaxy*) e a deposição via química (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*), cujas principais características serão abordadas nesta seção.

#### 2.1.1 Epitaxia por feixe molecular - MBE

A técnica de crescimento conhecida como MBE é bastante utilizada para a obtenção de materiais nanoestruturados auto-formados sobre um substrato. Os filmes crescidos cristalizam graças às reações entre os feixes atômicos dos elementos e a superfície do substrato, que por sua vez é mantido a alta tem-

peratura, em alto ou ultra alto vácuo (UHV, do inglês *Ultra-High Vacuum*,  $10^{-8}$  Pa). A figura 2.1 ilustra como acontece a deposição dos átomos por epitaxia na superfície de um substrato [Herman1996].

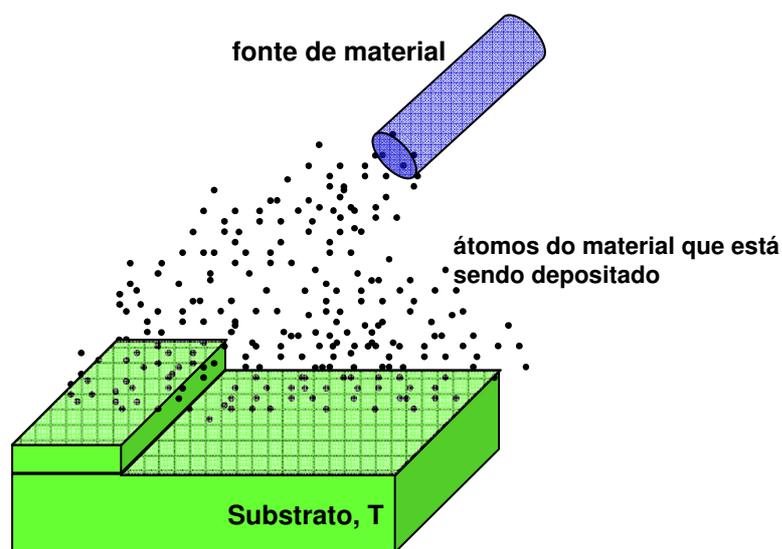


Figura 2.1: Ilustração mostrando como acontece a deposição dos átomos por epitaxia em um sistema de MBE.

O aspecto mais importante da técnica de MBE é a taxa de deposição lenta (1 - 300 nm/min) que permite que o filme cresça epitaxialmente. Os elementos puros (Ge e Si nesse caso) são aquecidos em células de efusão individuais até que sublimem lentamente. Esses elementos, agora gasosos, condensam na superfície do *wafers*, aonde acontecem as reações entre o substrato e os materiais depositados.

A composição do filme formado após a deposição depende essencialmente da taxa de evaporação dos elementos que aterisam no substrato, da temperatura e da quantidade de material depositado. As taxas de crescimento usuais são baixas o suficiente ( $\sim 1$  ML/s) para garantir que a difusão das espécies evaporadas aconteça de maneira efetiva. Conseqüentemente, a superfície do filme crescido é bastante regular. As amostras são aquecidas por transferência de radiação de um filamento de tungstênio e a temperatura é monitorada por um pirômetro. O controle da quantidade de material a ser depositado é feito usando-se um *shutter* mecânico - que pode ser controlado por computador - em frente às fontes de material para interromper o fluxo do feixe de material quando necessário.

Por acontecer em UHV, a deposição pode ser governada pela cinética dos processos de superfície que ocorrem quando os elementos depositados reagem com a superfície do substrato. A principal vantagem da técnica de MBE comparada a outras técnicas (como CVD, epitaxia por fase líquida, por fase a vapor) é a possibilidade de controlar a superfície do substrato *in-situ* através da difração de elétrons refletidos com alta energia (RHEED, do inglês *Reflection High-Energy Electron Diffraction*). Esta técnica fornece informações apenas sobre a superfície da amostra. Um sistema típico requer uma fonte de elétrons (canhão), uma tela fotoluminescente detectora e uma amostra com uma superfície cristalina limpa. A fonte de elétrons gera um feixe que acerta a amostra em ângulos extremamente baixos. Os elétrons incidentes difratam os átomos da superfície da amostra e uma pequena fração dos elétrons difratados interferem construtivamente em ângulos específicos, formando padrões regulares.

### 2.1.2 Deposição via química - CVD

Semelhante à técnica de MBE em alguns aspectos, o crescimento por CVD é um processo químico usado para produzir materiais sólidos, cristalinos, com alto grau de pureza e qualidade. É muito usado na indústria de semicondutores para fabricar filmes finos. Na deposição por CVD, o substrato é exposto a precursores gasosos que reagem na sua superfície para produzir o material desejado. Apesar da presença dos gases não permitir a utilização do sistema de RHEED para a análise *in-situ* da superfície do material produzido, a epitaxia por feixe gasoso possibilita um maior controle dos processos de difusão que acontecem durante o crescimento. Dessa forma, é possível obter um sistema mais próximo do equilíbrio, dependendo das condições de crescimento utilizadas.

As amostras crescidas por CVD utilizadas nesse trabalho foram crescidas em um reator comercial na HP/Palo Alto.

## 2.2 Difração de raios-x

Uma das técnicas mais utilizadas para a determinação da composição química de nanocristais epitaxiais é a difração de raios-x (XRD, do inglês *X-Ray Diffraction*). Trata-se de uma técnica bastante versátil, não destrutiva, que permite a medição tanto de estruturas na superfície de um substrato quanto

de ilhas enterradas, uma vez que seu alcance pode variar entre 10-100  $\mu\text{m}$ . Além disso, áreas de alguns  $\text{mm}^2$ , diâmetro do raio-x incidente na amostra, podem ser investigadas, resultando em uma excelente estatística das propriedades da amostra.

Para que o raio-x seja difratado, é necessário que a diferença de fase entre duas ondas corresponda a uma interferência construtiva e obedeça à equação (2.1), na qual  $m$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $l$  é a distância entre dois planos atômicos e  $2\theta$  é o ângulo de espalhamento que satisfaz a condição de Bragg [Als-Nielsen2001].

$$m\lambda = 2l \sin(2\theta/2) \quad (2.1)$$

A figura 2.2 mostra o exemplo de uma rede quadrada bidimensional com os vetores de onda incidente  $\vec{k}_i$ , espalhado  $\vec{k}_s$ , onde  $k_i = k_s = k = 2\pi/\lambda$ , e o caminho que o raio-x deve percorrer para gerar uma interferência construtiva [Als-Nielsen2001].

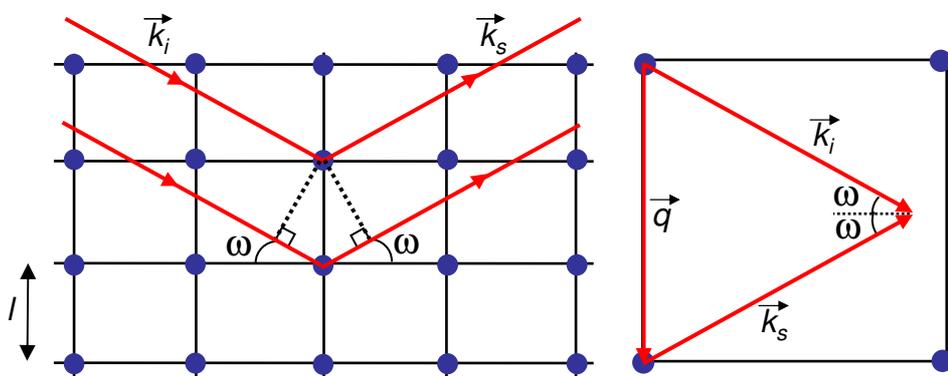


Figura 2.2: (esquerda) Exemplo de uma rede cristalina quadrada bidimensional mostrando os vetores de onda incidente  $k_i$  e espalhado  $k_s$ , a distância entre os planos atômicos  $l$  e o ângulo entre os planos de Bragg e o feixe incidente  $\omega$ . (direita) Rede cristalina equivalente no espaço recíproco. O vetor transferência de momento  $q$  deve ser igual ao vetor da rede recíproca para que a difração aconteça.

No espaço recíproco a condição de Laue (equivalente à Lei de Bragg) também deve ser satisfeita: o vetor transferência de momento  $\vec{q}$  deve ser igual ao vetor da rede cristalina recíproca, tal que:

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i = 2k \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (2.2)$$

As componentes radial  $q_r$  e angular  $q_a$  de  $\vec{q}$  são definidas por:

$$q_r = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (2.3)$$

$$q_a = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \sin \Delta\omega = q_r(\sin \Delta\omega) \quad (2.4)$$

onde  $\omega$  é o ângulo entre o feixe incidente ( $\alpha_i$ ) e os planos de Bragg, que deve ser igual a  $\theta$  na condição de difração [Malachias2003b].

A partir dos espaçamentos entre os planos cristalinos  $d$  e a reflexão de Bragg medida, pode-se determinar o espaçamento de rede do cristal  $a'$  usando a equação (2.5) onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller que definem uma direção cristalográfica.

$$d = \frac{a'}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.5)$$

Sabendo-se a componente radial do vetor transferência de momento para uma reflexão de Bragg qualquer, pode-se calcular  $a'$ , como mostra (2.6), relação extremamente útil na análise da deformação de redes cristalinas.

$$a' = \left(\frac{2\pi}{q_r}\right) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.6)$$

Em ilhas auto-organizadas, a variação dos espaçamentos de rede depende essencialmente de sua composição química e do fato dos nanocristais estarem ligados, em registro a uma matriz, o substrato, com parâmetro de rede diferente. Duas técnicas são usualmente utilizadas para obter informações sobre os espaçamentos de rede e a composição do filme: os mapas no espaço recíproco e a difração de raios-x com geometria de incidência rasante.

### 2.2.1 Mapas no espaço recíproco

Usando-se um tubo convencional do tipo  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), podem ser feitas medidas da intensidade do raio-x espalhado em função de uma reflexão de Bragg com geometria co-planar. Na figura 2.3(a) é mostrada uma medida do tipo  $\omega$ - $2\theta$  na reflexão (004) para uma amostra de domos de GeSi na superfície de um substrato de Si(001). Note que o sinal das ilhas é largo comparado ao do monocristal de Si por causa da existência de uma distribuição de espaçamentos de rede dentro das mesmas, que correspondem a diferentes condições de Bragg.

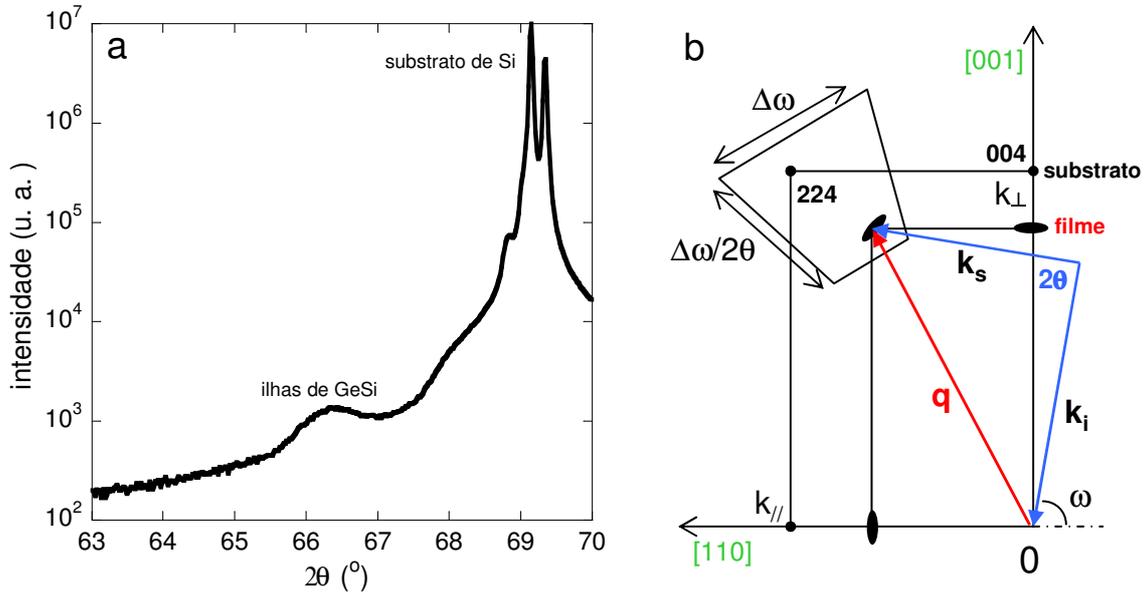


Figura 2.3: (a) Medida do tipo  $\omega$ - $2\theta$  na reflexão (004) para uma amostra de SiGe:Si(001) com domos na superfície. (b) Esquema da geometria no espaço recíproco usada em medidas do tipo  $\omega$ - $2\theta$  que dão origem aos mapas no espaço recíproco.  $k_i$  e  $k_s$  são os vetores de onda de entrada e de saída,  $q$  a diferença entre eles,  $k_{\parallel}$  e  $k_{\perp}$  são as componentes paralela e perpendicular de  $q$ ,  $2\theta$  é o ângulo difratado,  $\omega$  é o ângulo entre o feixe incidente e os planos de Bragg.

De acordo com a ilustração da geometria no espaço recíproco da figura 2.3(b), para uma reflexão simétrica, (004) no caso,  $\varepsilon$  e o descasamento de  $a'$  não podem ser distintos porque ambos aparecem apenas como um deslocamento na direção  $[001]$ [Sluis1993]. Entretanto, para a reflexão (224), assimétrica, as informações sobre  $a'$  e  $\varepsilon$  podem ser resolvidas. A posição do pico referente ao filme distorcido fornece informação sobre  $\varepsilon$ , enquanto sua distância até a origem está relacionada a  $a'$ . Pode-se deduzir as seguintes relações a partir da figura 2.3(b)[Leitz2006, Sluis1993]:

$$k_{\parallel} = q \cos(\omega - 2\theta/2) = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \cos(\omega - 2\theta/2), \quad (2.7)$$

$$k_{\perp} = q \sin(\omega - 2\theta/2) = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \sin(\omega - 2\theta/2) \quad (2.8)$$

Portanto, mediante um conjunto de medidas do tipo  $\omega$ - $2\theta$  em uma reflexão assimétrica pode-se determinar  $a'_{\parallel}$  e  $a'_{\perp}$ , conforme as expressões a seguir:

$$a'_{\parallel} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2}}{k_{\parallel}} = \frac{2\sqrt{2}}{k_{\parallel}}, \quad a'_{\perp} = \frac{\sqrt{l^2}}{k_{\perp}} = \frac{4}{k_{\perp}} \quad (2.9)$$

O conjunto de equações (2.9) só é válido para filmes não inclinados com relação ao substrato no qual foi epitaxialmente depositado. Para garantir que não haja uma inclinação do filme, é necessário realizar um conjunto de quatro medidas equivalentes nas reflexões (224), ( $\bar{2}\bar{2}$ 4), ( $\bar{2}\bar{2}$ 4) e ( $\bar{2}\bar{2}$ 4) e certificar-se de que são idênticas.

A partir de (2.9) pode-se calcular o espaçamento de rede  $a(x)$  correspondente a uma liga relaxada com composição  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  (veja seção 1.1 do capítulo 1), como mostra a equação (2.10) onde  $x$  é a fração molar de Ge e  $\nu$  é a razão de Poisson na equação (2.10).

$$a(x) = \frac{-a_{\perp} - (\nu \cdot a_{\parallel})}{-1 - \nu} \quad (2.10)$$

Sabendo-se o valor de  $a_{\parallel}$ ,  $a_{\perp}$  e  $a(x)$ , pode-se deduzir a concentração média de Ge  $\langle x \rangle$  nas ilhas de  $\text{GeSi}:\text{Si}(001)$ , bem como a deformação média  $\langle \varepsilon \rangle$  do filme com relação ao  $\text{Si}(001)$ , usando as expressões em (2.11).

$$\langle x \rangle = \frac{a(x) - a_{\text{Si}}}{a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}}}, \quad \langle \varepsilon \rangle = \frac{a_{\parallel} - a(x)}{a(x)} \quad (2.11)$$

Fazendo-se uma série de varreduras do tipo  $\omega$ - $2\theta$  com diferentes valores de  $\omega$ , indicados por  $\Delta\omega$  na figura 2.3(b), obtém-se um mapa em duas dimensões no espaço recíproco (RSM, do inglês *Reciprocal Space Mapping*). Na figura 2.4 são mostrados dois RSMs para as reflexões (004) e (224) para uma amostra de ilhas de  $\text{SiGe}:\text{Si}(001)$ . As linhas vermelhas indicam o  $\omega$  da varredura em  $2\theta/2$  que satisfaz a condição de Bragg para o  $\text{Si}(001)$ . Note que no mapa da reflexão simétrica, os sinais do substrato e das ilhas não podem ser resolvidos porque aparecem na mesma posição em  $\omega$ , conforme mencionado anteriormente, indicando que o filme não se encontra inclinado. Para a reflexão (224) os dois sinais aparecem em posições distintas, fornecendo informações valiosas sobre a amostra[Leitz2006].

A figura 2.5 mostra o RSM da Figura anterior com os intervalos de  $\omega$  e  $\theta$  utilizados nas medidas. O sinal intenso em vermelho (1) corresponde ao espalhamento do substrato e sua forma é uma consequência direta do tamanho finito do cristal no espaço real. A região indicada por (2) no RSM da reflexão (224) refere-se às ilhas, com  $a' > a_{\text{Si}}$ .

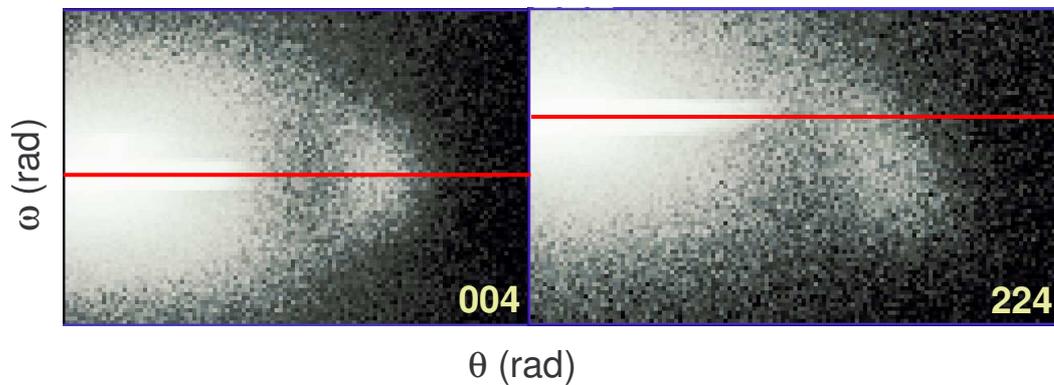


Figura 2.4: Mapas no espaço recíproco em 2D obtidos a partir de uma série de varreduras  $\omega$ - $2\theta$  para as reflexões simétrica (004) e assimétrica (224) para uma amostra de ilhas de SiGe:Si(001). A escala de cores cinza-branco indica a intensidade do raio-x difratado. A linha vermelha representa a direção de uma varredura em  $\theta$ , na qual a distribuição dos espaçamentos de rede é medida. Note que para a reflexão simétrica (004), esta informação está sobreposta ao espalhamento do substrato, o que não acontece para a reflexão (224).

Os RSMs são extremamente úteis para a obtenção da composição e da deformação de filmes crescidos epitaxialmente, envolvendo uma técnica de fácil acesso. No entanto, essas medidas fornecem informações sobre as propriedades médias das amostras. Como um dos objetivos deste trabalho é a determinação precisa da composição química de ilhas de SiGe:Si(001), foram realizadas medidas de XRD com geometria de incidência rasante usando radiação síncrotron, técnica que será discutida em detalhes na próxima seção.

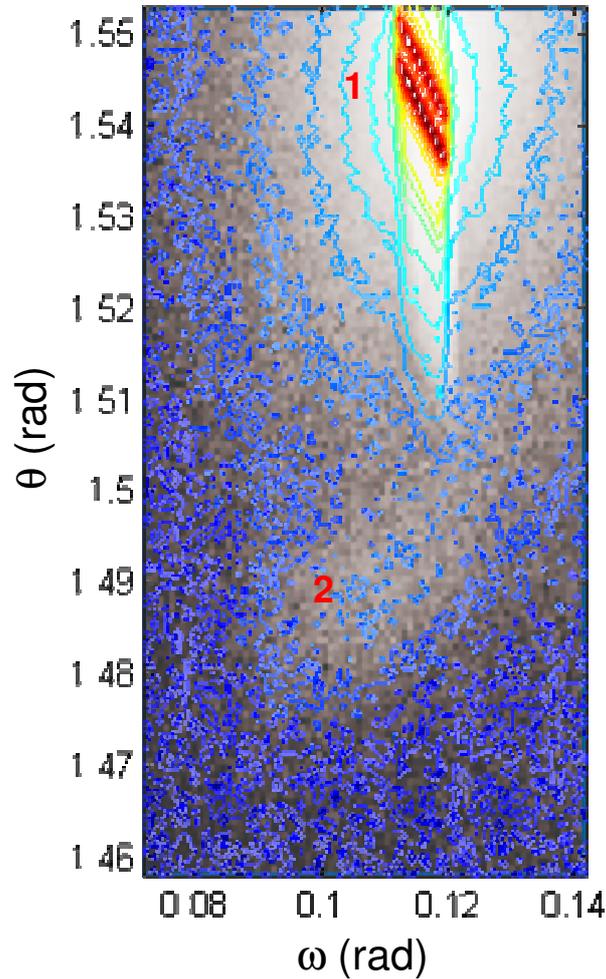


Figura 2.5: Mapa no espaço recíproco para a reflexão (224) para uma amostra de ilhas de SiGe:Si(001). (1) é o sinal do substrato, (2) refere-se às ilhas, com  $a' > a_{Si}$ .

### 2.2.2 Difração de raios-x em incidência rasante

Na técnica de XRD com geometria de incidência rasante (GIXRD, do inglês *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*), o ângulo de incidência do raio-x é aproximadamente igual ao de reflexão externa total  $\alpha_c$  para que o sinal do substrato não encubra o das ilhas ( $\alpha_c = 0,35^\circ$  para um substrato de Si).

As medidas de GIXRD apresentadas nesta tese foram realizadas na linha XD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP. Resumidamente, um espelho de Si recoberto por Au é utilizado para focalizar verticalmente apenas o feixe que contenha fótons com baixa energia. E um

cristal sagital de Si(111) é usado em seguida como um monocromador para focalização horizontal do mesmo. As principais vantagens de utilizar radiação síncrotron são a possibilidade de mudar a energia do raio-x incidente, entre 4 e 12 keV no caso do LNLS, e a alta intensidade do feixe incidente, o que permite a medição rápida de cristais nanométricos.

Na geometria de incidência rasante, o espalhamento é causado apenas pelos planos atômicos perpendiculares à superfície da amostra. Conseqüentemente, obtêm-se informações sobre os espaçamentos de rede e as distorções somente na direção paralela ao plano do substrato [ver esquema na figura 2.6(a)]. As intensidades espalhadas são medidas através do vetor transferência de momento  $\vec{q}$  por um detector sensível à posição (DSP) orientado perpendicularmente à superfície da amostra.

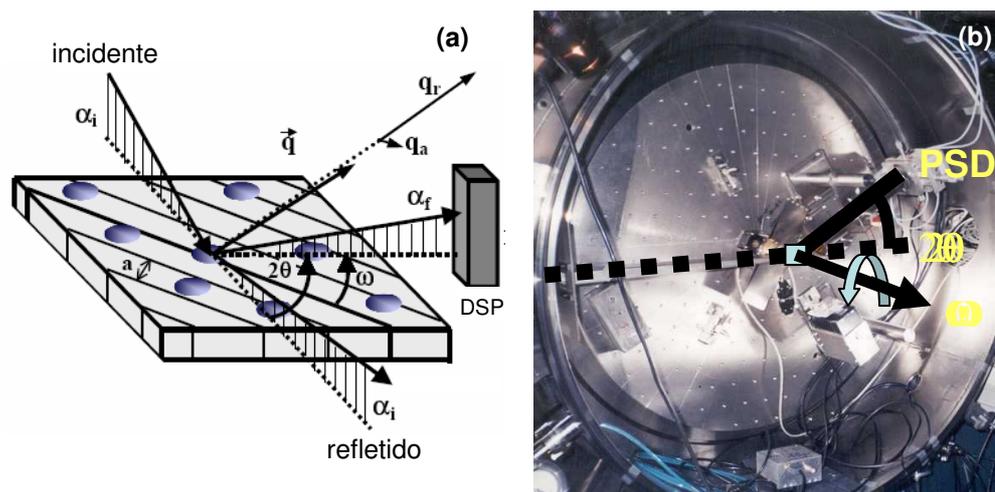


Figura 2.6: (a) Ilustração da geometria utilizada nas medidas de GIXRD mostrando os ângulos incidente  $\alpha_i$ , refletido  $\alpha_r$ , difratado  $2\theta$ , entre o feixe incidente e os planos cristalinos perpendiculares à superfície  $\omega$ , o vetor transferência de momento  $q$  e suas componentes  $(q_r, q_a)$  e o detector sensível à posição [Malachias2003b]. (b) Fotografia da montagem experimental utilizada nas medidas de GIXRD realizadas na linha XD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Quando as ilhas estão na superfície do substrato o filme epitaxial pode expandir verticalmente para aliviar a tensão na rede, fazendo  $\sigma_{\perp}$  igual a zero e, conseqüentemente:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{1 - \nu}{2\eta(1 + \nu)} \epsilon_{\parallel} \quad (2.12)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{-2\nu}{1-\nu}\varepsilon_{\parallel} \quad (2.13)$$

Para simplificação, as notações  $a'_{\parallel}$  e  $\varepsilon_{\parallel}$  serão substituídas por  $a'$  e  $\varepsilon$  sempre que for feita referência a uma medida de GIXRD.

Na figura 2.6(b) vê-se uma fotografia da montagem utilizada nos experimentos realizados na linha XD1. Essa montagem permite medidas de dois tipos: varreduras radiais e angulares que fornecem informações complementares sobre as características das amostras.

### Varreduras radiais

Nas varreduras radiais  $\omega$ - $2\theta$  estão acoplados, ou seja, a amostra e o detector movimentam-se juntos. Para cada condição de difração de Bragg há uma intensidade de espalhamento correspondente. Uma varredura radial é, portanto, um histograma dos espaçamentos de rede  $a'$  dentro das ilhas, onde espaçamentos maiores correspondem a  $q_r$  menores. Uma varredura radial na reflexão (400) é mostrada na figura 2.7 para ilhas de SiGe:Si(001) epitaxiais. A distribuição de intensidades que dá a forma característica da varredura radial corresponde essencialmente ao sinal espalhado pelo filme depositado (mostrado em unidades de espaço recíproco,  $h = 3,80$ - $4,10$ ,  $k = l = 0$ , e em função de  $a'$ ). O material que espalha com  $a' > a_{Si}$  está tensionado com relação ao substrato e corresponde às ilhas, enquanto  $a' < a_{Si}$  está associado a regiões do filme mais comprimidas do que o próprio Si. O sinal do substrato aparece como um pico estreito em  $a' = 5,431 \text{ \AA}$  ( $h = 4$ ,  $k = l = 0$ ), parâmetro de rede do Si. Simulações do sinal espalhado por um substrato de Si com aproximadamente  $300 \mu\text{m}$  de espessura (preto) e domos de GeSi (em vermelho no gráfico) são mostrados para facilitar o entendimento da origem de cada sinal na curva experimental (círculos abertos)[Raiteri2007].

### Espalhamento anômalo

Medidas com espalhamento anômalo têm sido bastante utilizadas na determinação da composição de nanoestruturas cristalinas através do contraste químico [Schüllli2003a, Malachias2003a]. Para determinar a composição química das ilhas e o grau de mistura do Ge e do Si, é necessário medir as varreduras radiais em energias que correspondam a fatores de espalhamento atômico  $f$  distintos para os materiais envolvidos.

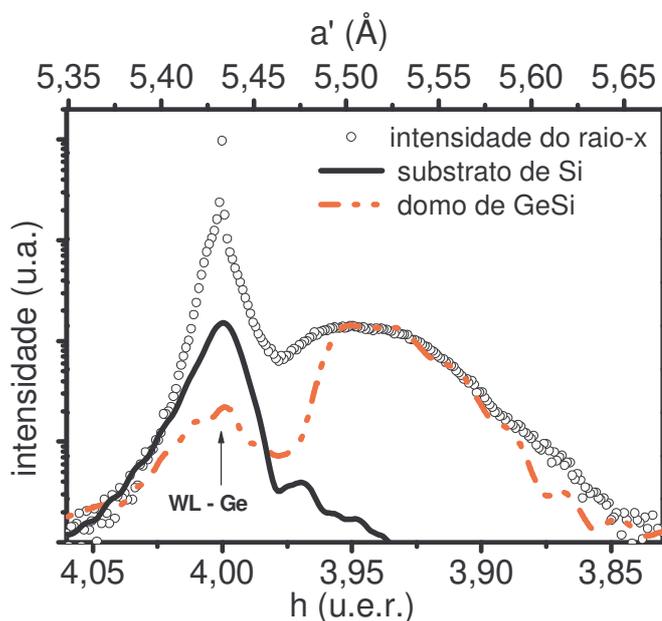


Figura 2.7: Varredura radial medida na reflexão (400) para uma amostra de ilhas de GeSi:Si(001) (círculos abertos). O sinal espalhado é mostrado em função dos espaçamentos de rede  $a'$  (Å) e do índice de Miller  $h$  (em unidades de espaço recíproco). As linhas representam simulações para um substrato de Si com aproximadamente  $300 \mu\text{m}$  de espessura (em preto) e domos de GeSi (em vermelho)[Raiteri2007].

O fator de espalhamento atômico  $f$  é a amplitude do espalhamento de um átomo expressa em unidade de elétrons, conforme equação (2.14), onde  $f_o$  é o termo que inclui a distribuição espacial dos átomos com simetria esférica,  $f'$  e  $f''$  são as correções por dispersão que dependem da energia utilizada e são significativas próximo à borda de absorção [Schüllli2003a].

$$f = f_o + f' + if'' \quad (2.14)$$

Os valores de  $f$  podem ser facilmente encontrados em tabelas internacionais. Uma explicação detalhada de como o fator de espalhamento é definido e calculado pode ser encontrada nas referências [Schüllli2003a, Warren1990].

No caso de filmes de GeSi, as energias que correspondem ao espalhamento anômalo são: 11,0 e 11,1 keV. Próximo à borda de absorção- $K$  do Ge,  $f$  tem um valor distinto ( $f_{Ge2} = 11,5 + 11,5 + 2i$ ) de 11,0 keV ( $f_{Ge1} = 11,5 + 16,2 + 0,5i$ ), como mostra o gráfico de  $f'$  em função da energia do raio-x incidente da figura 2.8(a). Entretanto, o fator de espalhamento do Si não varia nesse

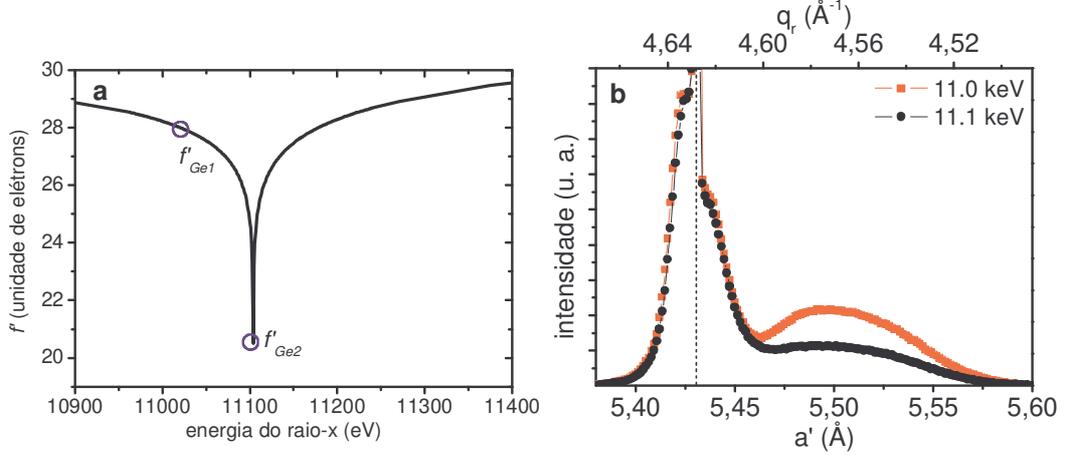


Figura 2.8: (a) Parte real da correção do fator de espalhamento atômico  $f'$  do Ge em função da energia do raio-x incidente [Magalhães-Paniago2002]. (b) Varreduras radiais medidas na reflexão (400) para uma amostra de ilhas de GeSi:Si(001) em duas energias distintas: 11,0 e 11,1 keV. A linha tracejada indica a condição de Bragg do espalhamento do substrato de Si. Note como a intensidade do sinal espalhado difere para as duas energias.

intervalo de energia ( $f_{Si} = 7,8 + 0,2i$ ) [Warren1990]. Comparando-se medidas feitas em 11,0 e 11,1 keV pode-se determinar a quantidade de Ge presente em um filme cristalino através do contraste das intensidades espalhadas, como mostram os dois radiais em 2.8(b).

Como as ilhas de GeSi são compostas por duas espécies, a intensidade espalhada é proporcional ao quadrado da soma da concentração de cada componente multiplicada pelo  $f$  correspondente. A razão entre as intensidades para as duas energias ( $I_1$  para 11,0 keV e  $I_2$  para 11,1 keV) dá a concentração de Ge  $x$  nas ilhas [Magalhães-Paniago2002], cuja parte real é dada na equação (2.15):

$$\frac{I_1}{I_2} = \left( \frac{x f_{Ge1} + (1-x) f_{Si}}{x f_{Ge2} + (1-x) f_{Si}} \right)^2 \longrightarrow x \cong \left| 1 + \frac{f_{Ge2} \sqrt{I_1} - f_{Ge1} \sqrt{I_2}}{f_{Si} (\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1})} \right|^{-1} \quad (2.15)$$

Mediante varreduras radiais em 11,0 e 11,1 keV pode-se determinar a dependência da concentração de Ge em função de  $a'$ , como mostra a figura 2.9(a), obtida a partir das varreduras radiais da Figura 2.8(b). A concentração de Ge aumenta à medida que  $a'$  cresce, até que acontece uma saturação, que corresponde ao topo das ilhas [Magalhães-Paniago2002], com  $x \cong 0,8$ . A linha sólida refere-se a  $\varepsilon = 0$ .

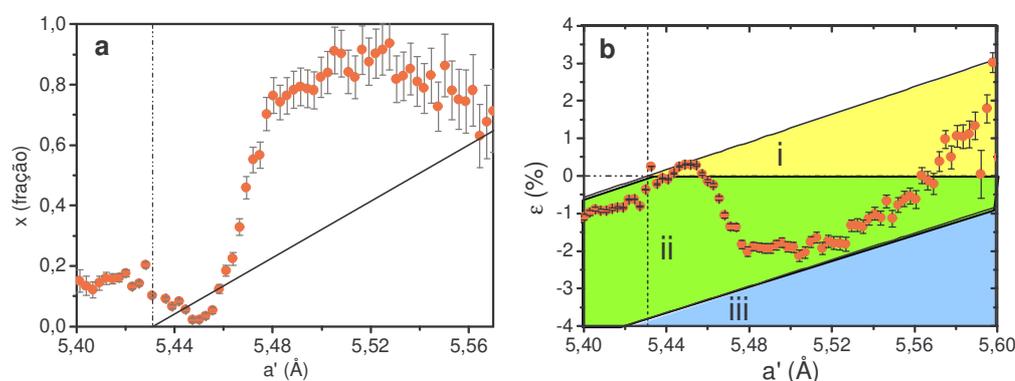


Figura 2.9: (a) Concentração de Ge  $x$  (fração molar) em função do espaçamento de rede  $a'$  (Å) para uma amostra de domos de SiGe:Si(001). A linha sólida corresponde a  $\varepsilon = 0$ . (b) Gráfico da deformação da rede  $\varepsilon$  (%) em função de  $a'$  (Å) obtido a partir de (a) e da Lei de Vegard. Em (i) o material está tensionado, em (ii) está comprimido e em (iii) está externamente estressado com relação ao substrato de Si.

Usando a Lei de Vegard (ver capítulo 1) pode-se inferir a dependência de  $\varepsilon$  com  $a'$ , conforme a Figura 2.9(b). Três situações são identificadas: as ilhas de SiGe podem estar tensionadas (i - em amarelo), comprimidas (ii - em verde) ou serem externamente estressadas (iii - em azul) com relação ao substrato de Si. Vemos que o material que compõe as ilhas está essencialmente comprimido [Magalhães-Paniago2002].

Conforme aqui apresentado, as varreduras radiais fornecem informações sobre a composição e a deformação do filme em função de  $a'$ . Para saber qual o tamanho dos objetos que espalham com um determinado  $a'$ , bem como sua correspondente altura nas ilhas é necessário realizar varreduras angulares.

### Varreduras angulares

Usando a componente angular  $q_a$  do vetor transferência de momento, ver equação (2.4), tem-se informação sobre os tamanhos dos objetos que estão espalhando o raio-x no espaço real. Essas medidas são chamadas de varreduras angulares, caracterizadas por manter o DSP fixo. Para quantificar a dependência do tamanho das ilhas com  $a'$ , pode-se assumir que as ilhas têm seções quadradas com tamanho  $L$  ao longo da direção  $(1\bar{1}0)$ . Uma representação de uma seção quadrada deste tipo é mostrada na figura 2.10(a), cuja intensidade de espalhamento é calculada usando a equação (2.16), onde  $I_o$  é a intensidade incidente.

$$I(q_a) = \frac{I_o}{L^2} \left| \frac{\sin(q_a L/2)}{q_a} \right|^2 \quad (2.16)$$

Na Figura 2.10(b) são mostrados dois perfis angulares para dois quadrados com 100 e 250 Å. À medida que  $L$  aumenta a largura do padrão diminui, fazendo a largura-a-meia-altura desses perfis inversamente proporcional à  $L$ .

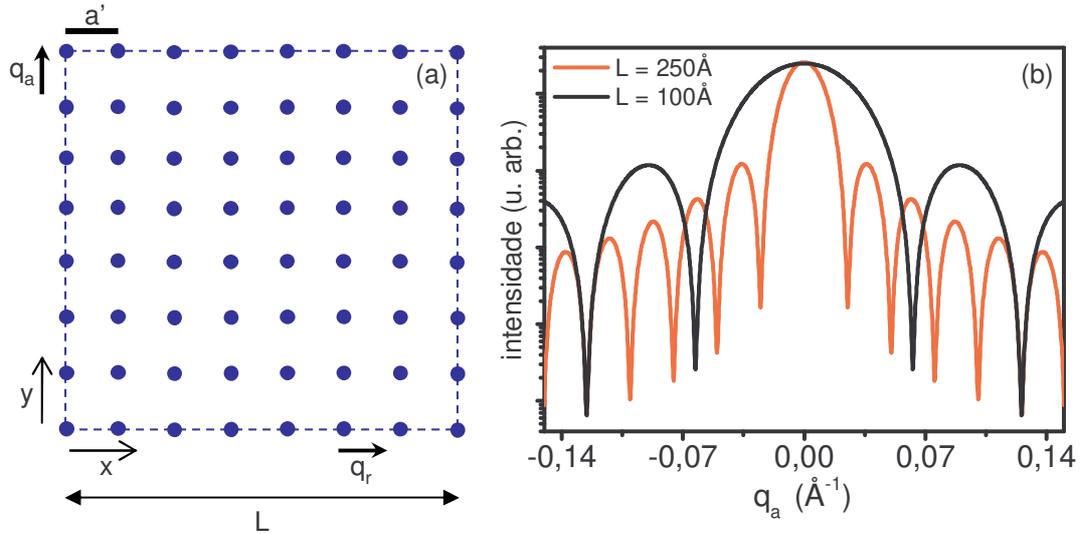


Figura 2.10: (a) Esquema da seção quadrada dentro de uma ilha de tamanho  $L$  e espaçamento de rede  $a'$ . (b) Perfis de varreduras angulares gerados a partir da equação (2.16) para  $L = 100$  Å (preto) e  $L = 250$  Å (vermelho)[Malachias2007].

Na figura 2.11(a) é mostrada uma varredura angular para uma amostra de ilhas de SiGe. Para cada condição de Bragg, é possível extrair a dependência de  $a'$  com os tamanhos dos objetos espalhadores  $L_{a'}$ , conforme mostrado na figura 2.11(b). O máximo local de  $L_{a'}$ , indicado por uma seta, corresponde à base da ilha. De acordo com o gráfico, os discos com  $5,431$  Å  $< a' < 5,480$  Å estão localizados abaixo da base das ilhas e estão tencionados com relação ao substrato de Si.

