

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física "Gleb Wataghin"

NANOESTRUTURAS E EFEITOS DE TAMANHO
NA EPITAXIA DE COMPOSTOS III-V

Humberto Rodríguez Gutiérrez

Orientadora: Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências

Outubro de 2001

*A mi esposa Dania, a mi madre y a mi hermana
con todo mi cariño.*

Agradecimentos

- À professora Mônica Alonso Cotta, meus agradecimentos especiais pela orientação, incentivo, atenção, apoio, dedicação e amizade;
- Aos meus amigos e colegas de laboratório Vitor, Roberto, Klaus e João pela ajuda, discussões, companheirismo e convivência agradável;
- Aos professores Mauro M.G. de Carvalho, M. A. A. Pudenzi e Maurício U. Kleinke pelas discussões e sugestões úteis.
- Ao grupo de Microscopia Eletrônica do LNLS Daniel Ugarte, Varlei, Paulo Cesar, Jefferson, Rogério, Sidnei e Daniela pelo ensino, sugestões e pelo ambiente de trabalho agradável com que sempre recebem a todos seus colaboradores.
- Aos doutores Ângelo L. Gobbi, Ayrton A. Bernussi e Evaldo Ribeiro pelo auxílio e valiosas discussões no processamento e caracterização ótica das amostras.
- A Márcia pela eficiência, simpatia e amizade.
- A A.A.G. Vonzuben (Totó) por me transmitir sua valiosa experiência em processamento de amostra e pelo auxílio técnico.
- “A Bruno, Armando y Omar por la amistad y la valiosa ayuda”.
- “A todos mis amigos: Alexis, Maria Ines, Sheila, Ariel, Jereson, Priscila, Eugenio, Ana Claudia, Daniel, Rigoberto, Carmita, Pedro Pablo, Yohandra, Fernanda y Margaret con todo mi cariño”.
- “A toda mi familia por el apoyo constante y el cariño incondicional, a pesar de la lejanía”.
- À UNICAMP e ao Instituto de Física Gleb Wataghin pela oportunidade.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho abordamos temas relacionados com dois métodos de obtenção de nanoestruturas semicondutoras crescidas epitaxialmente. Todas as amostras foram crescidas usando um sistema de Epitaxia por Feixe Químico (CBE). De forma geral as amostras foram caracterizadas usando Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Difração de Elétrons de Alta Energia (RHEED). Na primeira parte deste trabalho estudamos as mudanças na morfologia e no modo de crescimento de filmes homoepitaxiais de InP/InP quando estes são crescidos em regiões de área muito pequena. Neste sentido, estudamos as propriedades de escala dos filmes crescidos mediante o cálculo das funções de correlação da diferença das alturas e do produto das alturas. Mostramos que as mudanças observadas tanto no expoente de rugosidade como no comprimento de correlação paralelo à superfície - que sugerem mudanças no modo de crescimento - estão diretamente relacionadas com o tamanho da área em que ocorre o crescimento. Por outro lado, na segunda parte desta tese concentramos nossa atenção no estudo de nanoestruturas autoformadas em sistemas tensionados. Neste caso caracterizamos a transição de formas de fios para pontos quânticos de InAs crescidos em substratos de InP. Realizamos um estudo sobre a influência de diferentes parâmetros tais como taxa de crescimento, quantidade de material depositado, tipos de substratos (vicinais ou não) e morfologia da superfície na formação dos nanofios de InAs. Nossos resultados sugerem que os nanofios de InAs são formas metaestáveis que se originam por uma difusão anisotrópica na camada *buffer* de InP durante a deposição da primeira monocamada de InAs. Estes evoluem para uma forma mais estável (ilhas) durante o recozimento das amostras. Os mecanismos que originam esta transição são discutidos usando um modelo dinâmico existente na literatura. Um estudo *in situ* foi realizado com o RHEED sobre a formação e evolução temporal das facetas cristalinas que aparecem nestas nanoestruturas. Estes resultados também são discutidos usando o mesmo modelo dinâmico. Na última parte deste trabalho discutimos ainda alguns aspectos relacionados com a organização vertical destas nanoestruturas quando elas são crescidas em sistemas de multicamadas InAs/InP.

Abstract

In this work we discuss issues related to two different methods to obtain epitaxially grown semiconductor nanostructures. The samples were grown by Chemical Beam Epitaxy (CBE) and characterized by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED). In the first part of this work, we studied the changes in the morphology and growth mode of homoepitaxial InP/InP films due to a reduction in the growing area size. Scaling properties of the grown films were obtained by analyzing the behavior of the height-height correlation function and the height product correlation function. We show here that both the roughness exponent and the correlation length parallel to the surface change depending on the size of the area in which growth takes place. The second part of this thesis focused on the study of self-assembled nanostructures obtained in strained heteroepitaxial systems. In this case, we characterized the shape transition from quantum wires to quantum dots of InAs grown on InP substrates. We studied the influence of different parameters such as growth rate, growth time, substrate type (nominal or vicinal) and initial surface morphology on the formation of the InAs quantum wires. Our results suggest that the quantum wires are a metastable shape originated by the anisotropic diffusion over the InP buffer layer during the deposition of the first InAs monolayer. The wires evolve to a more stable shape (dot) during the sample annealing. The mechanisms originating this transition are discussed using a dynamic model existing in literature. We have also made an *in-situ* study by RHEED of the facets formation and evolution during the self-assembling process. These results are discussed within the same dynamic model. Finally we discuss the vertical organization of these nanostructures when multi-layered InAs/InP systems are grown.

Sumário

Capítulo 1. Introdução	1
1.1 Leis de escala e mecanismos de crescimento	2
1.2 Autoformação de nanoestruturas em sistemas tensionados	4
Referências	7
Capítulo 2. Técnicas Experimentais	9
2.1 Epitaxia por Feixe Químico (CBE)	9
2.2. Substratos de InP (001).....	11
2.2.1. Processamento por fotolitografia	12
2.3 Difração de elétrons de alta energia (RHEED).....	13
2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	15
2.4.1 Preparação de amostras	16
2.4.2 Contraste de massa e espessura.....	18
2.4.3 Imagens de campo escuro e campo claro.....	19
2.4.4 Imagens de alta resolução.....	20
2.4.5 Medidas de composição (EDS).....	21
2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	22
2.5.1. Fabricação de pontas de AFM com nanotubos de carbono.....	24
2.6 Fotoluminescência.....	27
Referências	28
Capítulo 3. Homoepitaxia de InP/InP	30
3.1. Efeito do tamanho da superfície de crescimento na morfologia em filmes epitaxiais de InP/InP	30
3.2. Efeito do tamanho da superfície de crescimento nas propriedades de escala.....	35
3.3. Discussão dos resultados.....	39
Referências	42
Capítulo 4. Nanoestruturas auto-organizadas de InAs/InP	43
4.1. InAs em camadas planas de InP	44
4.1.1. Influência da taxa de crescimento e da espessura de InAs.....	44
4.1.2 Transição de formas das nanoestruturas de InAs	47
4.1.3 Formação e evolução de facetas nas nanoestruturas de InAs.....	51
4.2 InAs em superfícies corrugadas de InP.	56
4.2.1 Nanoestruturas de InAs em superfícies corrugadas de InP.	56
4.2.2 Influência do tempo de recozimento	59

4.2.3 Formação de ilhas de InAs pela troca de As/P.....	62
4.3 Discussão dos resultados do capítulo.....	63
4.3.1 Formação e evolução de facetas nas nanoestruturas de InAs.....	63
4.3.2 Transição de QWr's para QD's de InAs.....	66
Referências	69
Capítulo 5. Organização vertical de nano- estruturas de InAs.	71
5.1 Influência do campo de tensão na formação dos QWr's de InAs	72
5.1 Multicamadas de QWr's de InAs	74
Referências	79
Capítulo 6. Conclusões Gerais.....	80
Publicações Associadas	82

Capítulo 1. Introdução

A obtenção em laboratório de diferentes tipos de nanoestruturas semicondutoras possibilitou a construção de sistemas eletrônicos de baixa dimensionalidade. Utilizando as barreiras de energia criadas através das interfaces entre dois materiais os portadores podem ficar confinados em uma, duas ou três dimensões obtendo-se desta maneira poços, fios ou pontos quânticos, respectivamente [1]. Cada um destes sistemas possui suas próprias características de transporte e estrutura eletrônica, que vão desde condutividade quantizada até estruturas eletrônicas parecidas à dos átomos isolados. Isto abriu um novo horizonte não só para os estudos fundamentais em física quântica mas também para a fabricação de dispositivos quânticos de nova geração. Entre estes podemos citar transistores de um só elétron [3-5], diodos de tunelamento ressonante [6,7], memórias óticas baseadas em pontos quânticos [8] e lasers semicondutores com alta eficiência de emissão [9].

Na área de semicondutores obtidos epitaxialmente existem duas maneiras mais comuns de fabricar nanoestruturas. A primeira pode envolver processos de litografia, corrosão úmida e seca, recrescimento em amostras processadas e/ou epitaxia seletiva [10]. A outra aproveita o crescimento de heteroestruturas tensionadas (materiais com diferentes parâmetros de rede) que originam a nucleação de nanoestruturas auto-formadas devido à relaxação da energia elástica nelas acumulada.

Cada uma destas técnicas tem suas vantagens e desvantagens. Por exemplo, o uso de máscaras com aberturas que limitam a área de crescimento, tem a vantagem de produzir nanoestruturas com tamanhos uniformes e localização espacial controlável. Porém, a complexidade dos processos envolvidos para obter as máscaras, além do alto custo, exige cuidados especiais com a limpeza da superfície onde se realiza o

crescimento; a presença de resíduos do processamento pode afetar drasticamente a morfologia e as propriedades elétricas e óticas do material depositado.

Contrariamente, a obtenção de nanoestruturas auto-formadas a partir de heteroestruturas tensionadas tem a vantagem de ser um processo relativamente simples que ocorre espontaneamente durante o crescimento das amostras. Contudo, a obtenção de distribuições de tamanhos e formas uniformes, e a localização espacial controlada destas nanoestruturas continuam sendo o centro das pesquisas nesta área.

Na presente tese abordaremos temas relacionados com estes dois métodos de obtenção de nanoestruturas. Na primeira parte estudaremos as mudanças na morfologia e no modo de crescimento de filmes homoepitaxiais de InP/InP quando estes são crescidos em regiões de área muito pequena. Já na segunda parte concentramos nossa atenção no estudo de nanoestruturas auto-formadas de InAs/InP. Neste caso caracterizamos a transição de formas de fios (1D) para pontos quânticos (0D). Também discutiremos alguns aspectos relacionados com a organização vertical destas nanoestruturas quando elas são crescidas em sistemas de multicamadas InAs/InP.

1.1 Leis de escala e mecanismos de crescimento

Nos últimos anos, o estudo de superfícies e interfaces rugosas durante o crescimento epitaxial tem recebido uma atenção considerável por parte da comunidade científica. Particularmente, a análise das propriedades de escala nestes processos mostrou ser um instrumento útil para a identificação dos mecanismos de crescimento. Isto pode ser feito comparando os expoentes de escala medidos em laboratório e aqueles obtidos por diferentes modelos discretos e contínuos que existem na literatura [11]. Para a técnica de epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) e outras a ela relacionadas, a morfologia da superfície depende principalmente da velocidade de deposição e a temperatura do substrato, as quais controlam a população de átomos na superfície e a velocidade de difusão das espécies. Dependendo dos valores relativos destas variáveis podem ser observadas morfologias exibindo rugosidade de origem cinética ou superfícies atômica e planas.

Em geral as superfícies em crescimento podem apresentar comportamento de escala simples. Neste caso a largura da interface material-ambiente ($W(t)$) aumenta como uma potência do tempo ($W(t) \sim t^\beta$) [11]. Esta largura eventualmente satura num valor que aumenta, em forma de lei de potência, com o tamanho do sistema ($W_{sat}(L) \sim L^\alpha$) [11]. Neste caso a largura da interface pode ser identificada como a rugosidade da superfície:

$$W(L) \equiv \left[\left\langle (h(r) - \bar{h})^2 \right\rangle_r \right]^{\frac{1}{2}}$$

onde $L = |r - r'|$ e h é a altura da interface no ponto r .

Os expoentes α e β são chamados expoente de rugosidade e expoente de crescimento, respectivamente. Expoentes α entre 0.2 e 0.3 têm sido medidos em superfícies crescidas num regime bidimensional (2D) [12] onde o mecanismo dominante no crescimento é a relaxação pela difusão superficial dos átomos. Por outro lado, α 's maiores, próximos a 1, foram reportados em superfícies que apresentam formação de estruturas tipo *mounds* ou pirâmides. Neste caso barreiras de energia na borda dos degraus (barreira Schwoebel [11,13]) confinam o movimento dos átomos e levam a um crescimento instável [11].

Como mencionamos anteriormente os expoentes α e β medidos experimentalmente podem ser comparados com os gerados através de equações contínuas que descrevem a evolução temporal das superfícies em crescimento. Estas equações têm a forma geral:

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

onde o termo $\eta(x, t)$ representa a aleatoriedade do sistema e $G(h, x, t)$ é uma função geral que pode ser escrita como a somatória de diferentes termos que dependem de h , x e t . A forma destes termos depende do tipo de processo que eles pretendem descrever. Muitas vezes $G(h, x, t)$ inclui termos não-lineares a fim de reproduzir os expoentes de escala obtidos experimentalmente.

Na prática, porém, nem sempre é possível medir β e muitos autores utilizam somente a medida de α para poder identificar o tipo de equação ou modelo que descreve o comportamento da superfície analisada [11,12].

Existem vários métodos para obter os expoentes de escala [11], um deles é através do cálculo da função de correlação da diferença de alturas (C_1) :

$$C_1(L) \equiv \left[\left\langle (h(r) - h(r'))^2 \right\rangle_r \right]^{\frac{1}{2}}$$

Esta função apresenta o mesmo comportamento de escala que a função rugosidade. O expoente de rugosidade pode ser determinado da relação:

$$C_1(L) \sim L^\alpha \quad (L \ll \xi_{||})$$

onde $\xi_{||}$ é o comprimento de correlação paralelo à superfície. A função C_1 pode ser diretamente relacionada com equações contínuas que modelam o crescimento [11].

Outra função particularmente útil na caracterização de superfícies é a função de correlação do produto das alturas (C_2):

$$C_2(L) \equiv \left\langle h(r) \cdot h(r') \right\rangle_r$$

Vários trabalhos mostraram que C_2 é sensível a mudanças no tamanho típico ou características das estruturas que se formam nas superfícies crescidas [14]. A posição dos mínimos de C_2 varia proporcionalmente com o tamanho destas estruturas. Estas duas funções (C_1 e C_2) serão usadas no capítulo 3 para caracterizar as superfícies de InP/InP.

1.2 Auto-formação de nanoestruturas em sistemas tensionados

O crescimento heteroepitaxial ocorre quando um filme de um determinado material é depositado num substrato cristalino de composição química diferente. Dependendo do descasamento entre as constantes da rede dos dois materiais (filme e substrato) e a quantidade de material depositado, três modos diferentes de crescimento podem ocorrer [15,16,17]: Frank-van der Merve (FM), Stranski Krastanov (SK) e Volmer-Weber (VW); na

figura 1.1 mostramos esquematicamente as características de cada modo. O crescimento camada a camada (2D) corresponde ao modo FM. No modo SK aparecem ilhas tri-dimensionais junto com um filme fino que geralmente é chamado de “camada molhante”. Por último, no modo VW a morfologia está caracterizada somente pela presença de ilhas 3D.

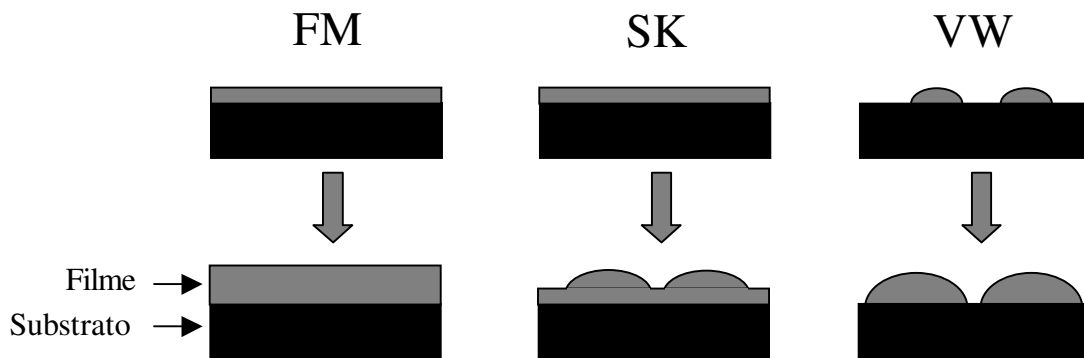


Figura 1.1 Esquema dos três modos principais de crescimento heteroepitaxial. No modo SK para os primeiros instantes do crescimento aparece uma fina camada tensionada (parte superior). Com o aumento da quantidade de material depositado a espessura do filme torna-se maior que uma certa “espessura crítica”. Neste ponto, começam a se formar ilhas 3D coerentes que coexistem com um filme fino comumente chamado “camada molhante”. A formação das ilhas permitem a relaxação parcial da tensão através da deformação do filme e do substrato.

Neste trabalho estamos interessados no modo Stranski-Krastanov que geralmente é observado em crescimentos de sistemas heteroepitaxiais tensionados, levando à auto-formação de nanoestruturas coerentes (sem defeitos cristalinos). As nanoestruturas podem aparecer tanto em forma de ilhas tridimensionais (QD's, *quantum dots*) como em formas alongadas, quando o comprimento na direção de alongamento é muito maior que na direção perpendicular as estruturas são chamadas de QWr's (*quantum wires*). Estas permitem a relaxação parcial da tensão através da deformação do filme e do substrato. Diversos trabalhos teóricos e experimentais têm sido desenvolvidos com o objetivo de entender os mecanismos básicos que determinam as distribuições de tamanhos e formas destas nanoestruturas [15-28]. As técnicas utilizadas no crescimento deste tipo de sistemas são basicamente de não equilíbrio. Contudo, diversos modelos que usam somente considerações de equilíbrio conseguiram captar a essência do processo de

auto-formação [16-21]. Na tentativa, porém, de explicar propriedades das nanoestruturas que apresentam comportamento fora do equilíbrio [26,29], modelos dinâmicos e simulações Monte Carlo têm sido desenvolvidos com o objetivo de reproduzir e entender os mecanismos de formação das nanoestruturas [22-24].

Sistemas de heteroestruturas tais como Si/Ge e InAs/GaAs têm sido amplamente estudados nos últimos anos [25-28]. Neste caso, QD's são geralmente obtidos e as distribuições de tamanhos assim como as transições de forma podem ser explicadas usando argumentos energéticos. Contrariamente, nanoestruturas de InAs incorporadas numa matriz de InP (descasamento de $\sim 3,2\%$) apresentam um comportamento mais complexo e mais difícil de ser explicado considerando somente argumentos energéticos e de equilíbrio. Quando o InAs é depositado em substratos de InP, a formação de dois tipos de nanoestruturas (QWR's e QD's) foi reportada. Resultados recentes sugerem que a morfologia da superfície [30] e/ou a composição química [31] da camada *buffer* de InP (InP, InAlAs ou InGaAs) são determinantes na forma final das nanoestruturas de InP. Porém, as condições e os mecanismos que originam cada tipo de nanoestrutura ainda não estão esclarecidos e os resultados reportados por diferentes grupos parecem ser contraditórios. Gonzales et al [30] mostraram que os QD's só se formam em superfícies planas onde não existem morfologias com características anisotrópicas da camada *buffer* de InP, caso contrario QWR's de InAs são obtidos. Porém, outros grupos (entre eles o nosso) observaram QD's de InAs crescidos tanto em superfícies planas de InP como em superfícies com uma morfologia altamente anisotrópica [29,32]. No capítulo 4 discutimos estes resultados e reportamos a transição de formas (de QWR's para QD's) no sistema InAs/InP. Os possíveis mecanismos que originam esta transição são discutidos, dentro de modelos de não equilíbrio existentes na literatura.

Outro aspecto muito discutido na atualidade é a origem da formação de facetas nas nanoestruturas e o papel delas no processo de auto-formação [21,26,27,33]. Usando modelos de equilíbrio é possível prever transições entre formas diferentes de ilhas, levando em consideração a energia livre superficial extra que está associada a cada tipo de faceta. No presente trabalho também estudamos a formação e evolução das facetas nas nanoestruturas de InAs, discutindo os resultados em função dos modelos teóricos existentes na literatura.

Referências

- [1] M. Asada et al., *IEEE J. Quantum Electronics*, QE-22 (1986) p.1915.
- [2] M.H.Devoret e H.Grabert, in *Single Charge Tunneling* (Plenum Press, New York, 1991).
- [3] L.Zhuang, L.Guo e S.Y.Chou, *Appl.Phys.Lett.* 72, 1205 (1998).
- [4] B.H.Choi, S.W.Hwang, I.G.Kim, H.C.Shin, Y.Kim e E.K.Kim, *Appl.Phys.Lett.* 73, 3129 (1998).
- [5] J.W.Park, K.S.Park, B.T.Lee, C.H.Lee, S.D.Lee, J.B.Choi, K.-H.Yoo, J.Kim, S.C.Oh, S.I.Park, K.T.Kim e J.J.Kim, *Appl.Phys.Lett.* 75, 566 (1999).
- [6] E. E. Vdovin, A. Levin, A. Patane, L. Eaves, P. C. Main, Yu. N. Khanin, Yu. V. Dubrovskii, M. Henini, G. Hill. *Science* 290, 122 (2000).
- [7] M. Borgstrom, T. Bryllert, T. Sass, B. Gustafson, L.-E. Wernersson, W. Seifert and L. Samuelson. *Appl. Phys. Lett.* 78, 3232 (2001).
- [8] D. Bimberg, M. Grundmann, F. Heinrichsdorff, N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, M.V. Maximov, Y.M. Shernyakov, B.V. Volovik, A.F. Tsatsul'nikov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov. *Thin Solid Films* 367, 235 (2000).
- [9] A.J. Shields, M.P. O'Sullivan, I. Farrer, D.A. Ritchie, K. Cooper, C.L. Foden and M. Pepper. *Appl. Phys. Lett.* 74, 735 (1999); G. Yusa and H. Sakaki. *Appl. Phys. Lett.* 70, 345 (1997);
- [10] H. Heinecke, B. Baur, A. Miklis, R. Matz, C. Cremer and R. Höger. *J. Cryst. Growth* 124, 186 (1992). H. Sugiura, T. Nishida, R. Iga, T. Yamada and T. Tamamura. *J. Cryst. Growth* 121, 579 (1992). O. Kayser. *J. Cryst. Growth* 107, 989 (1991). Y.L. Wang, A. Feyngenson, R. A. Hamm, D. Ritter, J.S. Weiner, H. Temkim and M.B. Panish. *Appl. Phys. Lett.* 59, 443 (1991).
- [11] *"Fractal Concepts in Surface Growth"*, A.L. Barabasi and H.E. Stanley. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [12] G. Lengel, R.J. Phaneuf, E.D. Willians, S. Das Sarma, W. Beard and F.G. Johnson. *Phys. Rev. B* 60, R8469 (1999).
- [13] R.L. Schwoebel. *J. Appl. Phys.* 30, 77 (1959).