Um conjunto de varreduras angulares pode ser usado para determinar a espessura  $\Delta(a')$  e a altura na ilha de um objeto que espalha em uma determinada condição de Bragg, cuja intensidade é proporcional ao volume do material. A partir da relação entre a intensidade espalhada e o volume de material  $I_{a'} = C_1 L^2 a' \Delta(a')$ , onde  $C_1$  é uma constante que envolve a anisotropia do objeto, os fatores de espalhamento e a eficiência do detector[Malachias2005] e

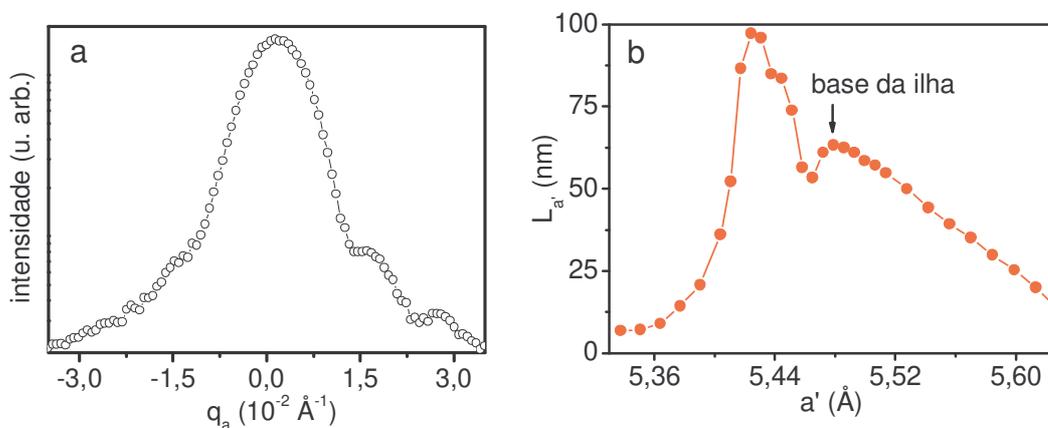


Figura 2.11: (a) Exemplo de uma varredura angular para uma amostra de domos de SiGe:Si(001). (b) Gráfico da relação entre o tamanho dos objetos espalhadores  $L_{a'}$  (nm) e o espaçamento de rede  $a'$  obtido a partir de uma seqüência de varreduras angulares.

é determinada pela comparação direta entre o  $h(a)$  inferido e o perfil lateral obtido por AFM, pode-se deduzir a equação (3.2) onde a constante  $C_2$  define a superfície do filme.

$$h(a) = \sum_{a_0}^a \Delta(a') + C_2 = C_1 \sum_{a_0}^a \frac{I_{a'}}{L_{a'}^2} + C_2 \quad (2.17)$$

Através da relação acima é possível inferir a altura  $h$  na ilha para cada  $L_{a'}$ .

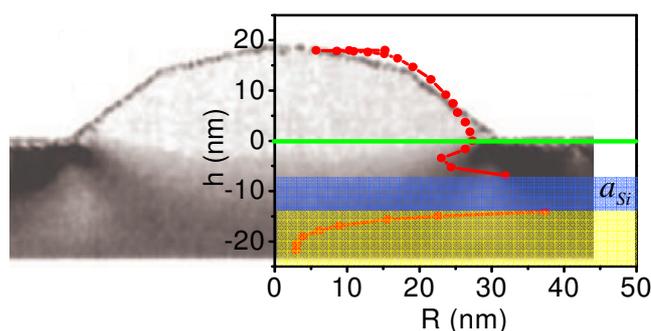


Figura 2.12: Gráfico da altura de uma ilha representativa  $h$  (nm) em função do raio dos discos espalhadores  $R$  (nm). Uma simulação de uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão em seção transversa extraída da referência [Raiteri2002] foi usada para mostrar a alta sensibilidade da técnica de GIXRD.

Na figura 2.12 é mostrado um gráfico de  $h$  (nm) em função do raio  $R$

(nm) dos discos com espessura  $\Delta(a')$  que compõem os domos de GeSi da amostra medida. A simulação de uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão em seção transversa extraída da referência [Raiteri2002] foi usada para mostrar a alta sensibilidade da técnica de GIXRD. A redução de tamanhos das regiões de mesmo  $a'$  que ocorre logo abaixo das ilhas devido à deformação do substrato de Si também é registrada pelas varreduras angulares. A região em azul não fornece informação confiável porque  $a'$  nesta região coincide com o parâmetro de rede do Si, com sinal pelo menos 100 vezes mais intenso.

### Variações laterais na composição química

Para avaliar variações laterais da concentração de Ge nas ilhas, é necessário medir os angulares em 11,0 e 11,1 keV. As varreduras angulares em 11,1 keV são sensíveis apenas ao tamanho - pois  $f_{Ge} \sim f_{Si}$  - enquanto as medidas em 11,0 keV fornecem informações sobre a composição e o tamanho dos discos (para os domos) simultaneamente. Comparando as intensidades relativas nas duas energias, além das razões e dos espaçamentos entre as oscilações secundárias, tem-se a informação desejada. Na figura 2.13 são mostradas duas varreduras angulares para um mesmo  $a'$  nas duas energias.

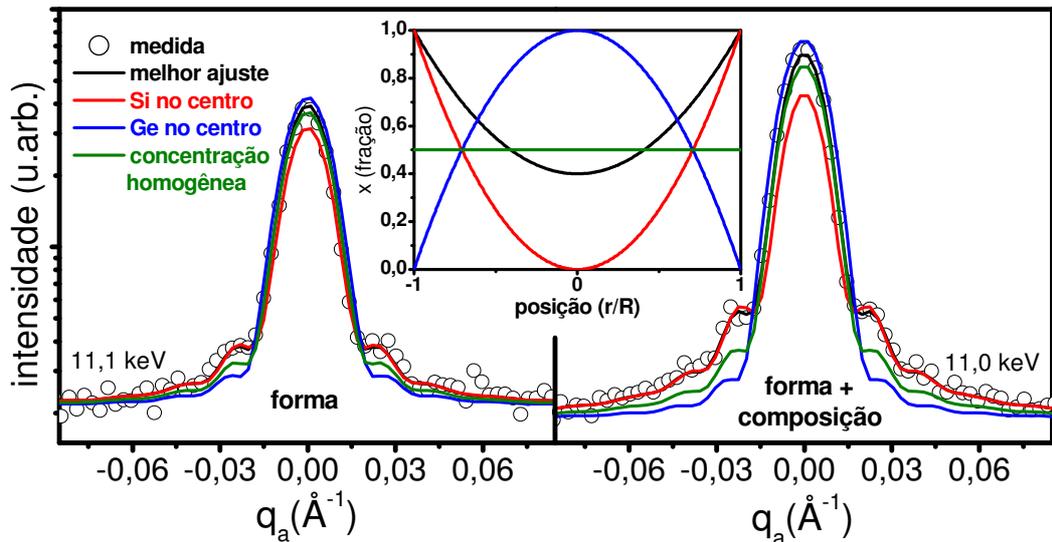


Figura 2.13: Varreduras angulares medidas em 11,0 e 11,1 keV para um determinado  $a'$  constante. As linhas sólidas representam quatro perfis de composição distintos, mostrados no gráfico central, utilizados para ajustar a curva experimental [Malachias2003a].

Uma descrição analítica da forma dessas regiões (com mesmo  $a'$ ) é utilizada para reproduzir os perfis espalhados. O fator de forma de discos foi escolhido para ajustar as varreduras, assumindo uma simetria cilíndrica para as ilhas. A contribuição de cada disco para o perfil espalhado é dada por [Malachias2003b]:

$$I(q_a, R) = \frac{I_o}{\pi^2 R^4 |\langle f_{GeSi} \rangle|^2} \left| \int_0^{2\pi} \int_0^R e^{-iq_a r \cos\theta} f_{GeSi}(r) r dr d\theta \right|^2 \quad (2.18)$$

Na equação acima  $I_o$  é a intensidade máxima da varredura angular,  $R$  é o raio do disco com  $a'$  constante,  $\langle f_{GeSi} \rangle$  é o fator de espalhamento médio do disco,  $f_{GeSi}(r)$  é o fator de espalhamento atômico efetivo para uma liga com composição  $Ge_xSi_{1-x}$ , que por sua vez, depende da concentração de Ge de acordo com (2.19):

$$f_{GeSi}(r) = x(r)f_{Ge} + [1 - x(r)]f_{Si} \quad (2.19)$$

O perfil de composição mais simples para um disco com  $a'$  constante é dado por [Malachias2003a]:

$$x(r) = x(0) + [x(r) - x(0)] \frac{r^2}{R^2} \quad (2.20)$$

Quatro perfis de composição distintos, obtidos a partir da expressão em (2.18), são ajustados às medidas na figura 2.13. Claramente, o perfil que melhor se ajusta corresponde a um disco que possui uma borda de Ge puro e o centro composto por 45 % de Si. Conclui-se, assim, que além das variações verticais na concentração das ilhas, há também uma significativa mudança na composição da liga na direção paralela ao substrato. A combinação adequada das varreduras radiais e angulares permite a construção de mapas de composição em 3D e, conseqüentemente, a avaliação do grau de mistura do Ge e do Si em uma amostra. No capítulo 4 são discutidos os mapas de composição para um conjunto de amostras específicas.

### Sinopse da seção

As medidas de XRD fornecem uma medida da concentração de Ge nas ilhas de GeSi. Entretanto, o modelo utilizado para construir os mapas 3D de composição assume, além de uma simetria cilíndrica, que a concentração

de Ge seja a mesma para todas as ilhas do *ensemble*, o que nem sempre corresponde à realidade. A técnica utilizada para complementar as informações fornecidas por XRD consiste em um conjunto de ataques químicos seletivos que permitem fazer uma análise local e estatística das ilhas. Esses experimentos são tratados na seção a seguir.

## 2.3 Ataques químicos seletivos

Para ilhas com composição lateral não-uniforme, as medidas de XRD fornecem apenas uma estimativa da concentração de Ge. Nesses casos, ataques químicos seletivos são essenciais para revelar a distribuição dos átomos de Ge nas ilhas. Esses ataques são conhecidos por remover o Ge e/ou o Si preferencialmente, de maneira complementar. Na tabela 2.1 são mostrados os quatro ataques utilizados neste estudo e suas respectivas seletividades.

Tabela 2.1: Ataques químicos utilizados e suas respectivas seletividades.

Ataque químico	Característica	Tempo de ataque
1HF:2(31% $H_2O_2$ ):3( $H_3CCOOH$ )	remove toda liga $Ge_xSi_{1-x}$	10 seg
31% $H_2O_2$	remove $Ge_xSi_{1-x}$ para $x > 0,65$	2 min
25% $NH_4OH$ - 75 °C	remove $Ge_xSi_{1-x}$ para $x < 0,2$	1 min
31% $H_2O_2$ :25% $NH_4OH$	remove $Ge_xSi_{1-x}$ seletivamente	10seg - 6h

### 1HF:2(31% $H_2O_2$ ):3( $H_3CCOOH$ ) - BPA

Para remover todo o material referente às ilhas, independente da sua composição, utilizou-se um ataque químico conhecido como BPA, composto por uma combinação de três reagentes na seguinte proporção: 1HF: 2(31% $H_2O_2$ ): 3( $H_3CCOOH$ ) [Carns1995]. Após 10 segundos de ataque, a temperatura ambiente, tem-se apenas os vestígios das ilhas no substrato de Si, como mostra a imagem de AFM da figura 2.14(a). Em 2.14(b) vemos o perfil lateral tomado em azul em (a), confirmando que realmente todo o material referente às ilhas é removido pelo BPA. Pelo fato do ataque ser bastante agressivo, frequentemente, ocorre a contaminação do substrato (pontos brancos na imagem de AFM), oriundos de destroços das ilhas ou mesmo sujeiras da solução. Este ataque químico é bastante útil quando deseja-se estudar os efeitos da deformação das ilhas no substrato de Si(001).

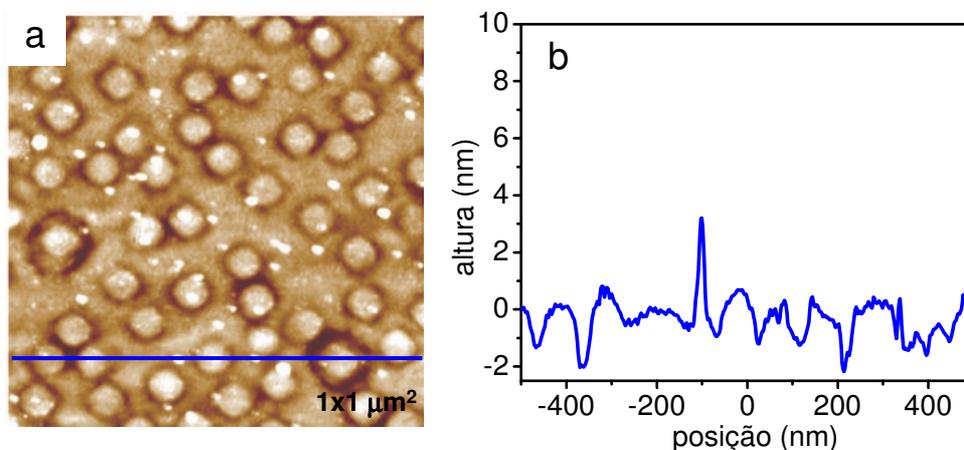
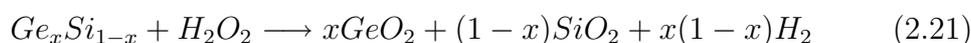


Figura 2.14: (a) Imagem de AFM de uma amostra de ilhas de GeSi após ataque com BPA por 10 segundos. (b) Perfil lateral tomado na linha azul em (a).

### 31% $H_2O_2$

O peróxido de hidrogênio (31% $H_2O_2$ ) é bastante conhecido por remover ligas de  $Ge_xSi_{1-x}$  com  $x > 0,65 \pm 0,05$  apenas [Schmidt2002]. Testes experimentais rigorosos mostraram que em dois minutos todo o material acessível ao ataque químico é removido a uma taxa de aproximadamente 0,02 nm/min [Schmidt2002].

A reação química que acontece entre o material e a solução de  $H_2O_2$  produz  $GeO_2$ , que é solúvel em água, além de  $H_2$  (gás), conforme descrito na expressão (2.21).



Na figura 2.15 vemos imagens de AFM de uma amostra de domos de GeSi antes e após o ataque químico com o 31% $H_2O_2$  por dois minutos. O perfil lateral da ilha após o ataque indica que a mesma possui um topo bastante rico em Ge (removido pelo  $H_2O_2$ ) e uma base rica em Si, conforme já observado experimentalmente [Malachias2003a]. Esse ataque químico foi utilizado principalmente para corroborar os resultados de GIXRD e ajudar na calibração das outras soluções usadas.

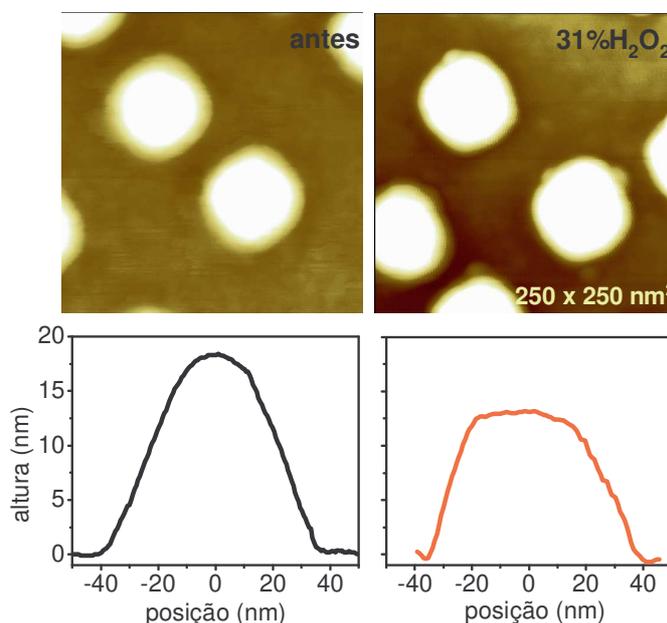


Figura 2.15: Imagens de AFM de uma amostra de domos de GeSi antes (esquerda) e após (direita) o ataque químico com 31% $\text{H}_2\text{O}_2$  por 2 minutos. O perfil lateral após o ataque indica que as ilhas possuem um topo bastante rico em Ge (removido pelo ataque).

### 25% $\text{NH}_4\text{OH}$

A solução de 25% $\text{NH}_4\text{OH}$  em  $\text{H}_2\text{O}$ , a 75 °C (ponto de ebulição da amônia), ataca apenas ligas bastante ricas em Si [Wang1997]. Bases fortes, como a solução 25% $\text{KOH}$ /propanol, a 85 °C, com taxa de ataque de aproximadamente 900 nm/min [Moreau1988], são geralmente utilizadas para atacar Si. A solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , por ser uma base fraca, remove o Si lentamente - 100 nm/min - e de maneira bastante seletiva. O ataque de um filme com  $\text{Ge}_{0,1}\text{Si}_{0,9}$  reduz para 1 nm/min [Wang1997]. Esta solução é, portanto, ideal para acompanharmos as modificações morfológicas que ocorrem após os ataques nas regiões dos filmes ricas em Si.

### 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ :25% $\text{NH}_4\text{OH}$

A fim de revelarmos os detalhes do perfil da composição química das ilhas, utilizamos um ataque que remove gradativa e lentamente toda a liga de  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ . A combinação 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ :25% $\text{NH}_4\text{OH}$  é a escolha apropriada, pois o peróxido de hidrogênio reage com o Ge formando  $\text{GeO}_2$ , enquanto o ambiente básico da amônia favorece a formação de silicatos e nitretos de Si,

solúveis em água quando em pequenas quantidades. A figura 2.16 mostra uma seqüência de imagens de AFM da mesma região de uma amostra de domos de GeSi antes e após três ataques com a solução.

Vale salientar que a localização da mesma região de uma amostra após um ataque químico *ex-situ* é trabalhosa. As varreduras devem ser feitas lentamente para preservar a sonda de AFM, caso contrário os artefatos na imagem provocados por uma sonda danificada podem comprometer a análise das ilhas.

Medidas cuidadosas de AFM possibilitam uma análise local das ilhas. Os perfis laterais de ilhas representativas da figura 2.17(a) mostram que o ataque químico pode revelar detalhes sobre sua morfologia, não detectados por GIXRD. Além da análise local, a combinação de ataques químicos seletivos com medidas de AFM permitem a análise estatística do material preservado após os ataques. Estatísticas de altura dos domos em função do tempo de ataque estão na Figura 2.17(b).

### Comparação entre os ataques químicos

A associação dos diferentes ataques químicos mencionados nesta seção possibilitou o estudo detalhado das ilhas de GeSi:Si(001) através de uma técnica de fácil acesso, baixo custo e alta precisão. Foi possível, como mostrado no capítulo 4 desta tese, uma análise morfológica minuciosa e quantitativa da composição química das ilhas de GeSi.

As soluções de 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ :25% $\text{NH}_4\text{OH}$  e 25% $\text{NH}_4\text{OH}$  foram calibradas, conforme mostra o gráfico em 2.18, usando-se um conjunto de amostras de filmes 2D de  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ :Si(001) relaxados, com  $x = 0,00, 0,37, 0,60, 0,74, 0,90$  e 1,00[Nate2007]. A calibração das soluções antes de utilizá-las é essencial, uma vez que sua eficiência pode diminuir mais do que 30 % em um intervalo de apenas cinco dias. O BPA não foi calibrado por se tratar de um ataque bastante agressivo.

As especificações dos reagentes utilizados são:

- 40% HF em  $\text{H}_2\text{O}$ : ácido fluorídrico, J. T. Baker
- 31% $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{H}_2\text{O}$ : peróxido de hidrogênio Merk e J. T. Baker, grau PA
- 100%  $\text{H}_3\text{CCOOH}$ : ácido acético glacial, Merk
- 25% $\text{NH}_4\text{OH}$  em  $\text{H}_2\text{O}$ : hidróxido de amônia Merk e J. T. Baker, grau PA

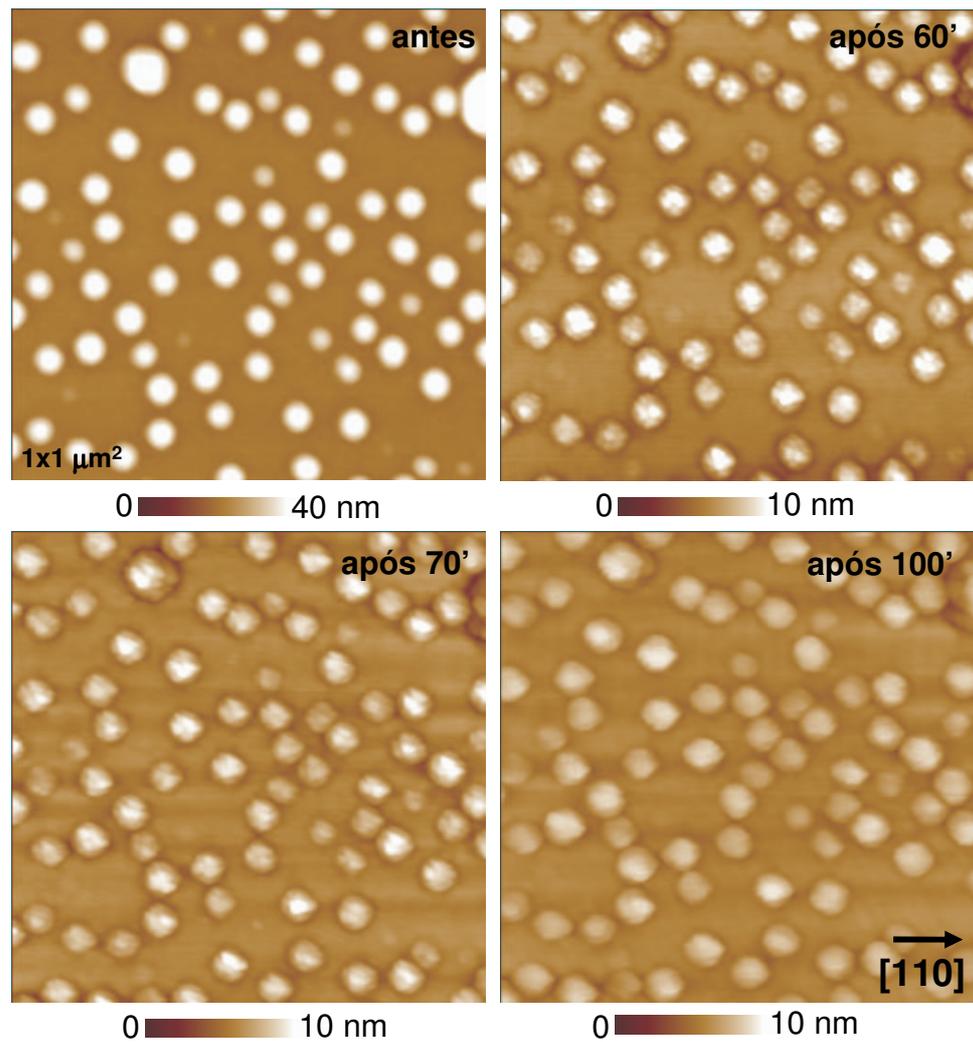


Figura 2.16: Seqüência de imagens de AFM de uma mesma região de uma amostra de domos de GeSi antes e após 3 ataques químicos com uma solução de 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ :25% $\text{NH}_4\text{OH}$ .

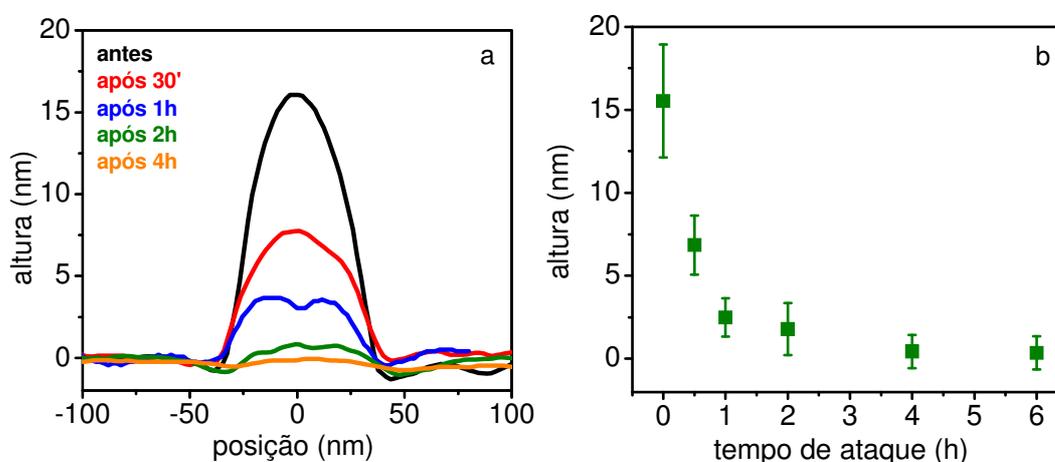


Figura 2.17: (a) Perfis laterais de domos representativos após uma seqüência de ataques químicos com 31% $H_2O_2$ :25% $NH_4OH$ . (b) Estatística de altura (nm) em função do tempo de ataque (em horas), obtida através de imagens de AFM de aproximadamente 400 ilhas.

## 2.4 Análise comparativa entre as ferramentas de caracterização

Esta seção é dedicada a uma análise comparativa entre as ferramentas utilizadas, uma vez que se trata de um conjunto de técnicas complementares, com características bastante distintas. A tabela 2.2 mostra, resumidamente, as principais características, vantagens e limitações de cada método experimental.

Tabela 2.2: Comparação entre as técnicas experimentais utilizadas, evidenciando as vantagens e desvantagens de cada uma e a complementariedade existente.

Técnica	Análise local	Análise estatística	Sensibilidade à superfície das ilhas
RSM	não	sim	não
GIXRD	não	sim	não
ataque quím	sim	sim	sim

Imagens de AFM de alta resolução revelaram detalhes morfológicos sobre a superfície das nanoestruturas que não são detectados por GIXRD, como mostra a seqüência de imagens da figura 2.19 para ilhas de GeSi antes e após os diferentes ataques químicos usados. Após uma hora de ataque com 31% $H_2O_2$ :25% $NH_4OH$ , vemos claramente que a distribuição de Ge e Si dentro

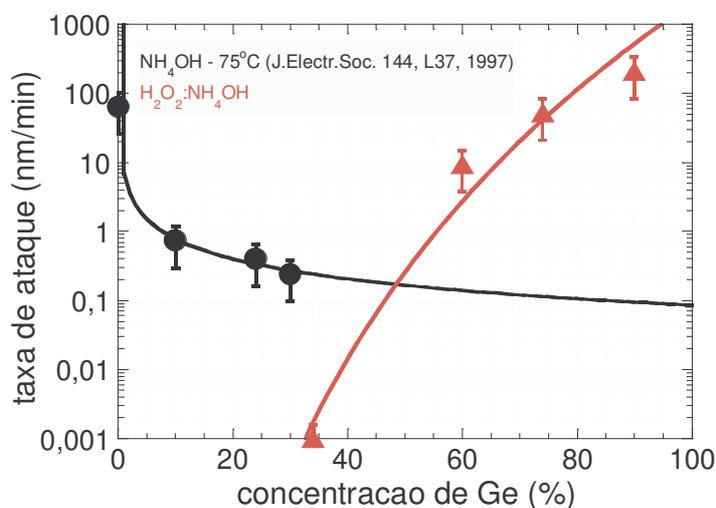


Figura 2.18: Taxa de ataque em função da concentração de Ge para os ataques químicos de 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ :25% $\text{NH}_4\text{OH}$  e 25% $\text{NH}_4\text{OH}$  - 75 °C. As soluções foram calibradas usando-se um conjunto de amostras de filmes 2D de  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  relaxados, com  $x = 0,00, 0,37, 0,60, 0,74, 0,90, 1,00$ [Nate2007].

das ilhas não é uniforme [imagem (c)], detalhe morfológico só detectado por este ataque químico.

Todas as técnicas permitem uma análise estatística do sistema. No caso da XRD o diâmetro do feixe de raios-x incidente na amostra é de aproximadamente 1 mm, suficiente para que se tenha uma medida bastante representativa do material. Para os ataques químicos, esta análise estatística é feita usando-se pelo menos 400 ilhas para que se tenha um resultado confiável. Os ataques seletivos são a única ferramenta que tem uma forte sensibilidade no que diz respeito à superfície das ilhas, assim como na determinação de variações de composição na direção polar, haja visto que GIXRD representa uma média angular.

Nos Capítulos 3 e 4 são apresentados os resultados do mapeamento da composição química e dos campos de deformação de ilhas de  $\text{GeSi}:\text{Si}(001)$  utilizando as técnicas aqui discutidas.

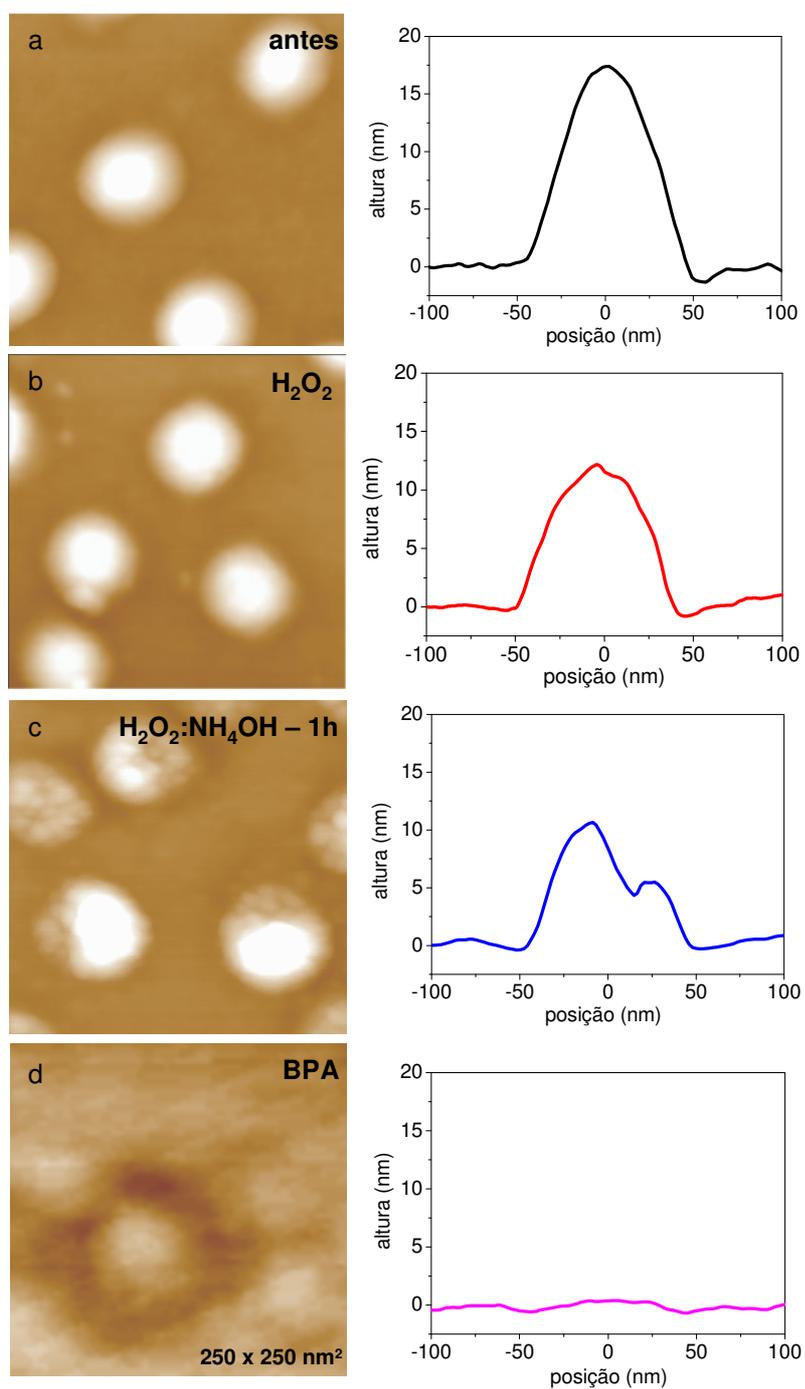


Figura 2.19: Imagens de AFM e o perfil lateral de uma ilha representativa para uma amostra de domos de GeSi (a) antes e após os ataques químicos usando (b) 31% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por 2 minutos, (c) 31% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:25% NH<sub>4</sub>OH por 1 h, (d) 1HF:2(31% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):3(H<sub>3</sub>CCOOH) por 1 minuto.

## Capítulo 3

# Moléculas de pontos quânticos de Ge:Si(001): no limite cinético do crescimento

Este capítulo é dedicado ao estudo das moléculas de pontos quânticos (QDMs, do inglês *Quantum Dot Molecules*) de GeSi, nanoestruturas obtidas no limite cinético do crescimento, formadas a partir de um conjunto de QDs com tamanho e número controlados[Gray2005, Songmuang2003]. Essas características tornam as QDMs possíveis candidatas para a arquitetura de dispositivos com potencial aplicação na computação quântica através da fabricação de automatas celulares [Huang2007]. Para tal, a determinação da composição química e dos campos de deformação dessas estruturas auxilia no entendimento dos mecanismos envolvidos em sua formação.

Inicialmente é discutida a formação e estabilidade das QDMs. Na seção seguinte são apresentados os resultados e as discussões envolvendo os mapas de composição química e de deformação obtidos através de GIXRD. Um experimento usando um ataque químico seletivo foi realizado para corroborar esses resultados e é apresentado na seção 1.3. Finalmente é feita uma sinopse do capítulo.

### 3.1 Nucleação cooperativa

Conforme mostrado recentemente[Gray2002, Vandervelde2003], em um regime de baixa temperatura ( $\sim 550$  °C), a morfologia de superfície de filmes de GeSi:Si(001) pode ser controlada variando-se a taxa de deposição de Ge e a espessura do filme. Em particular, para um filme com composição nominal de  $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$ , crescido a  $1,0$  Å/s por MBE[Gray2002], pode-se obter QDMs:

um arranjo auto-organizado único, com eixo de simetria quatro, formado por uma depressão central com facetas  $\{105\}$  bem definidas (os *pits*) e um conjunto de quatro ilhas alongadas com o formato de *huts*, também com facetas  $\{105\}$  dispostas ao seu redor. A alta taxa de deposição ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) é um pré-requisito crucial para a formação das QDMs porque suprime, via cinética, as rugosidades que ocorrem na instabilidade de ATG, comumente observadas nos estágios iniciais de crescimento[Gray2004].

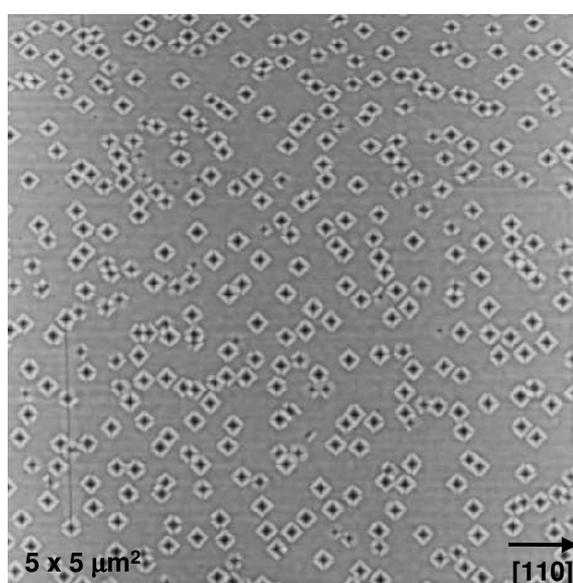


Figura 3.1: Imagem de AFM de uma amostra de QDMs mostrando a uniformidade de tamanhos e forma das estruturas crescidas por MBE a partir de um filme com composição nominal  $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$  em um substrato de  $\text{Si}(001)$  a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1\text{ \AA}/\text{s}$ .

Uma imagem de AFM das QDMs é mostrada na figura 3.1. O crescimento contínuo das QDMs é suprimido em um tamanho particular, definido pela cinética do movimento (ligação e difusão) dos átomos adsorvidos na superfície do filme[Gray2004]. Tem-se, conseqüentemente, uma distribuição preferencial de tamanhos e formas, independente da espessura do filme e dos tratamentos térmicos pós-crescimento [Gray2004]. Essas características têm atraído bastante interesse, tendo em vista a possibilidade de utilizar as QDMs como blocos de construção para dispositivos complexos. Além disso, especula-se que a proximidade entre as ilhas viabilize uma interação eletrônica entre elas.

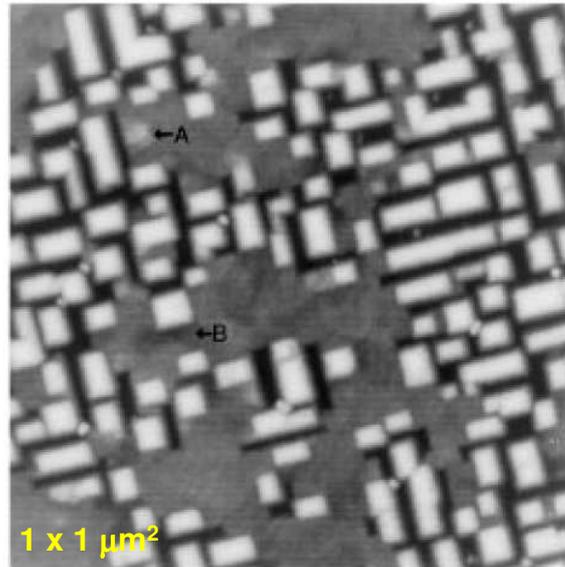


Figura 3.2: Imagem de AFM de um filme de  $\text{GeS}_{0,5}\text{i}_{0,5}:\text{Si}(001)$  mostrando a nucleação de ilhas (A) e *pits* (B) próximos uns aos outros [Jesson1996].

A formação das QDMs acontece através do mecanismo de nucleação cooperativa que consiste na evolução da superfície mediante a nucleação seqüencial de *pits* e ilhas. A barreira de ativação associada à nucleação seqüencial de uma ilha ao lado de um *pit* estável é menor do que a barreira para a nucleação de uma ilha isolada estável, uma vez que a interação elástica entre essas estruturas é negativa[Jesson1996]. Este resultado sugere que após a primeira nucleação envolvendo um *pit* ou uma ilha, o domínio cresce lateralmente com uma reduzida barreira de ativação. Conseqüentemente, ilhas e *pits* nucleiam nas adjacências uns dos outros, como mostra a imagem de AFM da figura 3.2[Jesson1996]. Durante a nucleação seqüencial, uma nova ilha ganha toda a energia elástica de interação com o custo único da energia de superfície, o que diminui a barreira de nucleação, favorecendo o processo em questão[Jesson1996].

Com a deposição contínua de material, acontece o crescimento das ilhas nas vizinhanças dos *pits* (via a nucleação cooperativa), dando origem às QDMs compactas, que em seguida alargam-se e coalescem formando uma única estrutura, uma QDM madura[Gray2004]. Cálculos de Elementos Finitos (CEF's) realizados para essas duas configurações[Gray2004] [figuras 3.3 (a) e (b), respectivamente] mostraram que no primeiro caso os adátomos que

aterriam no *pit*, bastante deformado, difundem para as paredes externas das ilhas, conforme indicado pelas setas. Esses caminhos só são acessíveis enquanto as QDMs não coalescem. A partir daí, os adátomos difundem para o topo das ilhas e nucleiam uma nova camada, alargando as QDMs. Como mostram os mapas da figura, o topo das ilhas corresponde à região de menor energia elástica e, portanto, a mais favorável à nucleação de uma nova faceta. Já os *pits*, como mostra o mapa de tensão da figura 3.3(c), aliviam as deformações da rede por concentrarem as tensões do filme. Os CEFs indicam ainda que a energia elástica diminui monotonicamente com o aumento do volume das QDMs, sugerindo que a estabilidade e a seleção de tamanhos dessas estruturas resultam de efeitos cinéticos[Gray2004].

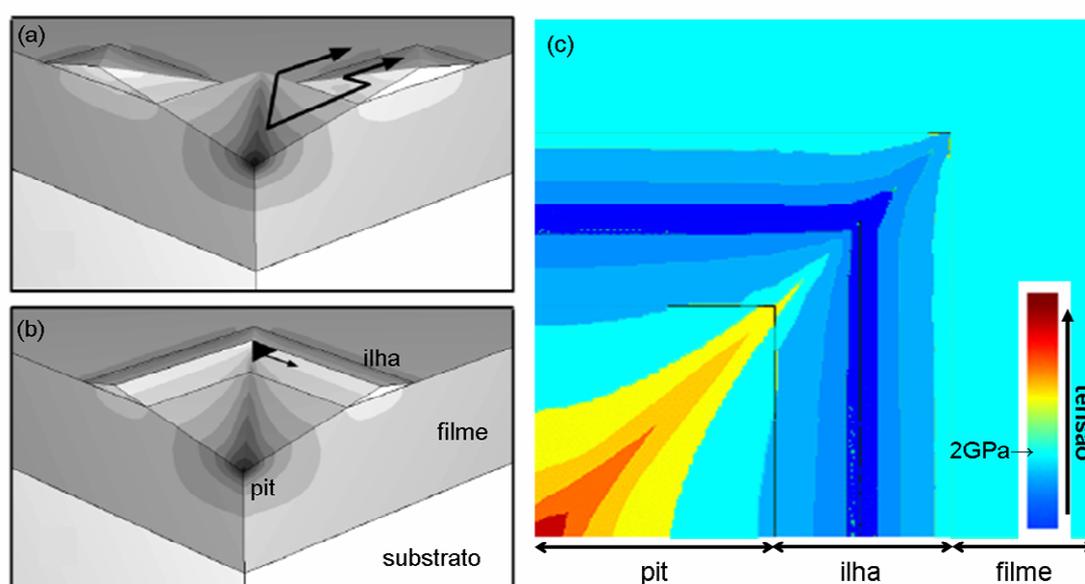


Figura 3.3: Cálculos de elementos finitos da energia elástica para uma QDM (a) compacta e (b) madura. Os tons mais claros correspondem às energias mais baixas e o contorno mais escuro vale  $5,81 \times 10^{11} \text{ J/m}^3$ . As setas em (a) indicam os caminhos de difusão percorridos pelos adátomos que permitem o alargamento das QDMs. O triângulo em (b) mostra a faceta ótima para a nucleação e o crescimento da nanoestrutura. (c) Mapa da tensão do filme (GPa) para uma QDM. As vistas em perspectiva e planar mostram apenas um quarto da estrutura[Gray2004].

Recentemente, resultados obtidos por simulações numéricas[Huang2007] confirmaram que a nucleação cooperativa resulta da composição entre dois mecanismos cinéticos, responsáveis pela estreita distribuição de tamanhos

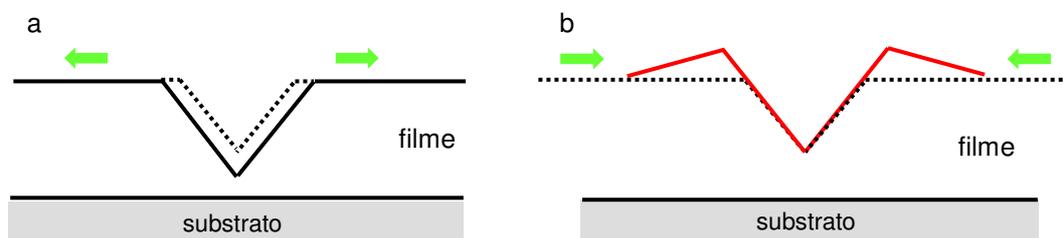


Figura 3.4: Esquema dos dois mecanismos competidores que envolvem a formação das QDMs: (a) crescimento do *pit* e (b) a formação das ilhas nas suas adjacências. As setas indicam a direção do fluxo de material durante os processos[Huang2007].

das QDMs: o crescimento da nanoestrutura já existente e a formação de uma nova em suas adjacências. O esquema da figura 3.4 mostra os dois mecanismos competidores: em (a) vê-se a formação de um *pit* e em (b) o crescimento de uma ilha em sua vizinhança. As linhas pontilhadas representam o perfil inicial da superfície: um *pit* facetado em um filme plano. O filme é espesso o suficiente para que apenas a energia de superfície e a deformação da rede determinem a evolução morfológica dos *pits*. Inicialmente, a barreira de energia referente à formação dos *pits* é pequena comparada a outras morfologias, dadas as condições de crescimento. Quando os *pits* atingem um tamanho crítico suficiente, indicado pela linha sólida em 3.4(a), a formação das ilhas passa a ser favorável e pode ocorrer sem que haja uma barreira de energia[Huang2007]. Os cumes crescem capturando adátomos do filme para as regiões adjacentes aos *pits* sem afetar o tamanho destes. As setas na figura indicam as direções do fluxo de material no filme.

Os modelos que tratam da formação e estabilidade das QDMs [Jesson1996, Gray2004, Huang2007] descrevem de maneira bastante apropriada os processos envolvidos na evolução dessas estruturas. No entanto, assumem que a distribuição de Ge seja uniforme nos filmes. A determinação da composição química das QDMs é, portanto, um passo importante para o entendimento de como essas nanoestruturas se formam, assunto tratado a seguir.

## 3.2 Composição química e campos de deformação

Para que se compreenda completamente como as QDMs são formadas, é necessário conhecer seus mapas de composição e de deformação, determinados experimentalmente. Nesta seção são mostrados os resultados e as discussões pertinentes à determinação da concentração de Ge em uma amostra de QDMs de GeSi:Si(001) usando GIXRD, que resultaram na publicação [Leite2006].

Duas amostras com composição nominal  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  e diferentes espessuras foram crescidas por MBE em uma câmara com pressão base menor do que  $1 \times 10^{-10}$  Torr na *University of Virginia* [Gray2002]. Inicialmente é crescida uma camada *buffer* de 1000 Å de Si em um substrato de Si(001) a 750 °C. Em seguida são crescidos os filmes de GeSi a uma taxa de 1,0 Å/s e 550 °C, com 50 Å (amostra *pit*) e 300 Å (amostra QDM) de espessura, respectivamente.

Análises de AFM revelaram uma estreita distribuição de tamanhos e formas para as amostras, como esperado, com *pits* de 8 nm de profundidade e ilhas com aproximadamente  $3,0 \pm 0,3$  nm de altura,  $150 \pm 7$  nm de comprimento e  $58 \pm 6$  nm de largura. As imagens de AFM da figura 3.5 mostram (a) um *pit* e (b) uma QDM representativos e (c) os respectivos perfis laterais ao longo da direção [010], indicada por uma linha branca na imagem. As facetas {105} e a presença de uma trincheira ao redor das paredes externas da QDM ficam evidentes no perfil apresentado.

Medidas de GIXRD foram realizadas com o intuito de resolvermos os mapas de composição química e deformações da rede. Esses experimentos foram feitos para a reflexão (400) por se tratar da melhor configuração disponível, levando em conta a intensidade do sinal espalhado e o contraste entre o Si e o Ge [Magalhães-Paniago2002, Schüllli2003a]. Na figura 3.6 estão as varreduras radiais (para  $E_1 = 11,004$  keV) para as amostras *pit* (triângulos) e QDM (quadrados). A intensidade espalhada é mostrada em função do espaçamento de rede  $a'$  e da componente radial do vetor transferência de momento  $q_r$ , e é proporcional ao volume de material naquela condição de Bragg particular. Há duas regiões distintas no gráfico da figura 3.6: uma com  $a' < a_{\text{Si}}$  e outra com  $a' > a_{\text{Si}}$ . CEFs [Gray2004] indicam que o material com  $a' < a_{\text{Si}}$  refere-se a uma região próxima ao fundo dos *pits*, enquanto  $a' > a_{\text{Si}}$  a uma região mais alta que a superfície, ou seja, às ilhas. A região com  $a' >$

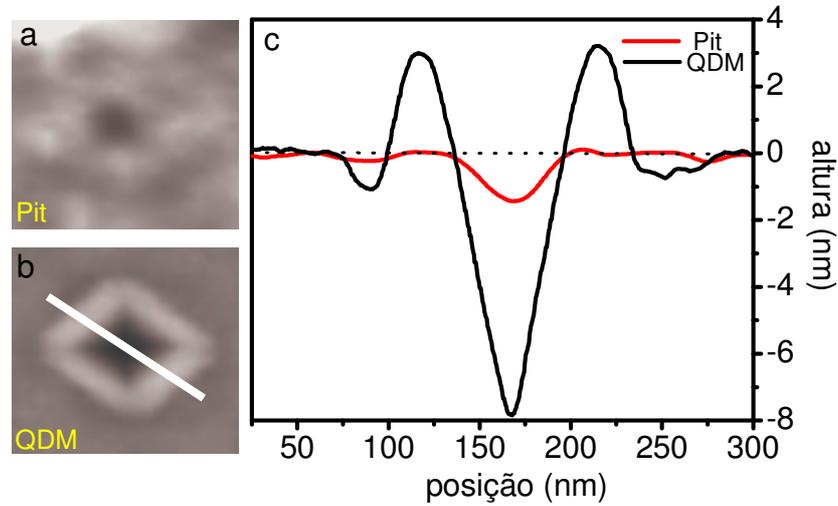


Figura 3.5: Imagens de AFM de  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  de (a) um *pit* e (b) uma QDM representativos. (c) Perfis laterais das duas nanoestruturas ao longo da direção [010], indicada pela linha branca na imagem em (b). Note a presença de uma trincheira ao redor das paredes externas da QDM.

$a_{Si}$  para a amostra *pit* está associada às bordas das depressões, uma vez que não há ilhas nesta amostra, mas justamente aí o filme relaxa, mudando seu espaçamento de rede. Essa região age como um sítio de nucleação para as ilhas, atraindo material, conforme discutido na seção anterior.

Para determinar a concentração real de Ge  $x$  nas QDMs e no filme [Tersoff1998], como já observado em ilhas de SiGe [Zhang2001], foram feitas medidas radiais de GIXRD em duas energias distintas: 11,004 e 11,103 keV (ver figura 3.6). A partir das variações nas intensidades do raio-x obtém-se a concentração de Ge em função de  $a'$ . Uma análise detalhada dos tratamentos dos dados de GIXRD pode ser encontrada na seção 2.1.2 desta tese. Como mostra a figura 3.7, vemos que a concentração de Ge varia bastante da composição nominal do filme, chegando a quase 100 % em algumas regiões do filme, indicando uma redistribuição significativa de material durante o crescimento. A existência de dois picos com alta concentração de Ge (em  $a' = 5,442 \text{ \AA}$  e  $a' = 5,420 \text{ \AA}$ ) pode ser interpretada através da ocorrência de uma *banda* rica em Ge, centrada próxima a  $a_{Si}$ . Essa *banda* envolve porções das QDMs que estão tanto ligeiramente relaxadas quanto comprimidas. Entre esses dois picos é impossível separar o sinal do substrato do das ilhas, assim como qualquer contribuição das QDMs que tenham tal condição de Bragg. Essa

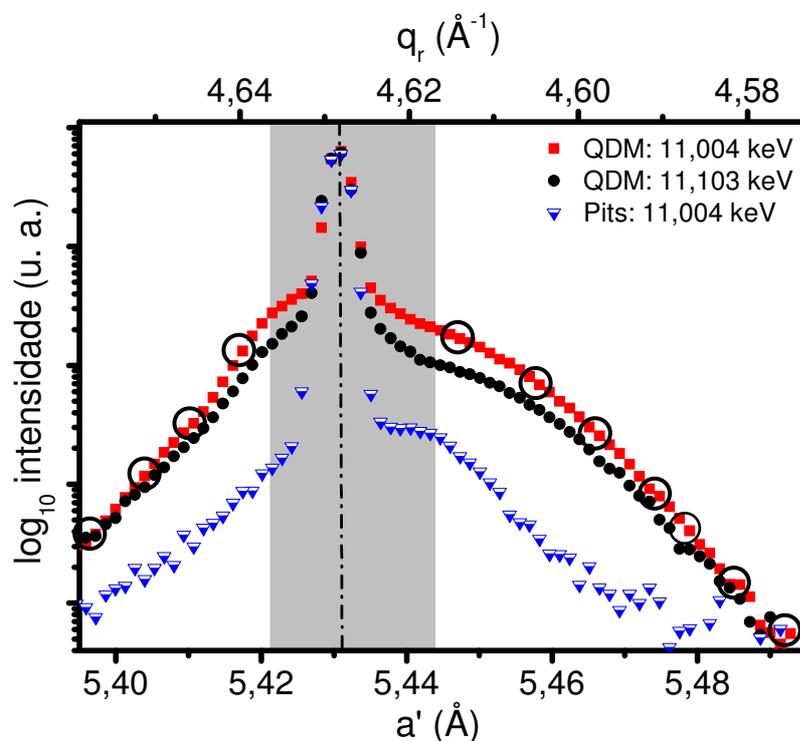


Figura 3.6: Varreduras radiais de GIXRD da amostra *pit* em 11,004 keV e da amostra QDM em 11,004 e 11,103 keV, na reflexão (400), mostrando uma variação significativa nas intensidades espalhadas, que está associada à concentração de Ge nas QDMs. As intensidades em escala log são mostradas em função do espaçamento de rede  $a'$  (Å) e da componente radial do vetor transferência de momento  $q_r$ . O pico em 5,431 Å ( $a_{Si}$ ) corresponde ao substrato de Si. Os círculos abertos indicam os  $a'$  correspondentes às varreduras angulares medidas.

limitação ocorre porque o volume das duas regiões difere por algumas ordens de magnitude (veja a linha sólida no gráfico da figura 3.7, que corresponde a uma varredura radial em escala linear). Conseqüentemente, a região cinza do gráfico não fornece informação confiável no que concerne à concentração de Ge, e é, portanto, desconsiderada no cálculo da composição. Os dados que estão nesse intervalo também não são utilizados nas análises subseqüentes.

Para localizarmos as regiões com alta concentração de Ge nas QDMs, a estrutura em questão foi modelada como fatias de mesmo  $a'$  e simetria retangular (ver representação na figura 3.7), correspondentes a diferentes condições de Bragg. O enriquecimento de Ge diminui para valores maiores de  $a'$ , o que está relacionado ao aumento da altura no filme. No topo das ilhas, a concentração de Ge é próxima do valor da composição nominal: 30

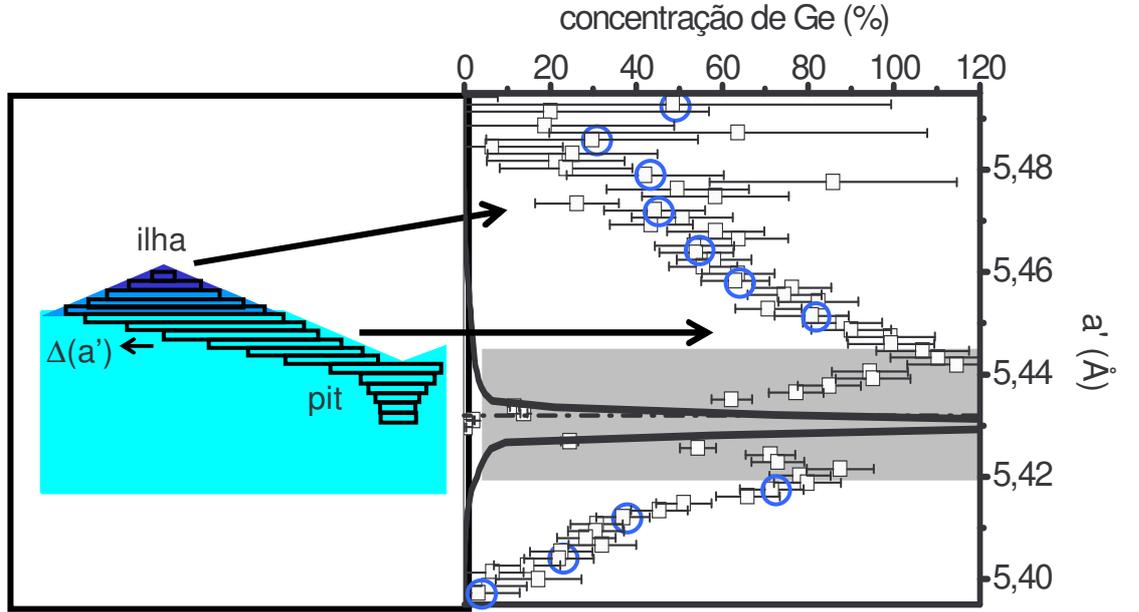


Figura 3.7: Representação em seção transversa de uma QDM no filme de GeSi.  $\Delta(a')$  é a espessura de cada objeto que contribui para o sinal de raio-x espalhado. Gráfico da concentração de Ge em função do espaçamento de rede  $a'$  (Å). É possível associar essas concentrações a diferentes regiões da QDM, mostradas na representação bidimensional. A linha sólida é uma varredura radial em escala linear, mostrando as intensidades espalhadas pelo Si e pela WL. Os círculos abertos indicam os  $a'$  correspondentes às varreduras angulares medidas.

%. Usando a Lei de Vegard (ver seção 1.1 do capítulo 1) pode-se estimar a variação de  $a'$  em diferentes regiões do filme e calcular a deformação local  $\varepsilon$ . No topo da ilha:  $x \cong 0,3$ ,  $a(x) = a'$  é igual a  $5,49 \text{ \AA}$  e  $\varepsilon$  é quase zero. De acordo com os cálculos de  $\varepsilon$  e  $x$ , o material está comprimido para  $a' < a_{Si}$  e parcialmente relaxado para  $a' > a_{Si}$  ( $\varepsilon$  negativo).

Um conjunto de varreduras angulares foi realizado para a amostra QDM para os  $a'$  indicados pelos círculos abertos na figura 3.6. Três exemplos são mostrados na figura 3.8(a). A intensidade espalhada por um objeto com seção transversa quadrada e tamanho  $L$  pode ser aproximada por uma função gaussiana [linhas sólidas na figura 3.8(a)]. O tamanho do objeto para cada  $a'$  é determinado pela largura-a-meia-altura ( $\Delta q_{a'}$ ) das gaussianas ajustadas, estimadas pela seguinte expressão:

$$L_{a'} = \frac{2\pi}{\Delta q_{a'}} \quad (3.1)$$

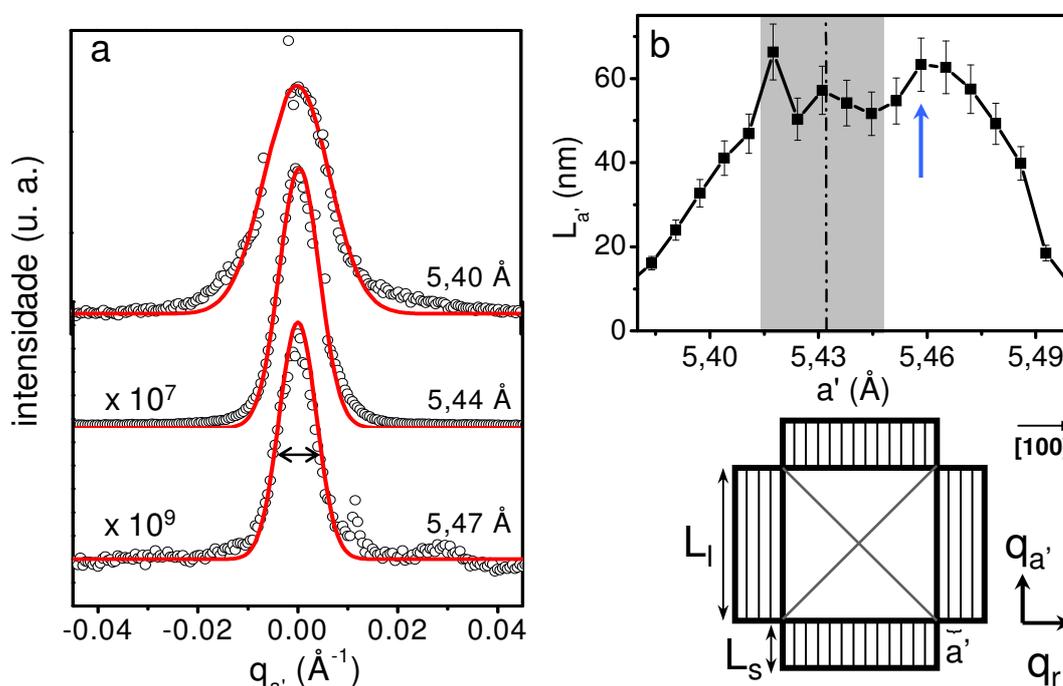


Figura 3.8: (a) Varreduras angulares próximas à reflexão (400) para a amostra QDM medidas a 11,004 keV. Cada curva é associada a um espaçamento de rede distinto (valores indicados). A linha sólida corresponde aos ajustes gaussianos. (b) Gráfico do tamanho dos objetos espalhadores  $L_{a'}$  (nm) em função de  $a'$  (Å). Cada ponto é determinado a partir da largura-a-meia-altura das gaussianas ajustadas. A seta indica a superfície do filme. Em baixo: representação planar de uma única QDM mostrando os lados menor ( $L_s$ ) e maior ( $L_l$ ) das ilhas que correspondem a diferentes alturas para um  $a'$  constante.

Na figura 3.8(b) é mostrada a dependência de  $L_{a'}$  com  $a'$ . Tanto a região comprimida (próxima ao fundo do *pit*) quanto a região mais relaxada (topo das ilhas) têm uma extensão espacial limitada, conforme esperado. As ilhas no perímetro do *pit* que formam as QDMs são alongadas, distorcendo os espaçamentos de rede de acordo com o seu comprimento. Em uma direção, os lados menor e maior ( $L_s$  e  $L_l$  na representação da figura 3.8) contribuem para o sinal espalhado em uma varredura angular. Entretanto, como mostra a ilustração em seção transversa da figura 3.9,  $L_s$  e  $L_l$  têm o mesmo  $a'$  para alturas distintas. Conseqüentemente, as oscilações secundárias, características de uma varredura angular, não são observadas. Uma vez que ocorre maior relaxação na direção menor para um mesmo  $a'$ , temos que  $h[L_s(a')] < h[L_l(a')]$ . Dessa forma, a contribuição de  $L_l$  para uma determinada condição de Bragg

é mínima, tendo em vista o pequeno volume de material associado. Pode-se, assim, relacionar cada varredura angular a um  $L_s$ . O maior valor de  $L_s$  é de aproximadamente 60 nm, em acordo com o menor lado da base da ilha, conforme medido por AFM (ver perfil lateral na figura 3.5).

Cada  $L_s$  espalhador está associado a uma altura nas ilhas que compõem as QDMs o que nos permite construir um perfil de composição vertical. Sabendo o tamanho do objeto  $L_s$  para cada  $a'$  e o fato de que as estruturas são facetadas na direção  $\{105\}$ , uma relação entre a altura  $h$  (nm) do objeto e o seu espaçamento de rede pode ser obtida usando-se a expressão (3.2), deduzida no capítulo 2.

$$h(a) = \sum_{a_0}^a \Delta(a') + C_2 = C_1 \sum_{a_0}^a \frac{I_{a'}}{L_s^2} + C_2 \quad (3.2)$$

Somando a espessura de cada objeto  $\Delta(a')$  desde a região mais comprimida  $a_0$  até um espaçamento de rede  $a$ , pode-se determinar a composição química e os campos de deformação desde o topo das ilhas até regiões dentro do substrato. O resultado da equação (3.2) é uma relação entre o tamanho de cada objeto e sua profundidade com relação à superfície do filme, como mostra a figura 3.10. Comparando este resultado com o perfil lateral de uma QDM estatisticamente representativa, pode-se estimar como  $a'$  varia na estrutura (ver escala de cores da figura 3.10).

A variação local do espaçamento de rede, comparada à altura  $h$  da ilha, fornece um mapa semi-quantitativo da deformação  $\varepsilon$  do filme de GeSi, apresentado na figura 3.11(a). O topo da ilha corresponde à região mais relaxada (em azul) enquanto os *pits* estão comprimidos ( $\varepsilon = -3\%$  no fundo do *pit*, em vermelho), de acordo com os CEFs citados no início deste capítulo[Gray2004]. Na figura 3.11(b), a concentração de Ge (%) é mostrada em função de  $h$  (nm), obtida a partir das medidas de GIXRD. Há um enriquecimento de Ge próximo à base das ilhas e no fundo do *pit*, enquanto no topo das ilhas a quantidade de Ge é igual à composição nominal do filme, como anteriormente mencionado.

O entendimento da formação das QDMs ainda é incompleto. Em particular, foi mostrado recentemente[Gray2005] que uma visão simplificada na qual os átomos dos *pits* se deslocam para formar as ilhas que compõem as QDMs não é suficiente, pois as ilhas contêm um volume três vezes maior do que o material de um *pit*. É de se esperar, portanto, que ocorra uma incorporação

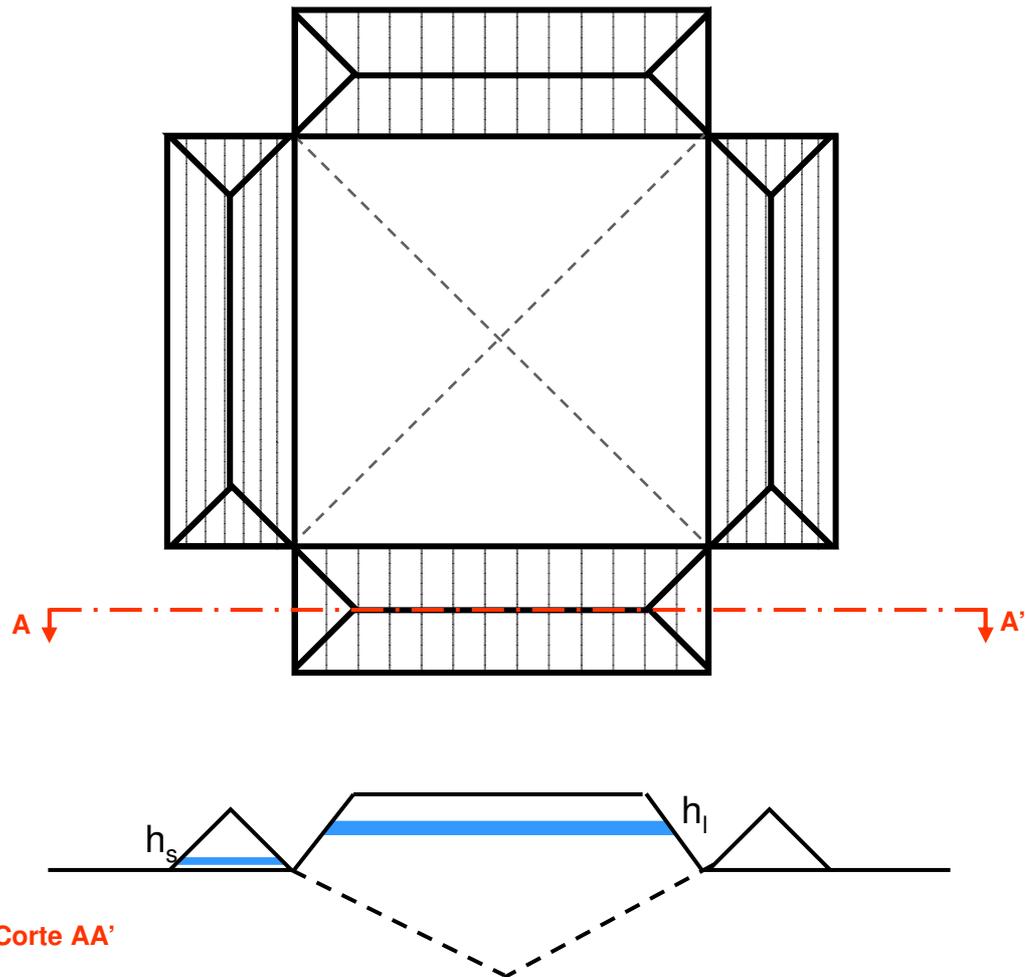


Figura 3.9: Ilustração de uma QDM representativa e corte transversal AA' mostrando que regiões com mesmo espaçamento de rede  $a'$  correspondem a alturas distintas ( $h_s$  e  $h_l$  para os lados menor e maior da QDM, respectivamente).

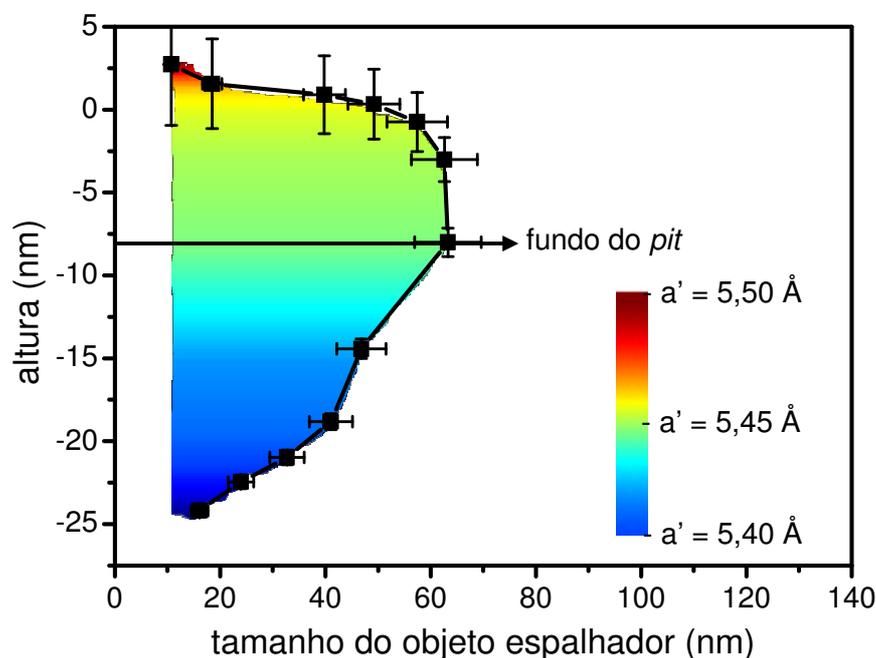


Figura 3.10: Relação entre o tamanho de cada objeto espalhador (nm) determinado por varreduras angulares em incidência rasante e sua altura  $h$  (nm) nas QDMs. A escala de cores indica a variação local dos espaçamentos de rede  $a'$  no filme.

significativa dos átomos que constituem a WL e estão distribuídos próximos às ilhas. Acontece uma difusão superficial significativa dos átomos de Ge e Si durante o crescimento epitaxial, que é responsável pela redistribuição de material observada. No capítulo 4, a influência da difusão na superfície e dos outros mecanismos envolvidos na formação das ligas de GeSi serão discutidos em detalhes.

É importante salientar que o perfil de composição aqui apresentado é uma 'fotografia instantânea' dos processos de formação e evolução das QDMs. Como mencionado no início deste capítulo, os *pits* podem relaxar a deformação da superfície do filme com mais eficiência do que as pirâmides [Tersoff1998, Huang2007]. É razoável, portanto, que as regiões próximas ao *pit* original sejam mais ricas em Ge, material com maior parâmetro de rede. À medida que as QDMs desenvolvem-se, a composição química pode adquirir uma configuração meta-estável, situação aqui apresentada.

Nas análises de GIXRD foram feitas as seguintes aproximações:

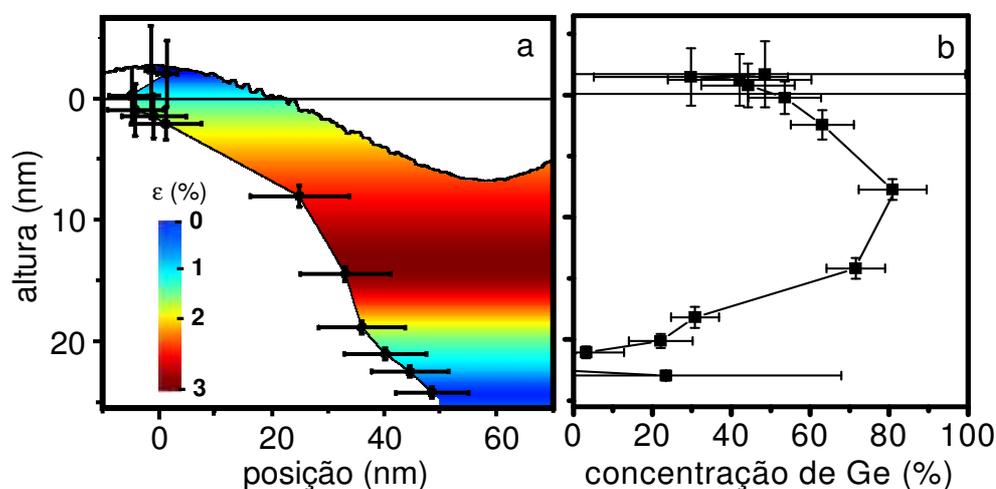


Figura 3.11: (a) Perfil lateral de uma QDM representativa obtido por AFM mostrando a variação local dos campos de deformação  $\varepsilon$  (%). Note a coexistência de materiais comprimido e relaxado. (b) Concentração de Ge (%) em função da altura (nm) da QDM, composta a partir de medidas de GIXRD.

- A região com  $5,420 < a' < 5,442$  Å foi desconsiderada no cálculo da concentração de Ge;
- A largura-a-meia-altura do ajuste de uma gaussiana foi utilizado para estimar o tamanho do objeto espalhador  $L$ , uma vez que as oscilações secundárias das varreduras angulares não foram observadas;
- $L$  foi calculado assumindo que apenas o lado menor das ilhas que compõem as QDMs contribuíam significativamente para o sinal espalhado medido.

Tendo em vista as aproximações listadas acima, foi realizado um experimento de ataque químico seletivo para corroborar os resultados obtidos por GIXRD.

### 3.3 Análise da composição por ataque seletivo

Com o intuito de verificarmos a consistência das medidas de GIXRD, a amostra QDM foi submetida a um ataque químico seletivo usando 31 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  que remove  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  para  $x > 0,65$  (para maiores detalhes ver seção 2.3). Na figura 3.12 são mostradas duas imagens de AFM da mesma região da amostra (a) antes e (b) após o ataque químico por dois minutos. O material preservado corresponde a uma liga de GeSi com concentração de Ge inferior a 65

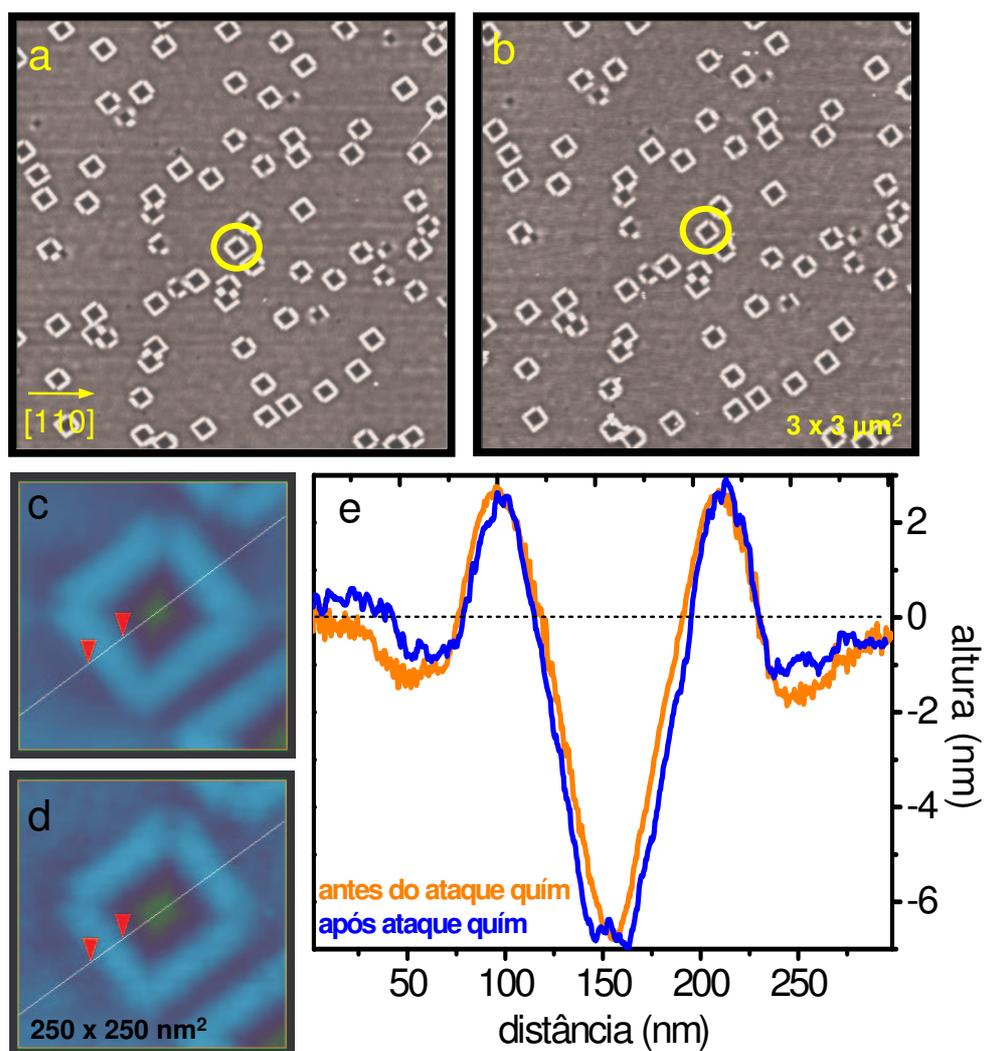


Figura 3.12: Imagem de AFM (a) antes e (b) após ataque químico com 31 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  por 2 minutos. Imagens com alta magnificação para a mesma QDM representativa (c) antes e (d) após o ataque químico. (e) Perfil lateral da QDM em (c) e (d) ao longo da direção  $[100]$ .

%. Tomando o perfil lateral de uma mesma QDM representativa (c) antes e (d) após o ataque químico [mostrado em 3.12(e)], vemos que a solução remove significativamente as paredes internas do *pit*. Este resultado está em ótimo acordo com o mapa de composição [figura 3.11(b)], deduzido a partir das medidas de GIXRD. Pode-se concluir que a difusão na superfície que acontece durante o crescimento das QDMs resulta em nanoestruturas ricas em Si.

### Sinopse do Capítulo

Este Capítulo tratou da determinação da composição química das QDMs de SiGe, estruturas formadas no limite cinético do crescimento a partir de um processo conhecido como nucleação cooperativa. Este mecanismo sugere que a presença de um tipo de estrutura (ex: *pits*) pode reduzir a barreira de energia para a nucleação de uma estrutura distinta (ex: ilhas) em um sítio vizinho. A estreita distribuição de tamanhos e formas das QDMs, provenientes da competição entre o crescimento dos *pits* e a evolução das ilhas ao seu redor, tornam-nas promissoras como blocos para a construção de dispositivos sofisticados, como um autômata celular[Gray2005].

Através de medidas de GIXRD, determinaram-se os mapas de composição e de deformação dos filmes de SiGe:Si(001) que constituem as QDMs. Os resultados obtidos estão em ótimo acordo com o experimento envolvendo um ataque químico seletivo. Regiões comprimidas e relaxadas foram encontradas nas QDMs, em acordo com os CEFs[Gray2004] realizados para as mesmas estruturas. A concentração de Ge nas QDMs varia significativamente da composição nominal do filme (30 %), atingindo quase 100 % em algumas regiões das QDMs, indicando uma redistribuição dos adátomos durante o crescimento das moléculas, através da difusão na superfície. Finalmente, a existência de uma região rica em Ge, logo abaixo dos *pits*, sugere que o processo de formação das QDMs seja realmente limitado pela cinética.

Apesar das análises de GIXRD terem sido simplificadas, tendo em vista a geometria complexa das nanoestruturas estudadas, o fenômeno essencial envolvido na formação das QDMs foi inferido. Os resultados aqui apresentados estão consistentes com os modelos teóricos até então propostos para a formação das QDMs[Jesson1996, Huang2007].

## Capítulo 4

# Formação de ligas em nanocristais de SiGe:Si(001)

O estudo da formação e da estabilidade de ligas tem despertado bastante interesse nos últimos anos tanto na área científica quanto tecnológica. Uma das principais motivações na área da física de semicondutores é a possibilidade de desenvolver novos materiais, com propriedades eletrônicas sintonizáveis. Do ponto de vista tecnológico, em particular na metalurgia, há um empenho constante voltado para a criação de materiais mais robustos e mecanicamente resistentes.

No regime nanométrico, várias questões relacionadas à formação e ao equilíbrio das ligas ainda estão em aberto. As ligas de SiGe, aqui estudadas, representam um sistema modelo pelas seguintes razões:

- apenas dois componentes estão envolvidos;
- a liga formada comporta-se como uma mistura *quasi*-ideal, com entalpia de formação mínima[Medeiros-Ribeiro2007a];
- ilhas deformadas e livres de defeitos podem ser espontaneamente formadas mediante a deposição epitaxial dos materiais sobre um substrato.