- [14] J.A. Stroschio, D.T. Pierce, M.D. Stile, A. Zangwill and L.M. Sander. *Phys. Rev. Lett.* 75, 4246 (1995).
- [15] D.J. Eaglesham and M. Cerullo. *Phys. Rev. Lett.* 64, 1943 (1990).
- [16] I. Daruka and A-L Barabási. *Phys. Rev. Lett.* 79, 3708 (1997).
- [17] I. Daruka and A-L Barabási. *Appl. Phys. Lett.* 72, 2102 (1998).
- [18] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, P.S. Kop'ev and D. Bimberg. *Phys.Rev.Lett.* 75, 2968 (1995).
- [19] B.J.Spencer and J.Tersoff. *Phys.Rev.Lett.* 79, 4858 (1997).
- [20] F.M. Ross, J.Tersoff and R.M. Tromp. *Phys.Rev.Lett.* 80, 984 (1998).
- [21] I. Daruka, J.Tersoff and A.L. Barabási. *Phys.Rev.Lett.* 82, 2753 (1999).
- [22] T.T. Ngo, P.M. Petroff, H. Sakaki and J.L. Merz. *Phys.Rev. B* 53, 9618 (1996).
- [23] C. Ratsch, A. Zangwill, P. Smilauer. *Surf. Sci.* 314, L937 (1994).
- [24] A.L. Barabási. *Appl. Phys. Lett.* 70, 2565 (1997).
- [25] S.A. Chaparro, J. Drucker, Y. Zhang, D. Chandrasekhar, M.R. McCartney and D.J. Smith. *Phys.Rev.Lett.* 83, 1199 (1999).
- [26] G.Medeiros-Ribeiro, T.I. Kamins, D.A.A. Ohlberg and R.S. Williams. *Phys.Rev. B* 58, 3533 (1998).
- [27] G.Medeiros-Ribeiro, A.L. Bratkovski, T.I. Kamins, D.A.A. Ohlberg and R. Stanley Williams. *Science.* 279, 353 (1998).
- [28] Q. Xie, P. Chen and A. Madhukar. *Appl. Phys. Lett.* 65, 2051 (1994).
- [29] H.R. Gutiérrez, M.A. Cotta, M.M.G. de Carvalho. *Submitted for publication.*
- [30] L.Gonzalez, J.M. Garcia, R. Garcia, F. Briones, J. Martinez-Pastor and C. Ballesteros. *Appl. Phys. Lett.* 76, 1104 (2000).
- [31] J. Brault, M. Gendry, G. Grenet and G. Hollinger. *Appl. Phys. Lett.* 73, 2932 (1998).
- [32] C.A.C. Mendonça, M.A. Cotta, E.A. Meneses and M.M.G Carvalho. *Phys.Rev. B* 57, 12501 (1998).
- [33] J.Tersoff and F.G. LeGoues. *Phys.Rev.Lett.* 72, 3570 (1994).

Capítulo 2. Técnicas Experimentais

2.1 Epitaxia por Feixe Químico (CBE)

Para o crescimento das nossas amostras foi usado o sistema CBE (*Chemical Beam Epitaxy*) (modelo Riber 32) do IFGW-Unicamp. A figura. 2.1 mostra o esquema geral do equipamento. Durante o crescimento o substrato aquecido é mantido na câmara de alto vácuo onde são injetados os precursores, hidretos como fonte de átomos do grupo V e vapores de organometálicos como fonte do grupo III. A temperatura da superfície é controlada com a ajuda de um pirômetro infravermelho calibrado pelo ponto de fusão do InSb [1]. Os precursores do grupo V são AsH₃ e PH₃ como fontes de As e P respectivamente. Estes hidretos são decompostos termicamente logo antes de serem injetados na câmara de crescimento com o objetivo de aumentar a reatividade das espécies que chegam à superfície do cristal. Como fontes do grupo III (In e Ga) são utilizados trimetilíndio (TMI) e trietilgálio (TEG). Como o crescimento ocorre a pressões de $\sim 10^{-5}$ Torr, também é possível monitorar a superfície cristalina *in situ* por difração de elétrons de alta energia; RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*).

No CBE, o uso de um feixe molecular de organometálicos introduz maior complexidade nas reações químicas superficiais quando comparado com o MBE. Essas reações químicas são catalisadas pela superfície como na técnica de Deposição Química por Vapores Organometálicos (MOCVD), o que torna possível o crescimento de área seletiva [2-5]. Neste, a superfície do cristal é parcialmente recoberta, geralmente por um material dielétrico que não catalisa a quebra (por pirólise) das moléculas organometálicas. Assim, o filme é depositado somente nas áreas onde a superfície do substrato cristalino encontra-se exposta. No sistema MBE este tipo de crescimento seletivo normalmente não ocorre.

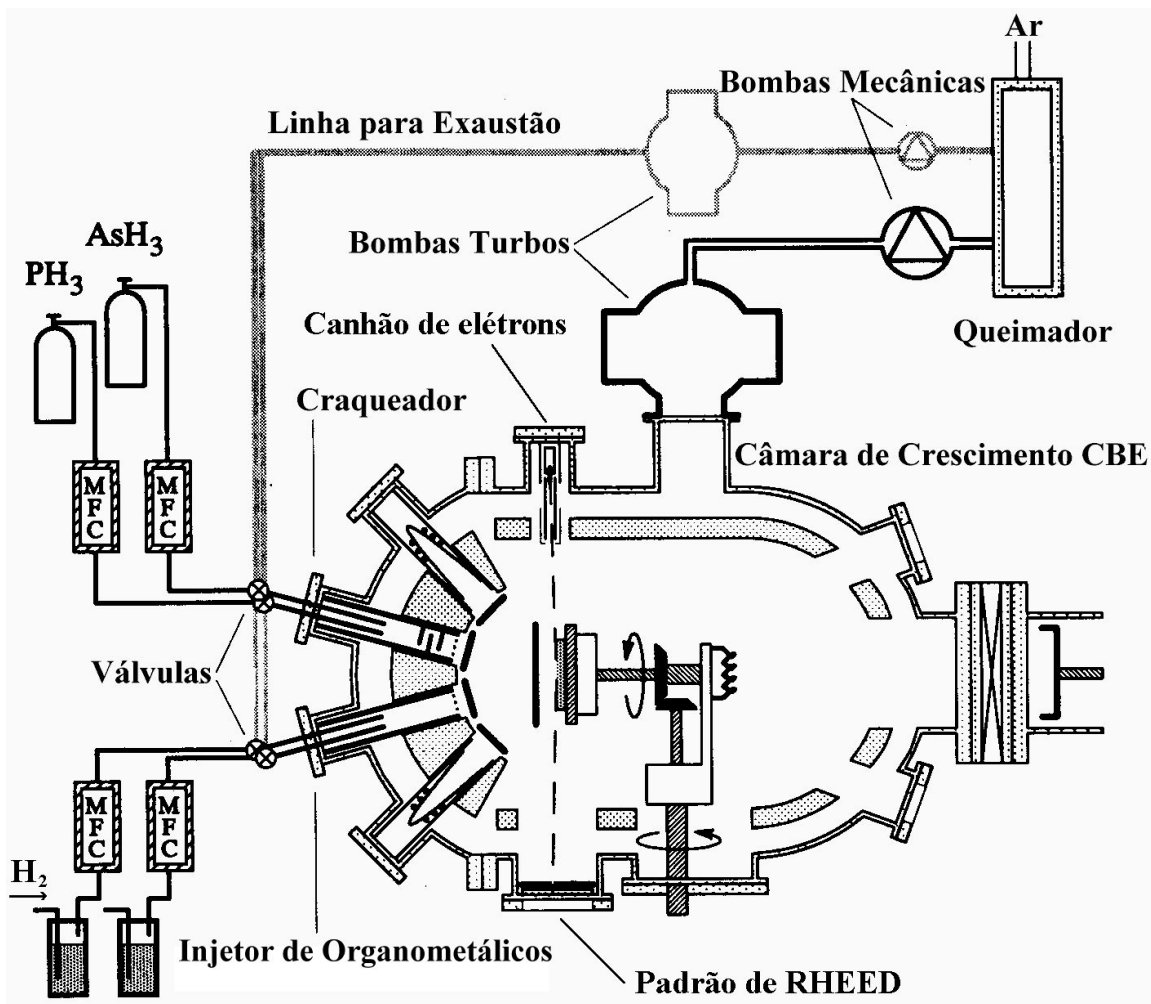


Figura 2.1. Esquema do sistema CBE usado no crescimento de nossas amostras.

Embora no CBE os precursores sejam quimicamente mais complexos do que no MBE, o crescimento no intervalo de temperatura (por este motivo propositalmente escolhido) de 460 a 530°C garante a eficiência da pirólise das moléculas organometálicas, de modo que a taxa de crescimento é praticamente constante durante o processo (uma vez que a dessorção e a evaporação são desprezíveis no intervalo de temperaturas considerado) [6,7]. Isto faz com que os processos microscópicos superficiais durante o crescimento por CBE possam ser tratados, com boa aproximação neste intervalo, usando os modelos existentes para MBE.

2.2. Substratos de InP (001).

Os crescimentos foram feitos sobre substratos nominais e vicinais de InP (001). Idealmente, a superfície do substrato nominal é constituída por um único terraço e, portanto, somente ligações pendentes perpendiculares ao plano singular estão presentes. Na prática, devido ao erro no ângulo de corte do cristal em torno do plano singular, a superfície do substrato nominal é formada por terraços separados por degraus, os quais possuem ligações pendentes da rede cristalina na direção paralela ao plano singular. Já os substratos vicinais são obtidos por meio de um ângulo e direção de corte intencionais, promovendo a formação de uma superfície com maior densidade de degraus. Assim, a densidade de degraus superficiais depende do ângulo de corte do cristal.

Por ser o cristal de InP uma liga binária (A-B) [2,10], as ligações pendentes em degraus ortogonais são de elementos diferentes, como pode ser visto na figura 2.14. Por este motivo, a mudança na direção do corte produz substratos vicinais com características diferentes. No caso do plano (001), se o ângulo do corte (medido a partir da direção [001]) for orientado na direção $[\bar{1}\bar{1}0]$, os degraus formados terminarão em ligações pendentes de In e o substrato é denominado substrato vicinal tipo-A. Por outro lado, se for orientado na direção $[\bar{1}10]$ serão formados substratos vicinais tipo-B, cujos degraus terminam em ligações do elemento P. No entanto, podem ser obtidas superfícies mistas (com ambos os degraus) cortando o cristal numa direção intermediária às direções cristalinas citadas.

Na tabela 2.1 estão resumidos os principais tipos de substratos que foram usados nos nossos experimentos.

Substrato	Plano singular	Ângulo do corte	Direção do corte
Nominal	(001)	$\leq 0.1^\circ$	–
Vicinal tipo-A	(001)	2°	$[\bar{1}\bar{1}0]$
Vicinal tipo-C	(001)	2°	[011]

Tabela 2.1 – Características dos substratos de InP empregados.

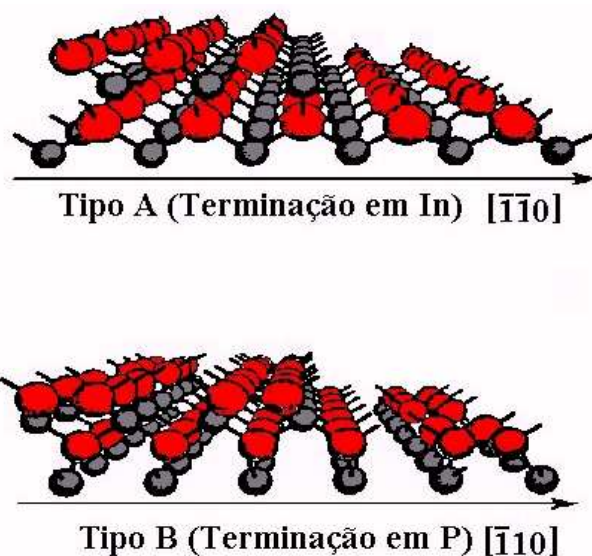


Figura 2.14. – Ilustração esquemática das estruturas químicas dos degraus A e B.

2.2.1. Processamento por fotolitografia

A obtenção das máscaras dielétricas usadas na epitaxia seletiva (descrita na seção anterior) é feita utilizando um método de fotolitografia convencional. Este processo é representado esquematicamente na figura 2.2. Primeiramente é depositada uma camada de dielétrico (no nosso caso SiO_2), depois com a ajuda de uma máscara ótica o padrão desejado é transferido (usando radiação ultravioleta) para um foto-resiste espalhado sobre o dielétrico. Através de corrosão úmida (com *buffer* HF) o padrão no foto-resiste é transferido para o dielétrico. Desta maneira o substrato cristalino fica exposto nas regiões delimitadas pela máscara de dielétrico, e nestas regiões o filme será depositado. No nosso caso, utilizamos o resiste AZ-1400 e o revelador AZ400:H₂O (1:3). A máscara utilizada tem padrões com linhas de largura variável (da ordem de dezenas de micra) e espaçamento entre elas de 100 μm . O crescimento seletivo descrito no próximo capítulo foi realizado nesta região entre as linhas.

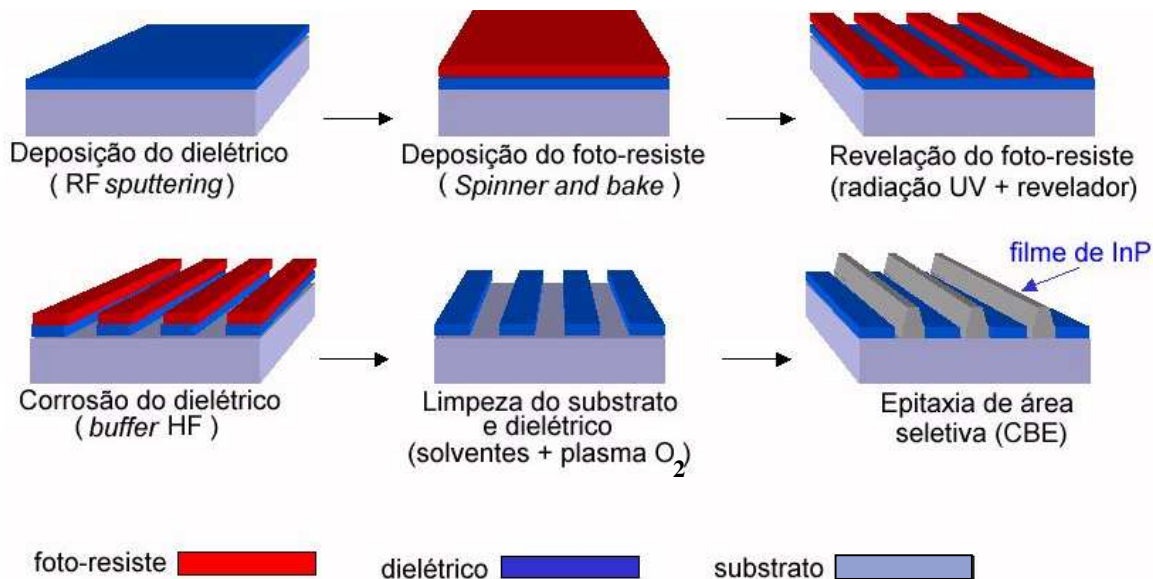


Figura 2.2. Esquema do processo de fotolitografia.

Como foi mencionado no capítulo 1, a qualidade dos filmes depositados por CBE é muito sensível ao tipo de limpeza realizada após retirar o foto-resiste da superfície do dielétrico. A limpeza geralmente é feita usando solventes orgânicos (acetona, metanol e isopropanol) e expondo a amostra a um plasma de O_2 . No nosso caso, para a limpeza final usamos uma câmara de plasma de O_2 de placas paralelas (que não sofre contaminação com resiste). Ainda assim, resíduos do processo podem ser observados na superfície exposta do substrato. Como veremos no capítulo 3, estes resíduos podem agir como micromáscaras que limitam o crescimento a regiões ainda menores que as delimitadas pela máscara de dielétrico. Este efeito, geralmente não desejado, foi aproveitado no nosso caso para estudar o comportamento do modo de crescimento e as propriedades de escala das superfícies quando estas são crescidas em área de dimensões submicrométricas.

2.3 Difração de elétrons de alta energia (RHEED)

O sistema RHEED por nós utilizado está acoplado à câmara de crescimento e proporciona informação estrutural da superfície do filme que está sendo depositado. A geometria do RHEED é ilustrada na figura 2.3. Um feixe de elétrons com energia de 20

keV (no nosso caso) incide no substrato com um ângulo θ ($0 \leq \theta \leq 5^\circ$). O padrão de difração de RHEED gerado pela superfície da amostra é projetado numa tela de fósforo situada apropriadamente numa das janelas da câmara de crescimento (figura 2.1). O padrão obtido na tela pode ser filmado por uma câmara conectada a uma placa de captura de vídeo. A imagem digitalizada é armazenada no computador para análise posterior.

Os padrões de RHEED podem ser otimizados girando o azimute da amostra (ângulo ϕ na figura 2.3) até que a direção cristalina que se deseja analisar fique paralela à direção de incidência do feixe de elétrons (neste trabalho o termo azimute será usado para nos referirmos à direção de incidência do feixe). A difração do feixe incidente leva à formação de pontos e/ou linhas (dependendo das características da superfície) de intensidade modulada normais à borda de sombra produzida pela amostra [8]. Estes pontos e/ou linhas estão superpostos num fundo de intensidade bastante uniforme cuja origem é devida aos elétrons espalhados inelasticamente.

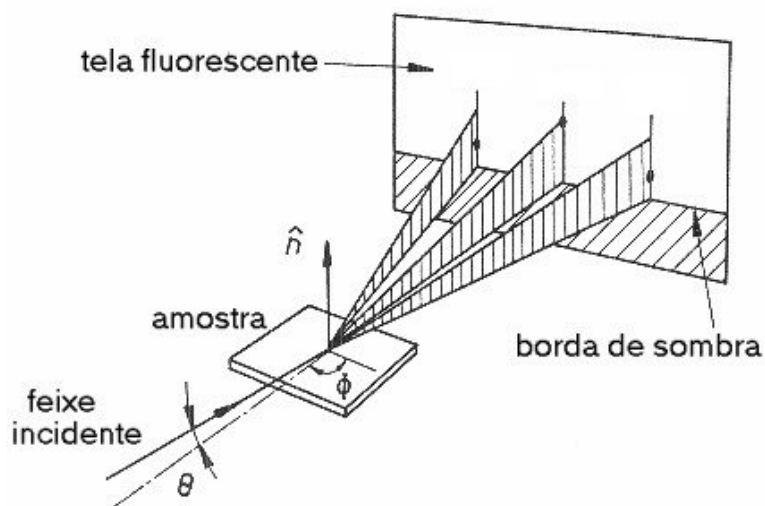


Figura 2.3. Esquema da geometria do RHEED. O feixe de elétrons incide com um baixo ângulo (θ) e azimute (ϕ) no plano da superfície, produzindo um padrão de difração que depende da morfologia da superfície.

O processo de difração em RHEED não é um fenômeno de reflexão pura. O feixe espalhado geralmente não deixa o material pelo mesmo ponto em que entrou. Muitas superfícies são rugosas e o padrão de difração é produzido na transmissão através das

irregularidades da superfície (figura 2.4). Mesmo no caso de superfícies atômicamente planas existe um comprimento de penetração do feixe de elétrons, geralmente restrito às camadas mais externas do cristal. Neste último caso, porém, considera-se que esta penetração é desprezível.

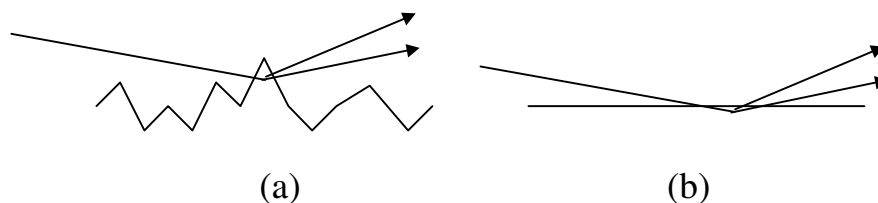


Figura 2.4 Modos de difração de elétrons. (a) difração por transmissão-reflexão, cujo resultado é um padrão de pontos. (b) difração por reflexão pura, resultando num padrão de linhas.

Os padrões obtidos por transmissão-reflexão e aqueles por reflexão pura freqüentemente diferem [9]. No primeiro caso o padrão de difração apresenta-se na forma de pontos, enquanto que no segundo caso o padrão é formado por linhas alongadas na direção perpendicular à superfície espalhadora. Estas diferenças nos padrões de difração são geralmente usadas para monitorar tanto a qualidade das interfaces crescidas como a evolução da morfologia dos filmes em crescimento. Com a ajuda do RHEED é possível também identificar tipos de reconstrução e formação de facetas cristalinas nas superfícies estudadas, como veremos no capítulo 4.

2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Outra técnica muito útil na caracterização de materiais é a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Da mesma forma que o RHEED, o TEM utiliza a interação de um feixe de elétrons com o material a ser analisado, só que neste último tanto a geometria como as características da amostra (e do feixe de elétrons) são bem diferentes.

No TEM, o canhão de elétrons gera um feixe de alta energia (>100 keV) que é direcionado por um sistema primário de lentes magnéticas (condensadoras). Este feixe de elétrons passa através de uma amostra preparada especialmente para esta medida com espessura de algumas dezenas de nanômetros. Com um segundo sistema de

lentes (objetiva, intermediárias e projetrizes) é possível obter uma imagem direta da amostra ou um padrão de difração dos elétrons transmitidos através dela.

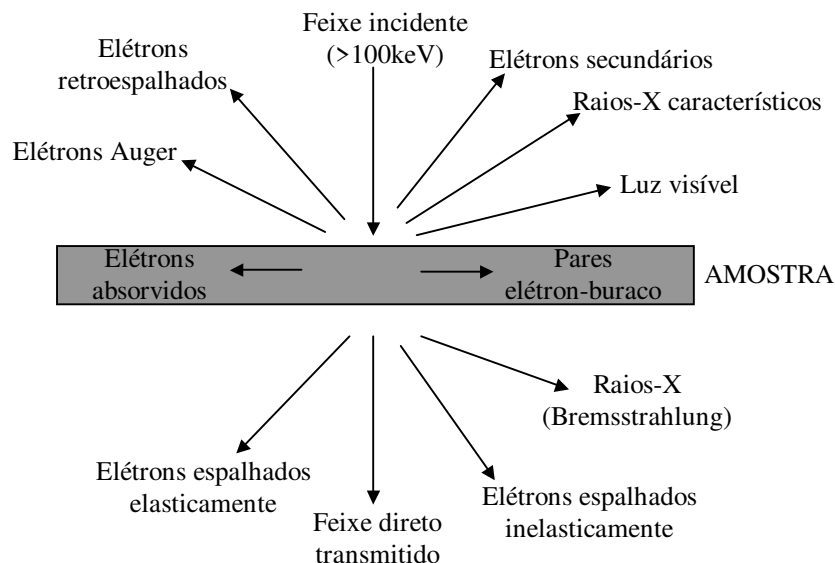


Figura 2.5. Sinais secundários gerados quando o feixe de elétrons de alta energia interage com a amostra.

A interação dos elétrons com a amostra gera uma gama de sinais secundários; alguns deles são mostrados na figura 2.5. A combinação da alta energia dos elétrons (que tem uma implicação direta na resolução do equipamento) e a geração destes sinais secundários torna possível a obtenção de informações sobre o material com resolução subnanométrica. Estas informações abrangem desde campos de tensão, defeitos e estrutura cristalina até composição química. O microscópio usado na análise das nossas amostras foi um JEM 3010 URP 300 kV, do LME/LNLS.

2.4.1 Preparação de amostras

A preparação de amostras é um ponto importante num experimento de TEM. A espessura da amostra no final do processo deve ser de algumas dezenas de nanômetros. Cada sistema e/ou material requer um procedimento diferente de preparação. A escolha deste procedimento também depende do objetivo da medida, ou seja, que característica específica do sistema se está querendo estudar. O tempo de preparação pode levar até dois dias dependendo da complexidade da amostra.

Nas nossas amostras o objetivo foi observar a seção transversal (XTEM) das camadas crescidas epitaxialmente (figura 2.6). O processo de preparação de amostras neste caso inclui duas etapas de polimento mecânico [10], uma manual até a amostra ficar com espessura entre 70-90 μm e outra automática (no *dimpler* [10]) até chegar a aproximadamente 15 μm de espessura. A partir desse ponto a redução da espessura deve ser realizada com um feixe de íons. Em particular os substratos de InP são muito frágeis e toda a manipulação da amostra exige um extremo cuidado. Na etapa final da preparação o ângulo de incidência do feixe de íons com relação à superfície da amostra foi de 4 graus, a voltagem de aceleração usada foi de 4 kV. A velocidade de rotação da amostra não foi uniforme, de tal modo a favorecer a incidência do feixe de íons perpendicularmente à linha de cola (a qual é paralela à superfície crescida da amostra [10]), ver figura 2.6. Estas condições foram escolhidas para garantir o desbaste uniforme da cola e do substrato. Não devem ser usados ângulos maiores de incidência do feixe de íons nem uma rotação uniforme da amostra pois notamos que estas condições não garantem uma boa qualidade na amostra que finalmente será observada no TEM.

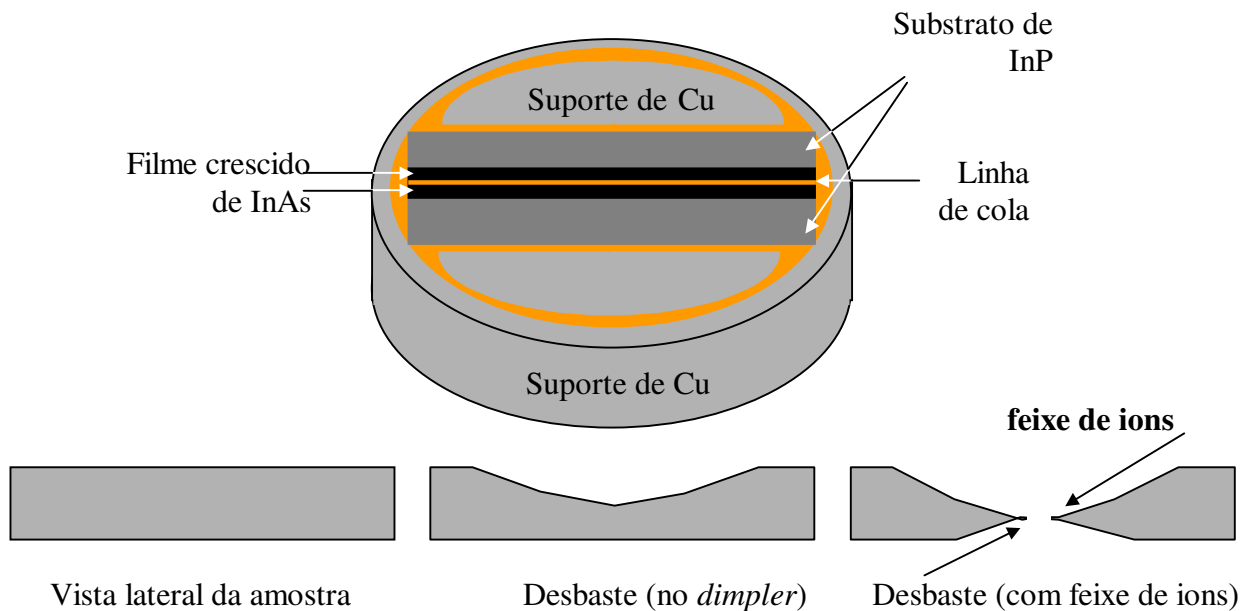


Figura 2.6. Esquema mostrando a geometria da amostra preparada para XTEM.

2.4.2 Contraste de massa e espessura

Quando os elétrons atravessam o material, muitos deles são espalhados elasticamente pelos núcleos atômicos. A seção eficaz para o espalhamento elástico (tipo Rutherford) depende fortemente do número atômico Z e da espessura da amostra. Regiões com maior Z (maior massa) espalham mais elétrons do que as de menor Z . Por outro lado, como o livre caminho médio dos elétrons é constante (quando Z é constante), regiões da amostra com maior espessura produzirão maior espalhamento elástico.

É possível aumentar o contraste de duas regiões da amostra com diferente massa e/ou espessura colocando uma fenda apropriada no plano focal (*back focal plane*) da lente objetiva como é mostrado na figura 2.7. Desta maneira as regiões mais escuras (menor intensidade) corresponderão às de maior massa (e/ou espessura). A intensidade dos feixes espalhados para ângulos maiores de 5° depende somente de Z . Se o raio da fenda objetiva for muito pequeno ($< 5^\circ$) outros efeitos tais como difração e elétrons espalhados inelasticamente começam a ser relevantes e a interpretação do contraste já não é tão evidente.

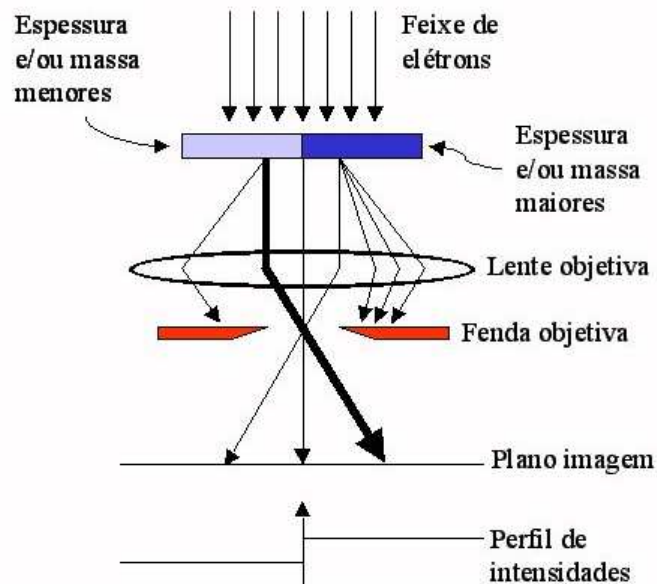


Figura 2.7. Esquema mostrando os mecanismos de contraste de massa e espessura.

2.4.3 Imagens de campo escuro e campo claro

Pode-se também aumentar o contraste na imagem para obter informação das propriedades locais da amostra selecionando-se o feixe direto ou algum dos feixes difratados para formar a imagem. Desta forma obtemos imagens de campo claro (BF, *Bright Field*) ou campo escuro (DF, *Dark Field*), respectivamente. A figura 2.8 mostra como é feita essa seleção.

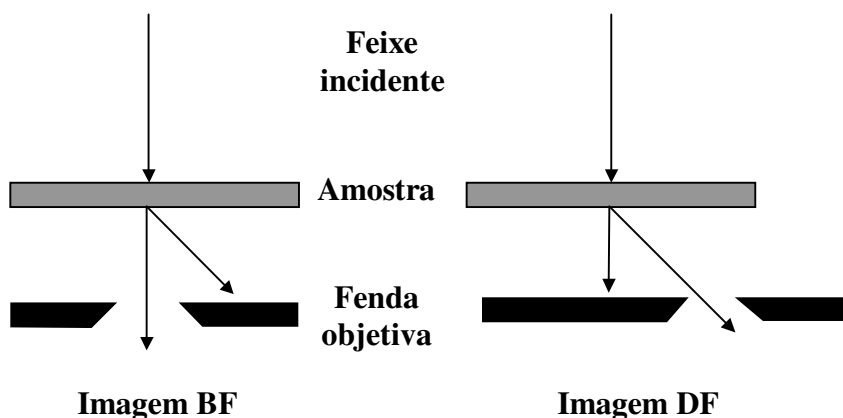


Figura 2.8. Diferentes usos da fenda da lente objetiva para selecionar o feixe direto ou um dos feixes espalhados, formando imagens BF ou DF, respectivamente.

Estas formas de operação do TEM são sensíveis não só a variações de massa mas também a mudanças na rede cristalina. Particularmente as imagens DF são muito úteis na visualização de campos de tensão em heteroestruturas tensionadas como veremos no capítulo 5.

Usualmente, o feixe incidente é inclinado de tal forma que os elétrons espalhados permaneçam no eixo principal (*Centered Dark-Field*). A amostra também pode ser inclinada de forma que só um determinado feixe difratado e o feixe principal sejam mais intensos (*Two-Beam condition*). A maneira em que isto pode ser feito e os cuidados que devem ser tomados podem ser encontrados com detalhes na literatura especializada [11].

2.4.4 Imagens de alta resolução

As imagens de alta resolução no TEM (HRTEM) podem ser explicadas considerando o caráter ondulatório dos elétrons. A interação entre os átomos que compõem o material e os elétrons que passam pela amostra causa uma mudança na fase dos elétrons como veremos a seguir. Esta interação pode ser modelada por um potencial projetado (V_t):

$$V_t = \int_0^t V(x, y, z) dz \quad \text{onde } t \text{ é a espessura da amostra.}$$

Fazendo uma análise simples (não relativística), podemos relacionar o comprimento de onda dos elétrons no vácuo (λ) com a energia (E):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meE}}$$

Quando os elétrons estão no cristal, o comprimento de onda associado λ' é dado por:

$$\lambda' = \frac{h}{\sqrt{2me(E + V(x, y, z))}}$$

E a mudança de fase é portanto:

$$d\phi = 2\pi \frac{dz}{\lambda'} - 2\pi \frac{dz}{\lambda} \quad \longrightarrow \quad d\phi = 2\pi \frac{dz}{\lambda} \left(\frac{\sqrt{E + V(x, y, z)}}{\sqrt{E}} - 1 \right)$$

$$d\phi = 2\pi \frac{dz}{\lambda} \left(\left(1 + \frac{V(x, y, z)}{E} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \quad \longrightarrow \quad d\phi \approx 2\pi \frac{dz}{\lambda} \frac{1}{2} \frac{V(x, y, z)}{E}$$

$$d\phi \approx \frac{\pi}{\lambda E} V(x, y, z) dz \quad \longrightarrow \quad d\phi \approx \sigma V(x, y, z) dz$$

Integrando em z : $d\phi \approx \sigma \int V(x, y, z) dz = \sigma V_t(x, y)$

Agora, um sistema ótico transforma um ponto da amostra (descrito por $f(x, y)$) num disco na imagem (ver figura 2.9.a). A intensidade da imagem no ponto (x, y) pode ser descrita pela função $g(x, y)$, a qual tem um único valor para cada (x, y) [11].

$$g(r) = \int f(r') h(r - r') dr'$$

onde $h(r - r')$ significa o quanto cada ponto da amostra contribui a cada ponto da imagem. Se a amostra é muito fina, os efeitos de absorção são desprezíveis e a amplitude da função $f(x,y)$ estará linearmente relacionada com o potencial projetado [11]

$$: \quad f(x, y) = 1 - i\sigma V_i(x, y)$$

Através do HRTEM podemos obter uma imagem direta da estrutura cristalina da amostra. Porém, uma interpretação correta da mesma só poderá ser feita se a amostra estiver orientada com relação ao feixe de elétrons, de forma que a imagem seja formada pela projeção das colunas de átomos correspondentes a uma determinada direção cristalina (figura 2.9.b e c).

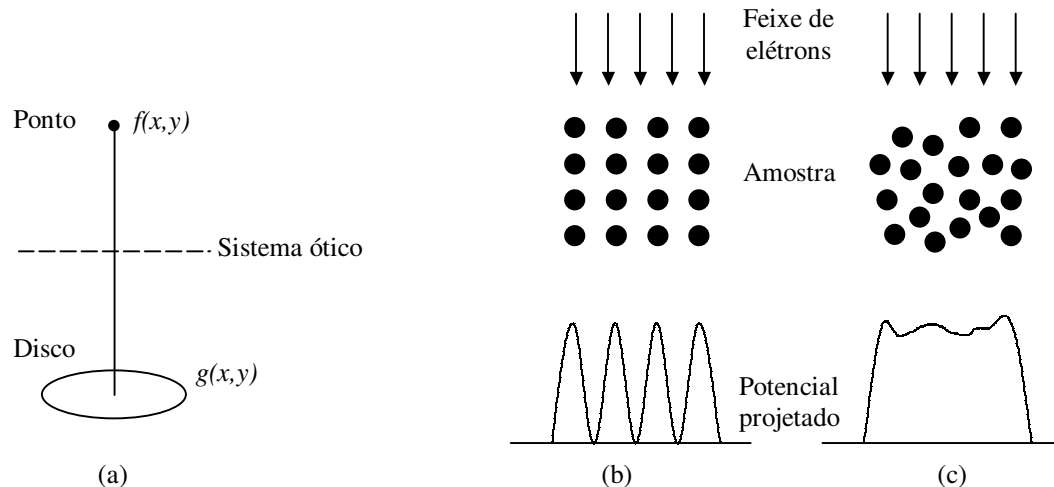


Figura 2.9. (a) Um sistema óptico transforma um ponto da amostra (descrito por $f(x,y)$) num disco na imagem, descrito por $g(x,y)$. (b) e (c) mostram os potenciais projetados pela interação com o feixe de elétrons para um cristal orientado e para um sólido amorfo, respectivamente [12].

2.4.5 Medidas de composição (EDS)

Como vimos no início da seção 2.4, a interação do feixe com a amostra produz também emissão de raios-X. Devido à alta energia do feixe e a pequena espessura da amostra, estes raios-X são produzidos numa região da amostra de apenas algumas dezenas de nanômetros. Isto permite obter informação da composição química da amostra com uma alta resolução espacial (~10nm).

Os raios-X são medidos por um detetor de Si(Li). No detetor o mecanismo de interação fundamental é a criação de pares elétron-buraco por transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução do semicondutor (*gap* direto). Para que este processo ocorra, é necessária uma energia de aproximadamente 3.8 eV (no caso do Si, com *gap* indireto) à temperatura do N₂ líquido, portanto, os raios-X (com energias >1 keV) geram milhares de pares elétron-buraco. Estes são medidos através de contatos metálicos no detetor. A intensidade do pico da corrente associada dependerá da energia do raio-X. Através de um analisador multicanal estas energias são classificadas para construir um histograma de energias que fornece informação sobre os diferentes elementos químicos que compõem a amostra.

2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Nesta técnica de microscopia, a interação atômica entre uma ponta de prova situada na extremidade de uma alavanca e a superfície é usada para mapear a topografia. O movimento de um elemento piezelétrico (PZT), onde a amostra está montada, muda a posição relativa ponta-superfície de forma a manter uma força constante. A figura 2.10 mostra um esquema geral da montagem e funcionamento do AFM.

De modo geral, para mapear a superfície de uma amostra, esta é fixada sobre o elemento piezelétrico (PZT) e a ponta de prova é aproximada. Na nossa montagem, o PZT move a superfície em relação à ponta por meio da varredura nas direções *x* e *y*. Em particular, o PZT move-se um número estabelecido de passos numa direção (direção de varredura rápida) e depois um passo na direção perpendicular (direção de varredura lenta), repetindo o procedimento até completar a varredura de uma área quadrada da superfície.

O AFM pode funcionar em três modos diferentes de leitura da topografia: modo contato, não-contato (NC-AFM) e contato intermitente (*tapping mode*). No modo contato, durante a varredura rápida do PZT a alavanca é defletida ao encontrar variações de altura na superfície, devido à mudança na força de interação (repulsiva) entre a ponta e a superfície. Por sua vez, a deflexão da alavanca varia a posição do laser sobre o foto-

detetor, gerando um sinal de erro que realimenta o movimento vertical do PZT (modo de força constante). O número de passos relativos a esse movimento é gravado então numa matriz que representa a superfície da amostra.

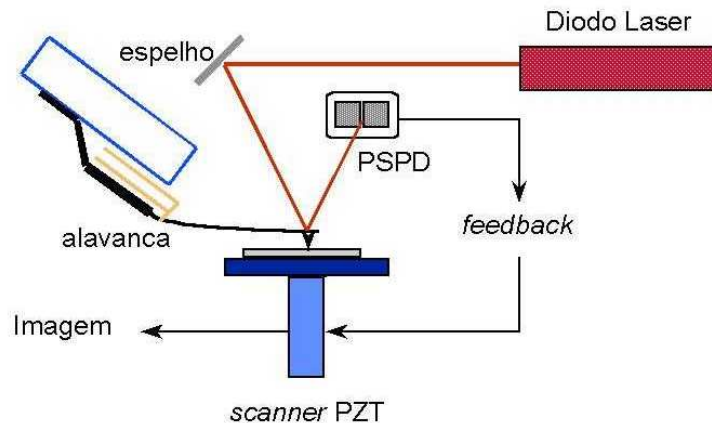


Figura 2.10. Esquema geral do funcionamento do AFM. Mudanças na altura da alavanca devido à topografia da superfície produzem uma deflexão do laser, que é detetada por um foto-detetor sensível à posição (PSPD).

No modo NC-AFM, a ponta vibra próxima à superfície com a frequência de ressonância da alavanca. Neste caso, a topografia da superfície é adquirida através do mecanismo de realimentação relacionando o sinal de erro gerado pela variação da amplitude de vibração (para uma frequência próxima à de ressonância da alavanca) e o movimento vertical do PZT. Neste caso a força de interação entre a ponta e a alavanca é de tipo atrativo.

O *tapping mode* é similar ao NC-AFM só que neste caso a ponta fica mais perto da superfície. Durante a varredura a ponta pode tocar a amostra, daí o nome de contato intermitente.

A topografia dos filmes foi adquirida com o microscópio de força atômica (modelo *Auto Probe CP* da *Thermomicroscopes*) do nosso laboratório, operado em modo NC-AFM, com pontas de nanotubos de C por nós fabricadas conforme descrição a seguir.

2.5.1. Fabricação de pontas de AFM com nanotubos de carbono.

Em AFM a resolução lateral depende fortemente da geometria da ponta. Na figura 2.11.a mostramos esquematicamente como, para um determinado perfil de alturas real (preto), o perfil medido (vermelho) muda dependendo da forma da ponta. Para diminuir os efeitos de convolução associados à geometria da ponta, é preciso que estas possuam menor raio efetivo e maior razão de aspecto. Neste sentido, a geometria e propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono os tornam bons candidatos para a fabricação de pontas para AFM. Nanotubos de C podem ser flexionados elasticamente, o que permite fazer imagens em amostras biológicas sem danificá-las consideravelmente [13,14]. No nosso caso, o desenvolvimento deste tipo de pontas foi essencialmente necessário para o estudo das nanoestruturas autoformadas de InAs.

O método mais simples para a fabricação deste tipo de pontas é o proposto por Dai *et al* [15]. Este método consiste na colagem de nanotubos de C no extremo de uma alavanca usando adesivos acrílicos ou através de forças químicas assistidas por campo elétrico (quando a ponta de AFM é condutora). No nosso caso, antes da colagem os nanotubos colocados num suporte são orientados com ajuda de um campo elétrico aplicado entre a ponta convencional de AFM e o suporte, o que deixa os nanotubos com um alinhamento preferencial paralelo ao eixo de simetria da ponta.

Na figura 2.11.b é mostrada uma imagem feita no Microscópio Eletrônico de Varredura de uma ponta de nanotubo feita no nosso laboratório. Imagens dos nanotubos usando TEM de alta resolução (*inset* na figura) mostram que nossos nanotubos de C são formados por múltiplas camadas concêntricas e possuem um raio de aproximadamente 100 Å. No caso da figura 2.11.b o nanotubo foi colado numa ponta de AFM metalizada, utilizando um método ligeiramente diferente. O suporte com os nanotubos foi colocado próximo à ponta do AFM com a ajuda de um manipulador micrométrico (x,y,z). A distância na qual o nanotubo entrou em contato com a ponta de AFM foi medida com a ajuda de um micro-amperímetro, pois um pico de corrente ocorre quando o contato é realizado. Após o contato a voltagem foi elevada até aproximadamente 15V, enquanto esperávamos a corrente diminuir pela queima dos nanotubos em defeitos isolados, o que os “destacaria” do suporte inicial, deixando-os “colados” à ponta do AFM. A frequência

de acertos (pontas boas) com este método foi muito baixa, possivelmente devido à queima homogênea dos nanotubos e não somente nos defeitos e pontos com menor espessura, como esperado.

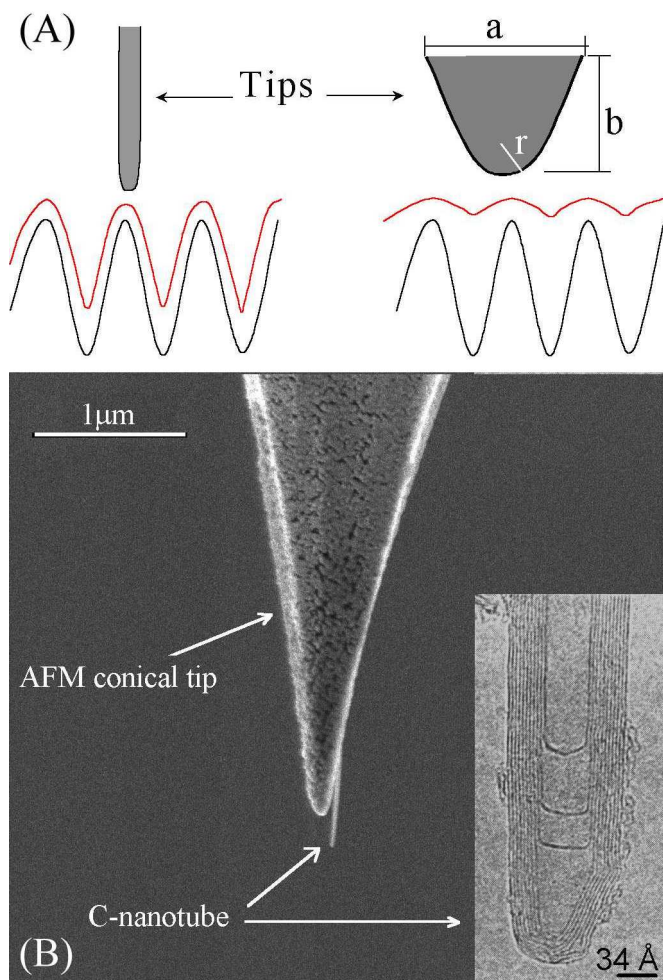


Figura 2.11. (a) Esquema mostrando a influência da forma da ponta de AFM no perfil de alturas medido (vermelho); o perfil real é representado em preto. A razão de aspecto é definida como b/a . (b) Imagem de SEM de um nanotubo de C colado numa ponta de AFM metalizada, produzida no nosso laboratório. O inset mostra uma imagem de HRTEM de um nanotubo de C. Tanto os nanotubos de C como a imagem de alta resolução no *inset* da figura, foram fornecidas pelo Dr. Daniel Ugarte (LME/LNLS).

A colagem com adesivos acrílicos feita após a orientação eletrostática dos nanotubos proporcionou uma frequência de acertos maior. Na figura 2.12 mostramos uma ponta de nanotubo preparada desta maneira.

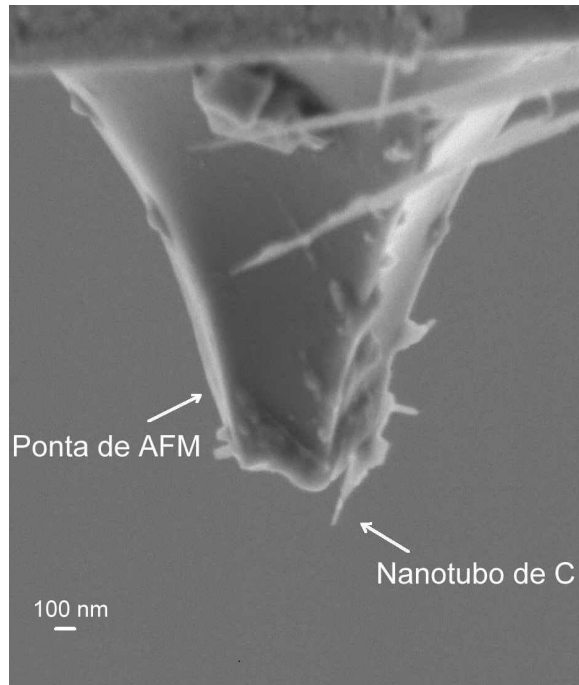


Figura 2.12. Imagem de SEM de um nanotubo de C colado numa ponta de AFM (usada) com adesivos acrílicos.

Para comparação, fizemos imagens da mesma amostra com uma ponta cuja razão de aspecto foi melhorada com a ajuda de um feixe de íons focalizado (FIB, *Focused Ion Beam*) e uma ponta de nanotubo de carbono fabricada no nosso laboratório. Com cada ponta foram obtidas imagens da superfície de uma amostra contendo pontos quânticos de InAs autoformados numa superfície de InP. A figura 2.13.a mostra como a ponta FIB (esquerda) produz imagens de ilhas com tamanho aumentado. Quando uma ponta de nanotubo (direita) é usada, o tamanho das ilhas está mais próximo do valor real (medido por XTEM); além disso, detalhes tais como fios interconectando as ilhas (não observáveis com a ponta FIB) são revelados. Estes sistemas de estruturas autoformadas serão descritos em detalhe no capítulo 5.

Outra técnica utilizada para analisar as imagens de AFM é a transformada bidimensional de Fourier (FFT). A figura 2.13.b mostra FFT's das imagens da figura 2.13.a com as mesmas escalas, tanto de cores quanto de frequências (laterais). O aumento no raio do disco central (proporcionado pelas formas mais anisotrópicas da imagem de AFM) nos dá uma idéia mais quantitativa da melhora na resolução

experimentada com as pontas de nanotubos de C. Este aumento foi de aproximadamente 30 %.