Neste capítulo são abordadas duas questões em especial para um conjunto de quatro amostras com características específicas: **por que** e **como** as ligas de SiGe se formam em escala nanométrica. Inicialmente, a composição química das amostras é mapeada em detalhes através de RSM, GIXRD e os ataques químicos seletivos, técnicas que fornecem informações local e estatística complementares. Para responder à primeira pergunta, as forças generalizadas e os potenciais termodinâmicos que governam a formação das ilhas são quantitativamente avaliados na seção seguinte. Finalmente, é feita uma discussão sobre os mecanismos responsáveis pela formação das ligas o

que responde à segunda pergunta.

### Sobre as amostras

Quatro amostras com mesma composição nominal de 12 eq-ML (1 eq-ML= $6,3 \times 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup>) de Ge puro foram crescidas a 600 °C, em substratos de Si(001) com 150 mm de diâmetro, em um ambiente de H<sub>2</sub>, em um reator comercial de CVD na HP/Palo Alto. As condições de crescimento foram escolhidas para produzir ilhas com aproximadamente o mesmo tamanho e morfologia. A reprodutibilidade da espessura dos filmes foi previamente determinada por RBS e é melhor do que 5% [Kamins2003]. As duas primeiras amostras foram crescidas a  $P(\text{GeH}_4)=5 \times 10^{-4}$  Torr (**F** - 6eq. ML/min) e  $P(\text{GeH}_4)=2,5 \times 10^{-4}$  Torr (**S** - 3eq. ML/min) e uma pressão de 10 Torr de H<sub>2</sub>. Ambas foram imediatamente resfriadas a temperatura ambiente após o crescimento. Duas outras amostras foram crescidas a mesma taxa que **S** (amostra referência) e em seguida tratadas termicamente *in-situ* durante 10 minutos, em temperatura de crescimento, a  $1,4 \times 10^{-5}$  Torr, em PH<sub>3</sub> (**P**) e em H<sub>2</sub> (**H**).

Na figura 4.1 são mostradas as imagens de AFM das amostras e as estatísticas de altura  $h$  e diâmetro  $d$  para uma área de  $4 \mu\text{m}^2$ . Para as amostras **F**, **S**, **H** e **P**, as alturas dos domos são  $12,4 \pm 2,1$  nm,  $14,3 \pm 2,3$  nm,  $14,1 \pm 2,8$  nm e  $16,1 \pm 2,3$  nm, respectivamente. E os diâmetros médios dos domos são:  $67,2 \pm 5,6$  nm,  $64,8 \pm 7,3$  nm,  $64,3 \pm 10,6$  nm e  $78,4 \pm 7,0$  nm, respectivamente. As barras de erro correspondem ao desvio padrão das distribuições de  $h$  e  $d$  dos domos. Todas as amostras, exceto **P**, apresentam uma população significativa de pirâmides, além da população predominante de domos, observação confirmada pelas análises estatísticas. Nas amostras **S** e **H** também é observada uma baixa densidade de SDs. Os domos de **F** são claramente menores do que **S** porque o tempo de deposição para esta amostra foi metade do tempo do que para a primeira. As ilhas em **P** são maiores do que em **S**, observação confirmada pelas estatísticas de  $h$ . Os domos em **H** têm, em média, a mesma altura que em **S**, e têm um diâmetro ligeiramente maior. As origens das diferenças encontradas entre as amostras ficarão evidentes no decorrer da discussão apresentada neste capítulo.

O tratamento térmico sob um fluxo de H<sub>2</sub> diminui consideravelmente a mobilidade dos átomos de Ge e Si comparada ao tratamento em UHV [Kamins2003]. Conforme mostrado no capítulo 3, o ambiente de UHV propi-

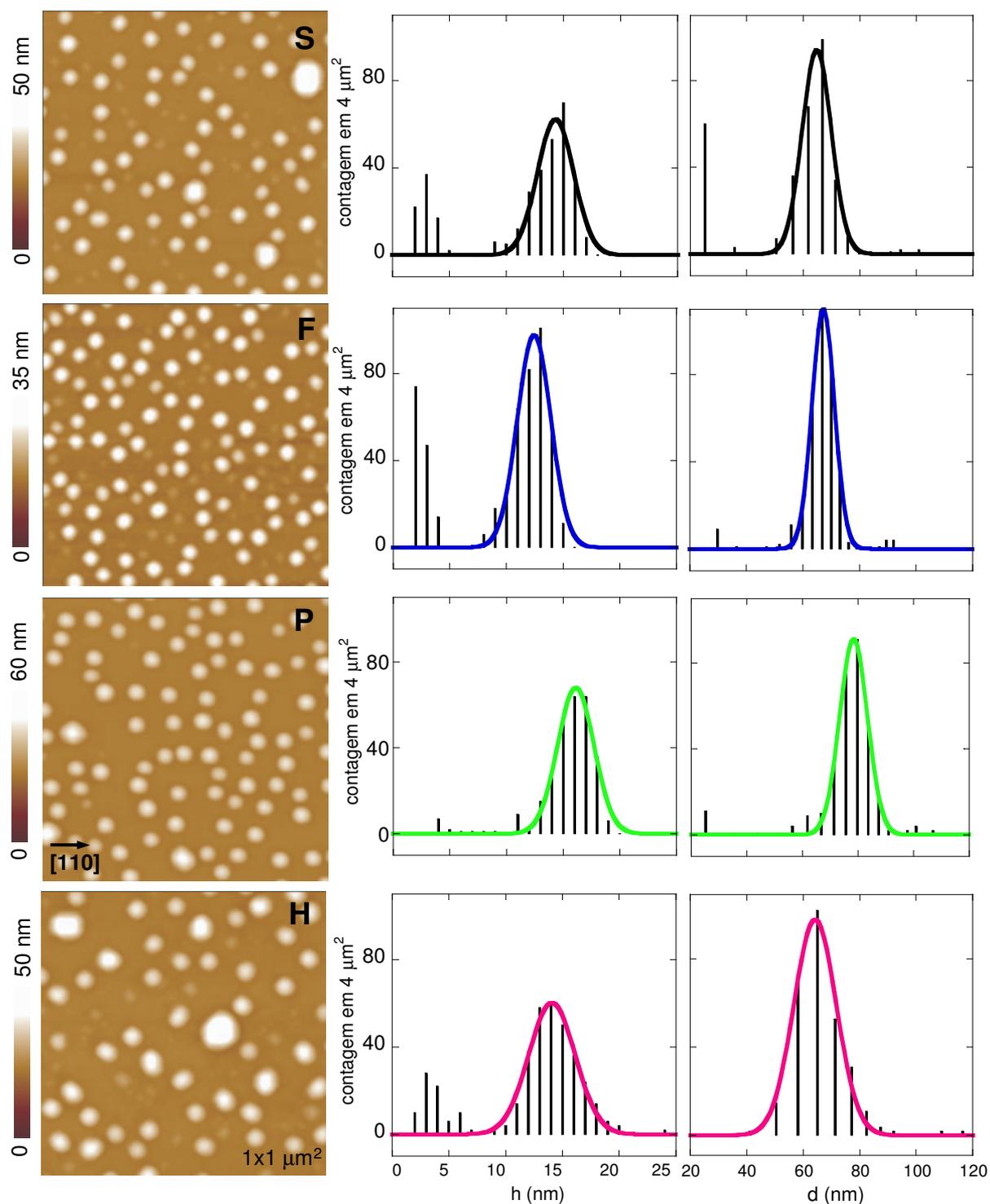


Figura 4.1: Imagens de AFM das amostras **S**, **F**, **P** e **H** crescidas por deposição via química. Estatísticas de altura  $h$  (nm) e diâmetro  $d$  (nm) por contagens em  $4 \mu\text{m}^2$ .

cia a difusão na superfície das espécies presentes. Entretanto, em H<sub>2</sub> a difusão dos átomos de Ge e Si entre uma ilha e outra e a WL é limitada. Já o tratamento térmico em PH<sub>3</sub> reduz substancialmente a difusão na superfície do Si e afeta de maneira secundária a do Ge. Esse comportamento antagônico ocorre porque a ligação P-Si é bastante estável (entalpia de ligação igual a  $364 \pm 7$  kJ/mol) enquanto a ligação P-Ge é instável [Kerr2000]. Conseqüentemente, durante o tratamento térmico em PH<sub>3</sub>, apenas os átomos de Ge estão livres na superfície [Leite2007]. As amostras **P** e **H** são, portanto, exemplos de sistemas (reservatórios) *fechado* e *aberto*, respectivamente, no que concerne ao fluxo de átomos de Si.

O método de crescimento via CVD permite um estudo seletivo da influência das forças que governam a formação das ligas nas ilhas, bem como dos mecanismos envolvidos. A partir da determinação da composição química dos domos das diferentes amostras, pode-se inferir a contribuição dos potenciais termodinâmicos envolvidos na formação das ligas.

## 4.1 Composição química

A composição química de um nanocristal pode influenciar fortemente suas propriedades eletrônicas [Tersoff1998]. O confinamento dos elétrons através das mudanças na energia do *gap* do material está diretamente relacionado ao perfil de composição das ilhas. O alinhamento da banda de condução, por sua vez, pode ser modificado pelas deformações da rede resultantes das variações da composição química do material.

O mapeamento da composição química em ilhas de SiGe:Si(001) através de GIXRD foi vastamente explorado em duas teses de Doutorado recentes [Schüllli2003b, Malachias2005] e publicações associadas [Magalhães-Paniago2002, Malachias2003a, Schüllli2003a, Schüllli2005]. TEM [Floyed2003] e ataques químicos seletivos [Denker2003, Malachias2003a] também foram utilizados para determinar o perfil de composição de ilhas desses nanocristais. Alguns trabalhos teóricos tratam dessa questão através de simulações de Monte Carlo [Sonnet2002, Hadjisavvas2005, Lang2005]. Entretanto, os caminhos que levam a uma composição com uma configuração particular ainda não foram completamente compreendidos; sua origem depende de contribuições cinética e termodinâmica o que, geralmente, é difícil de separar.

Para explicar **por que** e **como** a composição das ilhas de Ge nominal-

mente puras é modificada e adquire uma configuração específica, experimentos de XRD e um conjunto de ataques químicos seletivos foram realizados para determinar a concentração de Ge nas ilhas. Os detalhes experimentais acerca das técnicas utilizadas estão no capítulo 2 desta tese.

### Mapas no espaço recíproco

Na figura 4.2(a) são mostradas as medidas de  $\omega$ - $2\theta$  na reflexão (004) para **S**, **F**, **P** e **H** e para uma amostra que consiste em apenas três monocamadas de um filme bidimensional de GeSi em um substrato de Si(001), chamada **WL**. A ausência de um sinal na amostra **WL** sugere que o espalhamento observado em  $65,5$ - $67,5^\circ$  seja referente às ilhas de GeSi apenas. A partir de um conjunto de varreduras deste tipo foi possível construir os RSMs em duas dimensões e determinar a concentração média de Ge nas ilhas. Essas medidas fornecem informação sobre o espaçamento de rede na direção perpendicular ao substrato  $a_{\perp}$ , e não  $a_{\parallel}$  como nos experimentos de GIXRD que serão discutidos adiante.

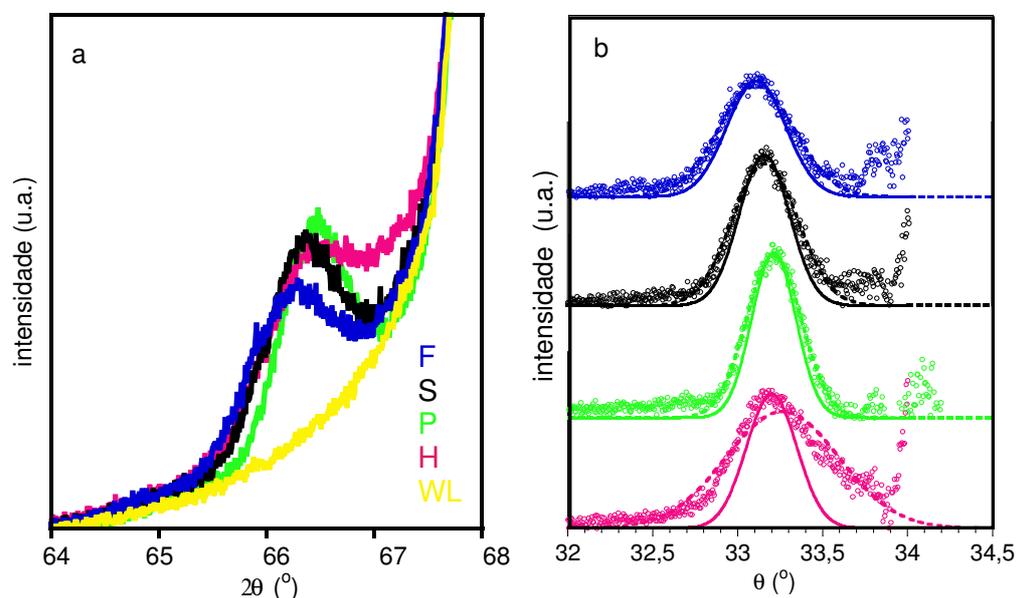


Figura 4.2: (a) Medidas de difração de raios-x na reflexão (004) para as amostras **S**, **F**, **P**, **H** e **WL**. (b) Medidas em (a) após subtração de **WL**. As linhas tracejadas representam o ajuste de uma gaussiana que mais se aproxima das medidas experimentais (círculos abertos). As linhas sólidas representam o ajuste de uma gaussiana considerando os efeitos de tamanho finito estimados pela fórmula de Scherrer.

A figura 4.2(b) mostra as medidas de XRD para **S**, **F**, **P** e **H** após a subtração do sinal de **WL**. O pico largo observado para todas as amostras é causado pelo fato dos nanocristais possuírem um tamanho finito e por haver uma distribuição de espaçamentos de rede no filme. Usando a fórmula de Scherrer[Warren1990], pode-se estimar a contribuição do efeito de tamanho finito dos nanocristais para o sinal espalhado. Na equação (4.1),  $B(2\theta)$  é a largura-a-meia-altura do sinal espalhado em rad,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-x incidente (1,54 Å para um tubo convencional de raios-x do tipo CuK $\alpha$ ),  $L$  é a dimensão média do cristal na direção perpendicular à reflexão  $hkl$  (em Å) e  $2\theta_{hkl}$  é o ângulo de espalhamento na direção correspondente ao pico.

$$B(2\theta) = \frac{0,94\lambda}{L\cos\theta_{hkl}} \quad (4.1)$$

Para as medidas realizadas na reflexão (400), mostradas na figura 4.2,  $L$  é a altura  $h$  das ilhas. A partir das estatísticas de altura (ver histogramas na figura 4.1), é possível determinar a contribuição do efeito de tamanho finito no sinal espalhado. Na Tabela 4.1 vemos os valores da largura-a-meia-altura de uma gaussiana correspondente às alturas determinadas pelas estatísticas [linhas sólidas na figura 4.2(b)]. As linhas tracejadas representam o ajuste de uma gaussiana que melhor se ajusta aos dados experimentais (círculos abertos). Comparando os ajustes e os valores encontrados para as larguras-a-meia-altura das gaussianas, vemos que o efeito de tamanho finito contribui majoritariamente para o sinal espalhado de **S**, **F** e **P**. Entretanto, esse efeito contribui com apenas 45 % da largura do pico em **H**, o que pode ser causado principalmente por uma distribuição de composições nesta amostra.

Tabela 4.1: Estimativa da contribuição do efeito de tamanho finito no sinal de XRD a partir da comparação entre a largura-a-meia-altura de gaussianas correspondentes à altura real das ilhas [ $B(2\theta)$ ] e gaussianas ajustadas às curvas experimentais ( $B_{ajuste}$ ).

Amostra	$h$ (Å)	$\theta$	$B(2\theta)$	$B_{ajuste}$	Razão (%)
F	124	33,106	0,798	1,061	75
S	143	33,164	0,693	0,908	76
P	161	33,208	0,616	0,761	81
H	141	33,264	0,704	1,570	45

A tabela 4.2 mostra um sumário das condições experimentais usadas nos

crescimentos e a quantidade média de Ge  $\langle x \rangle$  obtida por RSM. As amostras **F**, **S** e **P** têm a mesma composição média, aproximadamente 64 %, enquanto **H** possui uma quantidade significativamente menor de Ge. Na última coluna da tabela é mostrada a quantidade integrada de material correspondente às ilhas, que é consistente com a quantidade de Ge depositada:  $12,0 \pm 0,5$ ML e 3,5 ML da WL.

Tabela 4.2: Parâmetros de crescimento e concentração média de Ge  $\langle x \rangle$  em cada amostra obtida por RSM usando um tubo convencional de raio-x. A espessura integrada corresponde ao volume total das ilhas/área, não incluindo a WL. As amostras foram crescidas por deposição via química, a 600 °C, com a deposição de 12 eq-ML de Ge puro.

Amostra	Taxa de deposição (ML/min)	Tratamento térmico	$\langle x \rangle$ (%)	Espessura integrada (ML)
F	6	não	$64 \pm 5$	$6,5 \pm 1,5$
S	3	não	$63 \pm 5$	$7,0 \pm 1,5$
P	3	10' PH <sub>3</sub>	$64 \pm 5$	$11 \pm 1,5$
H	3	10' H <sub>2</sub>	$53 \pm 5$	$6,5 \pm 1,5$

Os resultados obtidos pelos RSMs sugerem que os processos de difusão têm um papel importante no perfil de composição final das amostras, especialmente para **H**, onde o alargamento do pico da medida de XRD não pode ser explicado apenas pelo efeito de tamanho finito das ilhas. Para resolver com precisão a concentração de Ge nas amostras, foram realizadas medidas de GIXRD.

### Difração de raios-x em incidência rasante

As medidas de GIXRD fornecem informações sobre a distribuição dos espaçamentos de rede no plano  $a_{||}$  que contribuem para o sinal espalhado. A associação de varreduras radiais e angulares em 11,0 e 11,1 keV (anômalo) permite a construção de mapas 3D dos  $a'$  medidos e da concentração de Ge ( $x$ ) nas ilhas de GeSi, como mostram as figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. As análises que antecedem a construção desses mapas são discutidas em detalhes no capítulo 2.

As ilhas da amostra **S** apresentam a maior variação em  $a'$ , com o topo igual a 5,6 Å. Entretanto, a amostra crescida mais rápido, **F**, possui uma estreita distribuição de espaçamentos de rede, indicando que nesse caso o ma-

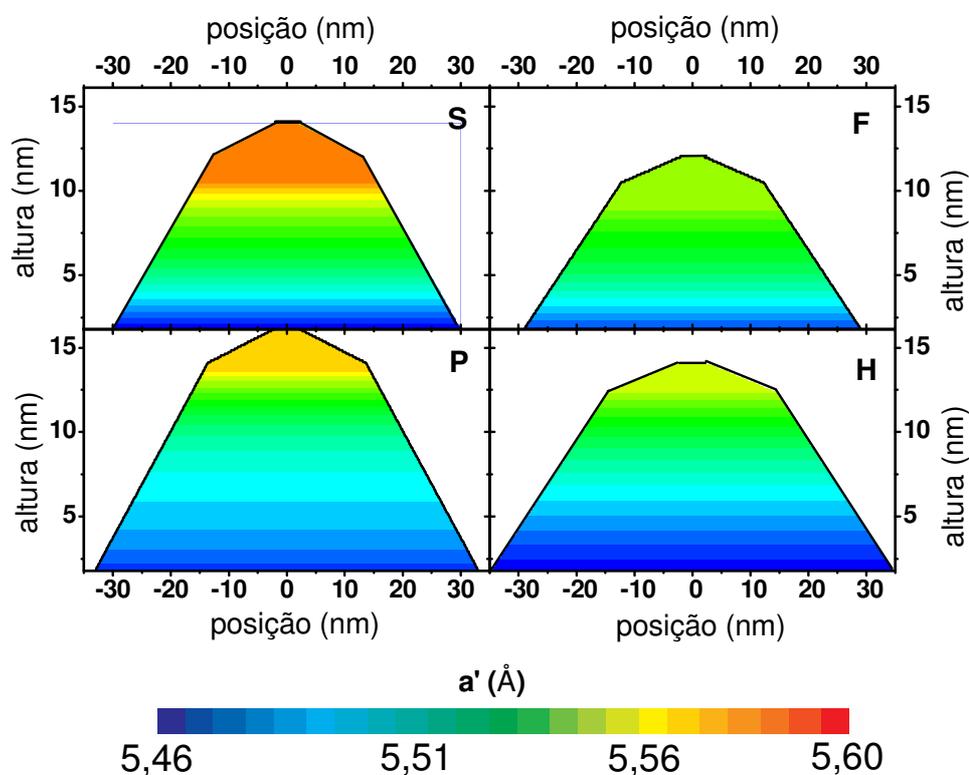


Figura 4.3: Mapas dos espaçamentos de rede  $a'$  (Å) obtidos a partir de medidas de GIXRD para as amostras **S**, **F**, **P** e **H**.

terial que compreende as ilhas estaria mais tensionado. As amostras tratadas termicamente, **P** e **H**, apresentam uma distribuição de  $a'$  semelhante à **F**.

A partir dos mapas 3D de  $x$  podemos observar algumas diferenças interessantes entre as amostras: a) **S** e **F** possuem um caroço rico em Si e uma casca rica em Ge, conforme reportado na literatura [Malachias2003a], o que não é observado para **P** e **H**, que apresentam um maior grau de interdifusão; b) **P** e **H** têm maior e menor concentração de Ge, confirmando que o ambiente de  $\text{PH}_3$  emula um sistema fechado no que concerne a difusão do Si; c) **P** apresenta uma concentração de Ge significativamente maior na base da ilha em contraste com **S**. Nos mapas apresentados, as linhas sólidas, em preto, representam uma concentração de Ge igual a 0,65, que deve ser comparada à altura das ilhas após o ataque químico em  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Conhecendo-se  $a'$  e  $x$  pode-se construir um mapa da deformação da rede  $\varepsilon$  [definida na equação (4.2)], como mostra a figura 4.5. As ilhas em **F** são as mais deformadas, fato associado à deposição acelerada dos átomos de Ge. Os

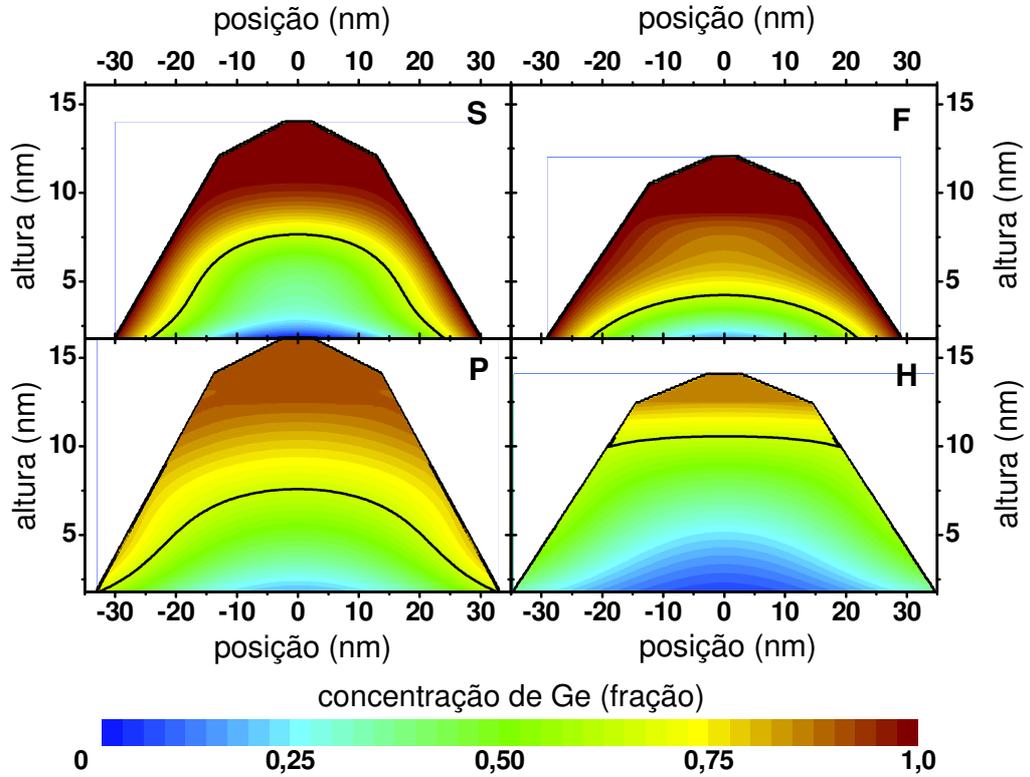


Figura 4.4: Mapas da concentração de Ge  $x$  (fração) obtidos a partir de medidas de GIXRD para as amostras **S**, **F**, **P** e **H**.

tratamentos térmicos conferem um comportamento antagônico: enquanto  $\varepsilon$  aumenta para a amostra **P**, o fluxo de  $H_2$  reduz  $\varepsilon$  em **H**, se comparadas a **S**.

$$\varepsilon = \frac{a'}{a(x)} - 1 \quad (4.2)$$

A GIXRD fornece mapas 3D da concentração de Ge nas ilhas com uma excelente estatística. No entanto, distribuições não-uniformes de material não são detectadas por esta técnica. Para identificar as variações locais de  $x$ , foram utilizados dois ataques químicos seletivos cujos resultados são apresentados a seguir.

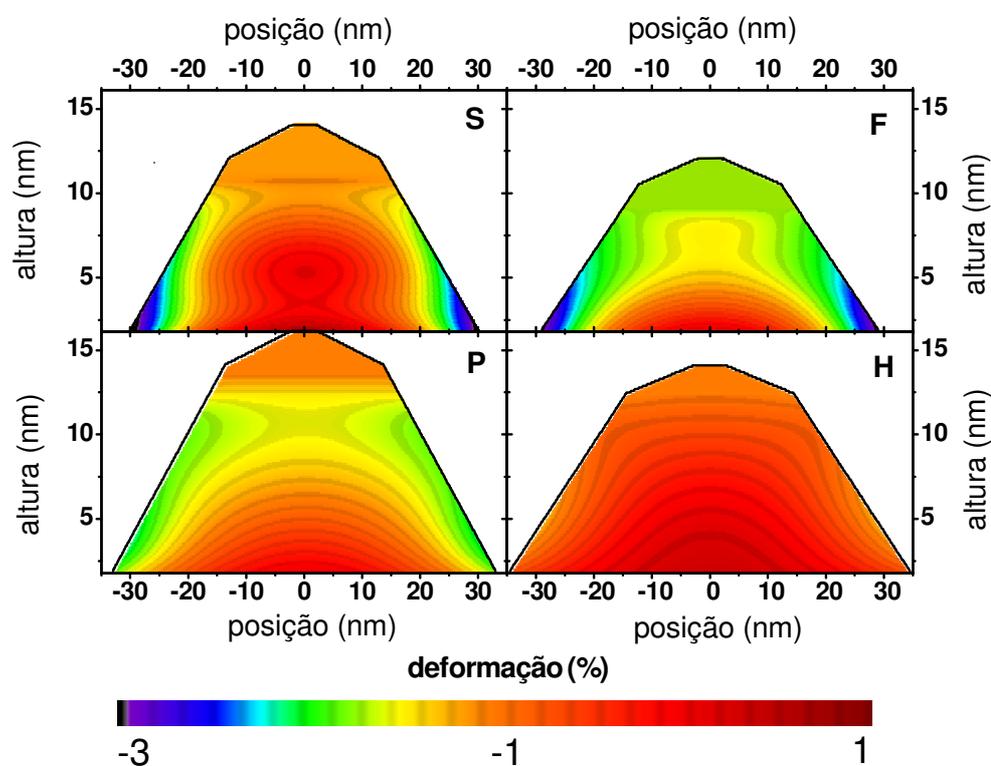


Figura 4.5: Mapas da deformação da rede  $\varepsilon$  (%) para as amostras **S**, **F**, **P** e **H**.

#### Ataques químicos seletivos

Os ataques químicos seletivos usando 31% $\text{H}_2\text{O}_2$  e 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ :25% $\text{NH}_2\text{OH}$  foram utilizados para revelar as variações na distribuição de Ge dentro das ilhas, através de análises local e estatística do material preservado após uma seqüência de ataques químicos. Os detalhes experimentais sobre a preparação das soluções utilizadas são encontrados no capítulo 2.

As imagens de AFM mostradas na figura 4.6, após um ataque químico com 31%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que remove ligas de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  para  $x > 0,65$  apenas, confirmam que o topo das ilhas é rico em Ge, conforme obtido por GIXRD. A grande quantidade de material remanescente após o ataque sugere que as ilhas são compostas por ligas de GeSi com composições não uniformes. A amostra **H**, por ser mais rica em Si é menos atacada do que as demais.

A solução formada por 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$  remove seletiva e lentamente as ligas de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , atacando mais rapidamente o material mais rico em Ge. Esse ataque químico é ideal para mapear a composição química das ilhas e comparar qualitativamente as amostras. As figuras 4.7 - 4.9 mostram

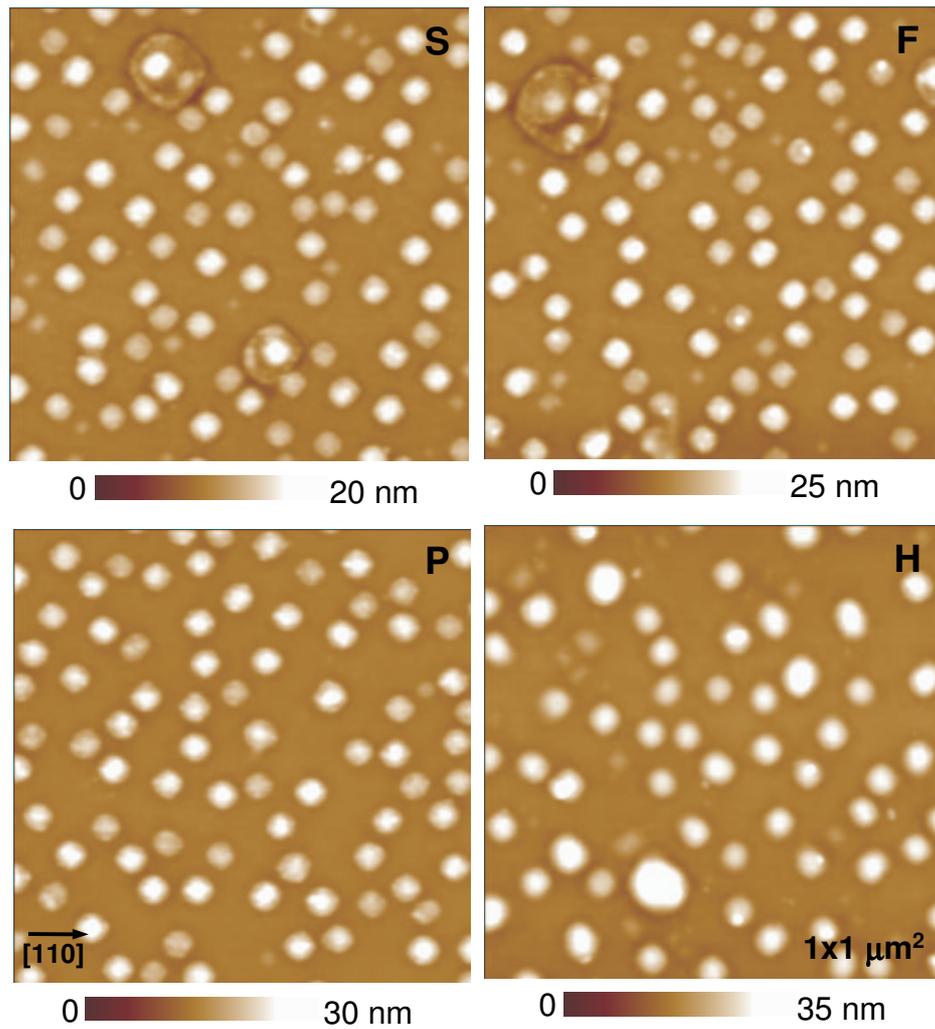


Figura 4.6: Imagens de AFM para as amostras **S**, **F**, **P** e **H** após 10 min de ataque químico seletivo em temperatura ambiente, em uma solução de 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ .

imagens de AFM para todas as amostras após uma, duas e quatro horas de ataque químico com a solução. Após uma hora de ataque vemos que os domos das amostras **S**, **F** e **P** são atacados de fora para dentro, confirmando a presença de uma casca rica em Ge e um caroço rico em Si, ou seja, um perfil de composição não homogêneo na direção paralela ao substrato. Entretanto, as ilhas em **H** são atacadas de maneira assimétrica, indicando uma distribuição lateral de Ge não-uniforme neste caso. A origem dessa observação será tratada na seção 4.3.

Após duas horas de ataque químico, vemos que a amostra **F** é praticamente toda atacada, confirmando que neste caso a liga de GeSi é bastante rica em Ge. As amostras **P** e **H** são mais e menos atacadas do que **S**, respectivamente, sugerindo que o ambiente do tratamento térmico pode influenciar fortemente a composição final das ilhas.

Praticamente todo o material referente às ilhas é removido após quatro horas de ataque, deixando as *pegadas* das ilhas que foram removidas pela solução de 25%NH<sub>4</sub>OH: 31%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ao redor das regiões que compreendiam as ilhas vemos uma trincheira, antes formada por uma liga de SiGe. Essas trincheiras são anisotrópicas e já foram observadas em trabalhos recentes[Denker2001].

Além de domos e pirâmides, as amostras **S** e **H** apresentam, ainda, uma baixa densidade de superdomos. A origem da formação dessas ilhas com planos de discordância, bem como seus respectivos perfis de composição, serão tratados no capítulo 5.

A análise quantitativa da concentração de Ge nas amostras através dos ataques químicos requer a calibração da solução 25%NH<sub>4</sub>OH:31%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> antes de sua utilização. Como mencionado no capítulo 2, a eficiência desta solução pode reduzir mais que 30 % em apenas cinco dias. Portanto, sempre que uma nova solução for usada, a mesma deve ser calibrada. Para análises comparativas e qualitativas em um conjunto de amostras, esta calibração não é necessária, contanto que os ataques em diferentes amostras sejam simultâneos, para garantir que sejam comparáveis. Entretanto, para determinar a quantidade absoluta de Ge em um conjunto de ilhas é fundamental determinar a taxa de ataque da solução utilizada.

O gráfico na figura 4.10(a) mostra a altura média das ilhas em função do tempo de ataque para as amostras **S** e **H** submetidas a uma solução de 25%NH<sub>4</sub>OH:31%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> após 2h de preparo. A partir dos ajustes pode-se

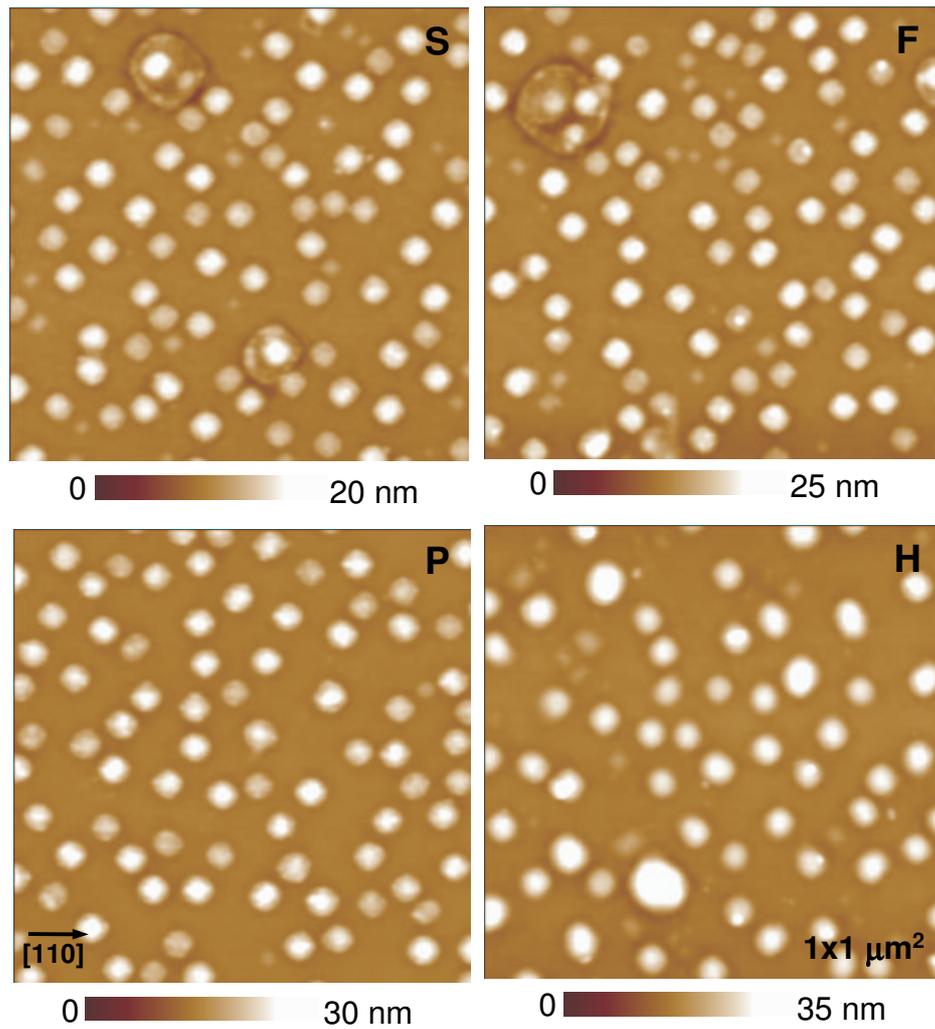


Figura 4.7: Imagens de AFM para as amostras **S**, **F**, **P** e **H** após uma hora de ataque químico seletivo em temperatura ambiente, em uma solução de 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ .

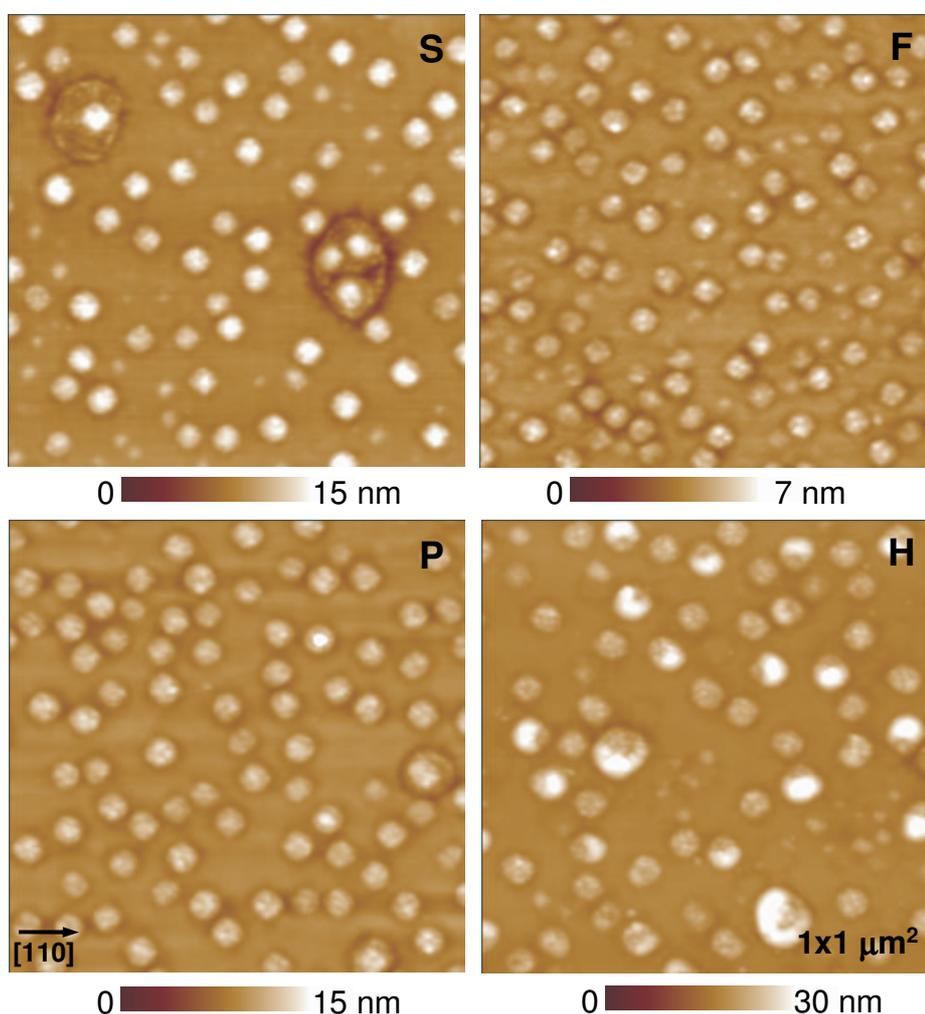


Figura 4.8: Imagens de AFM para as amostras **S**, **F**, **P** e **H** após duas hora de ataque químico seletivo em temperatura ambiente, em uma solução de 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ .

estimar o tempo necessário para que as ilhas sejam atacadas até uma determinada altura  $h$ . Os quadrados azuis representam as alturas médias dos domos após dez minutos de ataque em 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ . Quanto mais inclinado for o ajuste mais rápido é o ataque, ou seja, as ilhas são mais ricas em Ge. Em acordo com as medidas de GIXRD, vemos que a amostra **S** é mais rica em Ge do que **H**. Uma curva de calibração (taxa de ataque em função da concentração de Ge) pode ser inferida a partir desses dados, como mostra o gráfico na figura 4.10(b). Vemos que a solução 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$  é bastante seletiva: enquanto um filme de Ge puro é atacado a 100 nm/min,

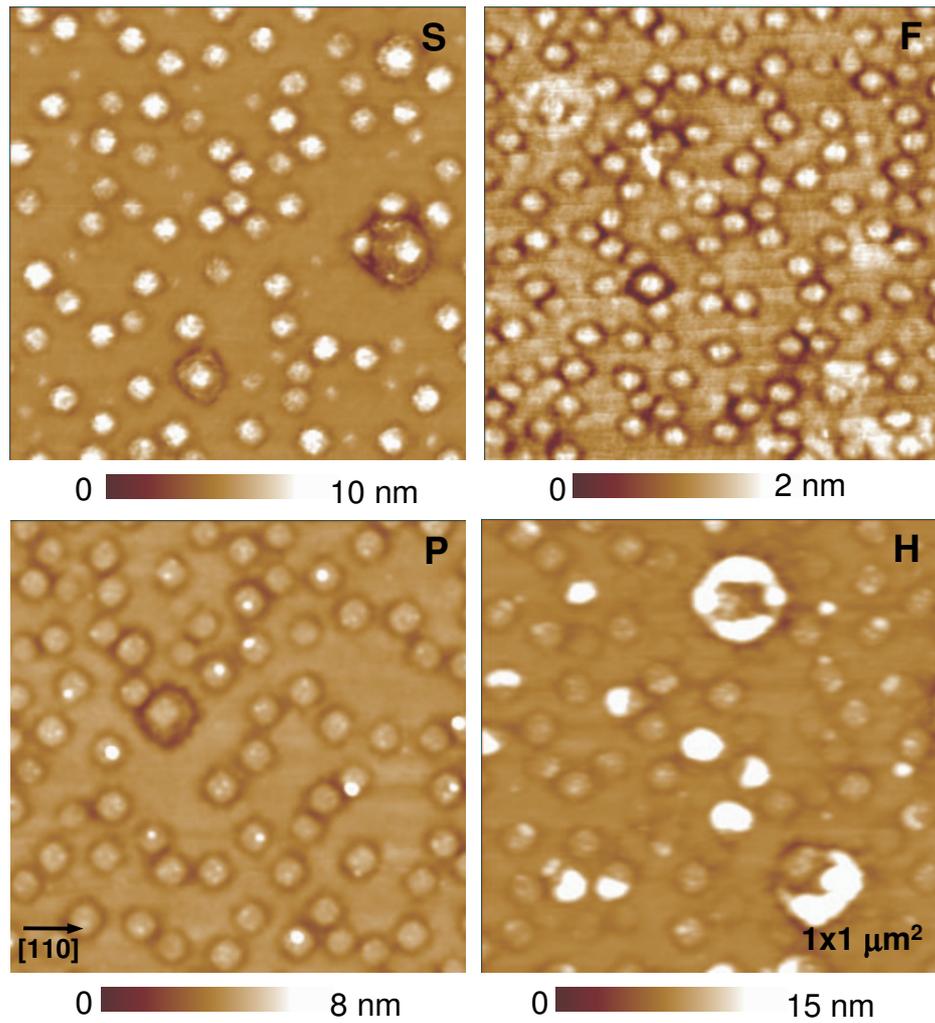


Figura 4.9: Imagens de AFM para as amostras **S**, **F**, **P** e **H** após quatro horas de ataque químico seletivo em temperatura ambiente, em uma solução de 25%NH<sub>4</sub>OH:31%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

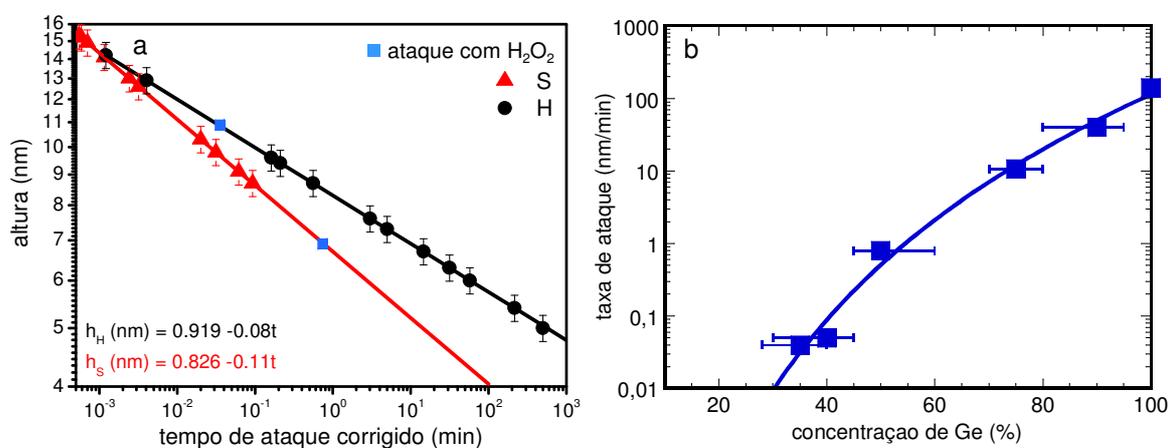


Figura 4.10: (a) Altura  $h$  (nm) em função do tempo de ataque químico com 25%NH<sub>4</sub>OH:31%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (min). Os quadrados azuis representam as alturas médias dos domos após 10 minutos de ataque em 31%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (b) Taxa de ataque químico em função da concentração de Ge para filmes de GeSi 2D com diferentes composições[Nate2007].

um filme com 50 % de Ge é atacado a 1,0 nm/min.

### Sinopse da seção

As propriedades eletrônicas dos QDs podem ser moduladas através de sua composição química, daí o atual interesse em determinar o perfil dessas nanoestruturas. Nesta seção a composição química de ilhas de SiGe foi investigada através de três métodos complementares: RSM, GIXRD e ataques químicos seletivos. As técnicas de XRD fornecem informações representativas sobre as amostras. Os ataques químicos seletivos, por sua vez, podem ser usados na análise local das ilhas. Conforme mencionado, a calibração da solução 25%NH<sub>4</sub>OH:31%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é fundamental para que se obtenham informações quantitativas sobre a composição das ligas que formam as ilhas de SiGe.

Uma comparação direta entre os resultados obtidos por GIXRD e o ataque químico com 25%NH<sub>4</sub>OH:31%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é mostrada na figura 4.11, onde vemos uma imagem de AFM e o perfil lateral de um domo após uma hora de ataque. Para a amostra **H**, os ataques químicos são essenciais para revelar o perfil de composição real das ilhas.

A determinação da composição química das ilhas de SiGe auxilia no en-

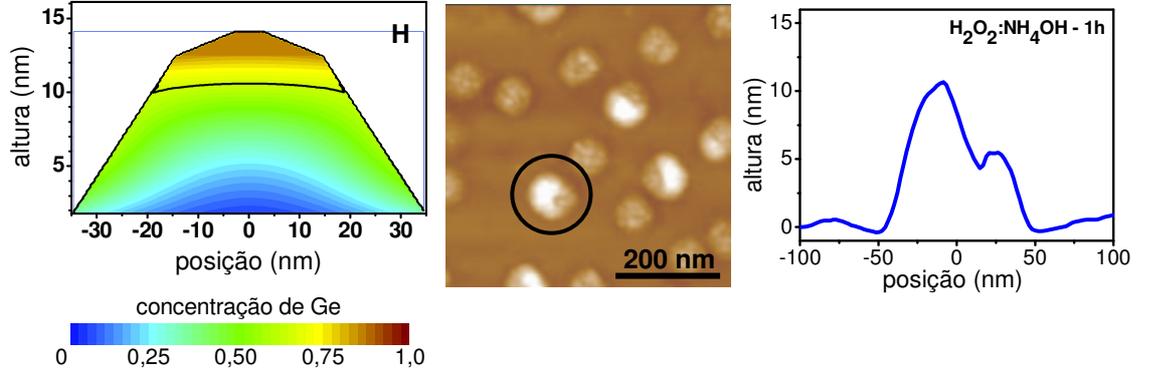


Figura 4.11: (esquerda) Perfil de composição da amostra **H** obtido por GIXRD. (centro) Imagem de AFM e (direita) perfil lateral de um domo após o ataque químico com 25%NH<sub>4</sub>OH:31%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por uma hora. Para esta amostra os ataques químicos são essenciais para revelar o perfil de composição real das ilhas.

tendimento da ação dos mecanismos envolvidos na formação das ligas, bem como sua estabilidade. A partir dos mapas de  $x$ ,  $a'$  e  $\varepsilon$  podem-se construir os mapas das forças generalizadas que governam a formação das ilhas e dos potenciais termodinâmicos envolvidos, cujos resultados são apresentados e discutidos na seção a seguir.

## 4.2 Forças generalizadas e potenciais termodinâmicos

Os conceitos de termodinâmica clássica envolvidos na definição das forças generalizadas e dos potenciais termodinâmicos que influenciam a estabilidade das ilhas de SiGe estão definidos na seção 1.3 do capítulo 1.

### Forças generalizadas

A partir da determinação de  $a'$ ,  $x$  e  $\varepsilon_{\parallel}$  podem-se construir os mapas das forças que governam a formação das ilhas: a tensão  $\sigma$  e o gradiente do potencial químico  $\nabla\mu$ , definidos pelas equações (4.3) e (4.4).

$$\sigma = \left( \frac{C_{11}^2 + C_{11}C_{12} - 2C_{12}^2}{C_{11}} \right) \varepsilon_{\parallel} \quad (4.3)$$

$$\nabla\mu = \left( \hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} \right) [kT \ln(x)] \quad (4.4)$$

A tensão nas ilhas tem origem mecânica e é diretamente proporcional à deformação paralela ao substrato  $\varepsilon_{\parallel}$ , como mostra a equação (4.3). As constantes elásticas  $C_{11}$  e  $C_{12}$  dependem da composição da liga seguindo a Lei de Vegard.

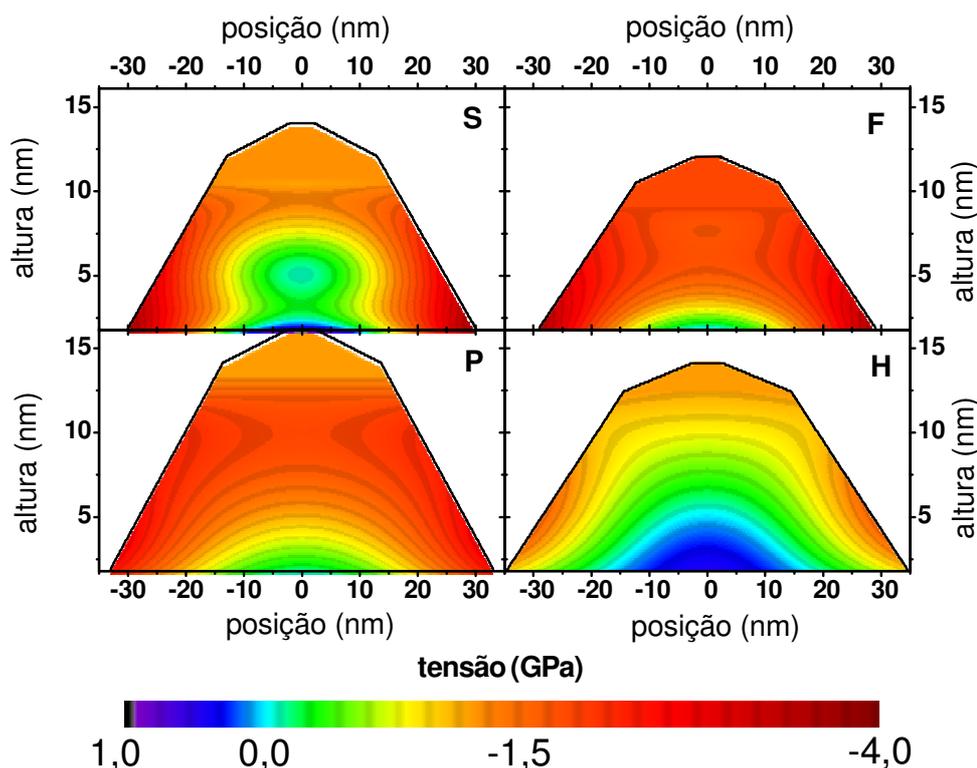


Figura 4.12: Mapas da tensão  $\sigma$  (GPa) para as amostras **S**, **F**, **P** e **H**.

Os mapas de  $\sigma$  da figura 4.12 mostram que a amostra **F** é a mais tensionada. Na ausência de tratamento térmico existe uma quantidade significativa de tensão no perímetro das ilhas (ver mapas para **S** e **F**). Os tratamentos térmicos em ambientes distintos causam diferentes distorções na rede: no centro das ilhas  $\sigma$  de **H** diminui, enquanto **P** exibe um aumento na tensão interna. Este resultado inesperado sugere que aconteça uma redistribuição atômica dentro das ilhas durante o tratamento térmico pós-crescimento em  $\text{PH}_3$ . Já em **H**, que representa um sistema aberto, a vizinhança (átomos adsorvidos na superfície) pode participar dos processos de difusão durante o tratamento térmico, inibindo a observação dos efeitos da difusão dentro das ilhas.

O gradiente do potencial químico está associado à variação de composição

dentro das ilhas. Quanto menor o seu valor mais próximo do equilíbrio está o sistema. Trata-se de uma grandeza vetorial, com direção e sentido, onde  $\hat{i}$  e  $\hat{j}$ , na equação (4.4), são os vetores unitários que definem as direções paralela e perpendicular ao substrato, respectivamente.

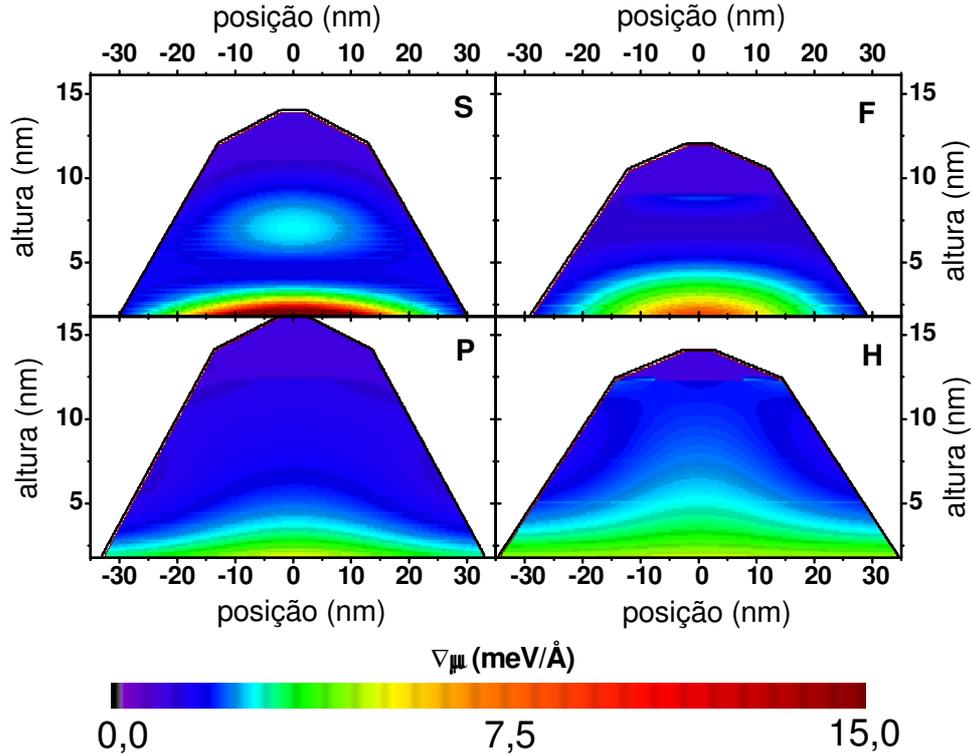


Figura 4.13: Mapas do gradiente do potencial químico  $\nabla\mu$  (meV/Å) para as amostras **S**, **F**, **P** e **H**.

Os mapas de  $\nabla\mu$  da figura 4.13 mostram que o centro da ilha em **S** apresenta um gradiente de potencial químico, em contraste com as outras amostras. Os tratamentos térmicos reduzem significativamente  $\nabla\mu$ , em particular na base das ilhas. Durante o tratamento em  $\text{PH}_3$  a provável redistribuição atômica diminui  $\nabla\mu$  de **P**, comparada a **S**, como consequência de uma tentativa do sistema (fechado) aproximar-se do equilíbrio termodinâmico. A amostra **H** apresenta o menor  $\nabla\mu$ , correspondendo à situação mais próxima do equilíbrio. Pode-se concluir que quando o sistema está livre para interagir com a vizinhança, o fluxo de átomos entre as ilhas e a superfície (que ocorre durante o tratamento em  $\text{H}_2$ ) resulta em uma configuração meta-estável.

A fim de compreendermos os efeitos das forças generalizadas na configuração final do perfil de composição das amostras, é importante quantificar

os potenciais termodinâmicos envolvidos na formação das ligas nas ilhas de SiGe.

### Potenciais termodinâmicos

Os potenciais termodinâmicos que dependem de  $x$  e contribuem para a formação das ilhas são: a entalpia  $H'$ , o termo de entropia de mistura  $TS_M$  e a energia livre de Gibbs associada  $G'$ , definidos no capítulo 1 como:

$$H' = E_{el} + E'_{quim} \quad (4.5)$$

$$TS_M = -RT[x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)] \quad (4.6)$$

$$G' = H' - TS_M \quad (4.7)$$

A energia livre de Gibbs de mistura  $G'$  é o potencial termodinâmico que mede o trabalho efetivo realizado para que a mistura se forme, a pressão e temperatura constantes. Em geral, todo sistema busca minimizar esta energia. Em outras palavras, quanto menor o seu valor, maior será o grau de espontaneidade do processo associado. De acordo com a equação (4.7), para compreendermos o comportamento de  $G'$  é necessário analisarmos inicialmente as contribuições de  $H'$  e  $TS_M$  separadamente.

$H'$  é a soma das energias elástica, proporcional a  $\varepsilon^2$  (que inclui a distorção exercida pelo substrato e a deformação microscópica associada à liga), e química que depende da transferência de cargas entre os átomos de Si e Ge, conforme as equações (4.8) e (4.9).

$$E_{el} = 2g \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \varepsilon^2 \quad (4.8)$$

$$E'_{quim} = \Omega x(1-x) \quad (4.9)$$

Nas equações acima, a razão de Poisson  $\nu$  e o módulo de cisalhamento  $g$  dependem de  $x$ , segundo as seguintes relações:

$$g = xg_{Ge} + (1-x)g_{Si}, \quad \nu = x\nu_{Ge} + (1-x)\nu_{Si} \quad (4.10)$$

A partir dos mapas de  $a'$ ,  $x$  e  $\varepsilon$ , é possível quantificar os termos de energia elástica  $E_{el}$  e química  $E'_{quim}$  cujos mapas são mostrados em 4.14 e 4.15. A

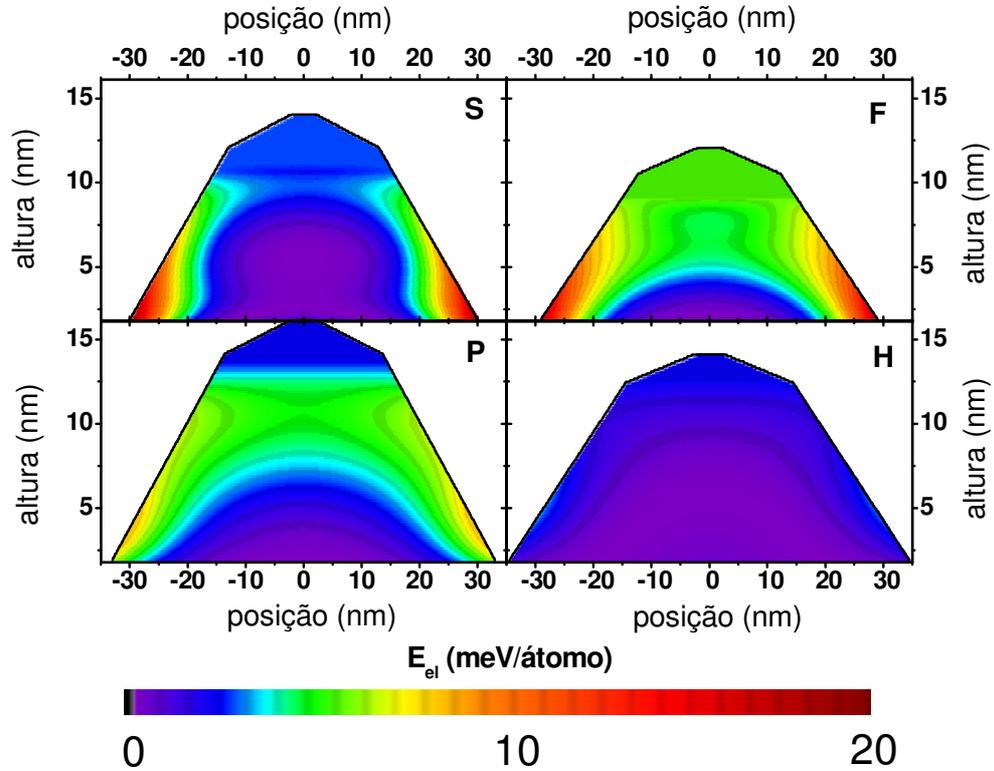


Figura 4.14: Mapas da energia elástica  $E_{el}$  (meV/átomo) para as amostras **S**, **F**, **P** e **H**.

energia elástica varia significativamente de uma amostra para outra.  $E_{el}$  aumenta consideravelmente de **S** para **F**, tendo em vista sua dependência com  $\varepsilon^2$ . O tratamento térmico em  $\text{PH}_3$  aumenta  $E_{el}$ , sugerindo mais uma vez que uma redistribuição atômica ocorra dentro das ilhas. Já o ambiente de  $\text{H}_2$  reduz significativamente esse termo de energia, comparado a **S**.

De acordo com os mapas de energia química da figura 4.15, vemos que o termo  $E'_{quim}$  é maior em **S** do que em **F** e sua distribuição é semelhante para **S** e **P**. A amostra **H** possui o maior valor de  $E'_{quim}$ .

Segundo os mapas de  $H'$ , construídos a partir de  $E_{el}$  e  $E'_{quim}$  (ver figura 4.16) vemos que o aumento da taxa de deposição de Ge resulta em um aumento de  $H'$ , como era de se esperar, tendo em vista o alto valor de  $\varepsilon$  para a amostra **F**. Comparando a amostra **S** às amostras tratadas termicamente vemos primeiramente que  $H'$  aumenta para **P** (sistema fechado). Este fato é uma consequência direta da redistribuição atômica que acontece durante o tratamento térmico em  $\text{PH}_3$ . Em contraste,  $H'$  diminui para **H**, sugerindo

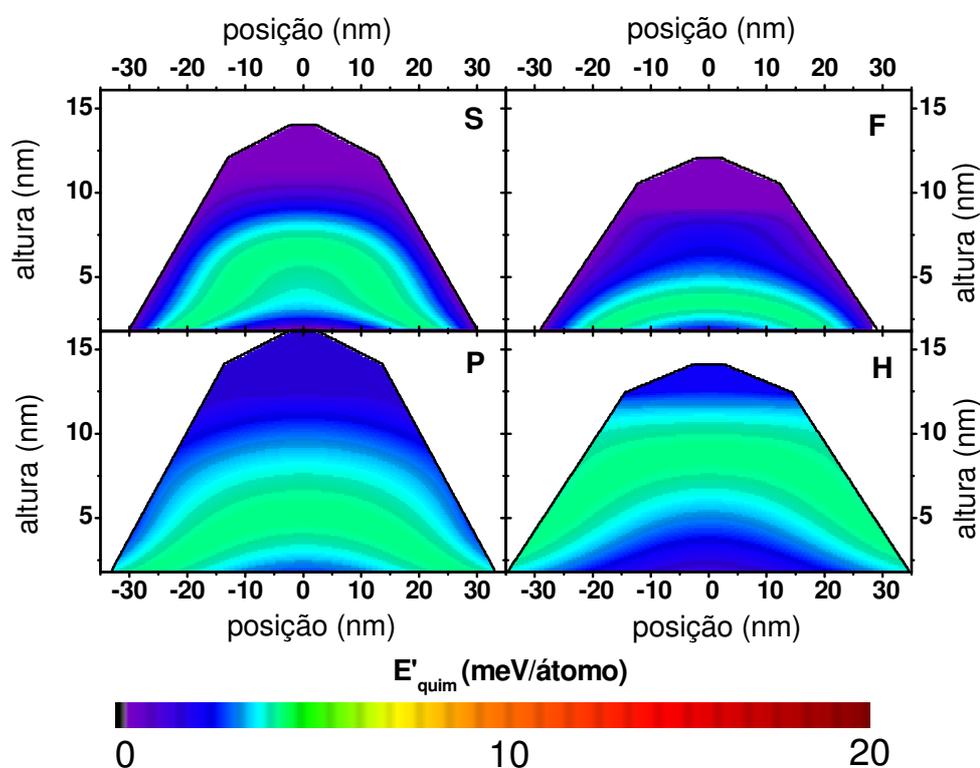


Figura 4.15: Mapas da energia química  $E'_{quim}$  (meV/átomo) para as amostras **S**, **F**, **P** e **H**.

que a difusão na superfície dos átomos de Ge e Si tem uma forte influência na configuração mais estável para o sistema aberto.

A contribuição entrópica depende essencialmente da mistura entre os átomos de Si e Ge [ver equação (4.6)], sabendo-se que o ordenamento é mínimo e a temperatura de crescimento é relativamente alta (600 °C). Cálculos teóricos [Bernard1991, Koiller1989, Kelires1989] indicam que o ordenamento em ligas de GeSi é energeticamente desfavorável, comparado a um arranjo aleatório.

Uma maneira de aumentar a entropia (Terceira Lei da Termodinâmica [Kittel2002]) é incorporando átomos de Si em uma ilha antes formada por Ge puro. Em outras palavras, é de se esperar que a difusão do Si (seja por superfície ou do próprio substrato) aumente a entropia do sistema.

Os mapas de  $TS_M$  para as quatro amostras são mostrados na figura 4.17.  $TS_M$  é menor para **F** (material mais segregado) do que para **S**, confirmando a hipótese de que quanto mais misturado estiver o material maior será seu grau

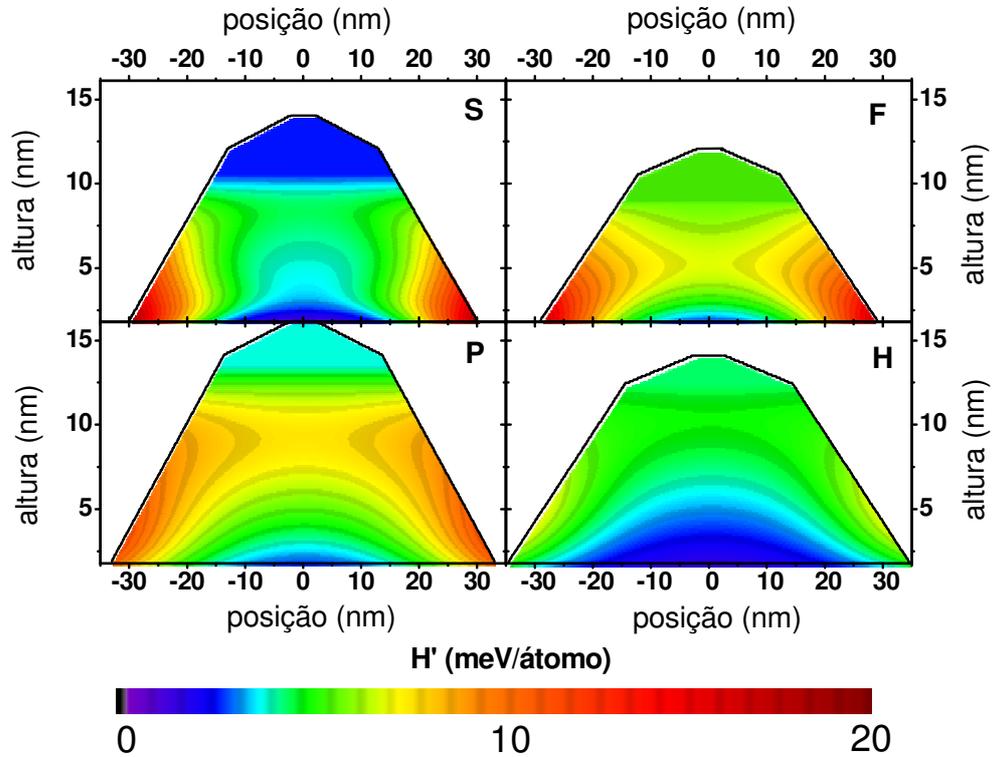


Figura 4.16: Mapas da entalpia de mistura  $H'$  (meV/átomo) para as amostras **S**, **F**, **P** e **H**.

de desordem. O tratamento térmico pós-crescimento aumenta drasticamente  $TS_M$ , o que está diretamente relacionado ao fato de **P** e **H** serem formadas por ligas 'mais misturadas', comparadas a **S**.

Uma vez que  $H'$  e  $TS_M$  foram quantitativamente avaliados, pode-se inferir  $G'$ . Uma maneira intuitiva de avaliar tal potencial é estabelecer uma referência e associar a formação das ligas a uma diferença de energia. Seja um filme 2D de puro Ge uniformemente tensionado sobre um substrato de Si(001) a referência, pode-se computar  $G'_{filme}$ , que inclui apenas a componente elástica, uma vez que  $x = 1,0$  e os termos de mistura são nulos. Temos, então, que  $G'_{filme} = 32$  meV/átomo. Quanto maior for a diferença de energia  $\Delta G' = G'_{ilha} - G'_{filme}$ , mais espontânea será a formação da liga.

Na figura 4.18 estão os mapas de  $\Delta G'$  para todas as amostras. Como esperado,  $\Delta G' < 0$  em todos os casos. O aumento da taxa de deposição de Ge e a conseqüente diminuição da interdifusão resultam em um maior valor médio de  $\Delta G'$  para a amostra **F**.  $\Delta G_M$  diminui significativamente com os tratamentos térmicos pós-crescimento, indicando que os sistemas estão se

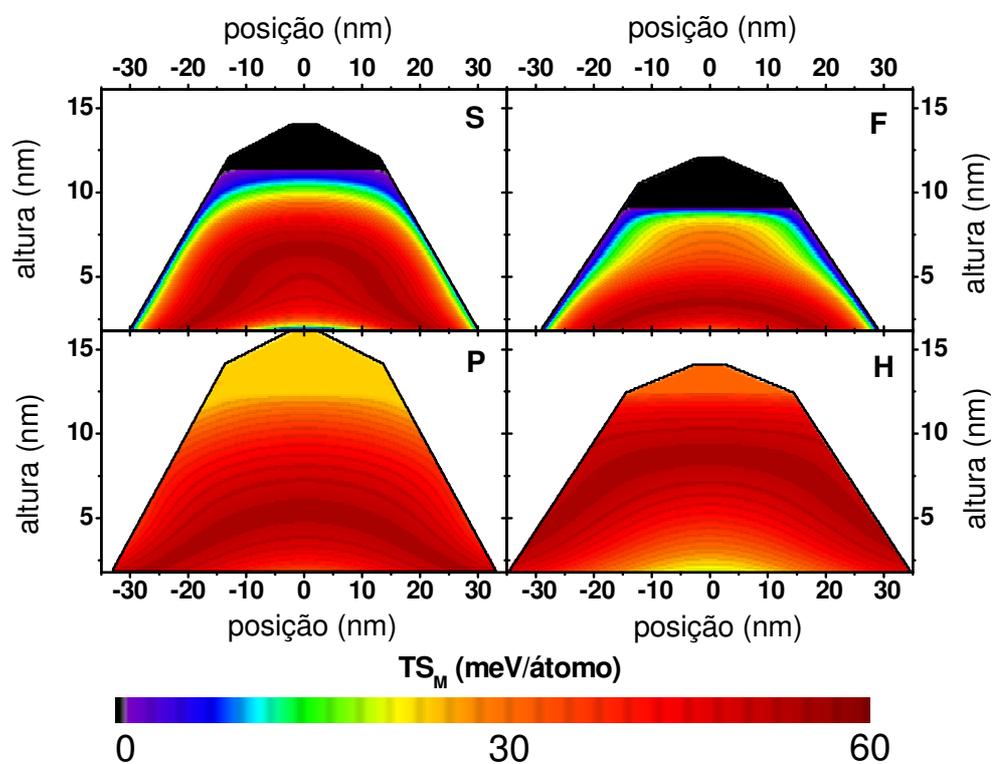


Figura 4.17: Mapas do termo de entropia de mistura  $TS_M$  (meV/átomo) para as amostras **S**, **F**, **P** e **H**.

aproximando do equilíbrio. Como vimos anteriormente, o aumento de  $H'$  em **P**, sistema fechado, é compensado pelo aumento do termo entrópico, diminuindo a energia livre de Gibbs total. Em um sistema aberto - amostra **H** - a difusão dos átomos de Si diminui  $H'$  e aumenta  $TS_M$  significativamente, resultando na minimização de  $\Delta G'$ .

### Sinopse da seção

As forças generalizadas e os potenciais termodinâmicos que governam a formação das ligas em ilhas de GeSi com deposição nominal de 100 % Ge foram quantitativamente avaliados. A partir dos mapas de composição e deformação, obtidos por GIXRD, foi possível construir os mapas de entalpia de mistura  $H'$ , entropia de mistura  $TS_M$  e energia livre de Gibbs  $\Delta G'$ . O tratamento térmico em ambientes controlados permitiu o contraste entre os sistemas fechado (tratamento térmico em  $\text{PH}_3$ ) e aberto (tratamento sob fluxo de  $\text{H}_2$ ) com relação ao fluxo de Si para as ilhas.

O tratamento térmico pós-crescimento influencia fortemente a ação das

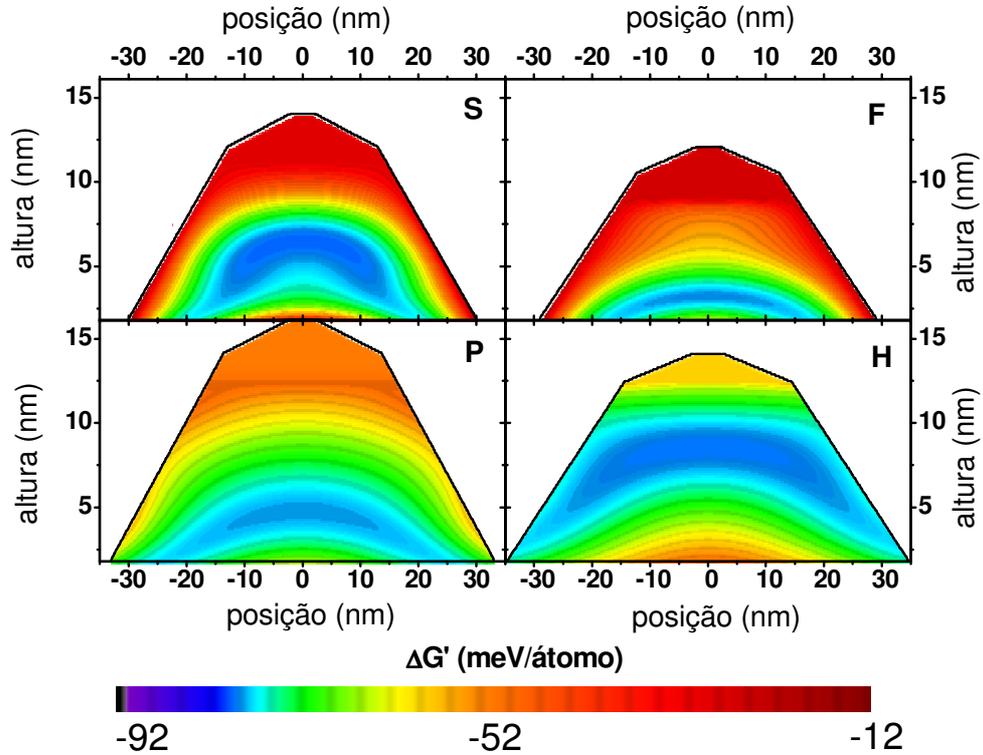


Figura 4.18: Mapas da energia livre de Gibbs  $G'$  (meV/átomo) para as amostras **S**, **F**, **P** e **H**.

forças, tensão e gradiente do potencial químico, na formação das ligas nas ilhas de GeSi epitaxiais. Esse efeito reflete-se nos potenciais termodinâmicos e, conseqüentemente, na estabilidade das nanoestruturas. O tratamento em  $\text{PH}_3$  aumenta consideravelmente a entalpia e a entropia de mistura do sistema. Já o fluxo de  $\text{H}_2$  reduz  $H'$  e aumenta  $TS_M$ , resultando na configuração (perfil de composição) de menor energia  $G'$ .

O critério termodinâmico para que um processo seja espontâneo é  $\Delta G' < 0$ . Assumindo que um filme 2D de puro Ge uniformemente tensionado sobre um substrato de Si(001) seja a referência, pode-se estimar o grau de espontaneidade da formação de ligas em ilhas para cada amostra, ou seja,  $\Delta G'$ .

Na tabela 4.3 são mostrados os valores médios dos principais parâmetros para a amostra referência (**S**) e os sistemas aberto e fechado (amostras **H** e **P**). A concentração média de Ge não varia significativamente de **S** para **P**, indicando que esta última emula de maneira efetiva um sistema fechado. Em contraste,  $\langle x \rangle$  diminui consideravelmente para **H**, consistente com os resul-

Tabela 4.3: Valores médios dos principais parâmetros para as amostras. Para o gradiente do potencial químico os erros representam o desvio padrão dos valores mostrados na figura 4.13.

amostra	S	P	H
$\langle x \rangle$ (fração)	$0.75 \pm 0.04$	$0.69 \pm 0.03$	$0.45 \pm 0.02$
$\langle \sigma \rangle$ (GPa)	$1.6 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.2$	$0.8 \pm 0.1$
$\langle \nabla \mu \rangle$ (meV/Å)	$1.9 \pm 0.9$	$0.9 \pm 0.2$	$1.5 \pm 0.5$
$\langle TS_M \rangle$ (meV/átomo)	$33 \pm 3$	$44 \pm 3$	$48 \pm 2$
$\langle G' \rangle$ (meV/átomo)	$-26 \pm 5$	$-36 \pm 5$	$-43 \pm 3$

tados obtidos por GIXRD e pelos ataques químicos seletivos apresentados no início deste capítulo. Os valores médios de  $\langle \sigma \rangle$  sugerem que a liga em **P** está mais tencionada do que em **S**, devido às redistribuições atômicas que podem ocorrer nas ilhas durante o tratamento térmico pós-crescimento em PH<sub>3</sub>. Já o sistema aberto (amostra **H**) encontra-se menos tencionado devido à introdução do Si nas ilhas. Como era de se esperar,  $\langle \nabla \mu \rangle$  tem o menor valor para a amostra **P**, conseqüência direta da impermeabilidade das ilhas com relação aos átomos de Si adsorvidos na WL.

A entropia de mistura aumenta de **S** para **P** e para **H**, indicando o aumento da desordem das ligas formadas nessas amostras. Finalmente,  $\langle G' \rangle$  tem o menor valor para **H**, sugerindo que o sistema aberto corresponde à situação mais estável dentre as analisadas.

A avaliação da contribuição dos potenciais termodinâmicos para a formação das ligas em ilhas de SiGe nos permitiu compreender **porquê** são formadas. No entanto, as questões seguintes ainda estão em aberto:

- Quais são os mecanismos que agem na formação das ligas em ilhas, ou seja, **como** a composição nominal de uma ilha de Ge puro se modifica?
- É possível investigar a influência de cada mecanismo de maneira seletiva?
- Qual a relação entre os diferentes perfis de composição obtidos e a ação de cada mecanismo?
- A difusão dos átomos de Si provenientes do substrato é significativa?

Para responder essas perguntas, foi realizado um conjunto de experimentos envolvendo o ataque químico seletivo com 25%NH<sub>4</sub>OH:31%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e análises cuidadosas de AFM, cujos resultados são discutidos a seguir.