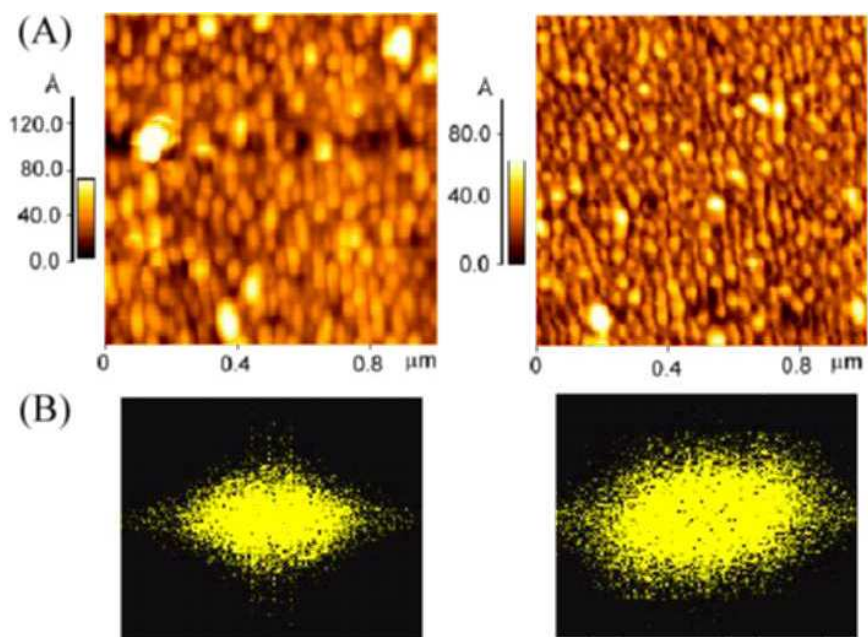


Figura 2.13. (a) Imagens de AFM dos pontos quânticos de InAs feitas com uma ponta FIB (esquerda) e uma ponta de nanotubo de C (direita). (b) FFT bidimensional correspondente a cada imagem de AFM acima, os dois gráficos FFT tem as mesmas escalas.

2.6 Fotoluminescência

Medidas de fotoluminescência foram feitas no laboratório de caracterização ótica do CPqD. O aparato experimental incluiu um criostato onde as amostras foram imersas em N₂ líquido (LN₂) para realizar medidas a baixas temperaturas (77K). As medidas foram realizadas usando um laser de Ar ($\lambda=5145\text{Å}$) com uma potência de saída de 30-40 mW. Através de um sistema de lentes e espelhos o laser é focalizado na amostra; a radiação por esta emitida passa através de um monocromador que seleciona os comprimentos de onda a serem medidos. Na saída do monocromador é colocado um detector de Ge resfriado com LN₂ (77 K) que transforma o sinal ótico proveniente da amostra num sinal elétrico. Finalmente um computador armazena este sinal (para cada comprimento de onda selecionado pelo monocromador) e constrói o espectro de fotoluminescência.

Referências

- [1] J. Bettini. "*Crescimento Epitaxial de $In_xGa_{(1-x)}P$ sobre GaAs pela Técnica de Epitaxia por Feixe Químico (CBE)*". (tese de mestrado apresentada ao IFGW, Campinas, 1996).
- [2] H. Heinecke, B. Baur, A. Miklis, R. Matz, C. Cremer and R. Höger. *J. Cryst. Growth* 124, 186 (1992).
- [3] H. Sugiura, T. Nishida, R. Iga, T. Yamada and T. Tamamura. *J. Cryst. Growth* 121, 579 (1992).
- [4] O. Kayser. *J. Cryst. Growth* 107, 989 (1991).
- [5] Y.L. Wang, A. Feygenson, R. A. Hamm, D. Ritter, J.S. Weiner, H. Temkim and M.B. Panish. *Appl. Phys. Lett.* 59, 443 (1991).
- [6] Yu-Min Houg. "Chemical Beam Epitaxy", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 17, 277 (1992).
- [7] T. Martin, C.R. Whitehouse and P.A. Lane. *J. Cryst. Growth* 107, 969 (1991).
- [8] M.A. Herman and H. Sitter. "*Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status*". ed. by M.B. Panish (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1989) chap. 4.
- [9] E. Bauer. "*Reflection Electron Diffraction*", in *Techniques of Metals Research*, Vol.2, ed. by R.F. Bunshah (Wiley-Interscience, New York 1970) chap. 9.
- [10] Thin Foil Preparation for Electron Microscopy. P.J. Goodhew. *Practical Methods in Electron Microscopy*, Vol. 11. ed. by Audrey M. Glauert (Elsevier Amsterdam. 1985).
- [11] D.B. Williams and C.B. Carter. "*Transmission Electron Microscopy: a textbook for material science*", Plenum Press, New York (1996).
- [12] Daniela Zanchet. "*Nanopartículas de Ouro Passivadas com Tiois: Caracterização Estrutural e Formação de Supercristais Auto-Organizados*". (tese de doutorado apresentada ao IFGW, Campinas, 1999).
- [13] H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K.I. Hohmura, S.H. Yshimura and K. Takeyasu. *Appl. Phys. Lett.* 74, 4061 (1999).

- [14] T. Uchihashi, N. Choi, M. Tanigawa, M. Ashino, Y. Sugawara, H. Nishijima, S. Akita, Y. Nakayama, H. Tokumoto, K. Yokoyama, S. Morita and M. Ishikawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, p. L887 (2000).
- [15] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Linzler, D.T. Colbert and R.E. Amalloy. *Nature* 284, p.147 (1996).

Capítulo 3. Homoepitaxia de InP/InP

Neste capítulo, estudamos a influência do tamanho da superfície em crescimento na morfologia de filmes homoepitaxiais de InP. Este estudo tem uma implicação direta na fabricação de dispositivos eletrônicos integrados envolvendo crescimentos seletivos em áreas com dimensões sub-micrométricas da superfície. A influência do tamanho da área crescida foi caracterizada não somente pela observação da morfologia mas também pelo comportamento das funções de correlação de alturas (função diferença e função produto) em filmes crescidos em substratos processados por fotolitografia e substratos prontos para epitaxia (*epiready*). Nos substratos processados o filme foi crescido em regiões de aproximadamente 100 μm de largura, delimitadas por uma máscara de SiO_2 . O processo de fotolitografia foi feito conforme a descrição feita na seção 2.2.

Usando o sistema de Epitaxia por Feixe Químico, filmes de InP foram depositados simultaneamente sobre substratos de InP, tanto *epiready* como processados por fotolitografia convencional. As fontes dos grupos III e V foram, respectivamente, trimetilíndio (TMI) e fosfina (PH_3) decomposta termicamente. Antes de cada crescimento as amostras foram desoxidadas a uma temperatura de 535°C durante 5 min. num fluxo de P_2 . As temperaturas de crescimento foram de 490°C e 530°C , com taxa de $4\text{\AA}/\text{s}$.

3.1. Efeito de tamanho da superfície de crescimento na morfologia em filmes epitaxiais de InP/InP.

A figura 3.1 mostra as variações da morfologia superficial para diferentes tempos de crescimento. Nos substratos *epiready*, para tempos curtos podemos observar estruturas

3D, que se tornam mais alongadas para maiores tempos de crescimento, formando por fim estruturas tipo *ripples*. Estas estruturas se formam durante a transição do modo de crescimento 2D (ou camada a camada) para o 3D (onde a formação de uma camada atômica começa mesmo sem ter sido completado à anterior) [1].

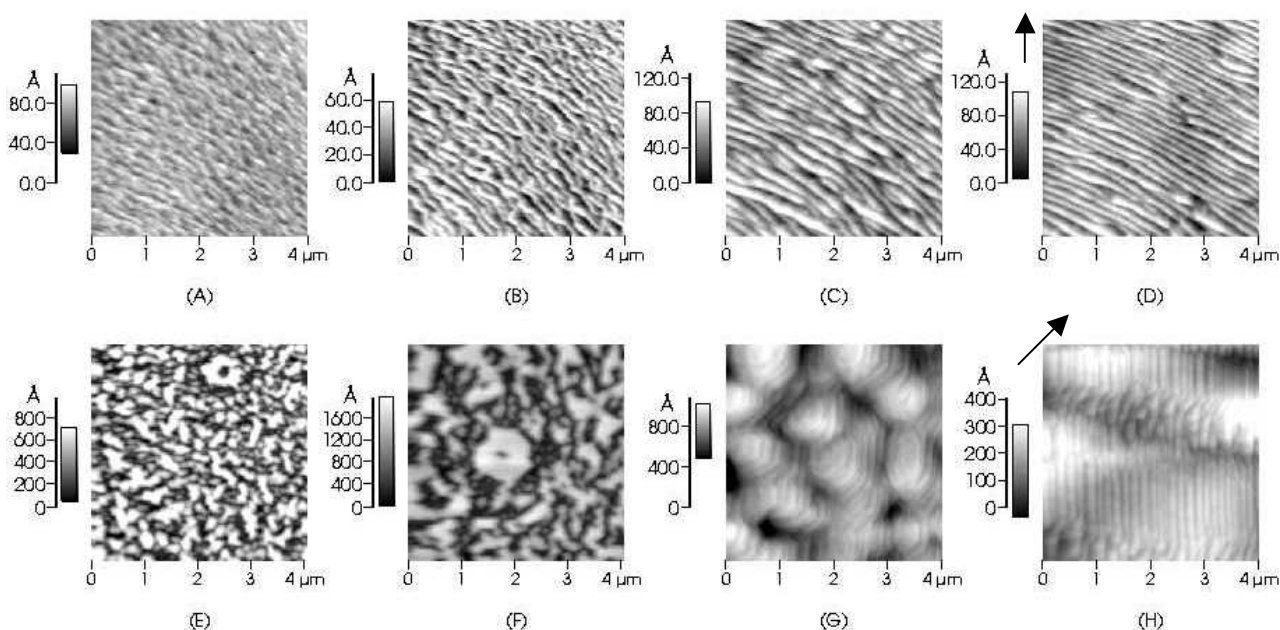


Figura 3.1. Imagens de AFM de filmes de InP para diferentes tempos de crescimento, crescidos a 490°C sobre substratos *epiready* tipo-C por: A) 1 min. B) 2.5 min. C) 7.5 min. D) 15 min. e substratos processados tipo-C por: E) 1 min. F) 2.5 min. G) 15 min. H) 135 min. As setas indicam a direção [1-10]

O comportamento observado nas superfícies crescidas nas áreas delimitadas pelas máscaras nos substratos processados (figura 3.1(e-h)) é muito diferente. Para tempos curtos o crescimento parece ter lugar em áreas descontínuas da superfície (“ilhas”), que crescem em tamanho e coalescem ao longo do tempo de crescimento. Porém, para tempos maiores, estruturas tipo *ripples* também podem ser observadas. A figura 3.1 mostra os filmes crescidos em substratos tipo-C; os resultados obtidos em substratos tipo-A foram similares.

Medidas comparativas da composição na interface filme-substrato, feitas por Espectroscopia de Massa de Íons Secundários (SIMS), revelaram uma alta contaminação de carbono em ambos os substratos utilizados (*epiready* e processado). Porém, nos substratos processados esta contaminação é uma ordem de grandeza maior do que nos

epiready. As medidas de SIMS foram realizadas numa área média de aproximadamente $60 \times 60 \mu\text{m}^2$, muito maior que o tamanho das "ilhas" observadas por AFM para tempos curtos nos substratos processados.

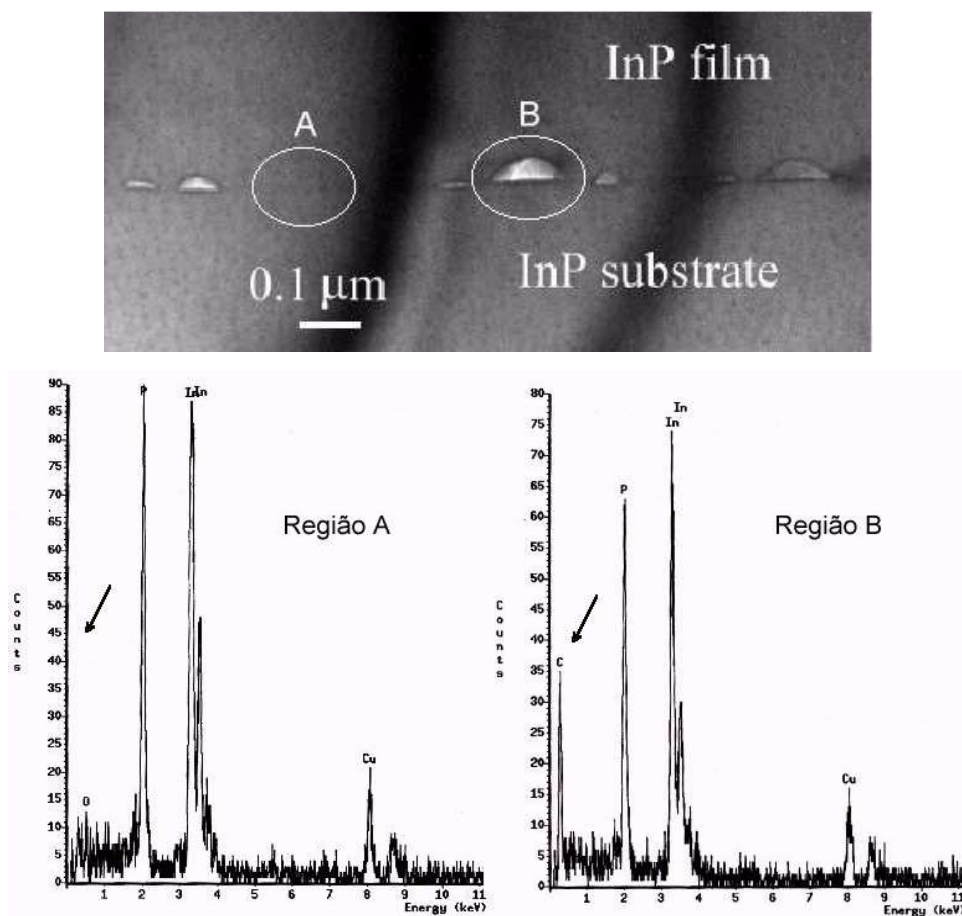


Figura 3.2. Imagem TEM da interface filme-substrato processado (tempo de crescimento 15 min.). São mostrados também os espectros EDS das regiões A e B assinaladas na foto.

A relação entre a contaminação por C da interface filme-substrato e a existência de "ilhas" pode ser melhor avaliada através de medidas com maior resolução espacial que a fornecida pelo SIMS. Para isto utilizamos o TEM do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNLS.

Imagens da interface filme-substrato (figura 3.2), obtidas por TEM, mostram regiões onde o crescimento foi inibido (região B). Nas regiões com crescimento (região A) não foram observados defeitos associados à presença de contaminação na superfície do substrato. Além disso, imagens de Alta Resolução (HRTEM) mostraram os planos (001) do substrato e do filme perfeitamente alinhados (figura.3.3). Medidas de EDS (X-ray

Energy Dispersive Spectroscopy) com resolução espacial de 10 nm também foram feitas com o microscópio eletrônico. A figura 3.2 mostra que nas regiões sem crescimento o sinal de C é muito forte, enquanto que onde ocorreu crescimento este sinal não é observado. Estes resultados indicam que a alta contaminação observada por SIMS nas amostras processadas está localizada principalmente nas regiões onde não ocorreu o crescimento. A presença de um composto baseado em carbono na superfície do substrato agiu como uma micromáscara promovendo um crescimento seletivo do InP nas regiões onde este composto não está presente. A origem mais provável para o carbono observado são resíduos do processamento litográfico.

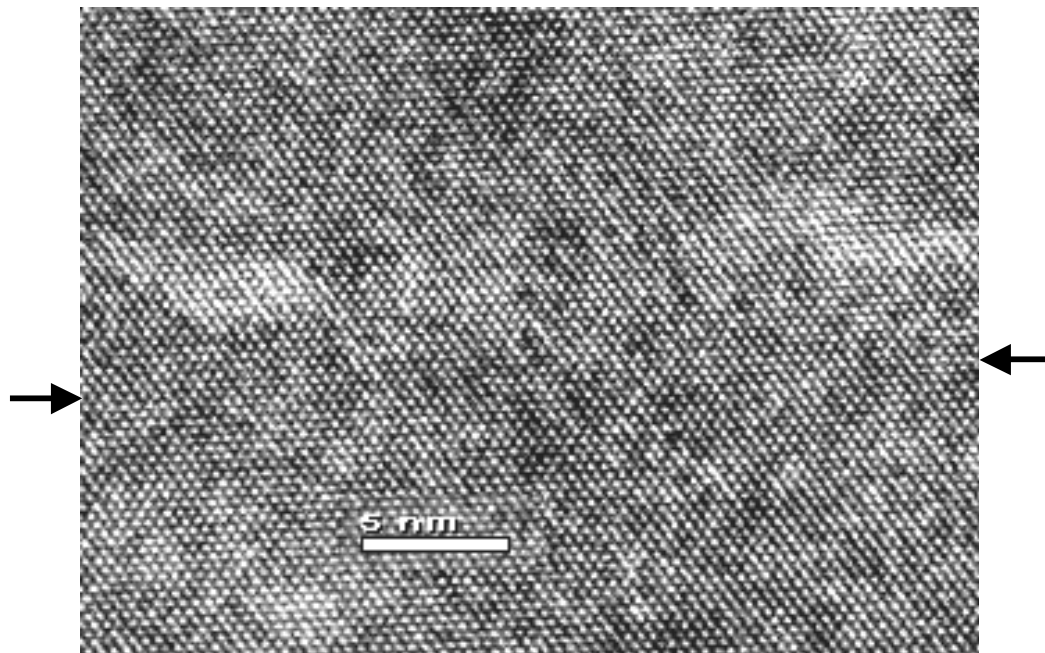


Figura 3.3. HRTEM feita na região A da figura 3.2. Nas regiões onde o crescimento ocorreu a interface apresenta uma alta qualidade cristalina.

Levando em conta os resultados de SIMS, HRTEM, EDS e AFM podemos concluir que a seqüência do crescimento em substratos processados pode ser descrita como mostra o esquema da figura 3.4. Ou seja, nos primeiros momentos do crescimento, devido ao uso de condições que garantem um modo de crescimento quasi-3D, as regiões delimitadas pelas micromáscaras de C formariam fronteiras que dificultam a movimentação na superfície das espécies que chegam ao substrato, limitando desta forma o crescimento de InP a pequenas áreas na superfície. Posteriormente, como

conseqüência do crescimento lateral do InP, estas regiões (sem crescimento) são enterradas. Finalmente, quando a superfície se torna mais contínua (sem restrições na área de crescimento) começam a se formar as estruturas tipo *ripples*.

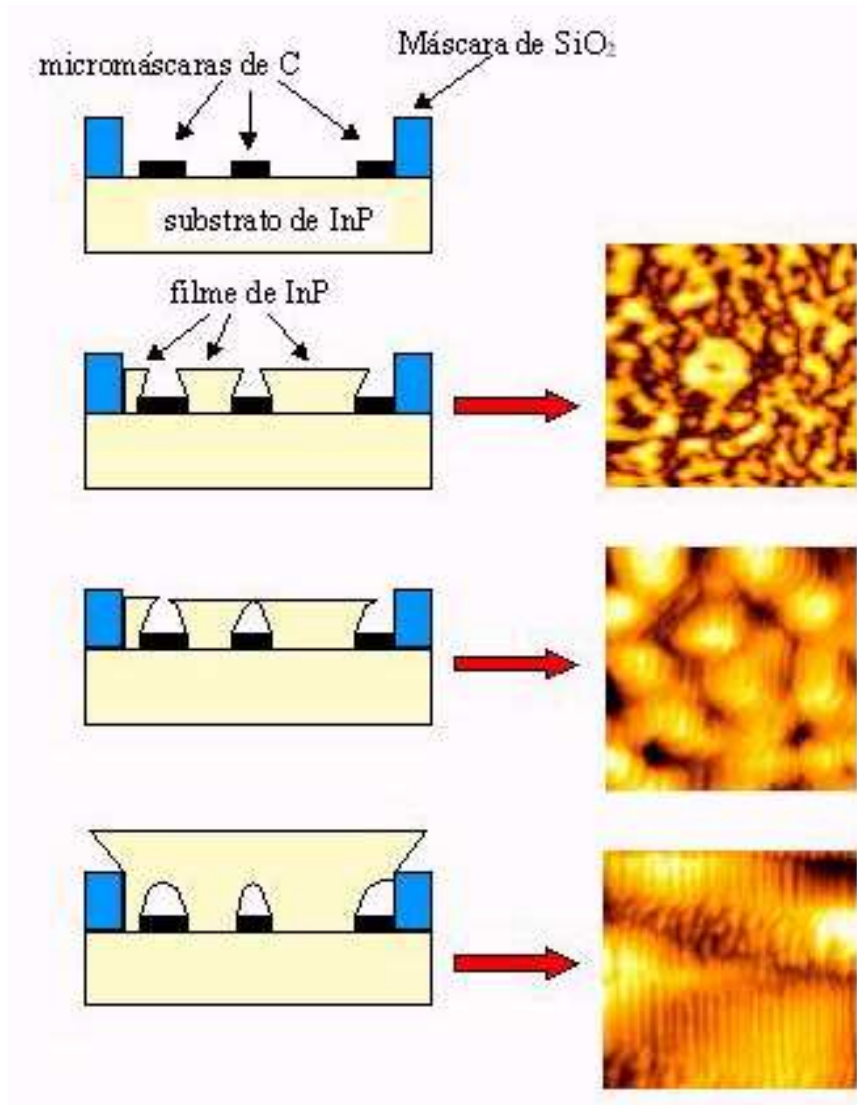


Figura 3.4 Seqüência de crescimento dos filmes em substratos processados indicando o efeito que a limitação no tamanho da área crescida produz na morfologia.

3.2. Efeito do tamanho da superfície de crescimento nas propriedades de escala

Estudamos o comportamento da função correlação de diferença de alturas (C_1 no capítulo 1) e da função correlação do produto das alturas (C_2 no capítulo 1) para tempos curtos de crescimento (~ 1 min.). Estas funções foram calculadas na superfície das amostras *epiready* e no topo das “ilhas” formadas devido à limitação da área nas amostras processadas (tamanho lateral máximo da imagem $0.2 \mu\text{m}$).

A Figura 3.5.a mostra o comportamento de escala da função correlação da diferença de alturas, $C(L) \sim L^\alpha$. São consideradas três amostras: em duas delas, o crescimento simultâneo do filme ocorre no regime quasi-3D (490°C) porém em substratos diferentes (processado e *epiready*). Incluímos também uma amostra crescida no regime 2D (530°C) no substrato *epiready* para comparação. O expoente α é diferente para as três amostras na figura 3.5.a. Para os filmes crescidos em substratos *epiready* (áreas infinitas), estes valores refletem as mudanças no modo de crescimento associadas às diferentes temperaturas de crescimento usadas. Valores baixos de α (~ 0.26) da amostra crescida a 530°C são geralmente observados em amostras crescidas por MBE no modo 2D [2]. Mesmo tendo sido medidos experimentalmente, estes valores não correspondem aos esperados a partir de modelos contínuos existentes para o crescimento por MBE [3]. Por outro lado, valores de α maiores (no nosso caso ~ 0.8 para amostras crescidas a 490°C) podem ser associados à formação de estruturas 3D como *mounds* ou pirâmides. Estas estruturas formam-se na superfície devido, por exemplo, à existência de uma barreira de degrau para a difusão superficial [3, 4]. Valores intermediários de α (~ 0.54) são observados nos filmes crescidos a 490°C em substratos processados (áreas finitas).

No caso de área infinita (e temperatura 490°C), C_1 satura a $\sim 0.1 \mu\text{m}$. Este valor é aproximadamente a metade do período médio dos *ripples* ($\sim 0.2 \mu\text{m}$) formados para tempos longos. Esta saturação indica a existência de um comprimento de correlação na superfície crescida. Para as amostras crescidas a 530°C esta saturação não existe. Este comportamento é esperado devido ao fato que o comprimento médio de difusão aumenta com a temperatura; conseqüentemente, deve aumentar também o comprimento de

correlação no plano da superfície. Este comportamento pode ser melhor observado no gráfico da função correlação do produto das alturas C_2 (figura 3.5(b)). Para as amostras *epiready* (490°C), o primeiro mínimo aparece em $\sim 0.12 \mu\text{m}$. A amostra crescida a 530°C não apresenta mínimo na faixa de comprimentos analisada.