### 4.3 Mecanismos de formação das ligas

Os principais mecanismos que modulam o perfil de composição das ilhas auto-organizadas são (ver figura 4.19): **(a)** as reações de troca entre os átomos que compõem as nanoestruturas durante o crescimento das ilhas; trata-se da formação e da quebra das ligações entre os átomos do cristal e os átomos adsorvidos na superfície; **(b)** a difusão na superfície dos átomos; e **(c)** a difusão dos átomos dentro das ilhas (difusão intra-ilha). Nesta seção, a influência de cada mecanismo na composição final das ligas que formam as ilhas será avaliada separadamente. Os resultados aqui apresentados resultaram na publicação [Leite2007] (cópia do artigo no apêndice A).

É sabido que ambientes distintos (*i.e.* UHV em comparação a ambientes de  $H_2$  ou  $PH_3$ ) modificam de forma seletiva a mobilidade de superfície dos átomos adsorvidos [Nakajima1999, Kamins2003, Kamins2004]. Conseqüentemente, a formação de ligas na presença de gases pode acontecer privilegiando um determinado mecanismo com relação aos outros durante o crescimento por CVD, apesar de não ser possível suprimi-los completamente. Para elucidar quais mecanismos contribuem para a formação das ligas de SiGe presente nas ilhas, dada uma determinada condição de crescimento, é fundamental variar as componentes cinética e termodinâmica individualmente nos experimentos.

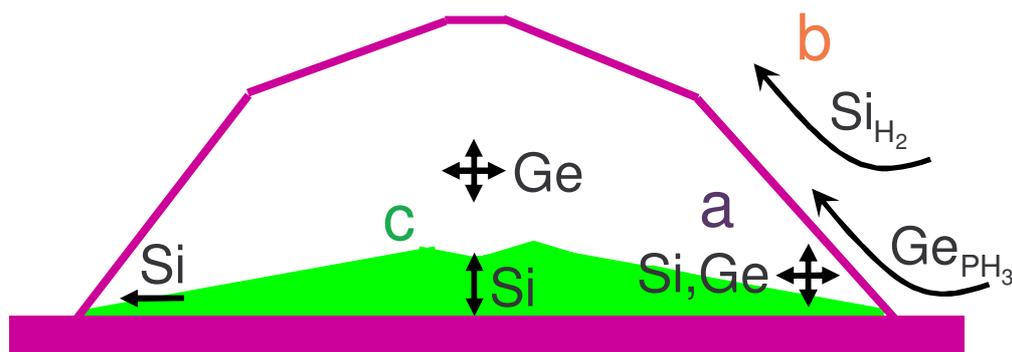


Figura 4.19: Mecanismos de formação das ligas SiGe: **(a)** troca de átomos de Si e Ge, **(b)** difusão na superfície e **(c)** difusão intra-ilha.

Recentemente, foi observado que, variando a taxa de deposição do Ge em nanoestruturas crescidas por MBE, pode-se controlar sua concentração na composição final das ilhas através da troca entre os átomos **(a)** e da difusão na

superfície (mecanismo **b**) [McDaniel2005]. Em um estudo detalhado realizado por [Katsaros2005], alguns dos caminhos para a interdifusão do Ge e do Si (**b**) foram investigados em ilhas crescidas em diferentes temperaturas e tratadas termicamente em UHV. Nesse caso, a difusão na superfície do Ge e do Si foi considerada o mecanismo dominante na determinação do perfil de composição [Katsaros2005].

A difusão do substrato de Si requer a formação de vacâncias e/ou interstícios nas ilhas epitaxiais [Fahey1989]. Para camadas bidimensionais enterradas de SiGe foi visto que a difusão do Ge aumenta com a concentração de Ge e a tensão do material [Zangenberg2001]. Apesar da difusão a 600 °C ser desprezível para um material não-deformado, as energias de ativação dependem fortemente da deformação da rede. Para o caso de uma cobertura menor do que uma monocamada atômica completa, a difusão do Ge em superfícies de Si foi prevista teoricamente para baixas temperaturas ( $\sim 500$  °C) e observada por RBS de alta resolução [Uberuaga2000, Nakajima1999]. Em ilhas auto-organizadas, a deformação da rede e o fato das facetas de alto índices e bordas (e defeitos) comporem a superfície aumentam as possibilidades para os processos de interdifusão, comparado a um filme 2D. Entretanto, resultados experimentais sobre a difusão intra-ilha (mecanismo **c**) são inconclusivos [Katsaros2005].

Um dos objetivos em questão é avaliar a importância relativa de cada mecanismo através da comparação entre as amostras crescidas por CVD e tratadas termicamente em diferentes ambientes. O crescimento de amostras com diferentes taxas de deposição (**S** e **F**) pode afetar todos os mecanismos, principalmente **a** e **b**. Para avaliar a contribuição de **b** no perfil de composição das ilhas, utilizaram-se as amostras **H**, tratada termicamente em  $H_2$ , e **S** (referência). O mecanismo **c** foi isolado mediante o tratamento térmico em  $PH_3$ , comparando **S** e **P**, que suprime a difusão na superfície do Si, conforme mencionado no início do capítulo.

As amostras foram atacadas com a solução de 25%  $NH_4OH$ :31%  $H_2O_2$  por vários intervalos de tempo para estudarmos os perfis de composição em detalhes. Os resultados aqui apresentados consistem principalmente em uma análise comparativa e não na determinação da quantidade absoluta de Ge nas amostras. Essa análise comparativa, apesar de qualitativa, permite, de maneira muito precisa, estabelecer as diferenças entre os perfis de composição de diferentes amostras. Análises local e estatística (em conjuntos de apro-

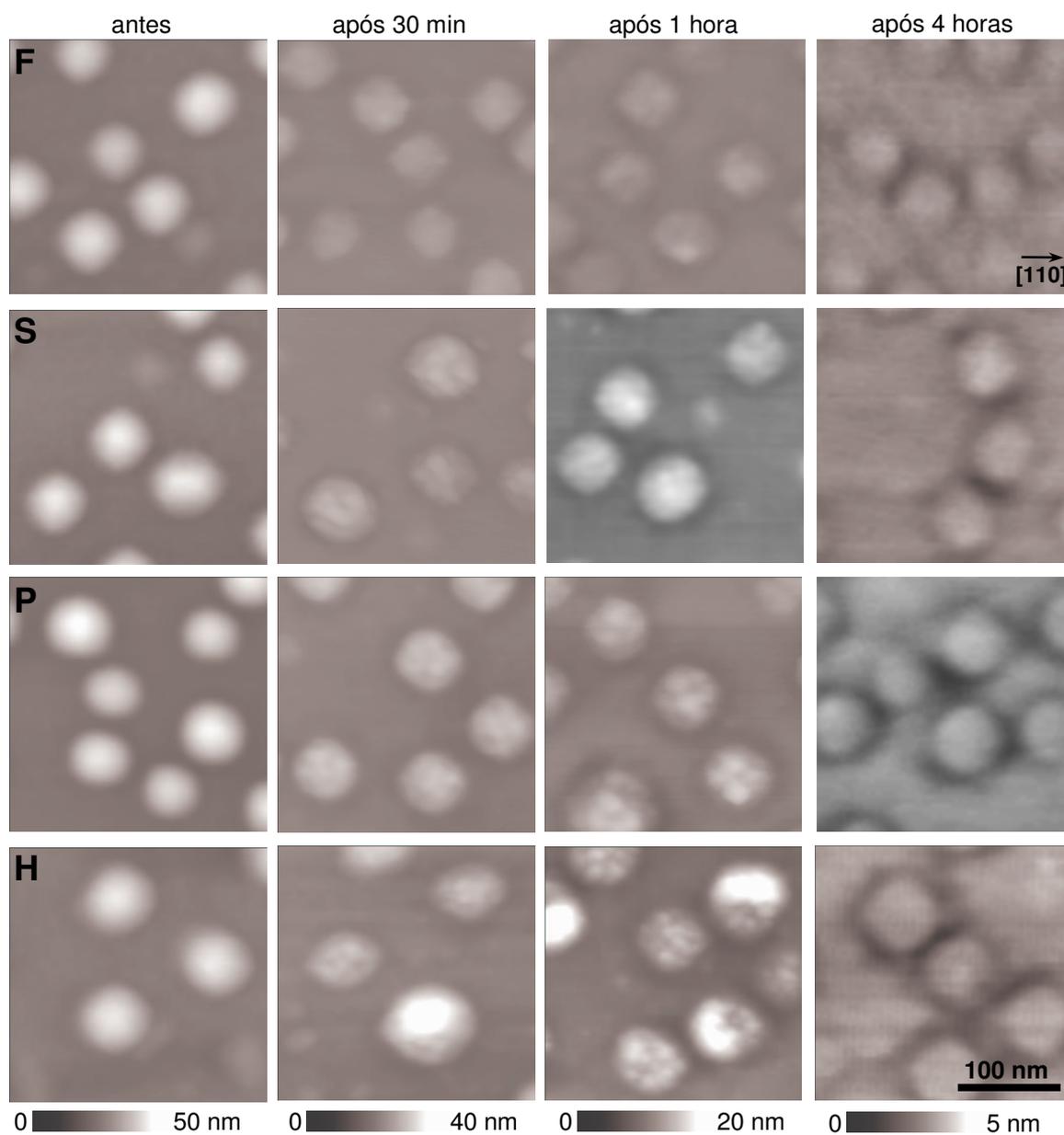


Figura 4.20: Imagens de AFM dos domos das amostras **S**, **F**, **P** e **H** antes e após trinta minutos, uma e quatro horas de ataque químico com 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ .

ximadamente 400 ilhas), utilizando imagens de AFM, foram realizadas para todas amostras, antes e após os sucessivos ataques químicos.

Na figura 4.20 vê-se a evolução de domos representativos das amostras **S**, **F**, **P** e **H** antes e após o ataque químico por 30 minutos, 1 e 4 horas. Os perfis laterais apresentados em 4.21 correspondem a ilhas estatisticamente representativas selecionadas a partir do histograma de alturas da figura 4.22. Os perfis distintos indicam diferentes graus de mistura nas ligas.

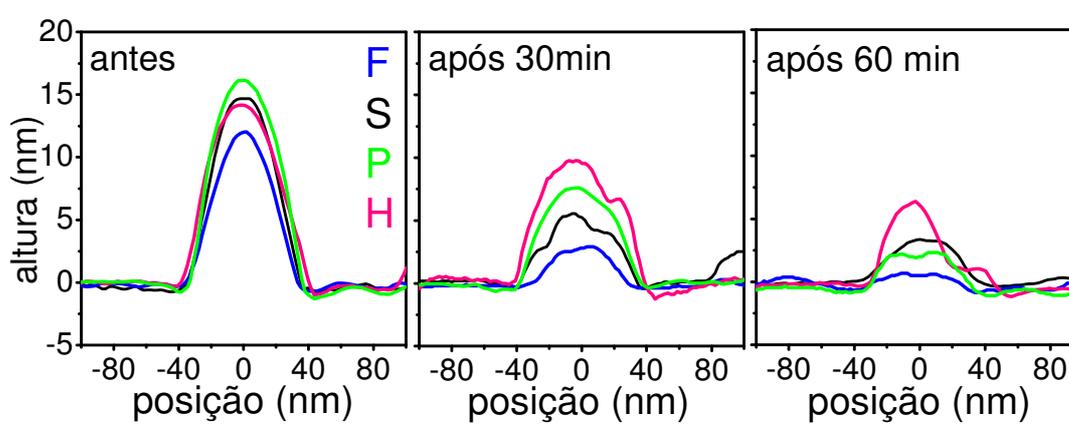


Figura 4.21: Perfis laterais para domos representativos nas amostras **S**, **F**, **P** e **H** antes e após 30 e 60 minutos de ataque químico com 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Comparando as imagens de AFM e os perfis laterais de **S** e **P** antes do ataque químico, três observações podem ser feitas para **P**: (i) os domos são um pouco mais altos, (ii) o volume total das ilhas é maior, (iii) não há pirâmides nessa amostra. Pode-se concluir, portanto, que além da difusão na superfície dos átomos que constituem as pirâmides para os domos, o material proveniente do substrato é efetivamente incorporado às ilhas, causando seu crescimento (comparando as amostras **S** e **P**, esse acréscimo equivale a  $4 \pm 3$  ML). Esse resultado já foi observado em experimentos de TEM em seção transversa e espectroscopia de perda de energia dos elétrons (EELS, do inglês *Electron Energy Loss Spectroscopy*), em amostras tratadas termicamente a  $650^\circ\text{C}$ , com interfaces uniformes[Vanfleet2007].

Todas as amostras, exceto **H**, possuem uma morfologia simétrica após o ataque químico de uma hora, com uma casca rica em Ge, conforme demonstrado por experimentos de GIXRD[Malachias2003a], cujos resultados foram apresentados na seção 4.1. Para **H**, um perfil de composição irregu-

lar foi revelado pelo ataque seletivo, como mostram as figuras 4.20 - 4.22. Este tipo de perfil foi anteriormente observado para amostras crescidas por CVD[Kamins1997] e MBE[Denker2005a] e é explicado pela difusão na superfície do Si associada à interdifusão. No caso da amostra **H**, a difusão na superfície do Ge e do Si (mecanismo **b**) age junto à difusão intra-ilha (mecanismo **c**) produzindo a morfologia observada.

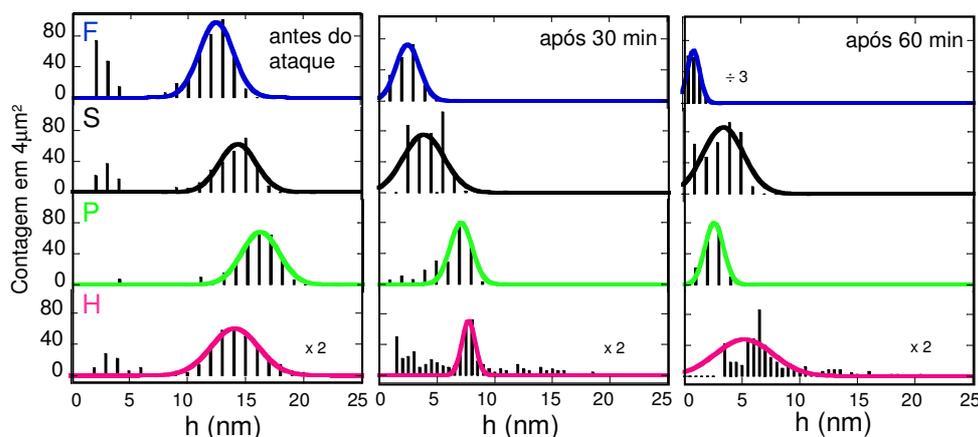


Figura 4.22: Estatísticas de altura  $h$  (nm) em função do tempo de ataque químico para as amostras **F**, **S**, **P** e **H**.

De acordo com a figura 4.20, vemos que para todos os tempos de ataque o material da amostra **F** é removido mais rapidamente, indicando que há maior segregação do Ge e do Si. Em outras palavras, o mecanismo **a** é reduzido para tempos menores de crescimento. Recentemente, resultados similares foram obtidos para amostras crescidas por MBE[Medaniel2005].

Após 30 minutos de ataque, os domos em **S** têm um topo mais rico em Ge comparado a **P**. No entanto, após 1 hora mais material é removido da amostra **P** em contraste com **S** e **H**, o que significa que há uma região de **P** mais rica em Ge. Esses fatos demonstram que acontece uma redistribuição dos átomos de Ge e Si dentro das ilhas durante o tratamento térmico em  $\text{PH}_3$ , na qual o Ge difunde para baixo e o Si para o topo das ilhas. O perfil encontrado para a amostra **P** é similar a resultados obtidos por simulações de Monte Carlo (MC) que levam em consideração a difusão intra-ilha[Hadjisavvas2005, Lang2005]; tanto os experimentos quanto as simulações revelam um caroço rico em GeSi e uma casca rica em Ge.

Estatísticas de altura foram feitas para as amostras antes e após dois

intervalos de ataque químico (30 e 60 min), conforme figura 4.22. Os perfis laterais (figura 4.20), junto às estatísticas de altura, mostram que para 7-8 nm de altura as amostras **P** e **H** são mais ricas em Si do que as amostras **S** e **F**. Entretanto, a situação é diferente para 5 nm (ver figura 4.21), onde as amostras **F** e **P** apresentam uma base mais rica em Ge. Através da evolução das estatísticas com o ataque químico, vemos que **H** tem uma distribuição mais larga de alturas do que as outras amostras, indicando uma variedade de composições maior no conjunto de ilhas analisadas, de acordo com os resultados de RSMs apresentados no início do capítulo.

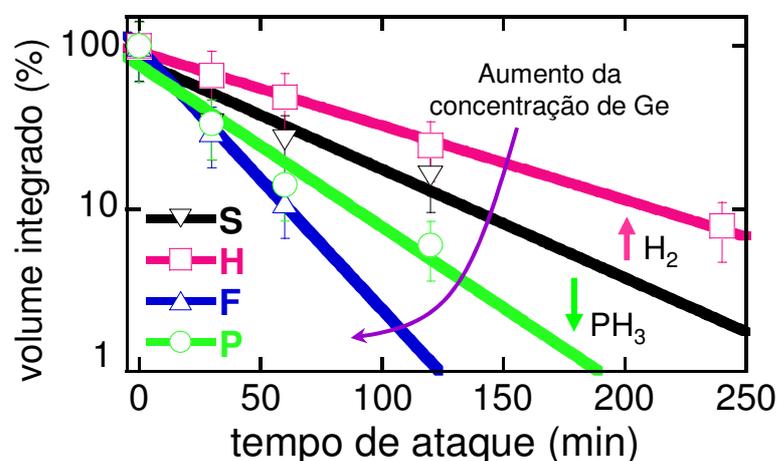


Figura 4.23: Volume total integrado (%) em função do tempo de ataque químico (min) para todas as amostras. A derivada das curvas está associada à concentração de Ge no filme.

Na figura 4.23 é mostrado um gráfico do volume total integrado em função do tempo de ataque para todas as amostras. A inclinação das curvas está associada à quantidade de Ge nos filmes, aumentando de **H** para **S**, para **P** e finalmente **F**. Comparando as amostras **S** e **F**, vemos que o aumento da taxa de deposição do Ge acarreta um aumento da sua concentração nas ilhas, o que corresponde a menor interdifusão durante o crescimento [McDaniel2005]. Enquanto **H** é mais rica em Si do que **S**, o tratamento térmico em  $\text{PH}_3$  enriquece o material em Ge comparado a **S**. Essa observação demonstra que o processo de difusão na superfície pode ser seletivamente controlado dependendo da escolha apropriada do ambiente no qual o tratamento térmico é feito.

Para melhor entender a contribuição do mecanismo de difusão intra-ilha

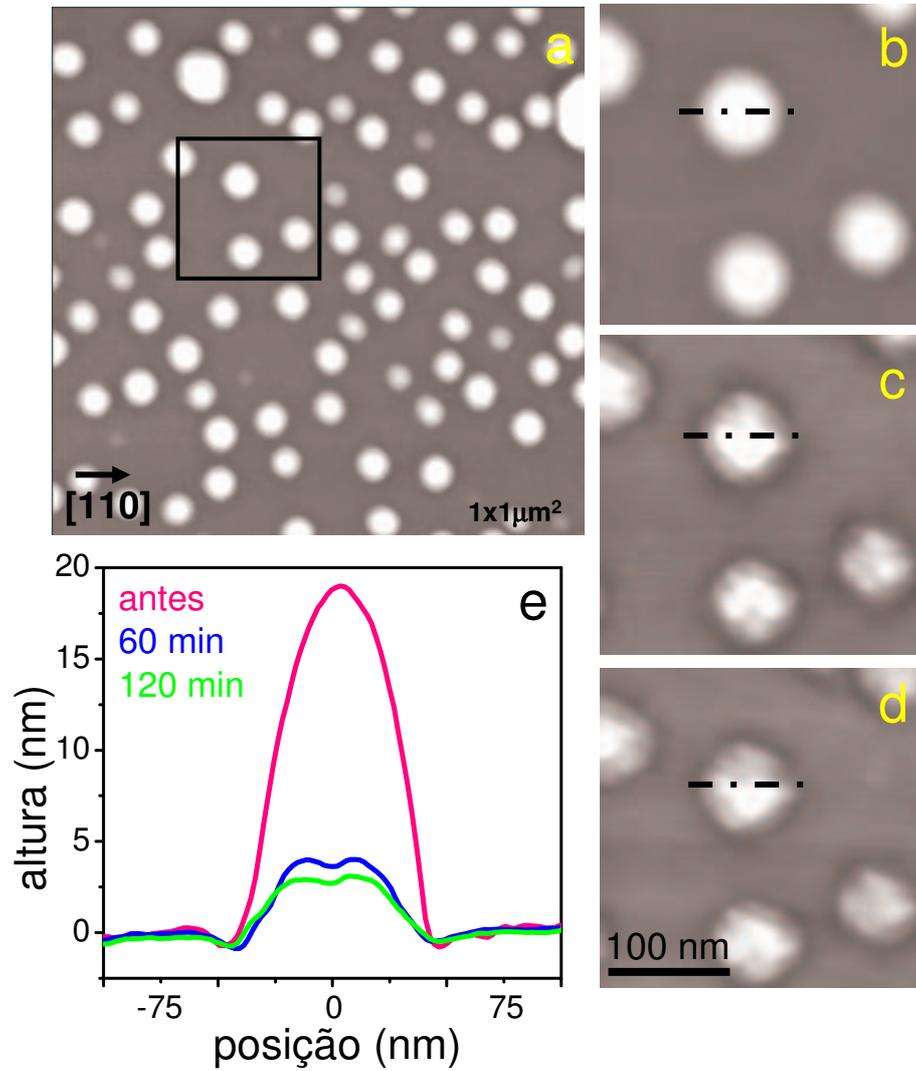


Figura 4.24: Amostra P: (a) Imagem de AFM de uma região da amostra **P**. Seqüência de imagens de AFM da mesma região da amostra (b) antes, após (c) 30 e (d) 60 min de ataque químico seletivo com 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$  mostrando um domo representativo. (e) Perfil lateral do domo tomado na linha tracejada das imagens de AFM ao longo da direção [110], mostrando a morfologia resultante do tratamento térmico em  $\text{PH}_3$  ao qual a amostra foi submetida.

(c) na formação das ligas, uma análise mais detalhada foi feita na amostra **P**, na qual esse processo pôde ser isolado. Atacando-se uma mesma região da amostra **P** sucessivas vezes (figura 4.24) vemos pelo perfil lateral de uma ilha representativa [figura 4.24(e)] que o material referente às bordas da ilha é rico em Ge e, conseqüentemente, foi removido pelo ataque. Este experimento demonstra que não ocorre difusão na superfície do Si para a amostra **P**, caso contrário o perfil da ilha seria assimétrico, como é o caso de **H** e de ilhas de GeSi crescidas por MBE[Denker2005a].

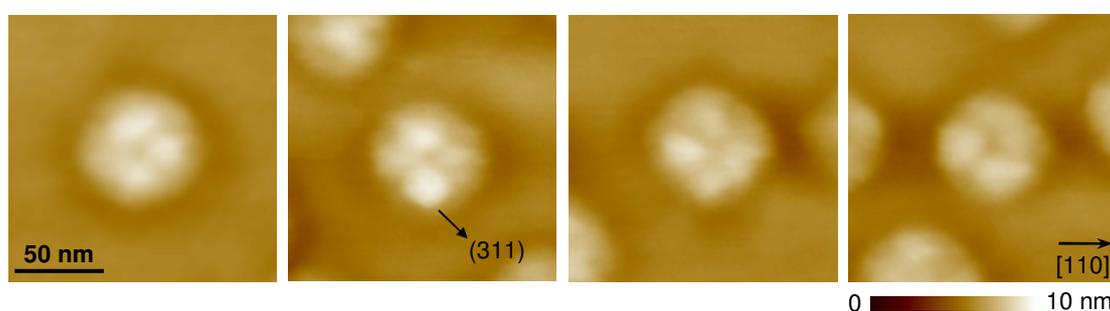


Figura 4.25: Imagens de AFM da amostra **P** após uma hora de ataque químico, mostrando a morfologia de roseta, estatisticamente representativa.

Analisando cuidadosamente várias imagens de AFM para a amostra **P** após uma hora de ataque químico, vemos uma morfologia particular, que é revelada para  $h < 5$  nm de altura, como pode ser visto na figura 4.25. Para essa altura em particular a amostra **P** exibe uma concentração de Ge maior do que as outras amostras (exceto **F**), indicando que ocorre difusão do Ge para a base das ilhas (mecanismo **c**). Essas estruturas, chamadas de rosetas, são estatisticamente significativas e foram observadas em mais de um experimento de ataque químico seletivo envolvendo a amostra **P**.

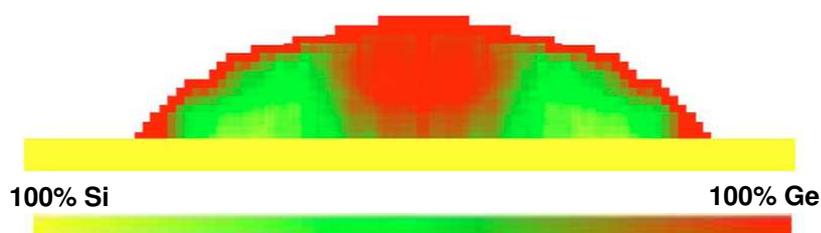


Figura 4.26: Simulação de Monte Carlo para  $T = 8$  K mostrando a composição não-uniforme de um domo de GeSi[Lang2005].

O perfil lateral (figura 4.24) e as imagens de AFM (figura 4.25) para **P** após uma hora de ataque exibem uma depressão suave no centro, que corresponde ao topo antes rico em Ge, conforme previsto pela simulação de MC mostrada na figura 4.26[Lang2005]. Durante o tratamento térmico em  $\text{PH}_3$  a mistura dos átomos de Ge e Si e a conseqüente formação da liga ocorre dentro da ilha, preservando as bordas dos domos ricos em Ge.

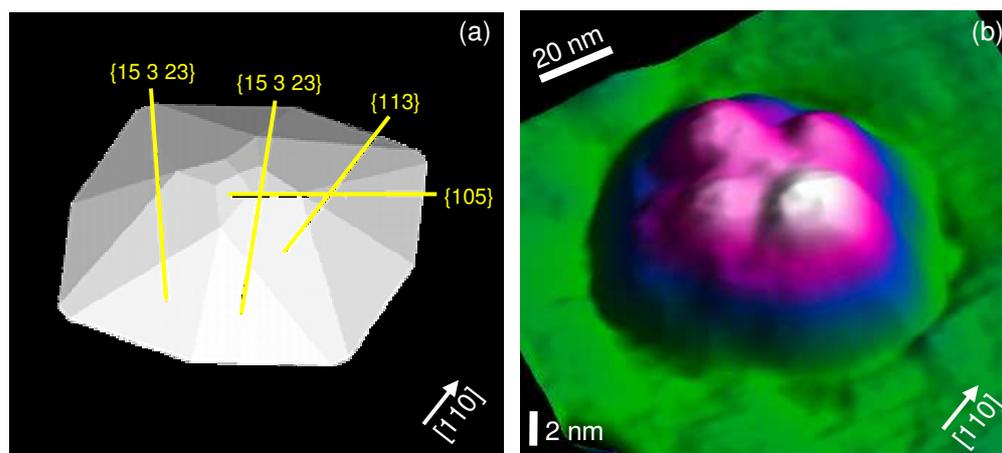


Figura 4.27: (a) Esquema ilustrativo de um domo e suas respectivas facetas [Rudd2007]. (b) Imagem de AFM em 3D de uma ilha da amostra **P**, mostrando a morfologia de roseta resultante do ataque químico seletivo por uma hora.

A difusão intra-ilha (mecanismo **c**) acontece assistida pela deformação da rede. As regiões ricas em Si na amostra **P** ocorrem ao longo das direções  $[110]$ , como mostra a imagem de AFM da Figura 4.27. O ângulo das facetas  $\{311\}$  é menos inclinado do que da  $\{15\ 3\ 23\}$   $[25^\circ$  e  $32^\circ$ , respectivamente - ver figura 4.27(a)] e a relaxação é menor na direção  $[110]$ . Conseqüentemente, durante o tratamento térmico, o Ge move-se para a direção  $[010]$  enquanto o Si move-se para  $[110]$ , produzindo a estrutura de roseta [figura 4.27(b)] [Leite2007]. No centro da roseta há uma região rica em Ge que reflete a ocorrência de uma relaxação maior neste sítio. A difusão intra-ilha (**c**) ocorre muito próxima ao substrato, 4 nm da superfície no caso de ilhas com 16 nm de altura, região que corresponde a uma deformação significativa da rede[Magalhães-Paniago2002]. Este resultado demonstra que a redistribuição atômica decorrente do mecanismo de difusão intra-ilha acontece tanto na direção perpendicular ao substrato de Si quanto na direção paralela.

### Sinopse da seção

A ação dos diferentes mecanismos envolvidos na formação das ligas de nanocristais epitaxiais foi descrita nesta seção. A troca de átomos de Si e Ge (a), a difusão na superfície (b) e a difusão intra-ilha (c) foram investigadas variando as condições de crescimento e o ambiente do tratamento térmico pós-crescimento, via CVD. A importância relativa de cada mecanismo foi avaliada através da determinação do perfil de composição de domos de SiGe:Si(001). O aumento da taxa de deposição do Ge reduz o mecanismo (a). A difusão na superfície do Si (b) é dominante durante o tratamento térmico em  $H_2$ , enquanto a difusão na superfície do Ge e a difusão intra-ilha (c) prevalecem durante o tratamento térmico em  $PH_3$ .

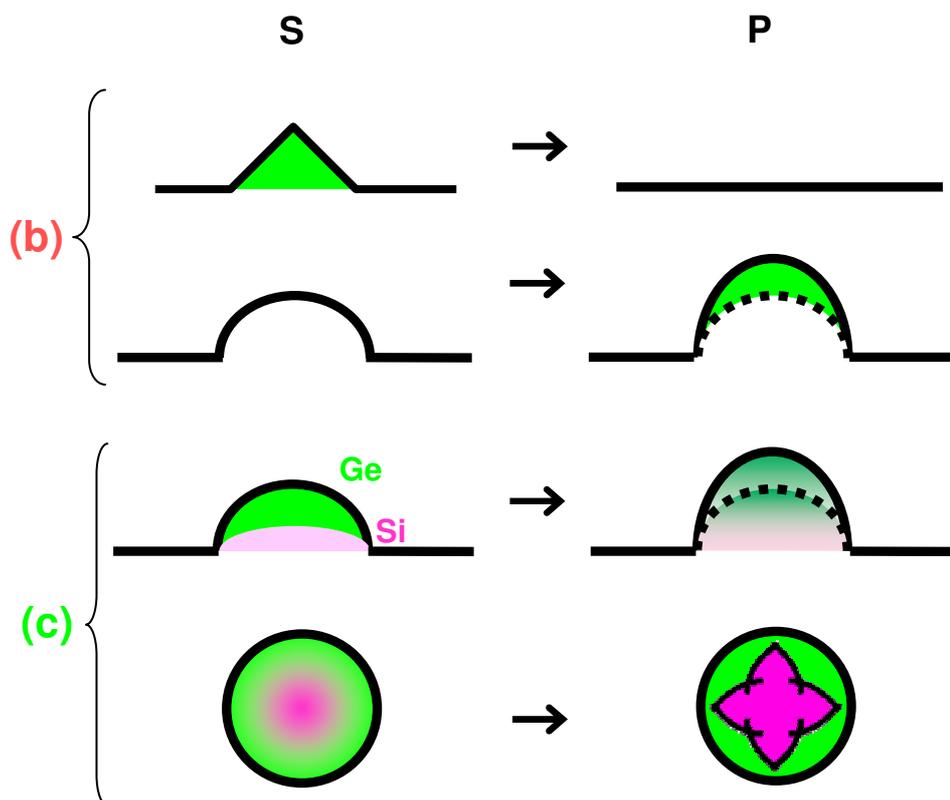


Figura 4.28: Esquema resumido dos mecanismos que contribuem para o perfil de composição único da amostra **P**: a difusão na superfície do Ge (b) é responsável pela ausência de pirâmides nesta amostra e pelo aumento do volume dos domos. A difusão intra-ilha (c) resulta na redistribuição atômica do Si e do Ge durante o tratamento térmico em  $PH_3$  e na morfologia de superfície de roseta, revelada após o ataque químico seletivo.

Os efeitos dos mecanismos **b** e **c** foram estudados em detalhes para a

amostra **P** e estão resumidos no esquema da figura 4.28. Os principais efeitos da difusão na superfície do Ge (mecanismo **b**) são: a ausência de uma população significativa de pirâmides e o aumento do volume dos domos. A difusão intra-ilha (mecanismo **c**) resulta na redistribuição atômica do Si e do Ge durante o tratamento térmico em  $\text{PH}_3$  e é confirmada pela observação de uma morfologia de superfície de roseta após o ataque químico para  $h < 5$  nm. A técnica de obtenção das amostras, crescimento via CVD, permitiu o isolamento da difusão intra-ilha, até então previsto apenas teoricamente[Leite2007].



## Capítulo 5

# Interdifusão e amadurecimento em superdomos de SiGe:Si(001)

O objetivo deste capítulo é verificar a influência da interdifusão no processo de amadurecimento de Ostwald (OR, do inglês *Ostwald Ripening*) através do mapeamento da composição química de superdomos (SDs) de SiGe:Si(001) e qual configuração é energeticamente mais favorável. Os SDs são observados a partir da deposição de 6 ML de Ge e são caracterizados por apresentarem planos de discordâncias, introduzidos para aliviar as deformações do filme[Zinke-Allmang1992]. Inicialmente far-se-á uma discussão sobre o equilíbrio, como os SDs são formados e sua relação com o fenômeno de OR. Na seção seguinte, os perfis de composição para um conjunto de SDs obtidos para condições de crescimento distintas são mapeados por ataques químicos seletivos, revelando a influência da interdifusão durante o processo de OR.

### 5.1 A formação dos SDs

#### O equilíbrio

Um conceito muito importante que deve ser levado em consideração quando se trata do processo de OR é o do equilíbrio global. Diz-se que o equilíbrio global é atingido quando as observáveis macroscópicas de um sistema não mudam com o tempo. No caso do Ge depositado epitaxialmente sobre um substrato de Si, duas situações de equilíbrio global são consideradas possíveis. Na primeira delas [figura 5.1(a)], os átomos de Ge estão aleatoriamente distribuídos no substrato de Si. A outra possibilidade é que, para atingir o equilíbrio, aconteça OR até que todos os átomos de Ge juntem-se, formando

uma única ilha que contenha todo o material depositado[Voohees1992], representada na figura 5.1(b). O objetivo deste capítulo é resolver qual dos cenários é energeticamente mais favorável, ou seja, se o material depositado se mistura ao substrato ou não.

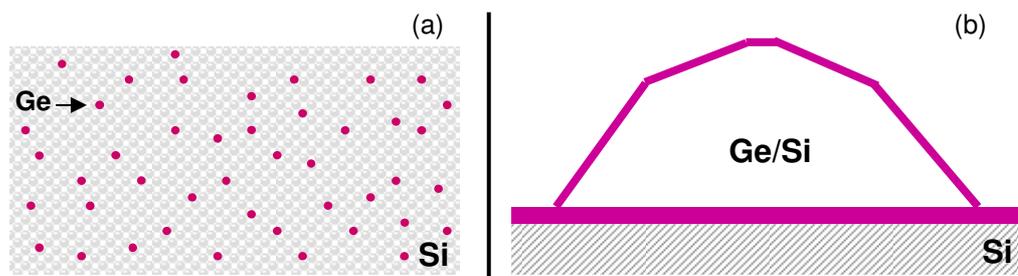


Figura 5.1: Duas situações de equilíbrio global possíveis para o sistema ilhas + substrato: (a) os átomos de Ge estão aleatoriamente distribuídos no substrato de Si e (b) todos os átomos de Ge unem-se formando uma única ilha que contém todo o material depositado.

A segunda situação parece ser a mais plausível em se tratando do sistema SiGe:Si(001) epitaxial. No entanto, para resolver qual dos cenários é energeticamente mais favorável é fundamental estudar o caminho que leva ao equilíbrio, ou seja, a formação dos SDs de GeSi.

### Os superdomos de SiGe:Si(001)

É sabido que, no modo de crescimento Stranski-Krastanov, a formação de ilhas 3D acontece espontaneamente para aliviar a energia elástica armazenada no filme (ver Capítulo 1 para detalhes). Com a deposição contínua de material, planos de discordâncias são introduzidos e acontece a relaxação plástica das camadas epitaxiais, dando origem aos SDs. A introdução de uma discordância alivia em até 20 % a deformação da ilha [Merdzhanova2006]. Nesse momento a ilha torna-se ávida por mais material, uma vez que está relaxada e pode expandir lateralmente.

Os SDs possuem facetas  $\{111\}$ ,  $\{126\}$  e  $\{4\ 20\ 23\}$  (mais inclinada), além das facetas  $\{113\}$ ,  $\{15\ 3\ 23\}$  [Rastelli2002a] encontradas nos domos, como mostra a figura 5.2. O topo do SD possui uma faceta  $\{001\}$ , indicando a relaxação completa da rede nessa região [Stangl2004]. Como já mencionado, essas estruturas correspondem à busca do sistema pelo equilíbrio e sua formação está relacionada ao processo de OR.

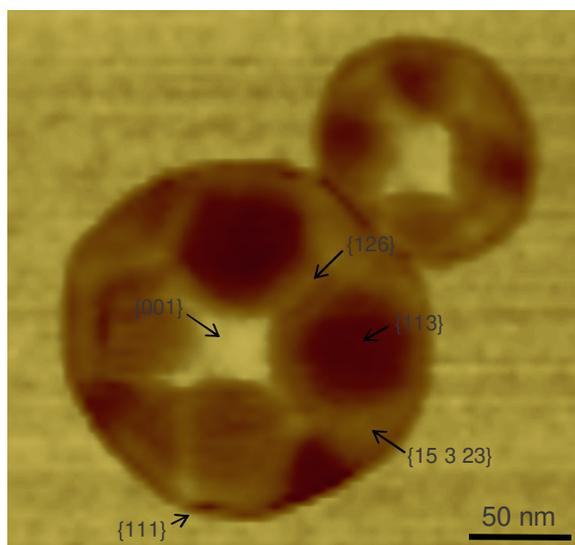


Figura 5.2: Imagem de AFM de um superdomo de SiGe:Si(001) e suas respectivas facetas [Fiorentini].

### O processo de OR

A definição do processo de OR foi apresentada no capítulo 1. Esta seção contém uma breve discussão sobre o tema e a motivação para a investigação do fenômeno em nanocristais de SiGe.

Conforme mencionado no capítulo 1, no estágio avançado de crescimento acontece o fenômeno conhecido como OR [Ostwald1900] no qual as ilhas maiores *engordam* e crescem ainda mais às custas das ilhas menores. Como ilustra a figura 5.3, com a evolução do processo, mantendo o volume de material constante, o potencial químico  $\mu$  diminui à medida que poucas partículas maiores são formadas.

O processo de OR é um possível caminho que leva o sistema SiGe:Si(001) epitaxial ao equilíbrio e corresponde à segunda situação apresentada na figura 5.1. Durante o amadurecimento das ilhas (formação dos SDs) acontecem processos de difusão. Estes, como mostrado no capítulo 4, podem influenciar fortemente o perfil de composição final dos SDs, tópico abordado na seção seguinte.

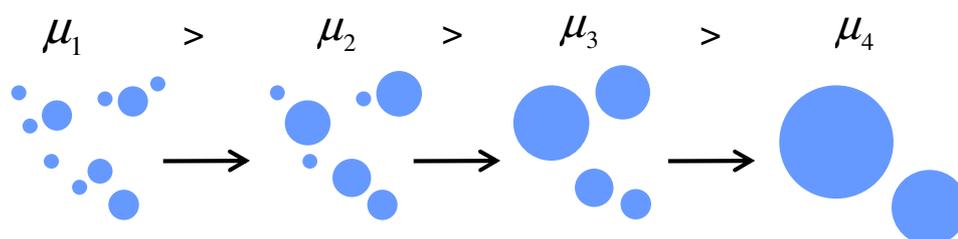


Figura 5.3: Esquema do fenômeno de OR, no qual partículas menores são consumidas pelas maiores. Durante esse processo o volume de material é constante e o potencial químico  $\mu$  diminui à medida que poucas partículas maiores são formadas.  $\mu_1 > \mu_2 > \mu_3 > \mu_4$ .

## 5.2 Interdifusão e amadurecimento

Nesta seção é apresentada uma discussão sobre como OR acontece simultaneamente à difusão dos átomos de Ge e Si. Para acompanhar a evolução destes processos e sua influência no perfil de composição dos SDs utilizou-se um conjunto de amostras submetidas a tratamentos térmicos pós-crescimento por diferentes intervalos de tempo e um ataque químico seletivo. Dessa forma, foi possível observar diferentes estágios da formação dos SDs e um registro da sua amplitude.

### Sobre as amostras

Uma amostra referência ( $\mathbf{H}_0$ ) foi crescida por CVD em um reator comercial disponível na HP/Palo Alto através da deposição de 11 eq-ML de Ge em um substrato de Si(001) com 15 mm de diâmetro a 600 °C, 3 eq-ML/min,  $P(\text{GeH}_4) = 2,5 \times 10^{-4}$  Torr e uma pressão de 10 Torr de  $\text{H}_2$ . Três amostras foram crescidas sob as mesmas condições experimentais e tratadas termicamente *in-situ* após o crescimento, a 600 °C, por 10, 30 e 120 minutos sob um fluxo de  $\text{H}_2$  (amostras  $\mathbf{H}_{10}$ ,  $\mathbf{H}_{30}$  e  $\mathbf{H}_{120}$ , respectivamente).

Imagens de AFM das quatro amostras são mostradas na figura 5.4. Em todos os casos é observada uma distribuição de tamanhos e formas tri-modal: pirâmides, domos e SDs. A amostra  $\mathbf{H}_0$  apresenta uma alta densidade de ilhas, uniformemente distribuídas. O tratamento térmico em  $\text{H}_2$  reduz a densidade dos domos, principalmente nas vizinhanças dos SDs (ver imagens de alta magnificação para comparação). Além disso, os SDs aumentam de tamanho, principalmente após o primeiro tratamento térmico. Essas duas observações indicam que o processo de OR acontece durante o tratamento

térmico.

As estatísticas de diâmetro  $d$  em função do tempo de tratamento térmico são mostradas na figura 5.5. O primeiro tratamento, de 10 minutos, é responsável por um aumento de tamanho significativo dos SDs. Após trinta minutos de tratamento térmico, amostra  $\mathbf{H}_{30}$ , o fenômeno de OR parece se estabilizar e o tamanho dos SDs é aproximadamente constante. A taxa de crescimento esperada para sistemas que sofrem OR é de  $t^{-1/4}$ [Zinke-Allmang1992], mais uma vez sugerindo que o processo domina a formação dos SDs durante o tratamento térmico.

A imagem de AFM de alta magnificação da amostra  $\mathbf{H}_{10}$  (Figura 5.4) mostra algumas marcas das regiões onde antes havia domos (indicadas por setas). Além das *pegadas* das ilhas menores próximas aos SDs, pode-se observar as linhas de *erosão* associadas aos caminhos percorridos pelos átomos dessas ilhas, consumidas durante o processo de OR. Na imagem da amostra  $\mathbf{H}_{30}$  vemos pirâmides minúsculas nas vizinhanças dos SDs, além de algumas *pegadas*. Para  $\mathbf{H}_{120}$ , a difusão na superfície suaviza esses registros. Semelhante a  $\mathbf{H}_{30}$ , essa amostra possui uma população significativa de pirâmides residuais, que antes compreendiam os domos[Kamins1999]. Note que na amostra  $\mathbf{H}_0$  as pirâmides observadas estão aleatoriamente distribuídas e que não há *pegadas* nas vizinhanças dos SDs. Esse fato sugere que nesta amostra as ilhas com planos de discordâncias são formadas por outro processo de difusão.

As diferenças observadas entre as amostras sugerem que a formação dos SDs envolve diferentes processos, que acontecem seqüencialmente. Como indicam as imagens de AFM, os SDs são formados ainda durante a deposição de Ge. Em seguida, durante o tratamento térmico em  $\mathbf{H}_2$  essas estruturas crescem ainda mais, consumindo os domos nas suas vizinhanças. Portanto, o mapeamento da composição química dos SDs é uma etapa importante no entendimento de como são formados e quais mecanismos estão envolvidos nesse processo.

### Mapeamento da composição química

O mapeamento da composição química foi focalizado nas amostras  $\mathbf{H}_0$  e  $\mathbf{H}_{10}$  por representarem dois estágios bastante diferentes do processo de formação dos SDs. Essas amostras foram submetidas a sucessivos ataques químicos seletivos usando uma solução de 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ :25% $\text{NH}_4\text{OH}$  (ver capítulo 2 para detalhes experimentais). SDs representativos foram analisados após

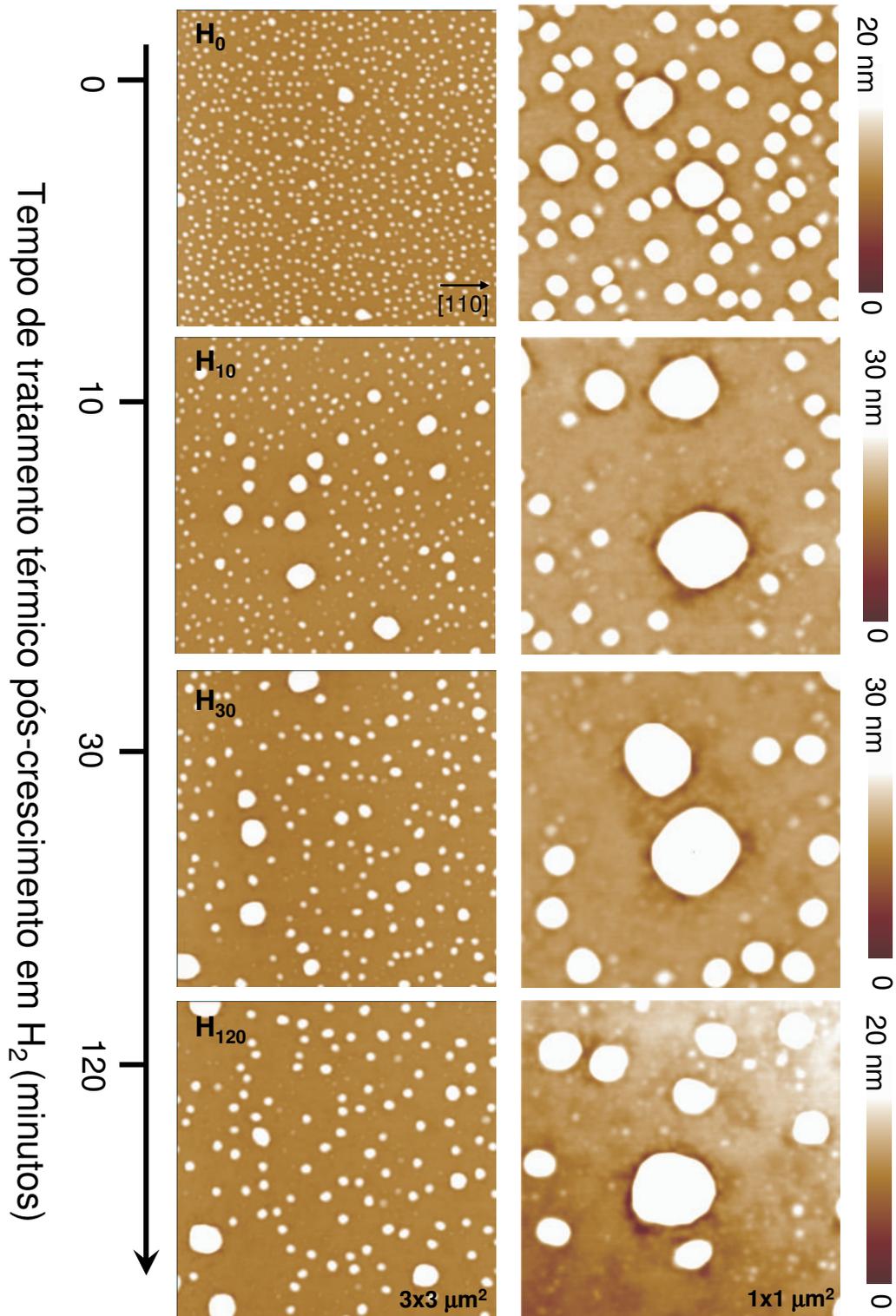


Figura 5.4: Imagens de AFM das amostras  $H_0$ ,  $H_{10}$ ,  $H_{30}$  e  $H_{120}$  crescidas por CVD e tratadas termicamente sob um fluxo de  $H_2$  por diferentes intervalos de tempo.

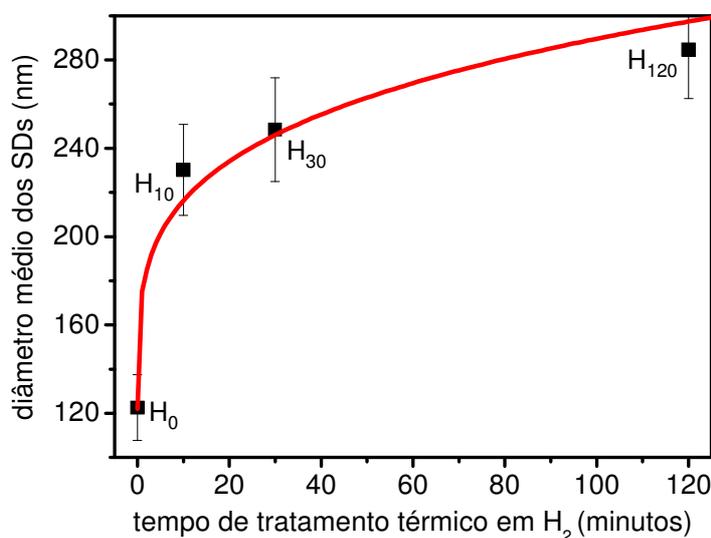


Figura 5.5: Estatística de diâmetros dos SDs das amostras  $\mathbf{H}_0$ ,  $\mathbf{H}_{10}$ ,  $\mathbf{H}_{30}$  e  $\mathbf{H}_{120}$  em função do tempo de tratamento térmico em  $\mathbf{H}_2$  pós-crescimento.

uma seqüência de ataques, como mostram as imagens de AFM das figuras 5.6 e 5.7.

O SD da amostra  $\mathbf{H}_0$ , sem tratamento térmico, possui uma casca rica em Ge que é removida logo nos primeiros ataques (ver imagens após 2 - 16 minutos de ataque). O material preservado após 32 minutos de ataque revela a existência de três domos dentro do SD original, indicando que acontece a coalescência dos primeiros para formar a ilha com discordância.

O SD de  $\mathbf{H}_{10}$ , no entanto, apresenta um perfil de composição oposto. Após 2 minutos de ataque químico o material correspondente ao centro da ilha é parcialmente removido. Os sucessivos ataques removem gradativamente a liga mais rica em Ge, que corresponde ao centro do SD. Entretanto, a casca, rica em Si, é preservada.

Os perfis laterais dos SDs (figura 5.8) mostram que os perfis de composição química nas duas amostras são bastante distintos. O SD de  $\mathbf{H}_{10}$  é maior em altura e diâmetro, confirmando a ocorrência de OR após a deposição do Ge. Durante o tratamento térmico acontece a difusão dos átomos de Si para o perímetro do SD, enquanto o Ge difunde para o topo da ilha.

A localização da mesma região da amostra muitas vezes danifica a sonda de varredura do AFM porque é necessário varrer regiões extensas ( $100 \mu\text{m}^2$ ) para encontrar as ilhas desejadas. As imagens mostradas na figura 5.9 cor-

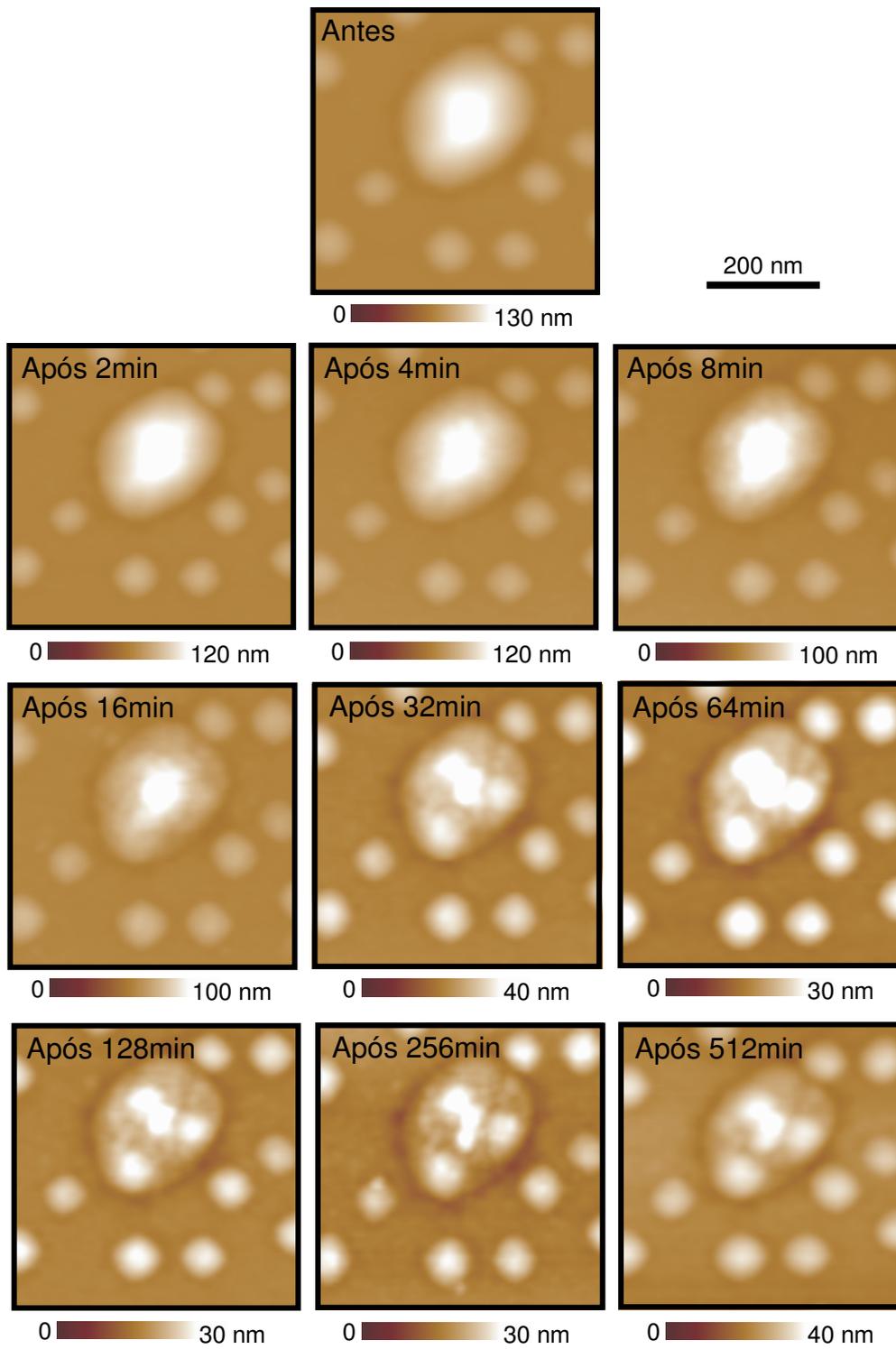


Figura 5.6: Sequência de imagens de AFM de  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  de um mesmo SD da amostra  $\mathbf{H}_0$  após sucessivos ataques químicos com 25% NH<sub>4</sub>OH: 31% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

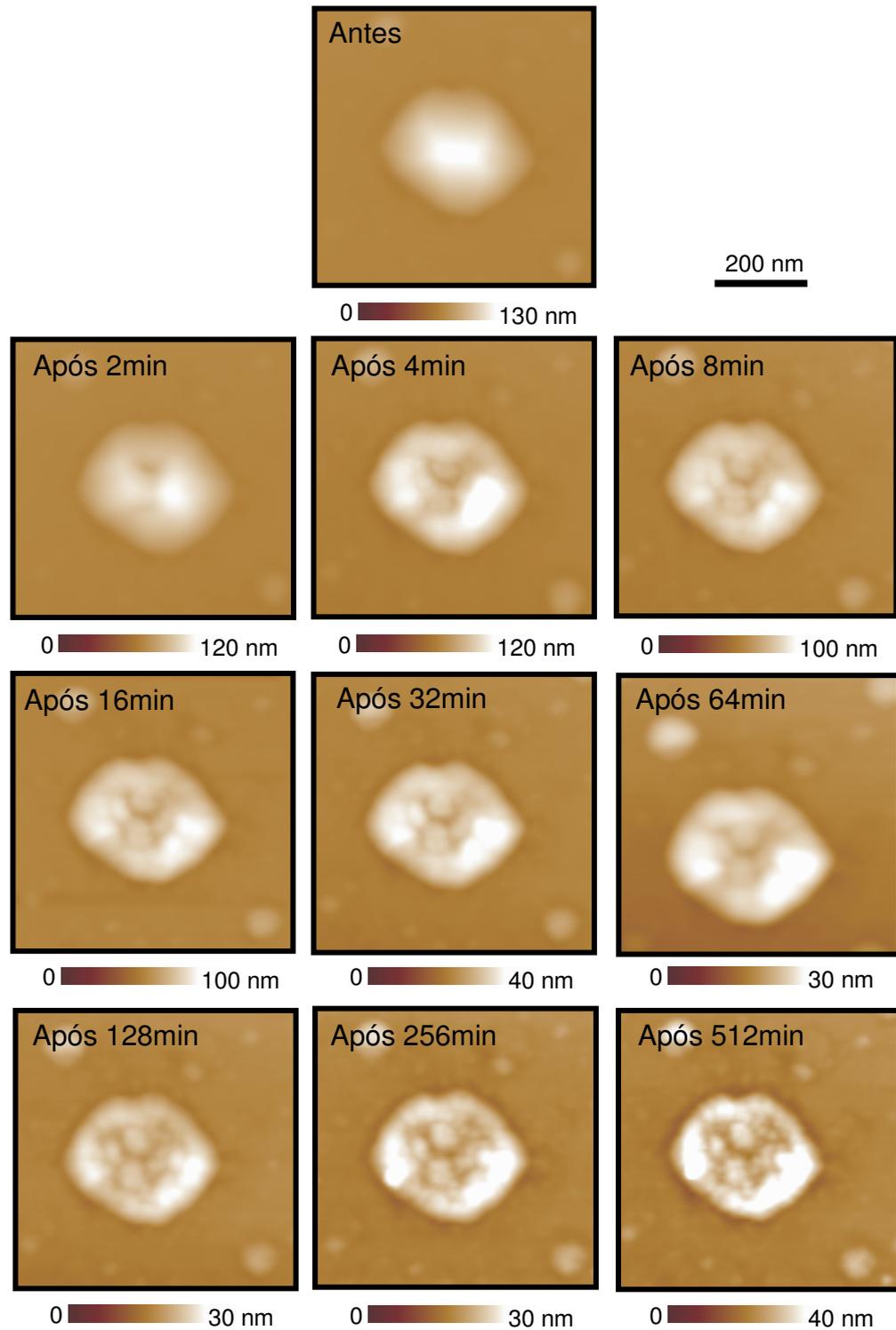


Figura 5.7: Sequência de imagens de AFM de  $600 \times 600 \text{ nm}^2$  de um mesmo SD da amostra  $\mathbf{H}_{10}$  após sucessivos ataques químicos com 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 31%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

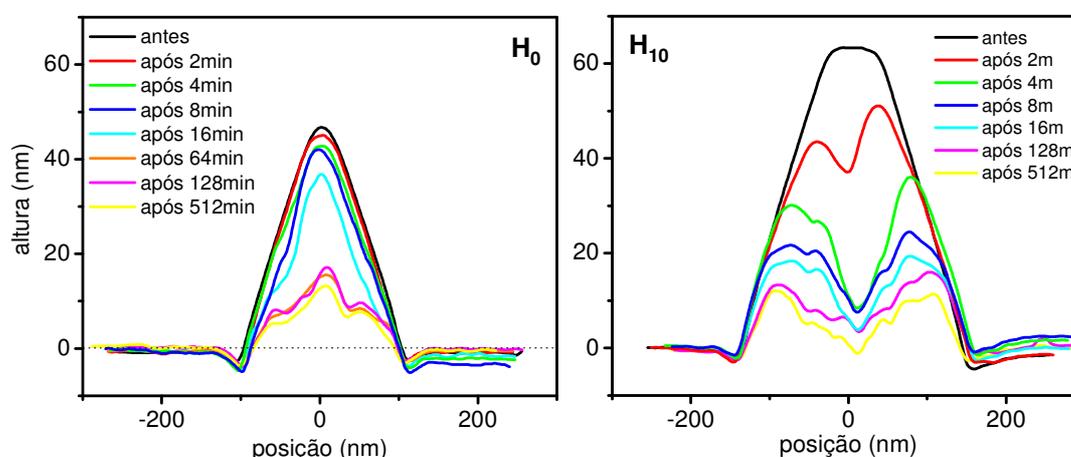


Figura 5.8: Sequência de perfis laterais para um mesmo SD da amostra (a)  $\mathbf{H}_0$  e (b)  $\mathbf{H}_{10}$  após sucessivos ataques químicos com 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 31%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

respondem a SDs também representativos das amostras  $\mathbf{H}_0$  e  $\mathbf{H}_{10}$  após 512 minutos de ataque, nas quais a sonda estava em perfeita condição, o que nos permitiu observar detalhes antes não revelados. Comparando as duas imagens vemos claramente que os perfis de composição são opostos. Em  $\mathbf{H}_0$ , vemos três domos que originaram o SD e os limites das regiões correspondentes a cada domo individual antes da coalescência (mais escuras na imagem). O ataque químico evidencia uma trincheira ao redor do SD em  $\mathbf{H}_0$  que, durante o seu crescimento, é recoberta por novos átomos. Esse processo repete-se a cada discordância introduzida e resulta na estrutura de anéis observada [Merdzhanova2006]. A trincheira é, portanto, formada por uma liga bastante rica em Ge, o que era de se esperar tendo em vista que a mobilidade destes átomos é significativamente maior do que para o Si.

O SD em  $\mathbf{H}_{10}$  apresenta uma casca bastante rica em Si, preservada pelo ataque químico. Após o ataque do centro, constituído por uma liga rica em Ge, observam-se 'flocos' formados por ligas com composições distintas. Pode-se concluir a partir das imagens da figura 5.9 que a difusão na superfície do Si influencia fortemente a composição final dos SD na amostra  $\mathbf{H}_{10}$ . Conforme mencionado no capítulo 4, o crescimento via CVD diminui significativamente a difusão na superfície, comparada a MBE. Conseqüentemente, sob um fluxo de  $\text{H}_2$  tem-se uma menor mobilidade dos átomos adsorvidos na superfície e ligados quimicamente. Vimos que, ainda assim, a mobilidade dos átomos de Si confere uma composição final única a essas estruturas.

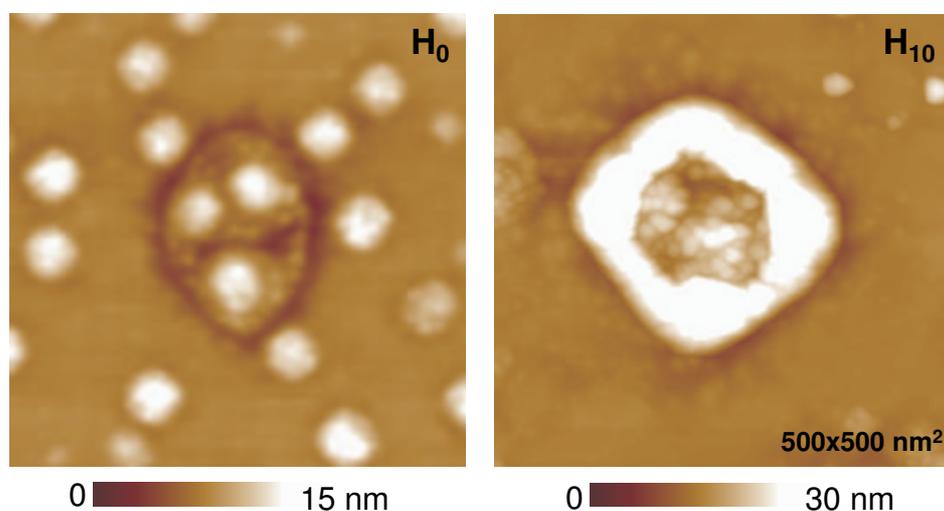


Figura 5.9: Imagens de AFM de um SD da amostra (a)  $\mathbf{H}_0$  e (b)  $\mathbf{H}_{10}$  após ataque químico de uma hora com  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ .

Os experimentos aqui apresentados mostraram que os SDs em  $\mathbf{H}_0$  são formados pela coalescência de alguns domos, especialmente próximos o suficiente para formar tal estrutura. A coalescência é caracterizada por preservar os núcleos originais (os domos neste caso) [Zinke-Allmang1992]. Após a coalescência dos domos, enquanto o Ge ainda está sendo depositado, acontece a engorda dos SDs, o que explica sua casca rica em Ge. O processo de engorda é definido como o aumento de volume das ilhas durante a deposição de material [Ross1998]. Durante o tratamento térmico pós-crescimento em  $\text{H}_2$ , os SDs de  $\mathbf{H}_{10}$  aumentam de tamanho devido ao processo de OR.

Uma questão ainda em aberto é se os SDs de  $\mathbf{H}_{10}$  também são inicialmente formados a partir da coalescência e, caso sim, se os processos de difusão modificam a estrutura interna dessas ilhas.

### Coalescência - a origem dos SDs

Em um trabalho recente [Merdzhanova2006], foi observado que para baixas temperaturas (aproximadamente 620 °C) os SDs obtidos por MBE são formados a partir da coalescência de domos, enquanto que a altas temperaturas acontece uma engorda anômala das ilhas. Foi mostrado que para as amostras  $\mathbf{H}_0$  e  $\mathbf{H}_{10}$ , apesar da mobilidade dos átomos ser reduzida comparada ao MBE, é significativa e confere um perfil de composição diferenciado para os SDs de  $\mathbf{H}_{10}$ .

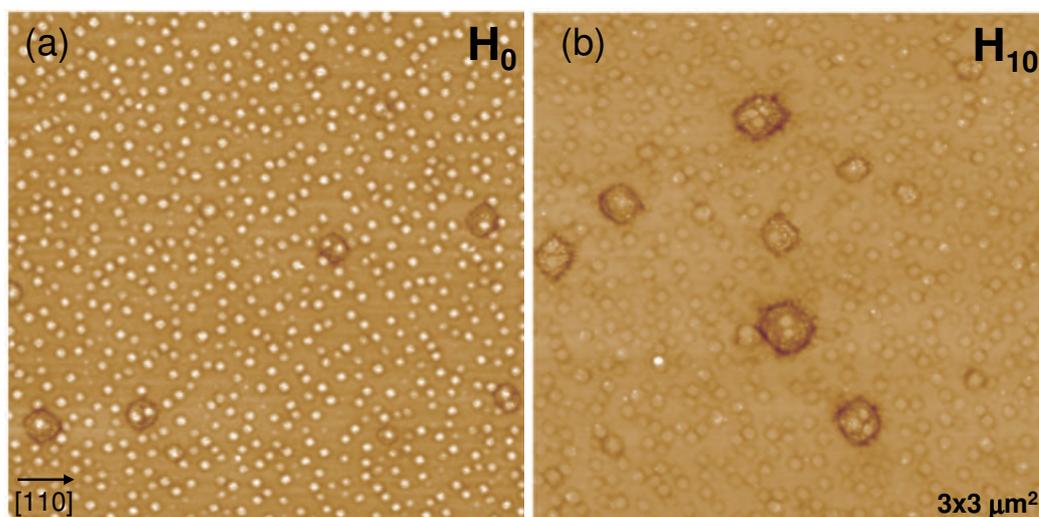


Figura 5.10: (a) Imagem de AFM da amostra  $\mathbf{H}_0$  após remoção das ilhas através do ataque químico com 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$  por uma hora. (b) Imagem de AFM da amostra  $\mathbf{H}_{10}$  após remoção das ilhas através do ataque químico com 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$  por quatro horas. Note que os SDs são formados por domos coalescidos nos dois casos.

A imagem de AFM da figura 5.10(a) mostra  $\mathbf{H}_0$  após uma hora de ataque químico com 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$ . Todos os SDs são formados a partir da coalescência de alguns (2 - 4) domos, confirmando a representatividade das imagens anteriormente mostradas. O ataque da amostra  $\mathbf{H}_{10}$  por quatro horas revelou que os SDs neste caso também são originados a partir da coalescência de alguns domos, como mostra a imagem de AFM da figura 5.10(b).

A figura 5.11 mostra alguns exemplos de coalescência, observados após a remoção completa das ilhas através do ataque químico com  $\text{NH}_4\text{OH}$ : $\text{H}_2\text{O}_2$  para as amostras  $\mathbf{H}_0$  e  $\mathbf{H}_{10}$ . As trincheiras existentes ao redor dos SDs, reveladas pelos ataques, são compostas por uma liga de GeSi, bastante rica em Ge. Esse resultado indica que durante a formação dos SDs acontece uma difusão significativa de material nas proximidades dos domos que participam da coalescência.

#### Registro de OR em SDs de GeSi

As imagens de AFM da figura 5.12 mostram regiões de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  das amostras  $\mathbf{H}_0$  e  $\mathbf{H}_{10}$  após ataque químico com 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$  por uma hora. Na amostra  $\mathbf{H}_0$  vemos que a densidade de domos nas vizinhanças dos

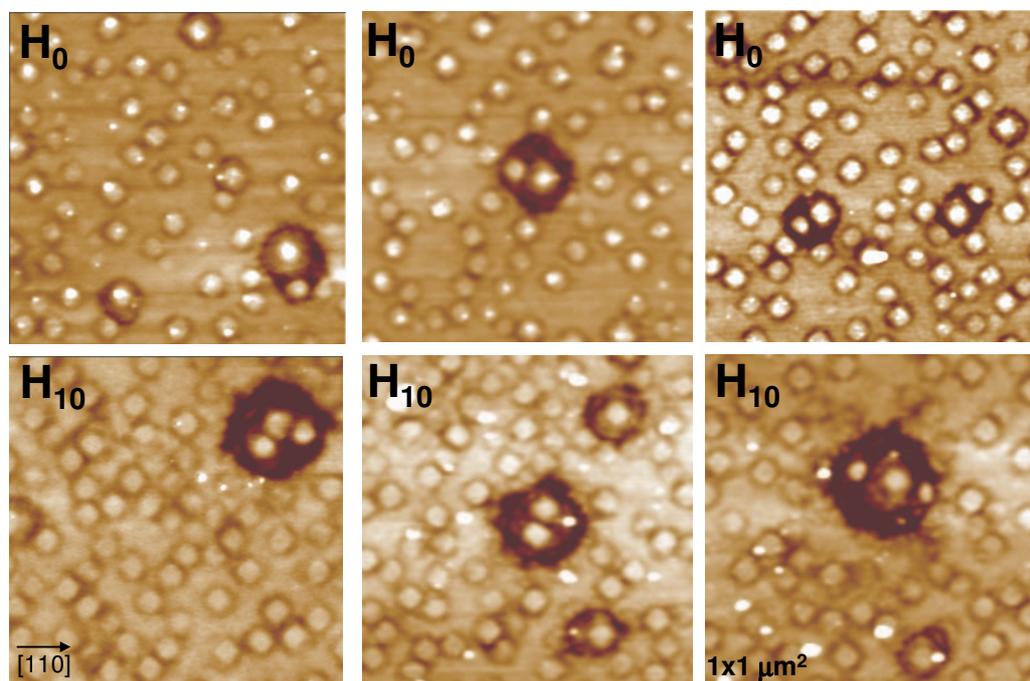


Figura 5.11: Imagens de AFM das amostras  $\mathbf{H}_0$  e  $\mathbf{H}_{10}$  após o ataque químico com 25% $\text{NH}_4\text{OH}$ :31% $\text{H}_2\text{O}_2$  mostrando os vestígios dos domos que formam os SDs por coalescência e as trincheiras ao redor, reveladas pelo ataque químico.

SDs não varia, comparada às demais regiões do filme, como mencionado no início do capítulo. Já em  $\mathbf{H}_{10}$ , vê-se claramente que a densidade diminui bruscamente nas proximidades do SD.

Uma análise cuidadosa das imagens de AFM, em particular da aqui apresentada, revela as *pegadas* de onde antes havia domos, como mostra a figura 5.12 para a amostra  $\mathbf{H}_{10}$ . O círculo preto nas imagens representa o raio de alcance do processo de OR. Enquanto o fenômeno não acontece para  $\mathbf{H}_0$  (pelo menos em quantidade perceptível), ocorre de maneira expressiva para  $\mathbf{H}_{10}$ . Nessa amostra, os domos que estiverem a uma distância igual ou inferior a 380 nm (raio aproximado de captura) serão consumidos pelos SDs, participando do processo de OR. É possível ainda ver as linhas de *erosão* que indicam os caminhos percorridos pelos átomos antes de juntarem-se ao SD.

Uma análise estatística permitiu estabelecer uma dependência do raio de captura do fenômeno de OR em função do diâmetro dos SDs para a amostra  $\mathbf{H}_{10}$ .

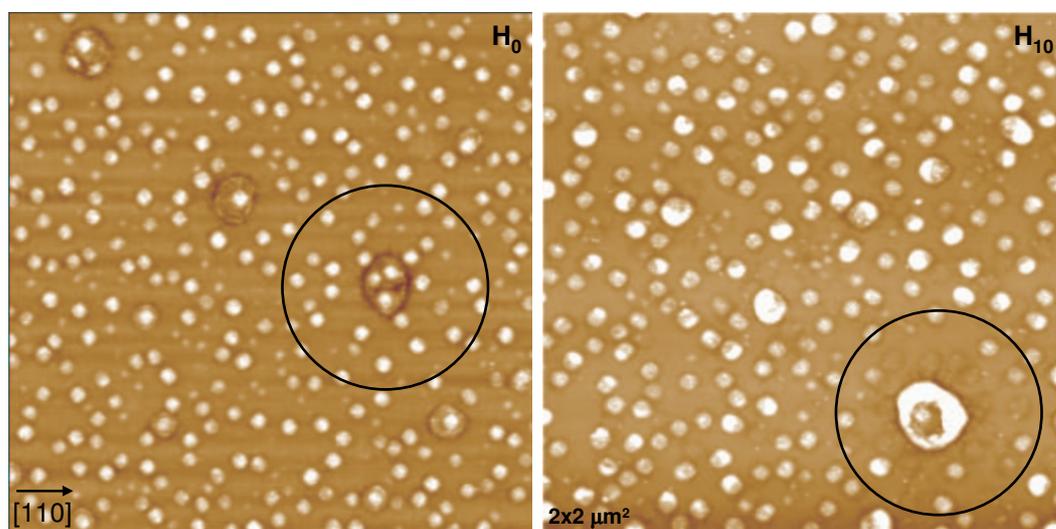


Figura 5.12: Imagens de AFM das amostras  $\mathbf{H}_0$  e  $\mathbf{H}_{10}$  após ataque químico de uma hora com  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ . Note que a densidade de domos na vizinhança dos SDs é constante para  $\mathbf{H}_0$ , o que não acontece para  $\mathbf{H}_{10}$ . O círculo preto indica o raio de alcance do processo de OR para  $\mathbf{H}_{10}$ . Nesta amostra é possível identificar as *pegadas* de onde antes havia domos.

### Comparação qualitativa com cálculos numéricos

Os resultados experimentais apresentados estão em acordo qualitativo com cálculos numéricos realizados por [Warren1996] para descrever a dinâmica complexa dos processos envolvidos durante a formação de partículas maiores às custas de menores.

Os exemplos mostrados na figura 5.14 tratam de cálculos numéricos utilizando os parâmetros da liga níquel-cobre e assumindo o modelo de uma liga binária líquido-sólido [Warren1996] para duas partículas. Em (a) vemos o fenômeno de OR no qual a partícula ligeiramente menor (com tamanho  $18\Delta x$ ) encolhe com o tempo, perdendo material para a maior (com tamanho  $19\Delta x$ ). Os intervalos dos registros apresentados correspondem a intervalos de tempo de  $t/\Delta t = 1, 50, 73$  e  $100$ . Aproximando as partículas de  $\sqrt{2}\Delta x$  comparado à distância original foi observada a coalescência das mesmas, apesar da diferença de tamanho. Neste caso os intervalos dos registros correspondem a  $t/\Delta t = 1, 41, 43$  e  $100$ .

Esses processos ocorrem de maneira análoga com os SDs de  $\mathbf{H}_0$  e  $\mathbf{H}_{10}$ . Durante a deposição de Ge acontece a coalescência dos domos, que depende predominantemente da distância entre os mesmos. Note a semelhança entre

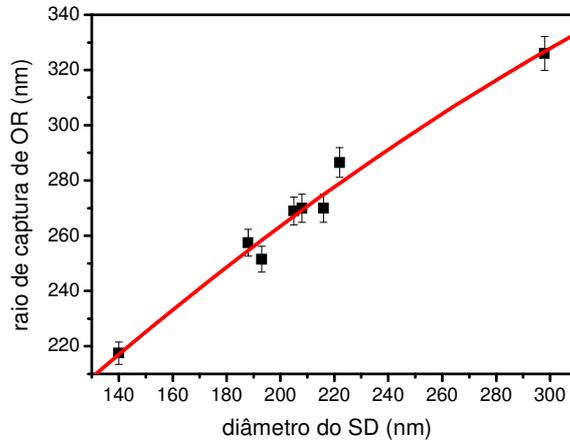


Figura 5.13: Gráfico do raio de captura do fenômeno de OR (nm) em função do diâmetro dos SDs (nm) para  $\mathbf{H}_0$ .

os perfis da imagem simulada em 5.14(b) e das imagens de AFM em 5.10. Durante o tratamento térmico, quando acontece OR efetivamente, uma pequena diferença de tamanhos entre as partículas (SDs e domos no caso) é suficiente para desencadear o fenômeno, que confere um perfil de composição único para os SDs de  $\mathbf{H}_{10}$ .

Os cálculos numéricos para 200 partículas [Warren1996] mostram resultados semelhantes aos obtidos experimentalmente para a amostra  $\mathbf{H}_{10}$ . De acordo com a figura 5.15, inicialmente as partículas, ainda pequenas, coalescem (ver círculo preto nas imagens simuladas 1 - 3). À medida que o sistema evolui tem-se início o processo de OR (4 -6), no qual a partícula maior, formada a partir da coalescência em 3, captura a menor, e assim sucessivamente.

### Sinopse do capítulo

O estudo do caminho que leva o sistema formado por ilhas de SiGe epitaxiais ao equilíbrio é de fundamental importância e está diretamente relacionado ao processo de OR, recorrente nos SDs. As possibilidades mais prováveis são (a) a interdifusão completa do Ge no substrato de Si(001) e (b) uma única ilha contendo todo o material depositado. Para avaliar a influência deste fenômeno mapeou-se a composição química dos SDs de uma amostra referência ( $\mathbf{H}_0$ ) e outra tratada termicamente após o crescimento sob um fluxo de  $\text{H}_2$  por dez minutos ( $\mathbf{H}_{10}$ ). Foi possível, desta forma, acompanhar

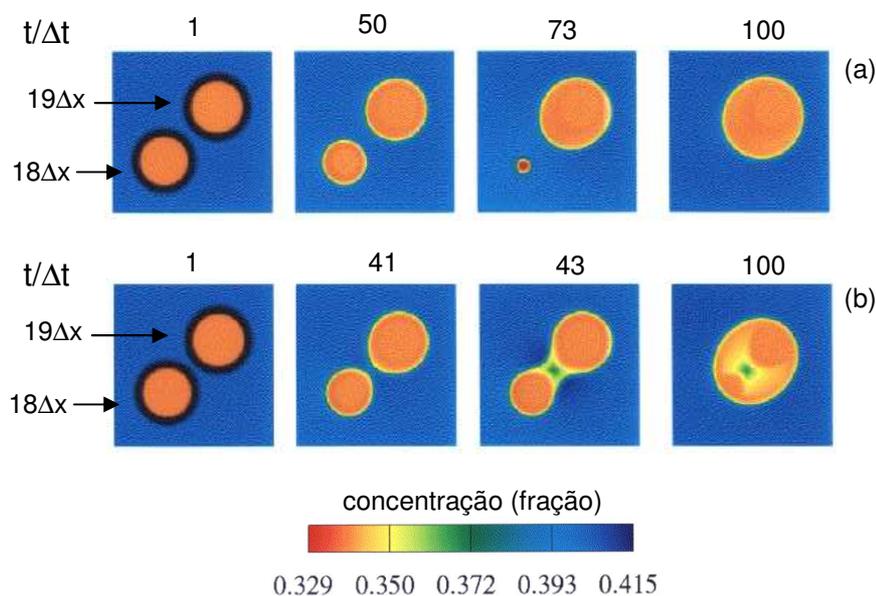


Figura 5.14: Cálculos numéricos utilizando os parâmetros de Ni e Cu mostrando (a) o fenômeno de OR no qual a partícula ligeiramente menor (com  $18\Delta x$ ) encolhe com o tempo, perdendo material para a maior (com  $19\Delta x$ ). (b) A coalescência das partículas, observada quando são aproximadas  $\sqrt{2}\Delta x$  uma da outra [Warren1996].

a evolução do fenômeno de OR nos SDs e os efeitos dos processos de difusão superficial no perfil de composição final dessas nanoestruturas.