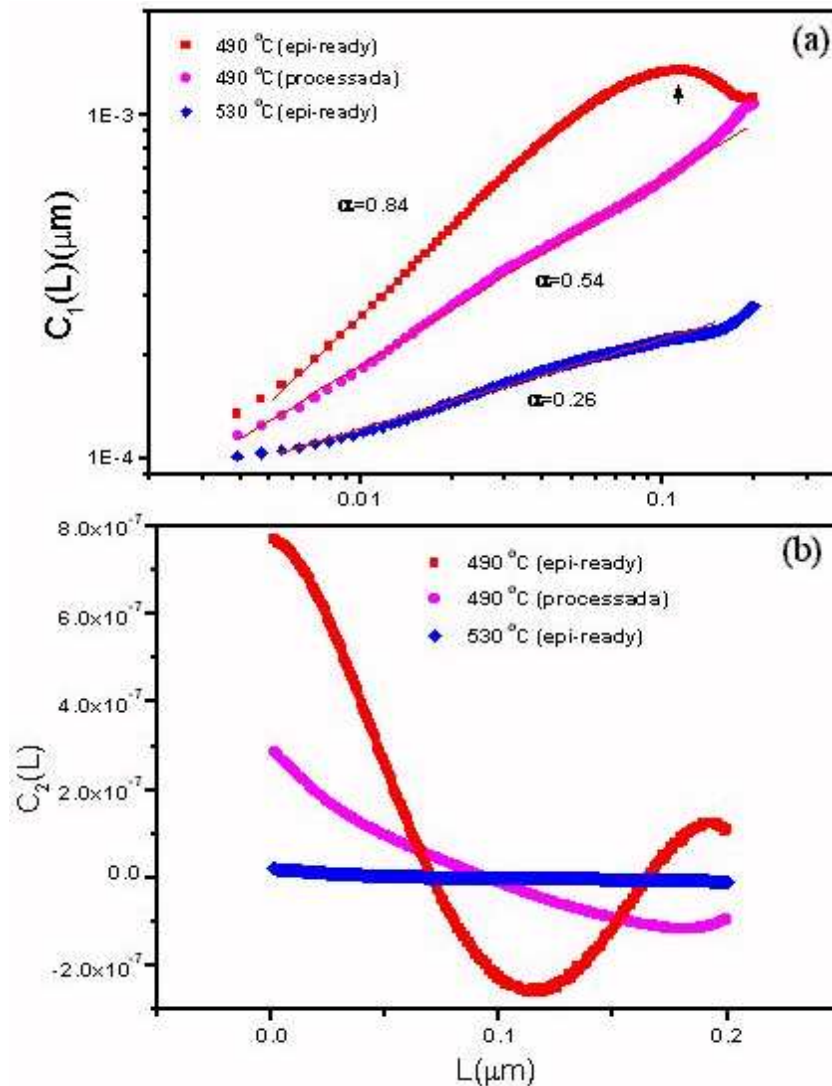


Figura 3.5. Funções correlação C_1 e C_2 das superfícies de InP crescidas sobre substratos *epiready* (490°C e 530°C) e substratos processados (490°C) durante 1 minuto. Para as amostras processadas varreduras de até $0.2 \times 0.2 \mu\text{m}^2$ foram feitas no topo de ilhas de aproximadamente $0.4 \times 0.4 \mu\text{m}^2$. Cada curva é uma média de funções calculadas sobre sete regiões diferentes.

No caso das amostras processadas (área de crescimento finita) crescidas a 490°C, não é possível observar uma saturação bem definida na curva de C_1 . Porém, é possível

observar o primeiro mínimo na curva C_2 o qual aparece em $\sim 0.2 \mu\text{m}$. A diferença fundamental entre estes filmes e aqueles crescidos em substratos *epiready* a mesma temperatura é a área na qual o filme está crescendo.

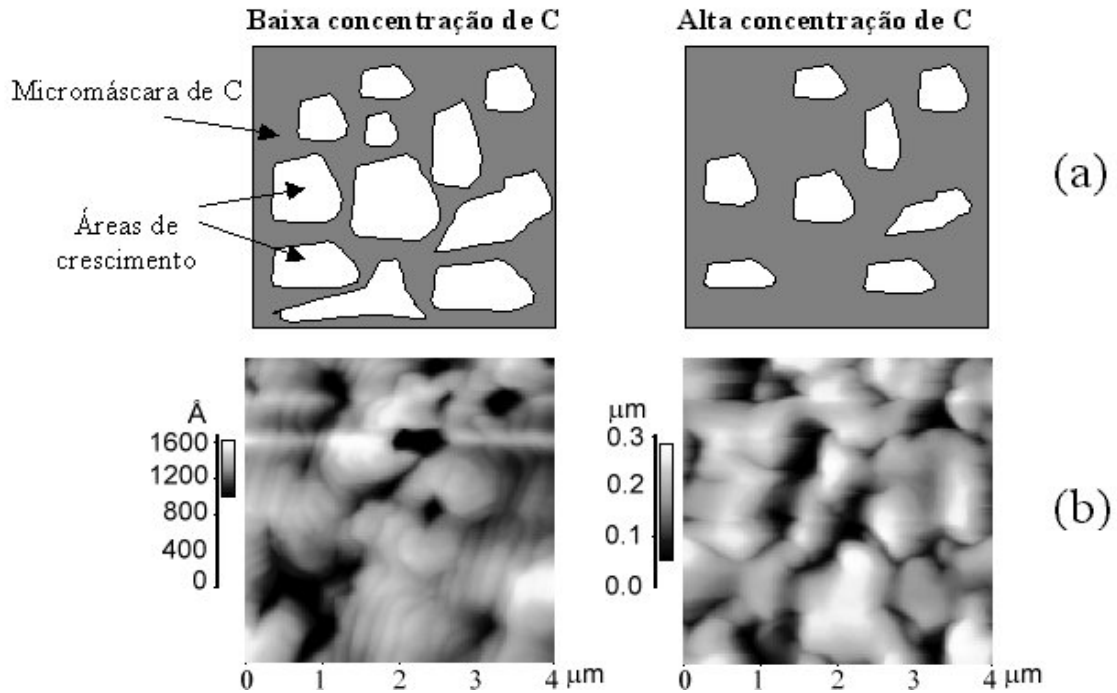


Figura 3.6 (a) Representação esquemática de como mudam a densidade e/ou o tamanho das regiões delimitadas pelas micromáscaras quando aumenta a concentração de C na superfície do substrato. (b) Morfologia dos filmes de InP crescidos simultaneamente (por 7.5 minutos) sobre substratos com diferentes níveis de C medidos por SIMS. Note-se a diferença entre as escalas de altura.

Levando em conta os resultados de HRTEM e EDS, podemos esperar que quanto maior for a quantidade de C na superfície do substrato, menor serão a densidade e o tamanho das regiões nas quais pode haver crescimento do filme. Isto é mostrado esquematicamente na figura 3.6.a. Foram analisadas por AFM duas amostras processadas e crescidas simultaneamente, porém diferindo entre si por um fator 2.5 na concentração de C na interface medida por SIMS (figura 3.6.b). O tempo de crescimento destas amostras foi tal que as micromáscaras estão enterradas devido ao crescimento lateral do InP e já não existe a condição de área finita. Porém, a amostra com maior concentração de C apresenta uma maior variação de alturas (note-se a escala nas imagens de AFM) e as áreas crescidas são ligeiramente descontínuas, sem a presença

de *ripples*. Por outro lado, a amostra com menor concentração de C tem uma morfologia mais plana, ocorrendo a formação de *ripples*.

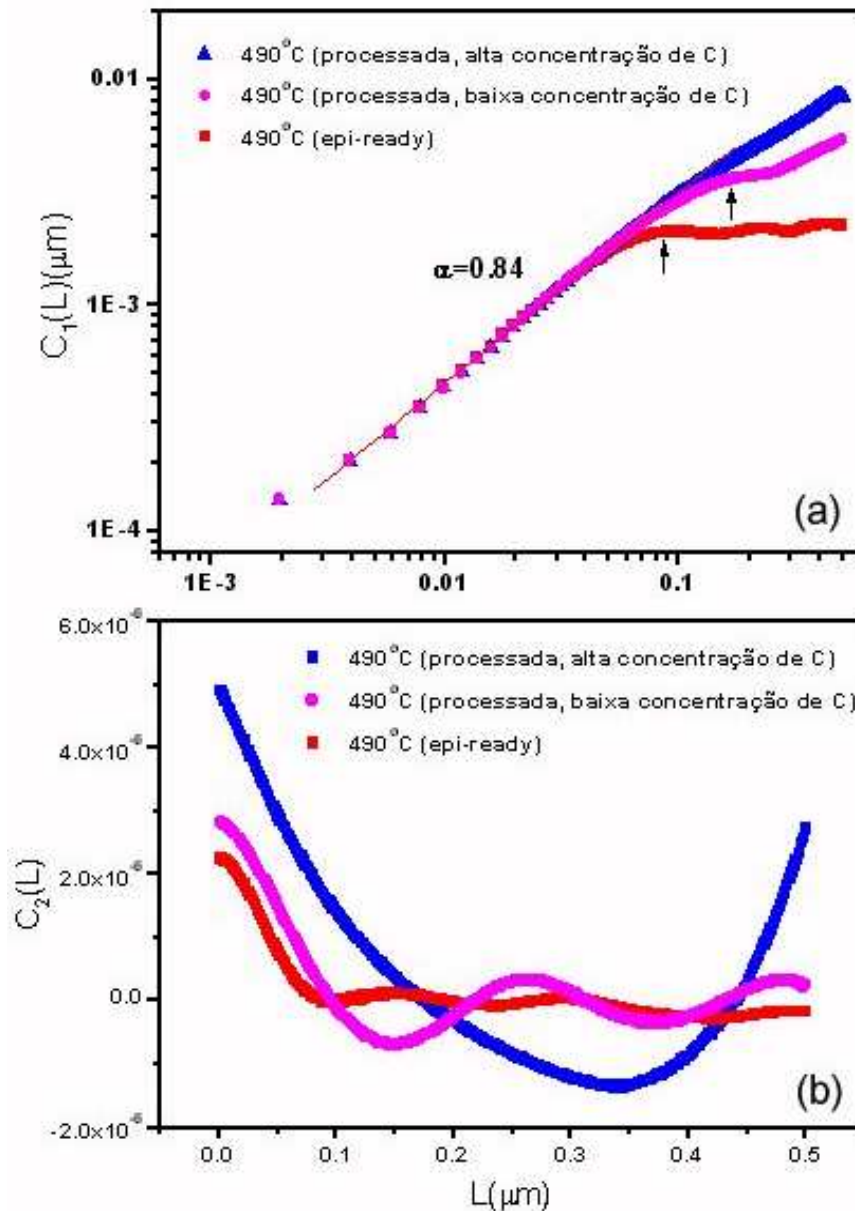


Figura 3.7 Funções correlação C_1 e C_2 das superfícies de InP crescidas a 490°C sobre substratos *epiready* e processados (filmes da Fig.3.6) durante 7.5 minutos.

Na figura 3.7 são mostradas as funções C_1 e C_2 calculadas para as amostras da figura 3.6.b. No caso de C_1 as três curvas colapsam (*epiready* e processadas), tendo não somente o mesmo expoente de rugosidade α mas também os mesmos valores da função correlação. A única diferença entre as curvas é que a saturação ocorre para diferentes

valores de L em cada amostra. Conseqüentemente para C_2 os primeiros mínimos de cada curva diferem, sendo 0.10, 0.14 e 0.34 μm para as amostras *epiready*, processada com baixa e com alta concentração de C, respectivamente.

A formação dos *ripples* começa mais cedo na amostra com menor concentração de C, pois as micromáscaras ocupam uma área menor (como sugerido na figura 3.6.a) e são enterradas antes que no caso da amostra com maior concentração de C na superfície. Portanto, uma vez eliminada a condição de área finita, o modo de crescimento nas amostras *epiready* e processadas é o mesmo, independentemente do nível de contaminação na interface filme-substrato. Isto indica que a variação no modo de crescimento observado para tempos curtos (figura 3.1) é um efeito devido simplesmente à redução na área de crescimento.

Neste ponto é interessante fazer uma observação, o raio nominal das pontas de AFM usadas neste experimento é de 100Å o que limitaria a nossa análise a comprimentos maiores que este valor. Porém, este é um valor médio e nem sempre todas as pontas tem o mesmo raio. Além disso, a resolução lateral do AFM depende não só da forma da ponta (como foi mostrado na seção 2.5.1) mas também da rugosidade local da superfície analisada. Nos gráficos das figuras 3.5(a) e 3.7(a) vemos que a curva de correlação mantém a mesma inclinação até valores do comprimento lateral de 50Å, o que indica que até este valor a estatística realizada (mil pontos para cada comprimento) não é significativamente afetada por problemas de convolução.

3.3. Discussão dos resultados

Como foi mostrado na seção anterior, no caso do crescimento a 490°C em superfícies não limitadas espacialmente (área infinita) o valor de α é aproximadamente de 0.84. Estes valores altos de α são comumente associados na literatura à formação de estruturas 3D na superfície como conseqüência de um crescimento instável. A origem deste tipo de crescimento é geralmente atribuída à existência de uma barreira de degrau (efeito Schwoebel) para a difusão superficial. No caso do crescimento a mais alta temperatura (530°C) (também em área infinita), o valor pequeno de α (~0.26) pode ser

associado a um modo de crescimento 2D. Neste caso o mecanismo que predomina é a relaxação devido à difusão superficial.

Uma equação contínua para crescimento por MBE que leva em conta estes dois processos (barreira Schwoebel e difusão) é a seguinte:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -s\nabla^2 h - k\nabla^4 h + N(h) \quad (3.1)$$

onde s e k , são parâmetros positivos que usualmente dependem do material e temperatura e estão fenomenologicamente relacionados com barreira Schwoebel e difusão superficial, respectivamente [3]. $N(h)$ representa os termos não lineares que devem ser incluídos na equação como discutiremos mais à frente.

M.F.Gyure et al [5] mostraram que os termos não lineares podem ser desprezados para tempo curtos durante o crescimento instável em superfícies inicialmente rugosas. A presença do termo $-s\nabla^2 h$ está associada à formação de *ripples* em substratos *epiready* (área infinita) a 490°C [6]. Reduzindo a área, o expoente de rugosidade diminui, tendendo ao observado no modo de crescimento 2D, e o comprimento de correlação torna-se maior que o tamanho da área varrida pelo AFM. Isto sugere uma mudança na razão entre os parâmetro s e k na equação (3.1); o termo de difusão ($-k\nabla^4 h$) passa a ter mais importância que o de barreira Schwoebel. Deste modo, a falta de saturação na curva de correlação poderia ser explicada: quando a difusão dos átomos na superfície é limitada a pequenas áreas (quando comparada com a difusão dos átomos em áreas infinitas), a relaxação aumenta e o comprimento de correlação fica maior, aproximando-se do observado no caso 2D.

Contudo, os baixos valores de α mostrados na figura 3.5 não podem ser explicados apenas assumindo que o termo de difusão ($-k\nabla^4 h$) é o mais importante (neste caso a equação contínua geraria $\alpha=1$ para a dimensão $d=2+1$ [7]); devemos considerar também termos não lineares. Estes baixos valores de α foram observados nas amostras crescidas a 490°C em substratos processados e a 530°C em substratos *epiready*. Portanto, para estas duas condições (“áreas reduzidas de crescimento” e “altas temperaturas de crescimento”) os termos não lineares devem ser relevantes na equação, mesmo para tempos curtos de crescimento. Diferentes autores [8,9] propuseram que o

termo não linear $+\lambda_1 \nabla^2 (\nabla h)^2$ deveria ser incluído na equação de crescimento para representar a relaxação a mais altas temperaturas (neste caso, $\alpha=0.66$ para dimensão $d=2+1$ em áreas infinitas). Por outro lado, para amostras crescidas a temperatura mais baixa em áreas reduzidas, este termo poderia estar associado à influência das bordas no movimento dos átomos no plano da superfície.

Não podemos esquecer que se partirmos da hipótese que a proximidade das bordas influi no modo de crescimento (como se mostrou experimentalmente), então a resolução do nosso problema além de considerar a equação contínua, deve levar em conta também o tipo de condições de contorno utilizadas para a resolução numérica desta equação (geralmente são utilizadas condições contínuas periódicas).

A discussão feita até o momento sugere que a redução da área crescida produz mudanças no crescimento de InP de um modo onde a presença de barreiras Schwoebel induz a formação de *ripples* para outro, onde este termo torna-se menos importante e os mecanismos de crescimento dominantes geram superfícies menos rugosas. Estes mecanismos, que estão determinados pelas novas condições de contorno, têm efeito similar sobre a superfície resultante à adição do termo não linear (discutido anteriormente) na equação de crescimento para áreas infinitas. Simulações destas equações para vários tipos de condições de contorno (crescimento lateral com diferentes taxas ou não, difusão dos átomos da área sem crescimento para a janela onde este ocorre, etc) podem ajudar a elucidar a questão.

Referências

- [1] M.A. Cotta, R.A. Hamm, T.W. Staley, S.N.G. Chu, L.R. Harriott, M.B. Panish and H. Temkin. *Phys. Rev. Lett.* 70, 4106 (1993).
- [2] G. Lengel, R.J. Phaneuf, E.D. Williams, S. Das Sarma, W. Beard and F.G. Johnson. *Phys. Rev. B* 60, R8469 (1999).
- [3] "*Fractal Concepts in Surface Growth*", A.L. Barabasi and H.E. Stanley. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [4] R.L. Schwoebel. *J. Appl. Phys.* 30, 77 (1959).
- [5] M.F. Gyure, J.J.Zinck, C.Ratsch and D.D. Vvedensky. *Phys.Rev.Lett.* 81, 4931 (1998).
- [6] J.R.R. Bortoleto. "*Estudo da dinâmica de crescimento de filmes de InP homoepitaxiais: análise das características fractais*". (tese de mestrado apresentada ao IFGW, Campinas, 2000).
- [7] D.E. Wolf and J. Villain. *Europhys. Lett.* B 13, 389 (1990).
- [8] J. Villain. *J. Phys.* I 1, 19 (1991).
- [9] Z.W. Lai and S. Das Sarma. *Phys. Rev. Lett.* 66, 2348 (1991).

Capítulo 4. Nanoestruturas auto-organizadas de InAs/InP

Neste capítulo estudaremos o processo de autoformação de nanoestruturas de InAs crescidas em substratos de InP. Concentraremos nossa atenção na transição de formas, de fios (1D) para pontos quânticos (0D), que ocorre neste sistema durante o recozimento das amostras. Estudaremos a influência de diferentes parâmetros tais como morfologia da superfície inicial, tipo de substrato (nominal ou vicinal), taxa de crescimento e quantidade de material depositado, na formação destas nanoestruturas. Analisaremos em detalhe a evolução temporal das facetas durante o processo de autoformação e os possíveis mecanismos que as originam.

As amostras aqui analisadas foram crescidas usando o sistema CBE descrito no Capítulo 2. No caso da camada *buffer* de InP as fontes dos grupos III e V foram TMI e PH₃ craqueada termicamente (P₂), respectivamente; já no caso do InAs as fontes usadas foram TEG e AsH₃ também craqueada termicamente (As₂). Antes do crescimento a camada de óxido nativo presente na superfície do substrato foi removida. Para isto o substrato foi aquecido a 535°C com um fluxo de P₂ incidindo sobre a superfície. Este fluxo cria uma sobrepressão de P na superfície do substrato para compensar a alta pressão de vapor deste elemento na temperatura de desoxidação (que está acima da temperatura de evaporação congruente). O tempo de desoxidação variou entre 10 e 15 minutos de modo a garantir tanto a remoção total do óxido como a reconstrução superficial 2x4. Esta reconstrução pode ser observada através de medidas de RHEED, como será mostrado nas próximas seções. Foram usados dois tipos de morfologia nas camadas *buffer* de InP, uma bidimensional e outra com uma corrugação periódica (com os *ripples* do capítulo 3).

O tipo de morfologia final da camada de InP pode ser escolhido no nosso caso mudando a temperatura de crescimento.

4.1. InAs em camadas planas de InP.

Nos resultados descritos nesta seção, tanto os fluxos quanto a temperatura foram escolhidos de forma a garantir uma superfície 2D na camada *buffer* de InP. Neste caso a temperatura do substrato foi de 530°C e a taxa de crescimento do InP foi de aproximadamente 2 Å/s. Em seguida foi feito o crescimento de InAs sobre estas camadas de InP.

Com a ajuda do RHEED, a superfície das amostras foi monitorada *in situ* durante o crescimento. Depois de retirar as amostras da câmara de crescimento, analisamos a morfologia da superfície com o AFM. Para isso utilizamos as pontas de nanotubos de carbono descritas no capítulo 2. Também obtivemos imagens da seção transversal das amostras em diferentes direções cristalinas utilizando HRTEM.

4.1.1. Influência da taxa de crescimento e da espessura de InAs.

Camadas de InAs foram depositadas com diferentes taxas de crescimento e espessuras, mantendo constante a temperatura de crescimento em 490°C. Em cada caso foram obtidas nanoestruturas alongadas de InAs em forma de fios, porém as características deles (período, altura e homogeneidade) foram diferentes para cada condição usada. Quando a quantidade de material é mantida constante em 3 ML podemos observar que, para taxas de crescimento entre 0.25 e 0.50 Å/s as características dos nanofios não mudam muito (Fig 4.1). Neste caso o período oscila entre 150 e 400 Å com um valor médio de ~ 250 Å; a altura média dos nanofios é de aproximadamente 30 Å. Porém quando a taxa é de 1 Å/s vemos que a morfologia da superfície de InAs muda notavelmente. Nesta última condição estruturas em forma de fios podem ainda ser observadas, mas as estruturas 3D que aparecem na superfície são muito menos anisotrópicas que os nanofios. O aumento da taxa de crescimento diminui o comprimento de difusão dos átomos na superfície [1]. Em crescimentos homoepitaxiais

isto pode produzir uma transição de um modo de crescimento 2D para um 3D [2]. Em sistemas tensionados, como é nosso caso, a morfologia final da superfície é determinada por processos mais complexos que envolvem não só mecanismos cinéticos mas também a relaxação da energia elástica acumulada no filme tensionado. Contudo, o fato de se formarem estruturas mais simétricas que os nanofios sugere que a formação destes últimos pode estar associada a uma anisotropia na difusão. Tal efeito é minimizado quando usamos taxas de crescimento altas que reduzem a mobilidade dos átomos na superfície.

Por outro lado, mantendo constante a taxa de crescimento ($0.25\text{\AA}/\text{s}$) e aumentando a quantidade de material de 3 ML para 4 ML, podemos ver que as estruturas em forma de fios ficam mais largas e inomogêneas tanto em altura como em comprimento. Isto sugere que a maior quantidade de material depositado produz o colapso entre fios vizinhos.

Estas mudanças na morfologia superficial podem ser analisadas de maneira geral usando o espectro de potências calculado a partir das imagens AFM (Fig. 4.2). Da mesma forma que a função correlação produto das alturas estudada no capítulo 3, o espectro de potências proporciona informação sobre os comprimentos característicos na superfície. Na Fig. 4.2.b vemos que para taxas de crescimento de 0.25 e $0.5\text{\AA}/\text{s}$ existem picos (ou bandas) entre as freqüências 25 e $67\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ correspondentes aos períodos de 400 a 150\AA que é o intervalo de períodos medidos nos nanofios. Para $1\text{\AA}/\text{s}$ a intensidade destes picos relativa aos de menores freqüências diminui consideravelmente, o que está associado às mudanças de morfologia descritas nos parágrafos anteriores. O mesmo comportamento é observado quando aumentamos a quantidade de material depositado de 3 ML para 4 ML, devido ao aumento do período das estruturas formadas na superfície.

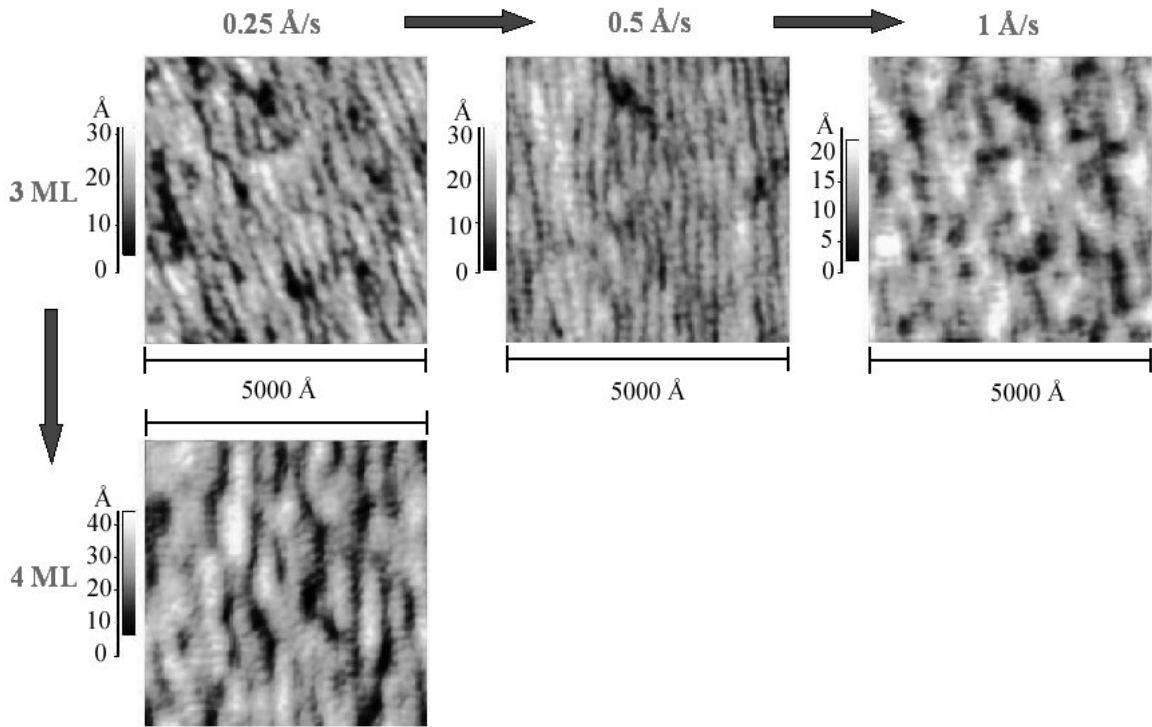


Figura 4.1 Imagens de AFM mostrando a morfologia da camada de InAs crescidas sobre substratos de InP (tipo-A) para diferentes condições de crescimento. Foram variadas as taxas de crescimento (linha superior) e a quantidade de material depositado (coluna esquerda).

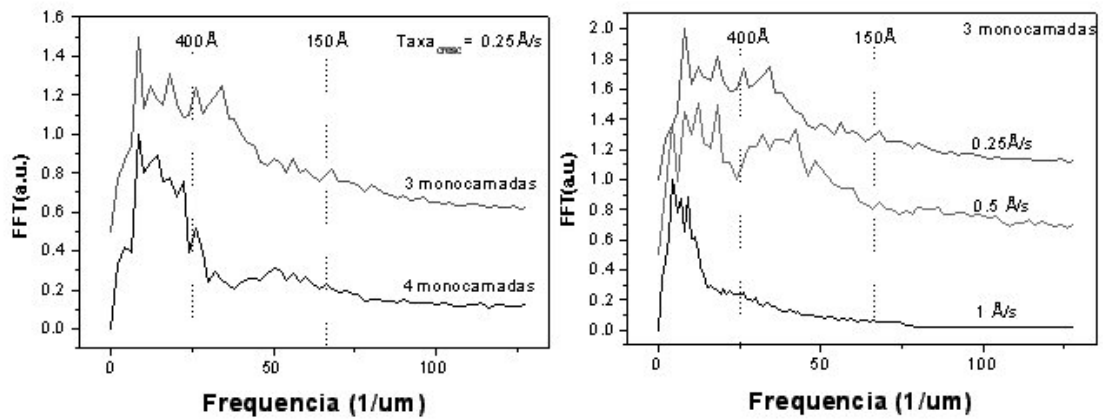


Figura 4.2 Espectros de potência (integral no ângulo da FFT 2D) das imagens mostradas na figura 4.1.

4.1.2 Transição de formas das nanoestruturas de InAs.

Nesta seção dois conjuntos de amostras serão discutidos. O primeiro consiste em 3 ML de InAs depositadas a 490°C com uma taxa de crescimento de $0.25\text{\AA}/\text{s}$. O segundo conjunto foi preparado nas mesmas condições, porém, após o crescimento, as amostras foram recozidas à temperatura de crescimento durante 1 minuto com sobrepressão de As_2 . Os crescimentos foram feitos simultaneamente sobre três tipos diferentes de substratos de InP: nominal (001), vicinal tipo-A e vicinal tipo-C, com a intenção de estudar o efeito da configuração da superfície (terraços e degraus) na forma da nanoestrutura de InAs. Observamos que, quando as superfícies de InAs/InP são expostas a As_2 por tempos maiores de 1 min., a quantidade de InAs é muito maior que a nominalmente depositada. Isto pode ser devido à troca de As/P na camada *buffer* de InP. O processo de resfriamento das amostras demora de dois a três minutos. Desta forma, para evitar o efeito anterior, todas as amostras foram resfriadas com sobrepressão de P_2 .

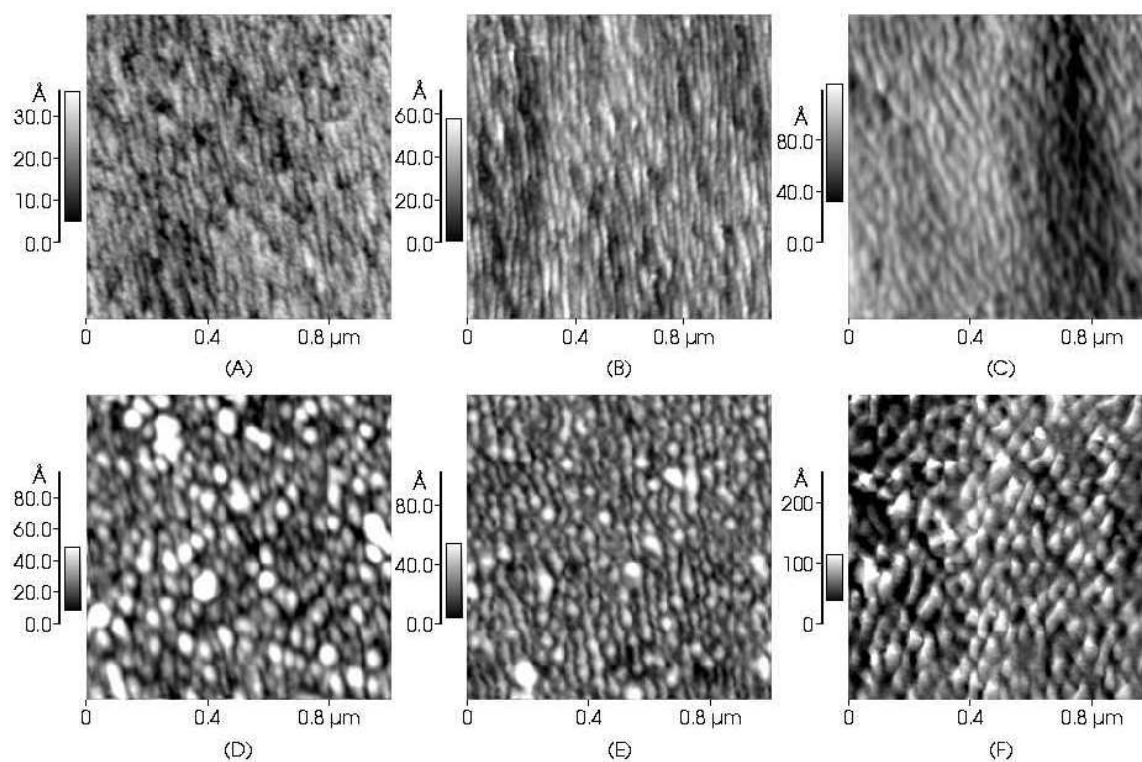


Figura 4.3 Imagens de AFM de filmes com 3 ML de InAs crescidas sobre substratos de InP nominal (001) (A e D), tipo-A (B e E) e tipo-C (D e F). A, B e C são amostras não recozidas. D, E e F são amostras recozidas durante 1 minuto a 490°C em atmosfera de As_2 .

As Fig.4.3.a, b e c apresentam imagens de AFM correspondentes ao primeiro conjunto de amostras crescidas simultaneamente sobre um substrato nominal, tipo-A e tipo-C, respectivamente. Nos três casos as nanoestruturas de InAs apresentam-se na forma de nanofio (ou QWr, *quantum wire*) com o eixo orientado ao longo da direção [1-10]. O período dos fios está no intervalo 150-400 Å. O fato de que as três amostras apresentam características similares sugere que nem o perfil dos degraus nem a orientação do corte influenciam fortemente a formação dos QWr's.

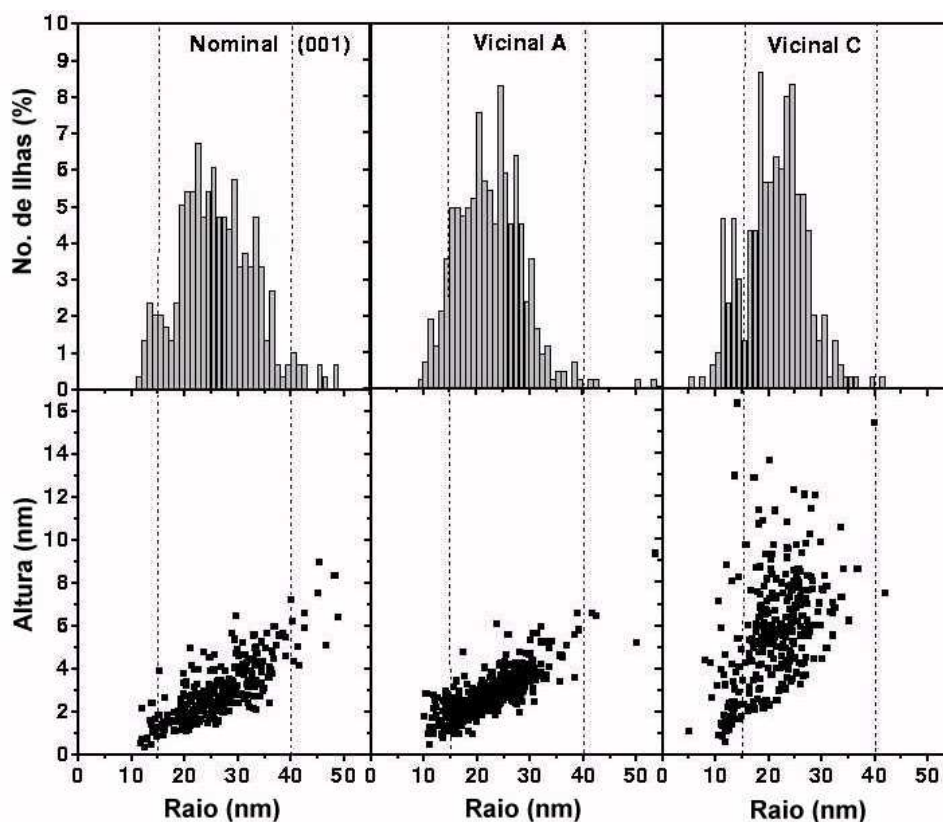


Figura 4.4 Histogramas (parte superior) e distribuições de raio vs. altura (parte inferior) dos QD's nas figuras 4.3.D, E e F, respectivamente.

A morfologia obtida no segundo conjunto de amostras é completamente diferente (Fig.4.3.d-f). Ilhas tridimensionais em forma de ponto (ou QD, *quantum dot*) com densidades entre 3 e $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ podem ser observadas na superfície. Uma transição de formas de QWr's para QD's ocorreu durante o recozimento das amostras. A

distribuição de raios e os gráficos de altura versus raio para os QD's são apresentados na Fig.4.4. Na amostra tipo-C observa-se uma maior dispersão na distribuição de alturas. Isto pode estar associado ao fato de que, neste tipo de substratos, a rugosidade obtida na camada *buffer* de InP é ligeiramente maior do que para os outros dois tipos de substratos. Note-se que em todas as amostras o máximo da distribuição de raios encontra-se entre 150 e 400 Å, que é o mesmo valor obtido para o período dos QWr's. Por outro lado, a distribuição espacial dos QD's no segundo conjunto de amostras sugere um alinhamento ao longo da direção [1-10] (ver Fig.4.3.e). As linhas de QD's tem a mesma densidade ao longo da direção [110] que os QWr's nas amostras sem recozimento. Estes resultados sugerem que não existe uma troca significativa de massa entre QWr's vizinhos durante a transição. Ou seja, o re-arranjo da forma das nanoestruturas acontece devido principalmente ao transporte de massa ao longo dos QWr's. Nós também observamos esta transição em amostras depositadas sobre camadas *buffer* de InP com morfologia corrugada. Os resultados serão apresentados na seção 4.2.

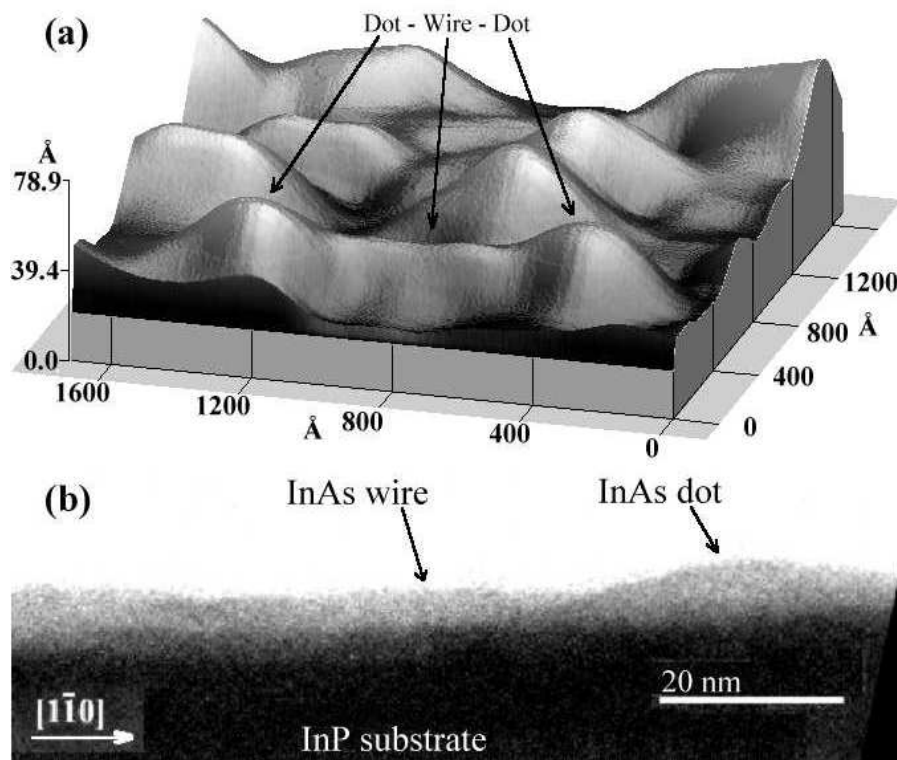


Figura 4.5 (a) Imagem de AFM de uma estrutura DWD formada ao longo da direção [1-10] após um recozimento de 1 minuto. (b) Imagem de TEM de uma estrutura similar na mesma amostra.

Durante a transição podem aparecer estados intermediários que dão origem a nanoestruturas mais complexas tais como QD's interconectados por QWr's. Isto pode ser melhor observado nas amostras crescidas em substratos tipo-A (ver Fig.4.3.e) onde a interconexão acontece ao longo da direção [1-10]. A imagem de AFM na Fig.4.5.a mostra uma nanoestrutura tipo *Dot-Wire-Dot* (DWD) autoformada após o recozimento dos QWr's de InAs. A coerência destas estruturas foi verificada com medidas de TEM (Fig.4.5.b) em diferentes partes da amostra e não foi observada relaxação de energia devido à formação de deslocamentos.

O espectro de fotoluminescência (PL) das amostras crescidas em substratos tipo-A (figuras 4.3.b, e) é mostrado na figura 4.6. Os QWr's apresentam uma forte emissão em aproximadamente 1.38 μm à temperatura ambiente. Quando a medida é feita a 77 K esta emissão aumenta em 12 vezes sua intensidade e a energia desloca-se para 1.32 μm . A largura do pico a 77 K é de aproximadamente 68 meV. Esta largura pode estar associada às variações tanto de altura quanto de largura na base dos QWr's. Para as amostras recozidas (com QD's) só pudemos medir o começo de uma banda (a qual aparece para energias mais baixas) pois a sensibilidade do detetor de Ge utilizado cai abruptamente nesta faixa de energias. Mesmo sob estas condições vemos que a intensidade de emissão continua crescendo para baixas energias, sugerindo que a emissão dos QD's pode ter uma alta eficiência para baixas energias. Neste sentido, são necessários mais experimentos usando outros detetores, tais como InSb, que apresentam uma maior sensibilidade para energias menores.

As medidas de PL foram feitas nas mesmas amostras em que se mediu a morfologia por AFM, ou seja, sem uma camada de InP enterrando as nanoestruturas de InAs. Vemos que assim a intensidade da emissão das nanoestruturas é alta; para comparação mostramos o pico correspondente à emissão do InP (a 1.41 eV a 77 K) da amostra com QWr's de InAs.

Com estas medidas preliminares de PL podemos concluir dois pontos importantes: (i) as nanoestruturas de InAs obtidas realmente apresentam efeitos de confinamento quântico dos portadores, (ii) a transição de formas observada na caracterização estrutural pode ser acompanhada também através de medidas óticas.

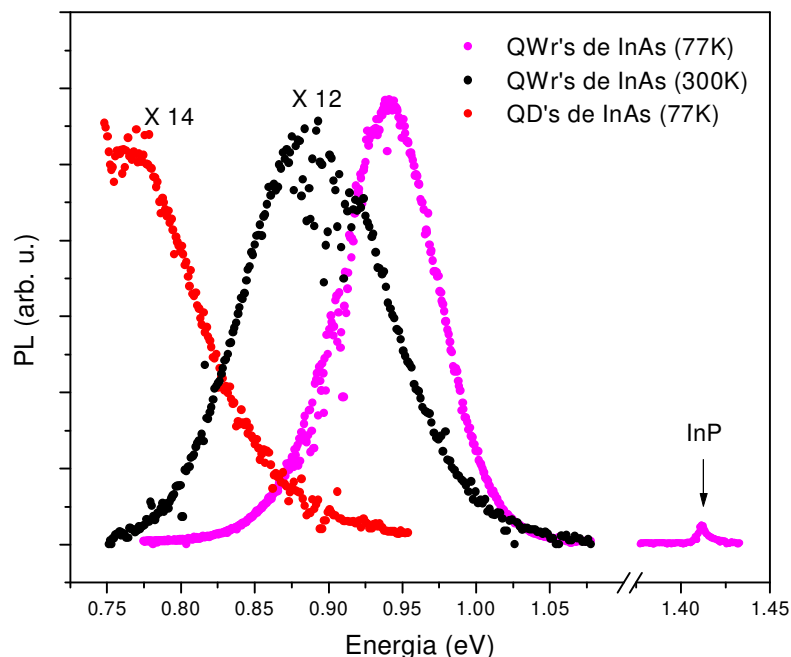


Figura 4.6 Espectros de fotoluminescência dos QWr's e QD's de InAs, amostras da figura 4.3 (B) e (E), respectivamente.

4.1.3 Formação e evolução de facetas nas nanoestruturas de InAs

Correlacionando as medidas de RHEED, AFM e HRTEM obtivemos uma imagem geral da formação e evolução das facetas nas nossas nanoestruturas. Na Fig.4.7 são apresentadas medidas de AFM (espaço real) e RHEED (espaço recíproco) obtidas em diferentes etapas do crescimento. A coluna (ii) corresponde à incidência do feixe de elétrons ao longo da direção [110] (perpendicular aos QWr's) e a coluna (iii) corresponde à direção [1-10] (paralela aos QWr's). Na linha (a) dessa mesma figura podemos ver como logo após o crescimento da camada *buffer* de InP os padrões de RHEED revelam a presença da reconstrução superficial 2x4.

No caso do azimute [110] (coluna (ii)) vemos que durante o crescimento o padrão de RHEED em forma de linhas alongadas na direção [001] (correspondente à difração por reflexão dos elétrons numa superfície 2D) se transforma num padrão de pontos compridos superpostos às linhas para 3 ML de InAs (os pontos estão associados à transmissão-difração dos elétrons nos QWr's). Isto está de acordo com a morfologia

observada por AFM (Fig. 4.7.b(i) e c(i)). Após o recozimento das amostras (formação das ilhas, Fig. 4.7.d(i)) as linhas no padrão de RHEED ao longo da direção $[001]$ desaparecem totalmente restando somente pontos simétricos (Fig. 4.7.d(ii)).

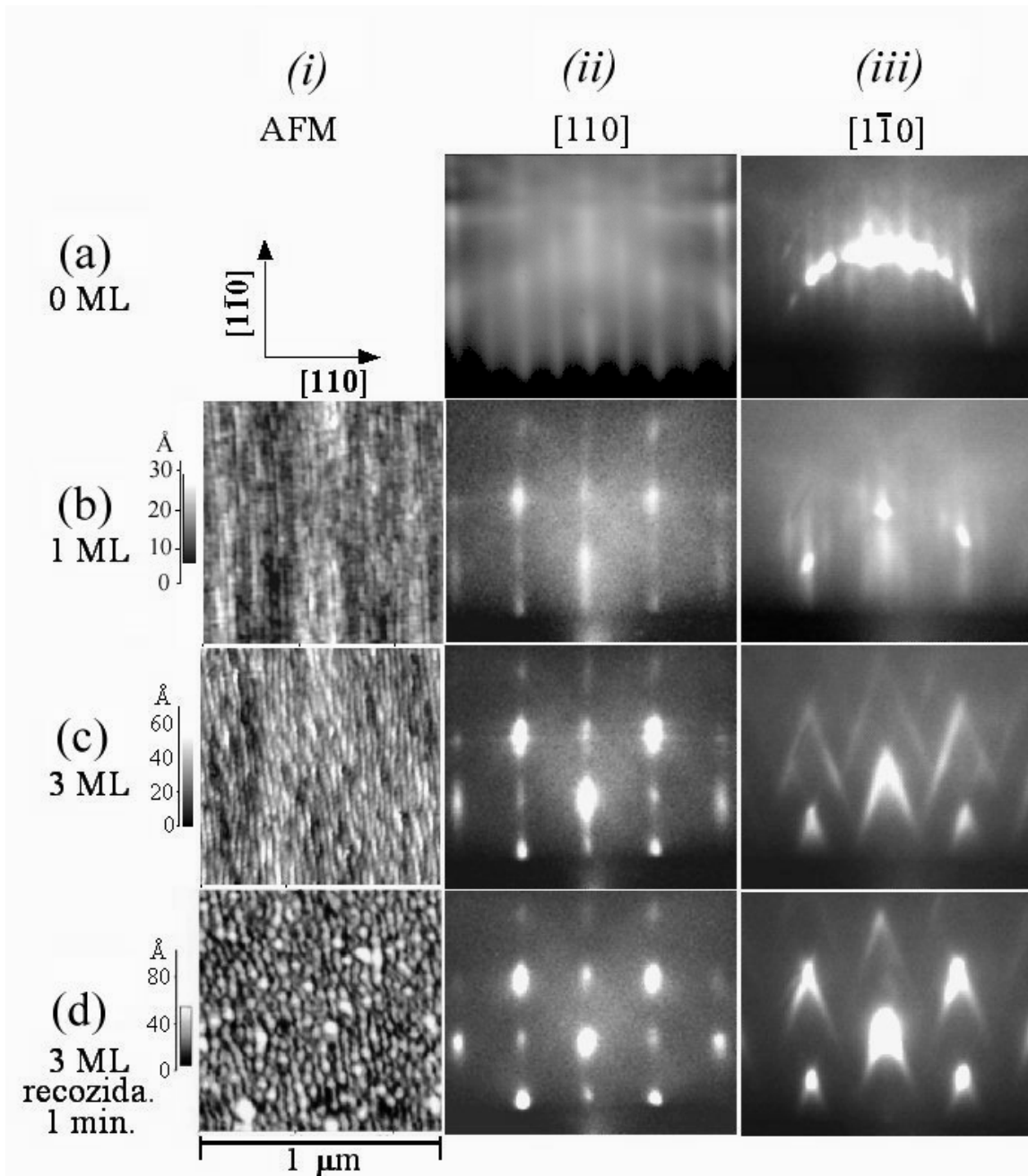


Figura 4.7 Padrões de RHEED de (linha (a)) camada *buffer* de InP, (linha(b)) 1 ML de InAs, (linha(c)) 3 ML de InAs, e (linha (d)) 3 ML de InAs depois do recozimento de 1 min. A coluna esquerda mostra imagens de AFM da superfície correspondente a cada padrão de RHEED. Os padrões de RHEED correspondem a um ângulo de incidência paralelo às direções: (coluna central) $[110]$ e (coluna direita) $[1-10]$.