Na ausência de tratamento térmico os SDs são formados a partir da coalescência de alguns domos, resultando em SDs compostos por uma casca rica em Ge, proveniente da deposição. Durante o tratamento térmico em  $H_2$  os SDs, já formados, crescem ainda mais, através do fenômeno de OR o que confere um perfil de composição oposto: um centro rico em Ge e uma casca formada por uma liga rica em Si que representa uma combinação das duas situações de equilíbrio propostas. Estes resultados estão em acordo qualitativo com cálculos numéricos realizados por [Warren1996] para sistemas semelhantes.

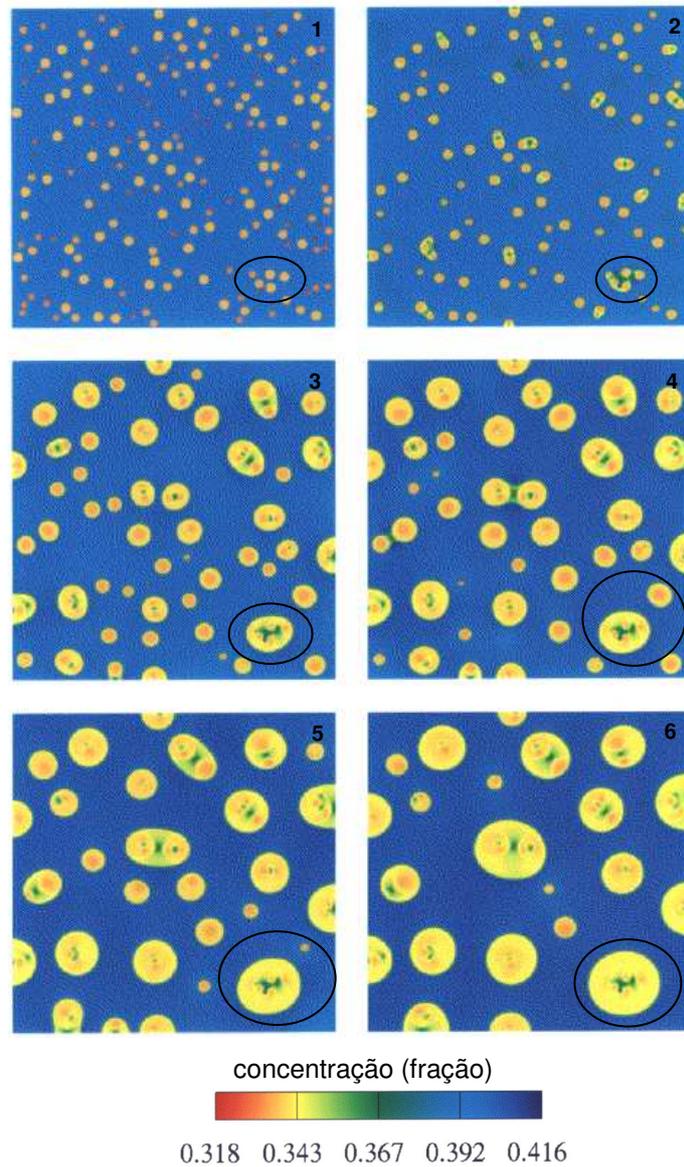


Figura 5.15: Cálculos numéricos utilizando os parâmetros de Ni e Cu mostrando a evolução dos processos de coalescência (1 - 3) e OR (4 - 6) para um conjunto de 200 partículas. Note que as partículas mais próximas (ver região circulada) são as primeiras a coalescer [Warren1996].



# Conclusões

O objetivo desta tese foi o entendimento da formação de ligas em ilhas cristalinas de SiGe:Si(001) com dimensões nanométricas obtidas via crescimento epitaxial. Foram estudadas duas situações correspondentes a diferentes morfologias: um regime limitado pela cinética de crescimento, relativo às moléculas de pontos quânticos (QDMs), e a condição de *quasi*-equilíbrio, representada por domos e superdomos (SDs).

Utilizando a difração de raios-x (medidas convencionais e em incidência rasante com radiação síncrotron - GIXRD) e um conjunto de ataques químicos seletivos associados a análises local e estatística de microscopia de força atômica (AFM) foi possível mapear a composição química das ilhas 3D dos sistemas modelo em questão.

As QDMs são formadas por um processo conhecido como nucleação cooperativa, no qual um *pit* central é inicialmente formado e ilhas com facetas  $\{105\}$  são sequencialmente crescidas ao seu redor, conferindo um eixo de simetria quatro às moléculas. Essas estruturas são obtidas para condições específicas de crescimento por MBE: Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>, taxa de deposição de Ge = 1,0 Å/s, 550 °C. Usando GIXRD e um ataque químico seletivo de 31% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determinou-se a composição química e as deformações de rede dessas moléculas. Foi visto que a composição química das QDMs varia significativamente da composição nominal do filme, atingindo quase 80 % no fundo do *pit*, que compreende a região mais tencionada do mesmo. Esses resultados decorrem da difusão na superfície dos átomos de Si e Ge que ocorrem durante a deposição dos materiais e confirmam o desenvolvimento das QDMs via nucleação cooperativa.

As forças generalizadas, os potenciais termodinâmicos associados e os mecanismos envolvidos na formação das ligas de GeSi em domos, estruturas correspondentes a situação de *quasi*-equilíbrio, foram detalhadamente investigados variando-se as condições de crescimento e o ambiente do tratamento

térmico pós-crescimento durante a deposição via química de um conjunto de amostras. A comparação entre essas amostras permitiu emular sistemas aberto (amostra tratada após o crescimento em  $H_2$ ) e fechado (tratamento pós-crescimento em  $PH_3$ ) com relação ao fluxo dos átomos de Si.

A partir de medidas de GIXRD foi possível quantificar as forças generalizadas e os potenciais termodinâmicos que governam a formação das ligas. Para o sistema aberto a interdifusão causou uma redução na concentração de Ge nas ilhas, acarretando a diminuição da energia elástica e aumento da entropia de mistura. Em contraste, para o sistema fechado, enquanto a concentração de Ge manteve-se constante, rearranjos atômicos dentro das ilhas causaram um aumento nas contribuições elástica e entrópica. A energia livre de Gibbs, medida do grau de espontaneidade de formação das ligas nas ilhas, diminuiu nos dois casos, apesar dos diferentes caminhos na evolução dos perfis de composição observados.

Os mecanismos troca de átomos Ge/Si, difusão na superfície e difusão intra-ilha foram seletivamente estudados. A importância relativa de cada mecanismo foi avaliada através da determinação dos perfis de composição das ilhas por meio de análises local e estatística das amostras antes e depois de sucessivos ataques químicos seletivos. Para amostras crescidas a uma taxa de deposição mais rápida, a interdifusão durante o crescimento foi reduzida. A difusão na superfície do Si dominou durante o tratamento em  $H_2$ , enquanto o mecanismo de difusão intra-ilha e a difusão na superfície do Ge prevaleceram durante o tratamento em  $PH_3$ .

Os processos de difusão que acontecem durante a formação dos SDs foram investigados junto ao fenômeno de amadurecimento de Ostwald (OR) para elucidar qual a configuração de equilíbrio mais favorável ao sistema em questão. Ataques químicos seletivos e análises locais de AFM detalhadas foram utilizados para determinar o perfil de composição dessas ilhas com planos de discordâncias. Os SDs são originalmente formados a partir da coalescência de domos, governada pela difusão dos átomos de Ge e Si que acontece durante a deposição de material. No entanto, durante o tratamento térmico pós-crescimento das ilhas em um ambiente de  $H_2$ , o fenômeno de OR prevalece, resultando em um perfil de composição distinto. A formação de misturas nos SDs, via difusão e OR, é um provável caminho ao estado de equilíbrio do sistema.

A determinação da composição química em ilhas de GeSi é um problema

que tem atraído bastante interesse da comunidade científica, tendo em vista sua forte influência nas propriedades estruturais e eletrônicas desses materiais. No trabalho aqui apresentado, investigou-se a formação de ligas em nanocristais epitaxiais de SiGe:Si(001) correspondentes a duas situações distintas: o regime cinético de crescimento e o *quasi*-equilíbrio termodinâmico. Para a primeira condição, representada pelas QDMs, foi visto que a difusão na superfície é responsável pela morfologia e composição química final dessas nanoestruturas. No *quasi*-equilíbrio, termodinâmico os domos e SDs são as morfologias predominantes. O gradiente do potencial químico e o aumento da entropia governam a formação das ligas de Si-Ge nos domos. O aumento do volume dos SDs por OR é o principal fenômeno responsável pela diminuição do gradiente do potencial químico do sistema e sua conseqüente aproximação do equilíbrio termodinâmico.



# Apêndice A

## Artigos publicados e em preparação

- "X-ray diffraction mapping of strain fields and chemical composition of SiGe:Si(001) quantum dot molecules". M. S. Leite, J. L. Gray, R. Hull, J. A. Floro, R. Magalhães-Paniago, and G. Medeiros-Ribeiro. *Phys. Rev. B Rapid Comm.* **73**, 121308(R) (2006).

- "Alloying Mechanisms for Epitaxial Nanocrystals". M. S. Leite, G. Medeiros-Ribeiro, T. I. Kamins, and R. Stanley Williams. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 165901 (2007).

- "Evolution of thermodynamic potentials in closed and open nanocrystalline systems: Si-Ge islands on Si(001)". M. S. Leite, A. Malachias, S. W. Kycia, T. I. Kamins, R. Stanley Williams, and G. Medeiros-Ribeiro. *Submetido*.

- "Ripening and intermixing in SiGe:Si(001) nanocrystals". M. S. Leite, G. Medeiros-Ribeiro, T. I. Kamins, and R. Stanley Williams. *Em preparação*.

## Participação em conferências

- **XXVII Encontro de Física da Matéria Condensada - ENFMC**, 04 a 08 de maio de 2004, Poços de Caldas, MG, com o trabalho: *X Ray Diffraction Mapping of Strain Fields of SiGe:Si(001) Quantum Fortress*. M. S. Leite, J. L. Gray, R. Hull, J.A. Floro, R. Magalhães-Paniago, G. Medeiros-Ribeiro. (Apresentação oral)

- **III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais - SBPMat**, 10 a 13 de outubro de 2004, Foz do Iguaçu, PR, com o trabalho: *X Ray Diffraction Mapping of strain Fields of SiGe:Si(001)*. M. S. Leite, A.

Malachias, R. Magalhães-Paniago, T. I. Kamins, G. Medeiros-Ribeiro, R. S. Williams. (Apresentação oral)

- **2004 Material Research Society Fall Meeting - MRS**, 29 de novembro a 03 de dezembro de 2004, Boston, Ma, EUA, com o trabalho: *X Ray Diffraction Mapping of strain Fields of SiGe:Si(001) Quantum Fortress*. M. S. Leite, J. L. Gray, R. Hull, J. A. Floro, R. Magalhães-Paniago, G. Medeiros-Ribeiro. (Apresentação oral)

- **12<sup>th</sup> Brazilian Workshop on Semiconductor Physics - BWSP**, 04 a 08 de abril de 2005, São José dos Campos, SP, com o trabalho: *Quantum dots physical properties investigation using cross-sectional scanning tunneling microscopy*. M. S. Leite, G. Medeiros-Ribeiro. (Apresentação como poster)

- **II Latin American Symposium in Probe Microscopy - LASPM**, 10 a 13 de abril de 2005, Ouro Preto, MG, com o trabalho: *Quantum dots physical properties investigation using cross-sectional scanning tunneling microscopy*. M. S. Leite, G. Medeiros-Ribeiro. (Apresentação oral)

- **XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - ENFMC**, 10 a 14 de maio de 2005, Santos, SP, com o trabalho: *GaAs physical properties by cross-sectional scanning tunneling microscopy*. M. S. Leite, G. Medeiros-Ribeiro. (Apresentação oral)

- **52<sup>th</sup> Lindau Nobel Prize Meeting**, 26 de junho a 01 de julho de 2005, Lindau, Alemanha. Nessa conferência, de caráter interdisciplinar, 700 estudantes de 52 países foram selecionados para participar de um encontro com 47 Prêmios Nobel das áreas de Física, Química, Fisiologia e Medicina.

- **12<sup>th</sup> Latin American Conference in Surface Science and Thin Films - CLACSA**, 05 a 09 de dezembro de 2005, Angra dos Reis, RJ, com o trabalho: *Interdiffusion processes of Ge in SiGe:Si(001) Domes Growth*. M. S. Leite, Rogério Magalhães-Paniago, T. I. Kamins, G. Medeiros-Ribeiro, R. S. Williams. (Apresentação como poster)

- **28<sup>th</sup> International Conference on Semiconductor Physics - ICPS**, 25 a 28 de julho de 2006, Viena, Áustria, com o trabalho: *Intermixing on SiGe:Si(001) islands*. M. S. Leite, G. Medeiros-Ribeiro, T. I. Kamins, R. S. Williams. (Apresentação oral)

- **International Conference on Nanoscience and Nanotechnology - ICNT**, 30 de julho a 04 de agosto de 2006, Basel, Suíça com o trabalho: *Intermixing on SiGe:Si(001) islands*. M. S. Leite, G. Medeiros-Ribeiro, T. I. Kamins, R. S. Williams. (Apresentação oral)

- **13<sup>th</sup> International Conference on Solid Films and Surface - ICSFS**, 05 a 10 de dezembro de 2006, Bariloche, Argentina, com o trabalho: *Alloying in Ge:Si(001) islands*. M. S. Leite, G. Medeiros-Ribeiro, T. I. Kamins, R. S. Williams. (Apresentação oral)

- **2006 Material Research Society Fall Meeting - MRS**, 28 de novembro a 01 de dezembro de 2006, Boston, EUA, com o trabalho: *Interdiffusion processes in SiGe:Si(001) islands*. M. S. Leite, G. Medeiros-Ribeiro, T. I. Kamins, R. S. Williams. (Apresentação oral)

- **13<sup>th</sup> Brazilian Workshop on Semiconductor Physics - BWSP**, de 01 a 05 de abril de 2007, São Paulo, SP, com o trabalho: *Interdiffusion Mechanisms in SiGe:Si(001) islands*. M. S. Leite, G. Medeiros-Ribeiro, T. I. Kamins, R. S. Williams. (Apresentação como poster)

- **XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - ENFMC**, 07 a 11 de maio de 2007, São Lourenço, MG, com o trabalho: *Mechanisms for intermixing in SiGe:Si(001) islands*. M. S. Leite, G. Medeiros-Ribeiro, T. I. Kamins, R. S. Williams  
(Apresentação oral **convidada**)

- **Gordon Research Conference on Clusters, Nanocrystals and Nanostructures**, 29 de julho a 03 de agosto de 2007, Mount Holyoke, South Hadley, MA, EUA, com o trabalho: *Mechanisms for intermixing in SiGe:Si(001) islands*. M. S. Leite, G. Medeiros-Ribeiro, T. I. Kamins, R. S. Williams. (Apresentação como poster)

**Estágios**

- 15/03 a 01/09 de 2006: *Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (MPI)*, em Stuttgart, na Alemanha, sob a supervisão do Prof. Dr. Oliver Schmidt, para o crescimento por MBE de nanoestruturas III-V e de SiGe.

- 03/09 a 12/10 de 2006: COBRA Inter-University Research Institute, Dept. of Applied Physics, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Holanda, sob a supervisão do Prof. Dr. Paul Koenraad, para realizar medidas de microscopia de tunelamento (STM) em seção transversa em pontos quânticos III-V enterrados.

**Prêmios**

Prêmio de melhor poster no 13<sup>th</sup> Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, com o trabalho *Interdiffusion Mechanisms in SiGe:Si(001) islands*. Autores: M. S. Leite, T. I. Kamins, R. S. Williams, G. Medeiros-Ribeiro.

# Referências Bibliográficas

- [Als-Nielsen2001] J. Als-Nielsen e D. McMorrow em *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & Sons, Chichester (2001).
- [Asaro1972] *Interface morphology development during stress-corrosion cracking via surface diffusion*. R. J. Asaro, W. A. Tiller, Metall. Trans. **3**, 1789 (1972). Apud [Stangl2004].
- [Bernard1991] *Strain energy and stability of Si-Ge compounds, alloys, and superlattice*. James E. Bernard e Alex Zunger, Phys. Rev. B **44**, 1663 (1991).
- [Callen1985] Herbert B. Callen em *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. John Wiley e Sons. 2 ed. 1985.
- [Carns1995] *Chemical etching of  $Si_{1-x}Ge_x$  in  $HF:H_2O_2:CH_3COOH$* , T. K. Carns, M. O. Tanner e K. L. Wang, J. Electrochem. Soc. **142** 1260 (1995).
- [Chaparro1999] *Strain-driven alloying in Ge/Si(100) coherent islands*. S. A. Chaparro, Jeff Drucker, Y. Zhang, D. Chandrasekhar, M. R. McCartney e D. J. Smith, Phys. Rev. Lett. **83**, 1199 (1999).
- [Chaparro2000] *Strain relief via trench formation in Ge/Si(100) islands*. S. A. Chaparro, Y. Zhang e Jeff Drucker, Appl. Phys. Lett. **76**, 3534 (2000).
- [Chen1995] *Cuspidal pit formation during the growth of  $Si_xGe_{1-x}$  strained films*. K. M. Chen, D. E. Jesson, S. J. Pennycook, T. Thundat e R. J. Warmack, Appl. Phys. Lett. **66**, 34 (1995).
- [Daruka1997] *Dislocation-Free Island Formation in Heteroepitaxial Growth: A Study at Equilibrium*. I. Daruka, A.-L. Barabási, Phys. Rev. Lett. **79**, 3708 (1997).

- [Denker2001] *Trench formation around and between self-assembled Ge islands on Si*. U. Denker, O. G. Schmidt, Neng-Yun Jin-Philipp e Karl Eberl, Appl. Phys. Lett. **78**, 3723 (2001).
- [Denker2003] *Probing the lateral composition profile of self-assembled islands*. U. Denker, M. Stoffel e O. G. Schmidt, Phys. Rev. Lett. **90**, 196102 (2003).
- [Denker2005a] *Lateral motion of SiGe islands driven by surface-mediated alloying*. U. Denker, A. Rastelli, M. Stoffel, J. Tersoff, G. Katsaros, G. Costantini, K. Kern, N. Y. Jin-Phillipp, D. E. Jesson e O. G. Schmidt, Phys. Rev. Lett. **94**, 216103 (2005).
- [Denker2005b] *Investigating the evolution of dislocated SiGe islands by selective wet-chemical etching*. U. Denker, D. E. Jesson, M. Stoffel, A. Rastelli e O. G. Schmidt, AIP Conf. Proc. **772**, 599 (2005).
- [Eaglesham1990] *Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)*. D. J. Eaglesham e M. Cerullo, Phys. Rev. Lett. **64**, 1943 (1990).
- [Fahey1989] *Experimental evidence of both interstitial- and vacancy-assisted diffusion of Ge in Si*. P. Fahey, S. S. Iyer e G. J. Scilla, Appl. Phys. Lett. **54**, 843 (1989).
- [Fiorentini] G. Fiorentini, não publicado. (2007)
- [Floro1998] *SiGe island shape transitions induced by elastic repulsion*. J. A. Floro, G. A. Lucadamo, E. Chason, B. Freund, M. Sinclair, R. D. Twisten e R. Q. Hwang, Phys. Rev. Lett. **80**, 4717 (1998).
- [Floro2000] *Novel SiGe island coarsening kinetics: Ostwald ripening and elastic interactions*. J. A. Floro, M. B. Sinclair, E. Chason, L. B. Freund, R. D. Twisten, R. Q. Hwang e G. A. Lucadamo, Phys. Rev. Lett. **84**, 701 (2000).
- [Floyed2003] *Nanometerscale composition measurements of Ge/Si(001) islands*. Margaret Floyd, Yangting Zhang, K. P. Driver, Jeff Drucker, P. A. Crozier e David J. Smith, Appl. Phys. Lett. **82**, 1473 (2003).

- [Frank1949] *One-dimensional dislocations static theory*. F. C. Frank e J. H. van der Merwe, Proc. R. Soc. (London) A **198**, 205 (1949). *Apud* [ZinkeAllmang1992].
- [Goldfarb1997] *Nucleation of "hut" pits and clusters during gas-source molecular-beam epitaxy of Ge/Si(001) in in situ scanning tunneling microscopy* I. Goldfarb, P. T. Hayden, J. H. G. Owen e G. A. D. Briggs, Phys. Rev. Lett. **78**, 3959 (1997).
- [Golovin2004] *Faceting instability in the presence of wetting interactions: A mechanism for the formation of quantum dots*. A. A. Golovin, M. S. Levine, T. V. Savina e S. H. Davis, Phys. Rev. B **70**, 235342 (2004).
- [Gray2002] *Control of surface morphology through variation of growth rate in SiGe/Si(100) epitaxial films: nucleation of "quantum fortresses"*. J. L. Gray, R. Hull e J. A. Floro, Appl. Phys. Lett. **81**, 2445 (2002).
- [Gray2004] *Kinetic size selection mechanisms in heteroepitaxial quantum dot molecules*. J. L. Gray, N. Singh, D. M. Elzey, R. Hull e J. A. Floro, Phys. Rev. Lett. **92**, 135504 (2004).
- [Gray2005] *Beyond the heteroepitaxial quantum dot: Self-assembling complex nanostructures controlled by strain and growth kinetics*, J. L. Gray, R. Hull, Chi-Hang Lam, P. Sutter, J. Means e J. A. Floro, Phys. Rev. B **72**, 155323 (2005).
- [Grinfeld1986] M. A. Grinfeld, Sov. Phys. Dokl. **31**, 831 (1986). *Apud* [Stangl2004].
- [Gutierrez2004] *Three-dimensional mapping of the strain anisotropy in self-assembled quantum-wires by grazing incidence x-ray diffraction*. H. R. Gutierrez, R. Magalhães-Paniago, J. R. R. Bortoleto e M. A. Cotta, Appl. Phys. Lett. **85**, 3581 (2004).
- [Hadjisavvas2005] *Critical aspects of alloying and stress relaxation in Ge/Si(001) islands*. G. Hadjisavvas e P. C. Kelires, Phys. Rev. B **72**, 075334 (2005).
- [Herman1996] M. A. Herman e H. Sitter em *Molecular Beam Epitaxy - fundamentals and current status*. Springer, 2<sup>a</sup> edição, 1996.

- [Huang2007] *Size selection of the cooperative ridge-trench formation in heteroepitaxial systems.* Z. Huang, T. Zhou e C.-h. Chiu, Phys. Rev. Lett. **98**, 196102 (2007).
- [Jesson1996] *Morphological evolution of strained films by cooperative nucleation.* D. E. Jesson, K. M. Chen, S. J. Pennycook, T. Thundat e R.J. Warmack, Phys. Rev. Lett. **77**, 1330 (1996).
- [Jesson2000] *Direct Observation of Subcritical Fluctuations during the Formation of Strained Semiconductor Islands* D. E. Jesson, M. Kaestner e B. Voigtländer, Phys. Rev. Lett. **84**, 330 (2000).
- [Kamins1997] *Deposition of three-dimensional Ge islands on Si(001) by chemical vapor deposition at atmospheric and reduced pressures.* T. I. Kamins, E. C. Carr, R. S. Williams e S. J. Rosner, J. Appl. Phys. **81**, 211 (1997).
- [Kamins1999] *Evolution of Ge islands on Si(001) during annealing.* T. I. Kamins, G. Medeiros-Ribeiro, D. A. A. Ohlberg e R. S. Williams, J. Appl. Phys. **85**, 1159 (1999).
- [Kamins2003] *Influence of phosphine on Ge/Si(001) islands growth by chemical vapor deposition.* T. I. Kamins, G. Medeiros-Ribeiro, D. A. A. Ohlberg e R. S. Williams, J. Appl. Phys. **94**, 4215 (2003).
- [Kamins2004] *Annealing of phosphorous-doped Ge islands on Si(001).* T. I. Kamins, G. Medeiros-Ribeiro, D. A. A. Ohlberg e R. S. Williams, J. Appl. Phys. **95**, 1562 (2004).
- [Katsaros2005] *Kinetic origin of island intermixing during the growth of Ge on Si(001).* G. Katsaros, G. Costantini, M. Stoffel, R. Esteban, A. M. Bittner, A. Rastelli, U. Denker, O. G. Schmidt e K. Kern, Phys. Rev. B **72**, 195320 (2005).
- [Katsaros2006] *Investigating the lateral motion of SiGe islands by selective chemical etching.* G. Katsaros, A. Rastelli, M. Stoffel, G. Isella, H. von Känel, A. M. Bittner, J. Tersoff, U. Denker, O. G. Schmidt, G. Costantini e K. Kern, Surf. Sci. **600**, 2608 (2006).

- [Kelires1989] *Equilibrium alloy properties by direct simulation: oscillatory segregation at the Si-Ge(100) 2×1 surfaces*. P. C. Kelires e J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **63** 1164 (1989).
- [Kerr2000] J. A. Kerr em CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999-2000: A ready-reference book for chemical and physical data (CRC Handbook of Chemistry and Physics), D. R. Lide (ed.), CRC Press, Boca Raton, Flórida, 81<sup>st</sup> Edition, 2000.
- [Kittel2002] Charles Kittel e Herbert Kroemer em *Thermal Physics*. W. H. Freeman and Comp. Segunda edição (2002).
- [Koiller1989] *Elastic energies and order in epitaxial SiGe alloys*. B. Koiller e Mark O. Robins, Phys. Rev. B **40**, 12554 (1989).
- [Krause2005] *Shape, strain, and ordering of lateral InAs quantum dot molecules*. B. Krause, T. H. Metzger, A. Rastelli, R. Songmuang, S. Kiravittaya e O. G. Schmidt, Phys. Rev. B **72**, 085339 (2005).
- [Lang2005] *Alloyed Ge(Si)/Si(001) islands: the composition profile and the shape transformation*. C. Lang, D. J. H. Cockayne e D. Nguyen-Manh, Phys. Rev. B **72**, 155328 (2005).
- [Leite2006] *X-Ray Diffraction Mapping of Strain Fields and Chemical Composition of SiGe:Si(001) Quantum Dot Molecules*. M. S. Leite, J. L. Gray, R. Hull, J. A. Floro, R. Magalhães-Paniago e G. Medeiros-Ribeiro, Phys. Rev. B **73**, 121308R (2006).
- [Leite2007] *Alloying mechanisms for epitaxial nanocrystals*. M. S. Leite, G. Medeiros-Ribeiro, T. I. Kamins e R. Stanley Williams. Phys. Rev. Lett. **98**, 165901 (2007).
- [Leitz2006] *Guide to reciprocal space mapping*. Chris Leitz e Mayank Bulsara, não publicado.
- [Magalhães-Paniago2002] *Direct evaluation of composition profile, strain relaxation and elastic energy of Ge:Si(001) self-assembled islands by anomalous x-ray scattering*. R. Magalhães-Paniago, G. Medeiros-Ribeiro, A. Malachias, S. Kycia, T. I. Kamins e R. Stanley Williams, Phys. Rev. B **66**, 245312 (2002).

- [Malachias2003a] *3D composition of epitaxial nanocrystals by anomalous x-ray diffraction: observation of a Si-rich core in Ge domes islands*. A. Malachias, S. Kycia, G. Medeiros-Ribeiro, R. Magalhães-Paniago, T. I. Kamins e R. Stanley Williams, Phys. Rev. Lett. **91**, 176101 (2003).
- [Malachias2003b] *Anomalous scattering on self-assembled islands: direct evaluation of composition profile, strain relaxation and elastic energy*. A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, G. Medeiros-Ribeiro, S. Kycia, T. I. Kamins e R. Stanley Williams, Mat. Res. Soc. Sym. Proc. **737** (2003).
- [Malachias2005] A. Malachias em *X-ray Study of Strain, Composition, Elastic energy and Atomic ordering in Ge islands on Si(001)*. Tese de Doutorado, 2005.
- [Malachias2007] A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, G. Medeiros-Ribeiro, S. Kycia, T. I. Kamins e R. Stanley Williams. Não-publicado.
- [McDaniel2005] *Kinetic control of Ge(Si)/Si(100) dome cluster composition*. E. P. McDaniel, Qian Jiang, P. A. Crozier, Jeff Drucker e David J. Smith, Appl. Phys. Lett. **87**, 223101 (2005).
- [Medeiros-Ribeiro1996] G. Medeiros-Ribeiro em *Crescimento e espectroscopia de pontos quânticos de InAs*. Tese de Doutorado, 1996.
- [Medeiros-Ribeiro1998a] *Shape transition of germanium nanocrystals on a silicon (001) surface from pyramids to domes*. G. Medeiros-Ribeiro, A. M. Bratkovski, T. I. Kamins, D. A. A. Ohlberg e R. S. Williams, Science. **279**, 353 (1998).
- [Medeiros-Ribeiro1998b] *Annealing of Ge nanocrystals on Si(001) at 550 °C: Metastability of huts and the stability of pyramids and domes*. G. Medeiros-Ribeiro, T. I. Kamins, D. A. A. Ohlberg e R. Stanley Williams. Phys. Rev. B **58**, 3533 (1998).
- [Medeiros-Ribeiro2005] *Elastic energy mapping of epitaxial nanocrystals*. G. Medeiros-Ribeiro, A. Malachias, S. Kycia, R. Magalhães-Paniago, T. I. Kamins e R. Stanley Williams, Appl. Phys. A **80**, 1211 (2005).

- [Medeiros-Ribeiro2007a] *Thermodynamics of island compositions comparison of Mechanical and Chemical Energies in Strained 'Ge' Domes on Si(001)*. G. Medeiros-Ribeiro e R. Stanley Williams, *Nano Lett.* **7**, 223 (2007).
- [Medeiros-Ribeiro2007b] G. Medeiros-Ribeiro, não publicado.
- [Merdzhanova2006] *Dendrochronology of strain-relaxed islands*. T. Merdzhanova, S. Kiravittaya, A. Rastelli, M. Stoffel, U. Denker e O. G. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226103 (2006).
- [Mo1990] *Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001)* Y.-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber e M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1020 (1990).
- [Moreau1988] Wayne M. Moreau em *Semiconductor Lithography - principles, practices and materials*. Plenum Press, 1988.
- [Murray2000] *Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies*. C. B. Murray, C. R. Kagan e M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
- [Mutaftschiev1932] B. Mutaftschiev em *The Atomistic nature of crystal growth*. Springer 1932.
- [Nakajima1999] *Direct observation of intermixing at Ge/Si(001) interfaces by high-resolution Rutherford backscattering spectroscopy*. Kaoru Nakajima, Atsushi Konishi e Kenji Kimura, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1802 (1999).
- [Nate2007] Amostras fornecidas por Nate Quitório/HP - Palo Alto.
- [Ostwald1900] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **34** 495 (1900). *Apud* [ZinkAllmang1992].
- [Qteish1988] *Thermodynamic properties of Si-Ge alloys*. A. Qteish e R. Resta. *Phys. Rev. B* **37**, 6983 (1988).
- [Raiteri2002] *Strain maps at the atomic scale below Ge pyramids and domes on a Si substrate*. P. Raiteri, Leo Miglio, F. Valentinotti e M. Celino, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3736 (2002).

- [Raiteri2007] P. Raiteri e R. Magalhães-Paniago, comunicação particular.
- [Rastelli2001] *Reversible shape evolution of Ge islands on Si(001)*. A. Rastelli, M. Kummer e H. von Känel, Phys. Rev. Lett. **87**, 256101 (2001).
- [Rastelli2002a] *Surface evolution of faceted islands*. A. Rastelli e H. von Känel, Surf. Sci. **515**, L493 (2002).
- [Rastelli2002b] *Barrierless formation and faceting of SiGe islands on Si(001)*, J. Tersoff, B. J. Spencer, A. Rastelli e H. von Kanel, Phys. Rev. Lett. **89**, 196104 (2002).
- [Rastelli2004] *Hierarchical Self-Assembly of GaAs/AlGaAs Quantum Dots*. A. Rastelli, S. Stuffer, A. Schliwa, R. Songmuang, C. Manzano, G. Costantini, K. Kern, A. Zrenner, D. Bimberg e O.G. Schmidt, Phys. Rev. Lett. **92**, 166104 (2004).
- [Ross1998] *Coarsening of Self-Assembled Ge Quantum Dots on Si(001)*. F. M. Ross, J. Tersoff e R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **80**, 984 (1998).
- [Rudd2007] *Equilibrium distributions and the nanostructure diagram for epitaxial quantum dots*. Robert R. Rudd, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton, G. Medeiros-Ribeiro e R. S. Williams, J. Comp. and Theor. Nanosc. **4**, 335 (2007).
- [Schedelbeck1997] *Coupled quantum dots fabricated by cleaved edge overgrowth: From artificial atoms to molecules*. G. Schedelbeck, W. Wegscheider, M. Bichler e G. Abstreiter, Science **278**, 1792 (1997).
- [Schmidt2002] *Composition of self-assembled Ge/Si islands in single and multiple layers*. O. G. Schmidt, U. Denker, S. Christiansen e F. Ernst, Appl. Phys. Lett. **81**, 2614 (2002).
- [Schüllli2003a] *Direct determination of strain and composition profiles in SiGe islands by anomalous x-ray diffraction at high momentum transfer*. T. U. Schüllli, J. Stangl, Z. Zhong, R. T. Lechner, M. Sztucki, T. H. Metzger e G. Bauer, Phys. Rev. Lett. **90**, 066105 (2003).
- [Schüllli2003b] Tobias Urs Schüllli em *Anomalous X-ray Diffraction from Semiconductor Nanostructures*. Tese de Doutorado. (2003).

- [Schüllli2005] *Influence of growth temperature on interdiffusion in uncapped SiGe-islands on Si(001) determined by anomalous x-ray diffraction and reciprocal space mapping.* T. U. Schüllli, M. Stoffel, A. Hesse, J. Stangl, R. T. Lechner, E. Wintersberger, M. Sztucki, T. H. Metzger, O. G. Schmidt e G. Bauer, Phys. Rev. B **71**, 035326 (2005).
- [Shchukin1995] *Spontaneous ordering of arrays of coherent strained islands.* V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, P. S. Kopev e D. Bimberg, Phys. Rev. Lett. **75**, 2968 (1995).
- [Sinnott1961] Maurice J. Sinnott em *The solid state for engineers.* John Wiley e Sons, Inc. Segunda edição, 1961.
- [Sluis1993] *Determination of strain in epitaxial semiconductor layers by high-resolution x-ray diffraction.* P van der Sluis, J. Phys. D: Appl. Phys. **26**, A188 (1993).
- [Sonnet2002] *Monte Carlo studies of stress fields and intermixing in Ge:Si<sub>100</sub> quantum dots* Ph. Sonnet e P. C. Kelires, Phys. Rev. B **66**, 205307 (2002).
- [Songmuang2003] *Formation of lateral quantum dot molecules around self-assembled nanoholes.* R. Songmuang, S. Kiravittaya e O. G. Schmidt, Appl. Phys. Lett. **82**, 2892 (2003).
- [Stangl2004] *Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures.* J. Stangl, V. Holý, G. Bauer, Rev. Mod. Phys. **76**, 725 (2004).
- [Stekolnikov2005] *Shape of free and constrained group-IV crystallites: influence of surface energies* A. A. Stekolnikov e F. Bechstedt, Phys. Rev. B **72**, 125326 (2005).
- [Stoffel2007] *Shape oscillations: A walk through the phase diagram of strained islands.* M. Stoffel, A. Rastelli, J. Stangl, T. Merdzhanova, G. Bauer e O. G. Schmidt, Phys. Rev. B **75**, 1133070 (2007).
- [Stranski1938] I. N. Stranski e L. Krastanov, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math-naturwiss. Kl., Abt. 2B **146**, 797 (1938). *Apud* [ZinkAllamang1992].

- [Tersoff1994] *Competing relaxation mechanisms in strained layers*. J. Tersoff e F. K. LeGoues, Phys. Rev. Lett. **72**, 3570 (1994).
- [Tersoff1998] *Enhanced nucleation and enrichment of strained-alloy quantum dots*. J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **81**, 3183 (1998).
- [Tomitori1994] *STM Study of the Ge growth mode on Si(001) substrates*. M. Tomitori, K. Watanabe, M. Kobayashi e O. Nishikawa, Appl. Surf. Sci. **76/77**, 322 (1994).
- [Tsao1993] Jeffrey Y. Tsao em *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*. Academic Press. 1<sup>a</sup> ed. 1993.
- [Tu2007] *Coarsening, Mixing, and Motion: The Complex Evolution of Epitaxial Islands*. Yuhai Tu e J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **98**, 096103 (2007).
- [Uberuaga2000] *Diffusion of Ge below Si(100) surfaces: theory and experiment*. Blas P. Uberuaga, Michael Leskovar, Arthur P. Smith, Hannes Jónsson e Marjorie Olmstead, Phys. Rev. Lett. **84**, 2441 (2000).
- [Vandervelde2003] *Growth of quantum fortress structures in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si via combinatorial deposition*. J. T. E. Vandervelde, P. Kumar, T. Kobayashi, J. L. Gray, T. Pernell, J. A. Floro, R. Hull e J. C. Bean, Appl. Phys. Lett. **83**, 5205 (2003).
- [Vanfleet2007] *Silicon-Germanium interdiffusion and interfaces in self-assembled quantum dots*. R. R. Vanfleet, D. P. Basile, T. I. Kamins, J. Silcox e R. S. Williams, Appl. Phys. A **86**, 1 (2007).
- [Venables2000] Jonh A. Venables em *Introduction to surface and thin film processes*. Cambridge University Press, 2000.
- [Venezuela2001] *Ab initio determination of the atomistic structure of Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> alloy*. P. Venezuela, G. M. Dalpian, Antônio J. R. da Silva e A. Fazzio, Phys. Rev. B **64**, 193202 (2001).
- [Vine2005] *Shape transitions of metastable surface nanostructures*. D. J. Vine, D. E. Jesson, M. J. Morgan, V. A. Shchukin e D. Bimberg, Phys. Rev. B **72**, 241304(R) (2005).

- [Volmer1926] M. Volmer e A. Weber, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **119** 277 (1926). *Apud* [Zinke-Allmang1992]
- [Voohees1992] *Ostwald ripening of two-phase mixtures*. P. W. Voorhees, Annu. Rev. Mater. Sci. **22**, 197 (1992).
- [Wang1997] *Highly selective chemical etching solution of Si vs.  $Si_{1-x}Ge_x$  using  $NH_4OH$  solution*. Feng Wang, Yi Shi, Yang Lu, Sulin Gu e Youdou Zheng, J. Electrochem. Soc. **144**, L37 (1995).
- [Warren1990] B. E. Warren em *X-Ray Diffraction*. Dover publication (1990).
- [Warren1996] *Ostwald ripening and coalescence of a binary alloy in two dimensions using a phase-field model*. James A Warren e Bruce T Murray, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **4** 215 (1996).
- [Williams2000] *Thermodynamics of the size and shape of nanocrystals: epitaxial Ge on Si(001)*, R. Stanley Williams e G. Medeiros-Ribeiro, Annual Review Of Physical Chemistry. **51** 527 (2000).
- [Williams2007] R. Stanley Williams, não publicado.
- [Wulff1901] *Apud* [Zinke-Allmang1992].
- [Yuan2002] *Electrically driven single-photon source*. Z. Yuan, Beata E. Kardynal, R. Mark Stevenson, Andrew J. Shields, Charlene J. Lobo, Ken Cooper, Neil S. Beattie, David A. Ritchie e Michael Pepper, Science **295**, 102 (2002).
- [Zangenberg2001] *Ge self-diffusion in epitaxial  $Si_{1-x}Ge_x$* . N. R. Zangenberg, J. Lundsgaard Hansen, J. Fage-Pedersen e A. Nylandsted Larsen, Phys. Rev. Lett. **87**, 125901 (2001).
- [Zhang2001] *Spontaneously forming nanostructures: Quantum dot molecules and rings*. Y. Zhang, M. Floyd e J. Drucker, J. Appl. Phys. **90** 4748 (2001).
- [Zinke-Allmang1992] *Clustering on surfaces*. Martin Zinke-Allmang, Leonard C. Feldman e Marcia H. Grabow, Surf. Sci. Rep. **16**, 337-463 (1992).

- [Zrenner2002] *Coherent properties of a two-level system based on a quantum-dot photodiode*. A. Zrenner, E. Beham, S. Stuffer, F. Findeis, M. Bichler e G. Abstreiter, *Nature* **418**, 612 (2002).