Por outro lado, no azimute [1-10] (coluna (iii)) o comportamento dos padrões de RHEED é bem diferente. Nesta direção observam-se estruturas tipo *chevron* compostas por diferentes linhas que começam nos pontos associados à difração por transmissão de estruturas 3D.

Até o momento não existe uma explicação detalhada sobre a origem das estruturas *chevron*. Elas são comumente associadas com a difração por reflexão do feixe de elétrons em facetas existentes nas nanoestruturas [4]. Porém, usando este argumento a formação de cruces ou *chevrons* em direções opostas seria esperada para as diferentes ordens de difração e não as linhas assimétricas ao redor do ponto de difração que são observadas nos *chevrons* [5,6,7].

Recentemente, Pashley *et al* [7] propuseram um modelo baseado em efeitos puramente refrativos que explica os *chevrons* formados a partir de ilhas com facetas que não estão bem desenvolvidas, como os observados na Fig.4.7.d(iii). Contudo, este modelo por sua vez não explica as linhas compridas e finas com intensidade e largura constante (Fig. 4.7.c(iii)) que aparecem em estruturas com facetas bem desenvolvidas. Este último parece ser o caso dos QWr's de InAs. Apesar da falta de um modelo teórico mais completo, a coincidência entre o ângulo de orientação das linhas do *chevron* (espaço recíproco) e o ângulo das facetas (espaço direto) é um fato experimental comumente aceito como um método para identificar a presença de facetas em estruturas tridimensionais [4-11].

Em nosso experimento, o ângulo entre as linhas do *chevron* e a direção [001] é aproximadamente 20° , correspondendo às direções [114] e [-1-14], perpendiculares às facetas (114) e (-1-14), respectivamente. A Fig. 4.8.a mostra a seção transversal dos QWr's de InAs observada por HRTEM, onde F1, F2 e F3 são as facetas (114), (001) e (-1-14), respectivamente.

Fizemos um monitoramento em tempo real dos padrões de RHEED durante a formação dos nanofios de InAs. No caso do azimute [110] observou-se uma mudança gradual de linhas para pontos alongados na direção [001], indicando a transição de uma morfologia superficial 2D para 3D. Neste azimute não foram observadas estruturas *chevron* o que indica a ausência de facetas paralelas a esta direção durante todo o

crescimento. No azimute $[1-10]$ observou-se um comportamento mais interessante. A forma das linhas do *chevron* e o ângulo entre elas mudou notavelmente durante o crescimento. A Fig.4.9 mostra a dependência temporal do ângulo das três linhas que formam o *chevron* (medido com relação à direção $[001]$). Na parte superior do gráfico mostra-se a forma real do *chevron* para diferentes tempos de crescimento. Nos primeiros instantes do crescimento o *chevron* está formado por três linhas com aproximadamente a mesma orientação. Após a deposição de 0.8 ML de InAs o ângulo das linhas esquerda e direita do *chevron* começa a aumentar. Para 1.5 ML este ângulo satura em aproximadamente -20° e 20° , respectivamente.

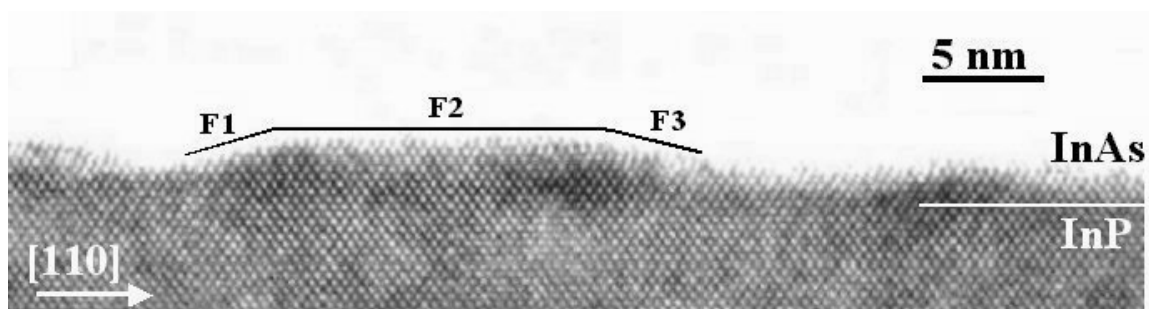


Figura 4.8 Imagem de HRTEM da seção transversal de um QWr mostrando três facetas diferentes, F1, F2 e F3, correspondentes às facetas $(-1-14)$, (001) e (114) , respectivamente. O azimute $[1-10]$ é perpendicular ao plano da figura.

Acima de 1.5 ML a intensidade da linha central do *chevron*, correspondente à faceta (001) , começa a diminuir e desaparece quando foram depositadas 2.6 ML, sugerindo que a área desta faceta diminui durante o crescimento. Esta mudança ocorre lentamente sem modificações notáveis no ângulo das facetas.

Nossos resultados sugerem que as facetas começam a se formar a partir de 0.8 ML depositadas e que o ângulo das mesmas cresce até 1.5 ML depositadas permanecendo então num valor estável de aproximadamente 20° . Na parte inferior da figura 4.9 mostramos um esquema da evolução da seção transversal dos QWr's conforme o observado nos padrões RHEED. Os possíveis mecanismos que levam a este comportamento serão discutidos na seção 4.7.1.

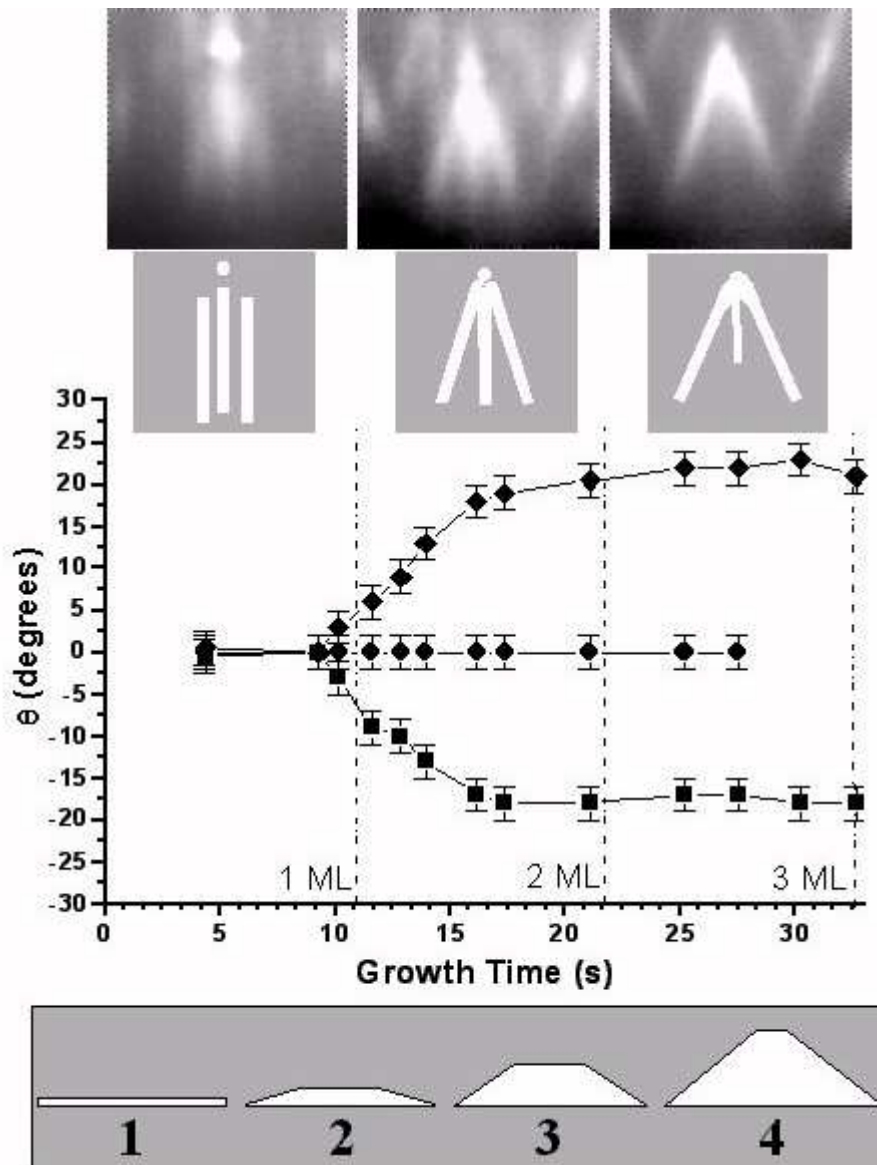


Figura 4.9 Evolução temporal dos ângulos das linhas do *chevron* em relação à direção [001]. As imagens na parte superior da figura mostram as formas real e esquemática do *chevron* para diferentes tempos de crescimento. O esquema na parte inferior mostra a evolução da seção transversal dos QWr's de InAs conforme o gráfico. Tanto o tempo de crescimento como o volume de InAs aumentam de 1 para 4.

4.2 InAs em superfícies corrugadas de InP.

Foram crescidos também filmes de InAs em superfícies corrugadas de InP (*ripples*). Esta morfologia foi apresentada no capítulo 3 quando estudamos o crescimento homoepitaxial de InP em substratos *epiready*. Para obter os *ripples* na camada *buffer* de InP o crescimento é realizado a uma temperatura de 490°C (menor que para o caso 2D); os fluxos são os mesmos descritos na seção 4.1. A figura 4.10 mostra os *ripples* de InP crescidos em dois substratos diferentes (tipo-A e tipo-C). No substrato tipo-A eles estão alinhados na direção [1-10] enquanto que no tipo-C alinham-se a aproximadamente 45° em relação a esta direção.

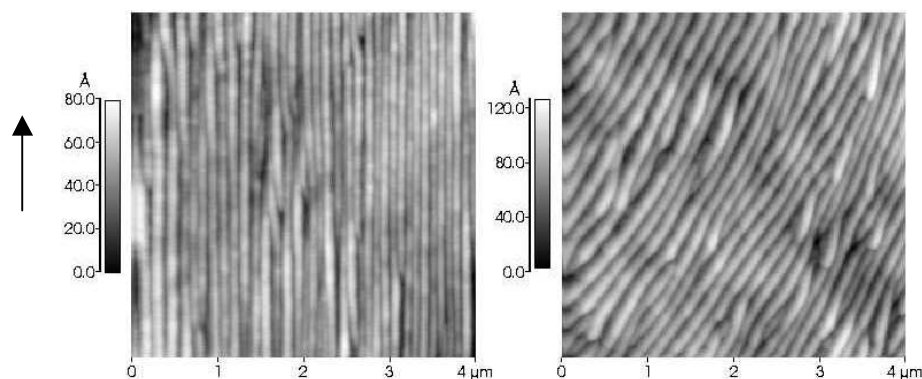


Figura 4.10 Morfologia dos *ripples* de InP para substratos tipo-A (esquerda) e tipo-C (direita). A seta indica a direção [1-10] nas duas imagens.

4.2.1 Nanoestruturas de InAs em superfícies corrugadas de InP.

Com esta nova morfologia do InP repetimos os crescimentos de InAs descritos na seção 4.1. A figura 4.11 mostra as morfologias obtidas neste caso; as variações de altura são relativas aos *ripples* de InP, dificultando a boa visualização dos nanofios de InAs. Por este motivo processamos a imagem usando a transformada de Fourier da imagem como mostrado na parte inferior desta mesma figura. Uma vez que o período dos *ripples* de InP oscila entre 1500-2500 Å e o período dos QWr's de InAs entre 150-400 Å, é possível separar muito bem no espectro bidimensional de Fourier (quadro colorido à esquerda na

Fig.4.11) a região de freqüências correspondente a cada uma destas estruturas (branca e laranja, respectivamente).

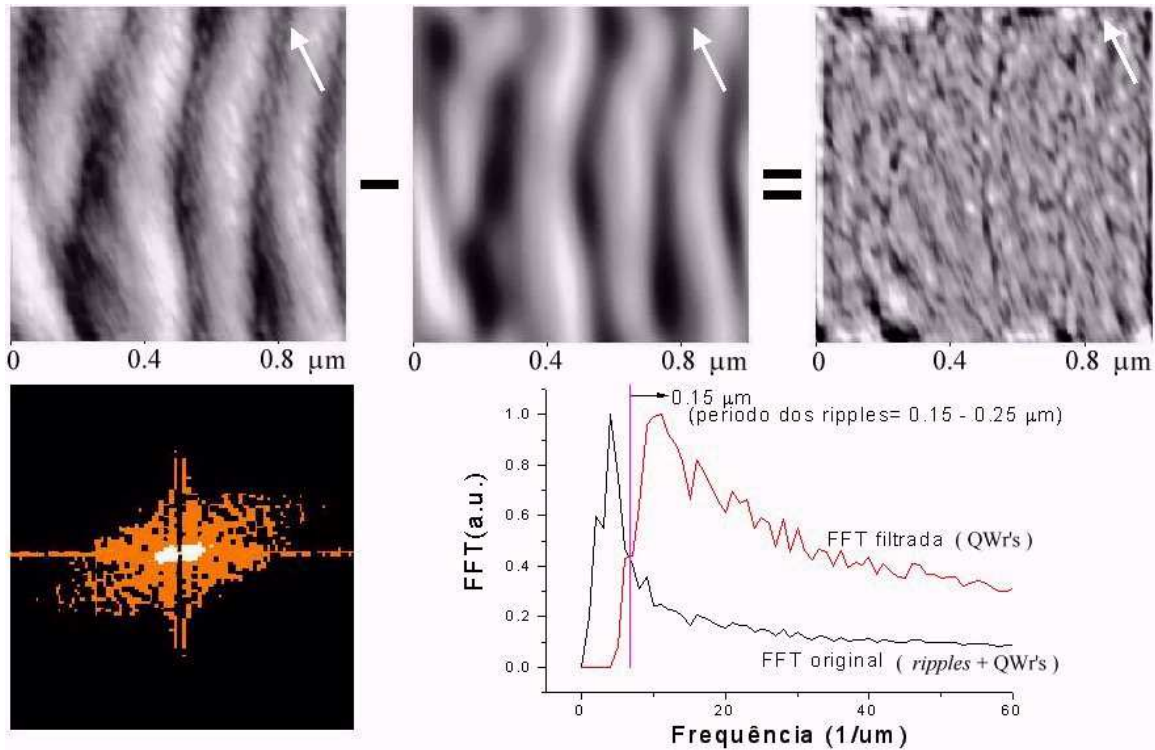


Figura 4.11 Filtragem da imagem de AFM usando a transformada de Fourier (FFT). Quando são eliminadas as baixas freqüências (correspondentes aos *ripples* de InP) pode-se visualizar melhor os QWR's de InAs. A flecha branca em cada imagem indica a direção [1-10].

Fazendo portanto uma filtragem de baixas freqüências com a ajuda do *software* de processamento de imagens do AFM, podemos obter uma imagem onde se ressalta a presença dos nanofios de InAs. Este processamento de imagem será útil ao longo desta seção para a análise qualitativa das nanoestruturas de InAs.

Como podemos ver na Fig 4.12, os nanofios de InAs formam-se sobre os *ripples* de InP para os dois tipos de substratos utilizados. Um fato interessante é que a direção de orientação dos fios é sempre a [1-10] independentemente da morfologia existente na superfície de InP (isto fica mais evidente nas imagens filtradas). Após 1 minuto de recozimento em sobrepressão de As_2 novamente observamos a transição de formas (de fios para ilhas) mostrada na seção 4.1.2. Neste caso porém ilhas maiores formam-se no fundo dos *ripples* de InP. Na próxima seção discutiremos mais este assunto.

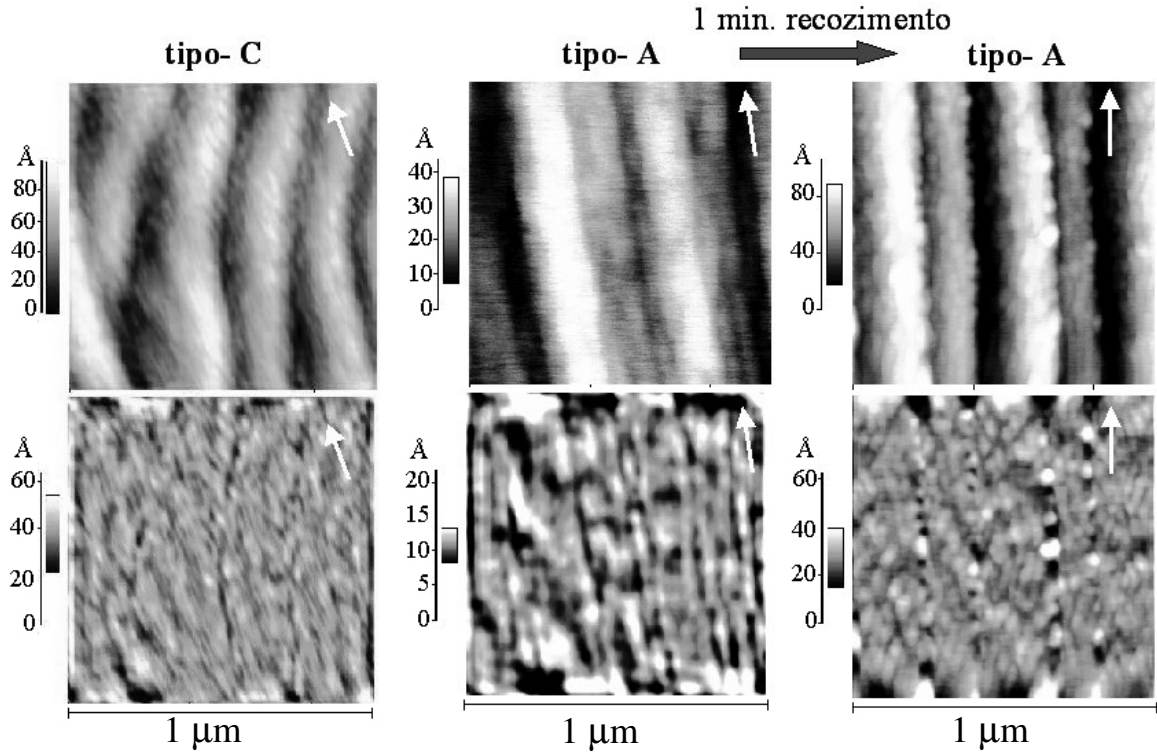


Figura 4.12 A transição de QWr's para QD's de InAs ocorre também em superfícies corrugadas de InP. A parte superior da figura mostra as imagens feitas por AFM e a parte inferior as imagens filtradas usando o procedimento mostrado na figura 4.11.

Por outro lado, imagens de HRTEM das ilhas formadas nas superfícies corrugadas de InP (figura 4.13) revelam que a formação das facetas estudadas na seção 4.1.3 não é afetada pelo tipo de morfologia da camada *buffer*.

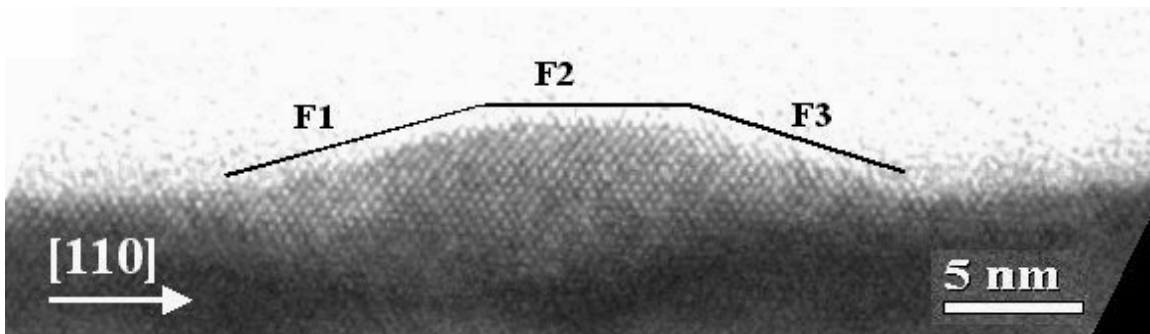


Figura 4.13 HRTEM de uma ilha de InAs crescida numa superfície com *ripples* de InP. F1, F2 e F3 são às facetas $(-1-14)$, (001) e (114) , respectivamente. Estas facetas coincidem com as medidas em nanoestruturas de InAs crescidas sobre superfícies planas de InP (seção 4.1.3). O azimute $[1-10]$ é perpendicular ao plano da figura.

4.2.2 Influência do tempo de recozimento

Amostras com maiores tempos de recozimento foram feitas com o objetivo de estudar a distribuição espacial das ilhas na superfície da amostra. Estes resultados são apresentados na figura 4.14. Para os dois tipos de substratos, quanto maior é o tempo de recozimento, maior é o tamanho e a densidade das ilhas no fundo dos *ripples*. Porém, para tempos de recozimento maiores que 1 min a quantidade de material parece ser maior que o InAs depositado (3 ML). Dado que o recozimento é feito em atmosfera de As_2 , o InAs adicional pode estar se formando da troca de As/P na superfície de InP como reportado na literatura [12]. O fato de que as ilhas nucleiam preferencialmente no fundo dos *ripples*, e não aleatoriamente sobre a superfície, já foi reportado anteriormente [13], porém naquele trabalho ficavam como incógnitas a coerência destas ilhas e a origem desta organização espacial.

A coerência foi estudada por HRTEM. Amostras foram crescidas nas mesmas condições que as da figura 4.14, porém, enterrando as ilhas de InAs com uma camada de InP. Isto facilitaria a visualização de deslocamentos ou algum outro tipo de defeito cristalino que possam se formar nas ilhas e propagar-se para a camada de InP subsequente. Observamos que uma grande parte das ilhas nestas amostras apresentam estes defeitos, o que implica uma perda de coerência nas nanoestruturas de InAs. A figura 4.15 mostra uma destas ilhas relaxadas e também uma imagem de alta resolução das deslocamentos em estruturas de duas camadas de InAs espaçadas por InP. Como pode ser notado, as deslocamentos começam na primeira interface InP-InAs e propagam-se na direção de crescimento para o resto da estrutura. Estes defeitos inviabilizam a utilização destas nanoestruturas em dispositivos opto-eletrônicos.

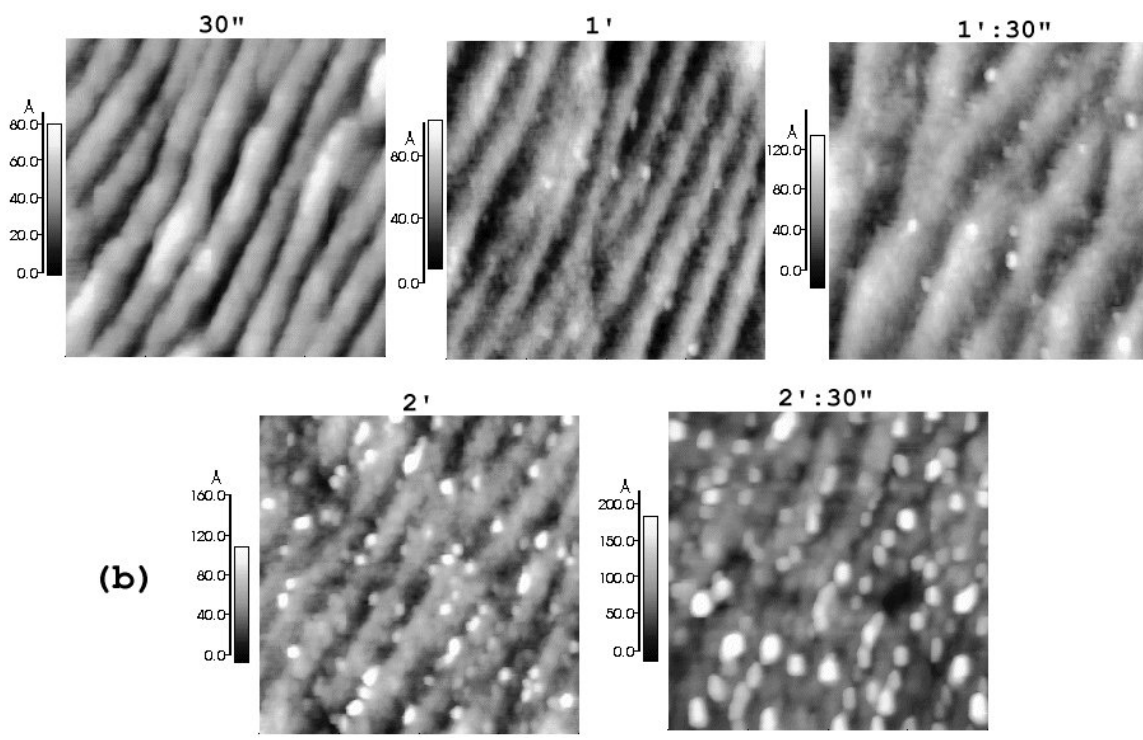
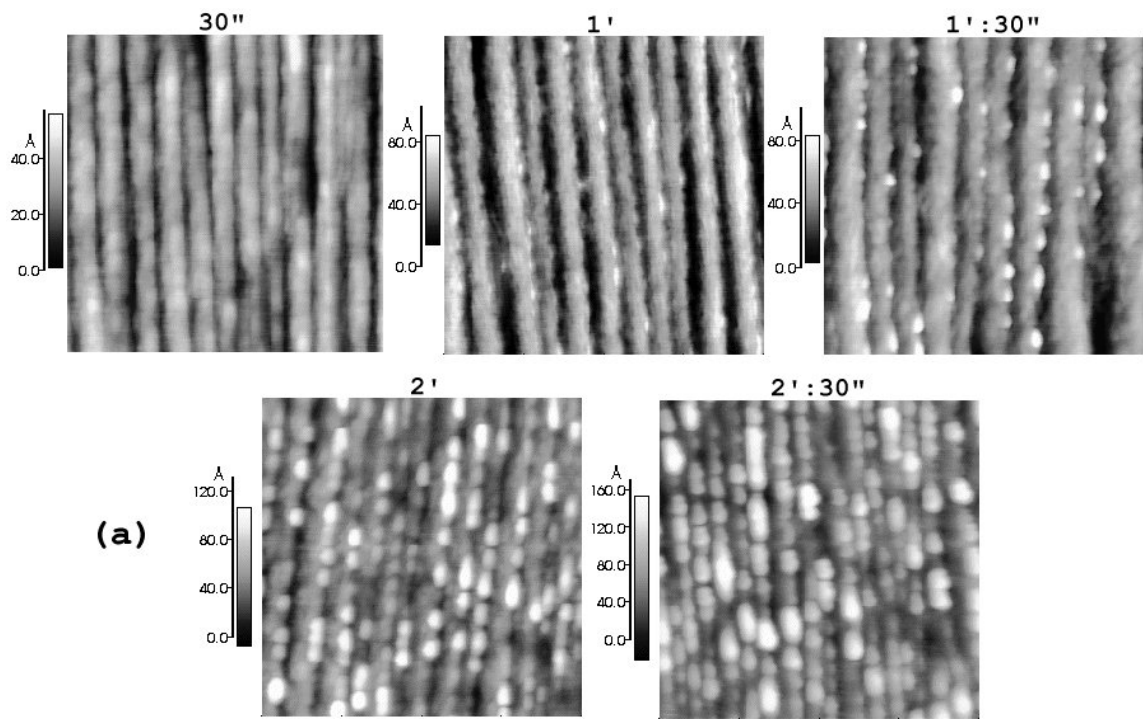


Figura 4.14 Evolução das ilhas de InAs para diferentes tempos de recozimento. Foram depositadas 3 ML de InAs sobre substratos corrugados tipo-A (a) e tipo-C (b). Os tempos de recozimento estão indicados sobre cada imagem. Cada imagem corresponde a uma área de 2 μ m X 2 μ m.

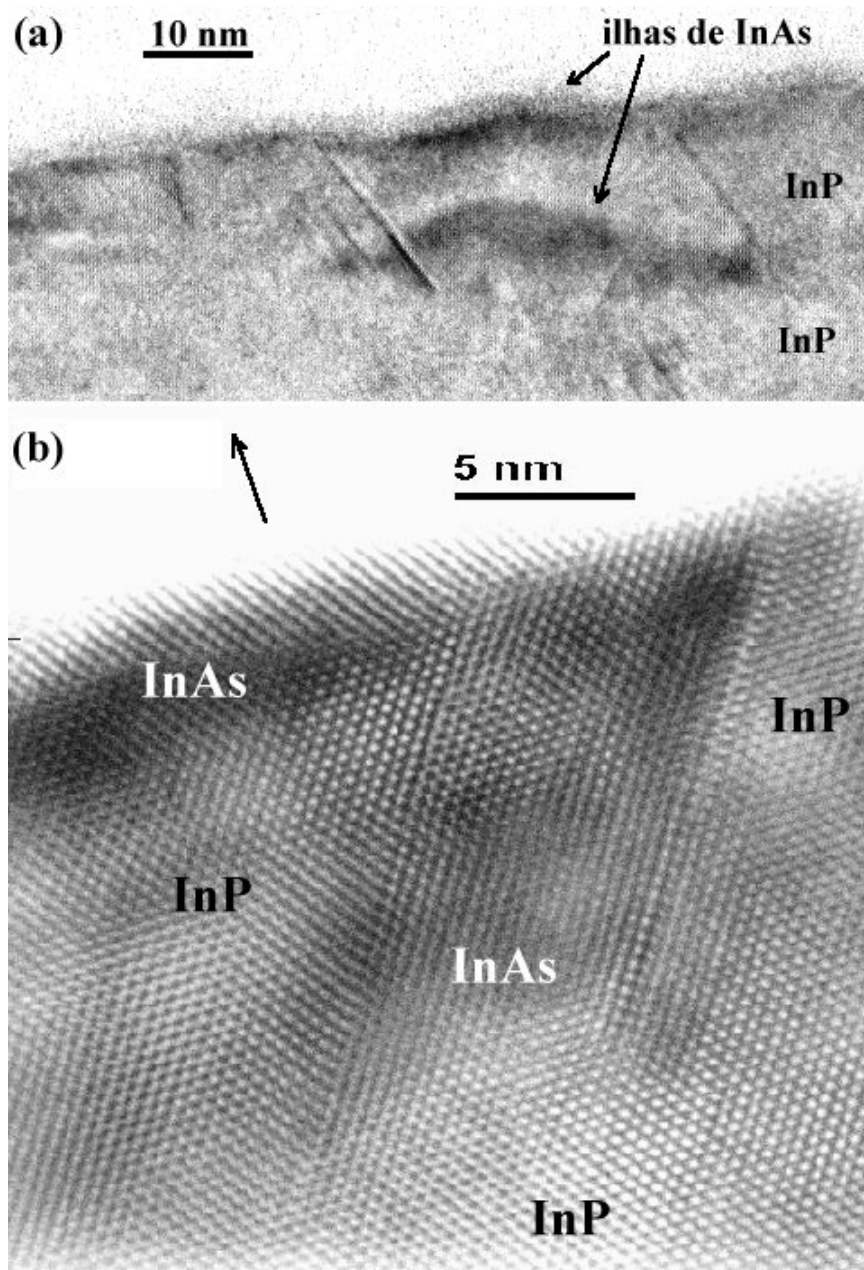


Figura 4.15 (a) Imagem de TEM de ilhas de InAs (enterradas) crescidas em superfícies corrugadas de InP. Os defeitos cristalinos que se formam na ilha devido à relaxação da energia elástica, propagam-se até a superfície da camada superior de InP. (b) HRTEM mostrando um destes defeitos que se originam nas ilhas de InAs.

Por outro lado, a nucleação preferencial das ilhas no fundo dos *ripples* poderia ocorrer por um maior acúmulo de material nesta região e/ou por um fluxo dos átomos na superfície direcionado neste sentido. Foi mostrado que quando as nanoestruturas são crescidas em superfícies com morfologias tipo mesa sua localização espacial pode ser

controlada mudando o valor e o sinal da tensão (ou seja mudando o valor do descasamento de parâmetro de rede dos materiais) [14]. No nosso caso a combinação da morfologia tipo *ripple* e a distribuição da tensão da camada de InAs pode originar um fluxo de átomos para o fundo dos *ripples* que produz a nucleação preferencial das ilhas nesta região.

4.2.3 Formação de ilhas de InAs pela troca de As/P

Nas seções anteriores vimos como, mesmo para taxas de crescimento baixas, as nanoestruturas de InAs apresentam-se na forma de fios e que depois de um recozimento elas evoluem para ilhas (*dots*) mais simétricas radialmente. Resta investigar o que acontece se a taxa de crescimento for a mais baixa possível. Com este objetivo crescemos camadas de InAs usando simplesmente a troca de As/P na superfície de InP quando esta é mantida a 490°C em sobrepressão de As₂. Para camadas *buffer* de InP com morfologia planar, não se observou formação de nenhum tipo de nanoestrutura tri-dimensional com até 8 minutos de recozimento. Porém, quando uma morfologia corrugada de InP foi usada, a formação das ilhas de InAs se iniciou após 4 minutos de recozimento (Fig.4.16). Neste caso, porém, as ilhas se formaram em toda a superfície (independentemente dos *ripples*). Após 8 minutos continuam aparecendo ilhas pequenas sobre os *ripples*, contudo, as maiores formaram-se no fundo.

Deste experimento podemos extrair três conclusões importantes:

- O processo de troca de As/P é mais eficiente quando temos superfícies corrugadas, possivelmente devido à maior quantidade de ligações não completadas na superfície que no caso de superfícies planas.
- Quando não existe deposição de material as ilhas de InAs nucleiam diretamente sem passar pela forma de nanofios.
- Mesmo neste caso onde não existe deposição de material, as maiores ilhas formam-se no fundo dos *ripples*, sugerindo a existência de um fluxo nesta direção.

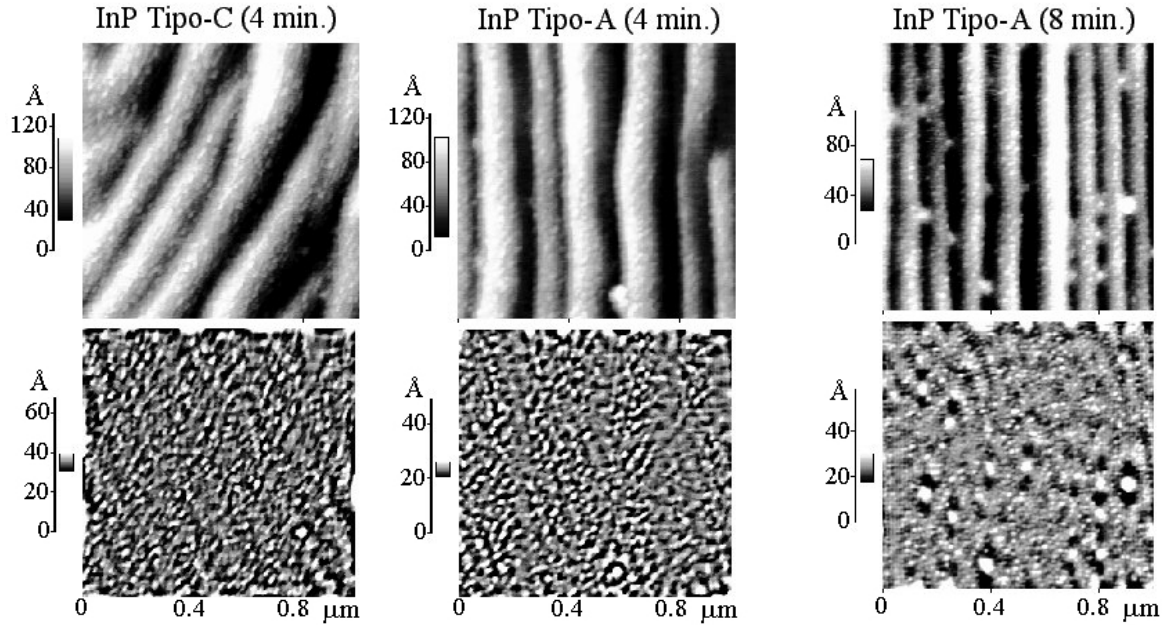


Figura 4.16 Com a troca de As/P formam-se ilhas de InAs diretamente sem passar pela forma de fios. A parte superior da figura mostra as imagens feitas por AFM e a parte inferior as imagens filtradas usando o procedimento mostrado na figura 4.11.

4.3 Discussão dos resultados do capítulo

4.3.1 Formação e evolução de facetas nas nanoestruturas de InAs

Diferentes autores sugerem que a formação dos QWr's é originada por algum tipo de anisotropia na superfície do InP [8,15,16], porém não existem experimentos que demonstrem com clareza que tipo de anisotropia é esse. Nós mostramos até agora que a formação e a orientação dos QWr's de InAs não são afetadas pelo tipo de degrau existente na superfície nem pela anisotropia na morfologia da camada de InP (*ripples*). A única anisotropia comum para todos os tipos de substratos (nominal, tipo-A e tipo-C) é a reconstrução superficial 2x4 observada por RHEED logo após a deposição da camada *buffer* de InP (Fig.4.7.a(ii) e (iii)). Esta pode ser a origem da formação dos QWr's.

Por outro lado, as facetas (114) e (-114) têm composição química superficial diferente, o que faz com que elas tenham diferentes energias de formação. Este fato poderia ser usado para explicar a formação dos QWr's, argumentando que as facetas

(114) têm uma energia menor. Porém, as estruturas alongadas – que entendemos como precursores dos QWr's – são observadas na superfície logo após a deposição da primeira monocamada de InAs (figura 4.7(b)) quando ainda não se formou este tipo de faceta.

Guo et al [17] observaram, utilizando difração de elétrons de baixa energia (LEED) e microscopia de tunelamento (STM), que a estrutura superficial mais estável do InP é consistente com a configuração “dímeros - dímeros ausentes” como a mostrada na Fig.4.17(a, b). Uma reconstrução 2x4 similar é observada em superfícies (001) de GaAs estabilizadas com As [18]. Shiraishi [19] calculou, usando métodos de primeiros princípios (pseudopotenciais), que a barreira de ativação para a difusão de átomos na superfície é três vezes menor ao longo da direção dos “dímeros ausentes” de GaAs que na direção perpendicular (Fig.4.17.c). Na superfície de InP com reconstrução 2x4 (como é nosso caso) as linhas de “dímeros ausentes” são paralelas à direção [1-10] (Fig.4.17.a). Portanto, espera-se que uma maior difusão ao longo desta direção resulte na nucleação de ilhas alongadas durante a deposição da primeira monocamada de InAs, como observamos por AFM (Fig.4.7.b(i)). Estas ilhas alongadas podem servir de *template* para a formação subsequente dos QWr's.

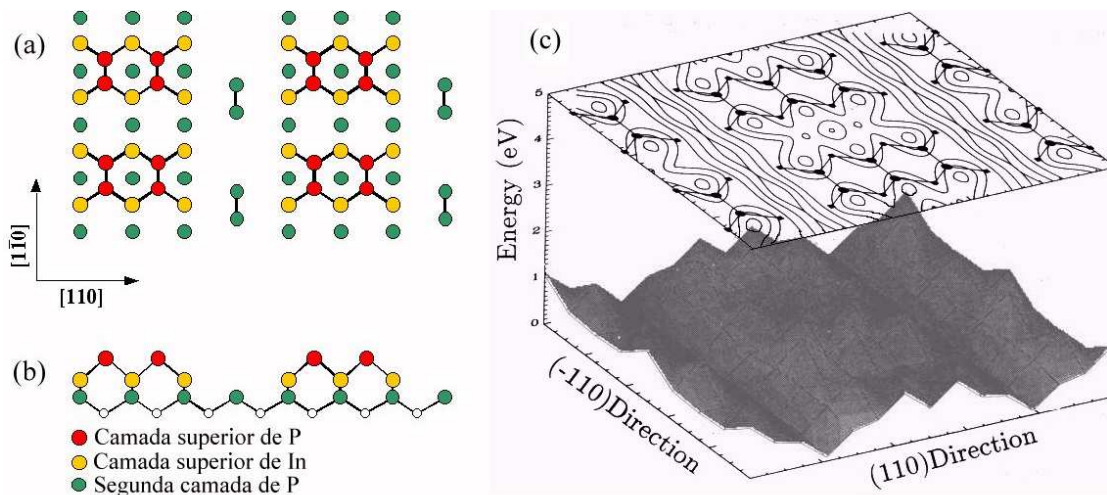


Figura 4.17 (a) Reconstrução 2X4 do InP [17]. (b) Superfície energética calculada para uma reconstrução 2X4 correspondente a uma superfície de GaAs [19].

Porém, se o GaAs tem uma anisotropia similar à do InP, então por que no sistema InAs/GaAs não aparecem estruturas tipo QWr's? Neste último caso o descasamento de parâmetros de rede é de aproximadamente 7 % (contra 3% no InAs/InP) o que pode fazer com que seja energeticamente menos favorável a formação de algum tipo de estrutura metaestável como parece ser o caso dos QWr's de InAs. A formação de estruturas alongadas tipo fios foi reportada também em GaAs/GaP [4]. Este sistema apresenta um descasamento muito próximo de 3% e antes do crescimento de GaAs foi observada a reconstrução 2x4 com RHEED.

Os resultados apresentados na seção 4.1.3 sugerem que a formação das facetas se inicia após serem depositadas 0.8 ML de InAs. O incremento gradual do ângulo das facetas (após 0.8 ML) indica que a velocidade de crescimento no centro das nanoestruturas de InAs é maior que nas bordas. Isto só é possível se existir um fluxo de átomos (ao longo da direção [110]) das bordas para o centro das nanoestruturas iniciais de InAs. Esta explicação está de acordo com os mecanismos propostos por Barabási [20] dentro de um modelo de não equilíbrio para os estados iniciais da nucleação de ilhas auto-formadas. A energia associada à tensão elástica nas ilhas produz um gradiente de potencial químico que gera uma corrente superficial de átomos em direção ao topo da nanoestrutura [20]. A forma de fio e a variação das facetas sempre orientadas paralelamente aos fios tornam possível o tratamento unidimensional do problema.

O esquema na parte inferior da figura 4.9, mostra a evolução da seção transversal dos nanofios deduzida a partir do comportamento das linhas do *chevron*. De 1 até 3 ocorre um aumento gradual do ângulo das facetas laterais; quando este ângulo estabiliza (3) a área da faceta (001) começa a diminuir (4). O modelo unidimensional de Barabási [20] também explica a estabilização do tamanho das ilhas para um caso geral de processo de auto-formação em camadas tensionadas. Porém, este modelo não considera explicitamente a formação de facetas e portanto não pode explicar a saturação do ângulo das facetas laterais acima de 1.5 ML observada em nosso experimento. Para incluir a formação de facetas neste modelo, seria necessário considerar interações de mais longo alcance que os primeiros-vizinhos, como proposto por Haider et al [21]. Neste trabalho, a energia de interação dos segundos-vizinhos foi adicionada à barreira de *hopping* de átomos móveis na superfície de um material não-tensionado. O número de

segundos e terceiros vizinhos (e portanto a barreira de *hopping*) depende do ângulo da faceta. Conseqüentemente, o fluxo de átomos chegando ou deixando a superfície da faceta dependerá também deste ângulo.

Quando incluímos a tensão, aparece ainda outra contribuição a este fluxo devido aos gradientes de potencial químico originados pelas variações da energia elástica na superfície de nanoestrutura [20]. A estabilização do ângulo da faceta durante a formação do nanofio tensionado de InAs reportada aqui poderia estar associada ao fluxo total resultante destes dois processos. No nosso caso, mesmo quando o ângulo das facetas estabiliza, o fluxo de átomos para o centro do nanofio não é zero. Isto origina a redução da área da faceta (001), o que é refletido na perda de intensidade da linha central do *chevron*. Além disso, cálculos da energia total da nanoestrutura realizados por Daruka et al [22] usando um modelo de equilíbrio mostram que a diferença energética entre estruturas com e sem a faceta (001) é muito pequena. Pode-se esperar, portanto, a coexistência de ambas as estruturas e a transição entre elas não deveria produzir mudanças abruptas nos padrões de RHEED observados.

Por outro lado, o mesmo modelo teórico [22] prediz que as facetas com ângulos mais altos tornam-se energeticamente mais estáveis com o aumento do volume da ilha, o que está de acordo com nossas observações. Contudo, ainda de acordo com estes cálculos, com o aumento do volume transições de forma de primeira ordem deveriam ser observadas, não ocorrendo formas intermediárias durante a transição. Acreditamos que isto se deve ao fato do modelo considerar somente um número discreto de facetas predeterminadas para os cálculos energéticos. No nosso caso, porém, observamos um aumento gradual do ângulo da faceta. Portanto, podemos concluir que o processo de formação e evolução das facetas nos nanofios de InAs pode ser melhor explicado considerando os mecanismos cinéticos e modelos de não-equilíbrio.

4.3.2 Transição de QWr's para QD's de InAs

Em nossos experimentos, observamos que após o recozimento uma transição de QWr's para QD's ocorre. Porém quando o crescimento é realizado somente através da troca de As/P os QWr's não se formam. Estes resultados tomados em conjunto indicam

que os QWR's de InAs são formas metaestáveis que evoluem durante o recozimento para outra mais estável (os QD's). Mas, qual é a origem de tal instabilidade e quais os mecanismos que levam à transição de QWR's para QD's? No modelamento de sistemas homoepitaxiais o movimento dos átomos na superfície não depende da altura local da interface, mas do número de ligações que devem ser quebradas para que a difusão ocorra. Por outro lado, para sistemas heteroepitaxiais a mobilidade de um átomo também está determinada pelo campo de tensão (não-local) que depende da composição e morfologia de toda a superfície. Voltando ao modelo dinâmico de Barabási anteriormente citado [20], o potencial químico de uma superfície é descrito como $\mu(x,t) \approx -(nE_n + E_o - E_s)$, onde n é o número de primeiros-vizinhos, E_n é a energia de ligação, E_o é a barreira de difusão para um átomo isolado numa superfície sem tensão e E_s é a energia de tensão elástica. A corrente de difusão superficial é determinada por diferenças de potencial químico $\mu(x,t)$, $J(x,t) \propto -\nabla\mu(x,t)$ [23]. A Fig.4.18.a mostra perfis de altura medidos por AFM nos nanofios de InAs ao longo das direções [110] e [1-10]. Na direção perpendicular aos fios as variações de altura são três vezes maiores que na direção paralela (ao longo dos fios as variações de altura não são maiores que ± 1 ML). O termo $nE_n + E_o$ independe da altura local da amostra, porém E_s depende. A energia de tensão elástica deve ter um máximo na base das nanoestruturas autoformadas, diminuindo em direção ao topo da nanoestrutura onde esta energia é mínima [20]. Portanto, as modificações no potencial químico devido a variações de altura podem ser explicadas considerando somente as contribuições da energia potencial elástica $E_s(x,t)$, ou seja, $\mu(x,t) \propto E_s(x,t)$ e portanto $J(x,t) \propto -\nabla E_s(x,t)$ [20]. A seguir usaremos estas idéias para analisar a corrente superficial sobre os QWR's de InAs.

O esquema de potencial químico nas direções [110] e [1-10] derivado da análise anterior é mostrado na Fig.4.18.b. Durante o recozimento o movimento dos átomos na superfície estará determinado pelos gradientes de potencial químico. Ao longo da direção [110] existem mínimos de μ sobre os QWR's. Estes mínimos podem explicar a pouca (ou nenhuma) troca de material entre fios vizinhos, devido ao fato que o movimento dos átomos móveis estaria confinado às regiões de menor potencial (sobre os QWR's). Por outro lado, para a direção [1-10] (ao longo dos fios), as flutuações de altura produzem

máximos locais de μ que são posições instáveis para os átomos na superfície do QWr. Estes máximos correspondem a sítios com menor altura ao longo do nanofio. Conseqüentemente, uma corrente superficial é gerada para as regiões mais altas, tornando sua altura ainda maior. Isto faz com que, durante o recozimento, o QWr torne-se mais descontínuo ao longo da direção $[1-10]$, o que leva à formação dos QD's. Assim, propomos que a origem da transição de formas de QWr's para QD's está relacionada com as variações de altura (aleatórias e inerentes ao processo de deposição) ao longo dos nanofios.

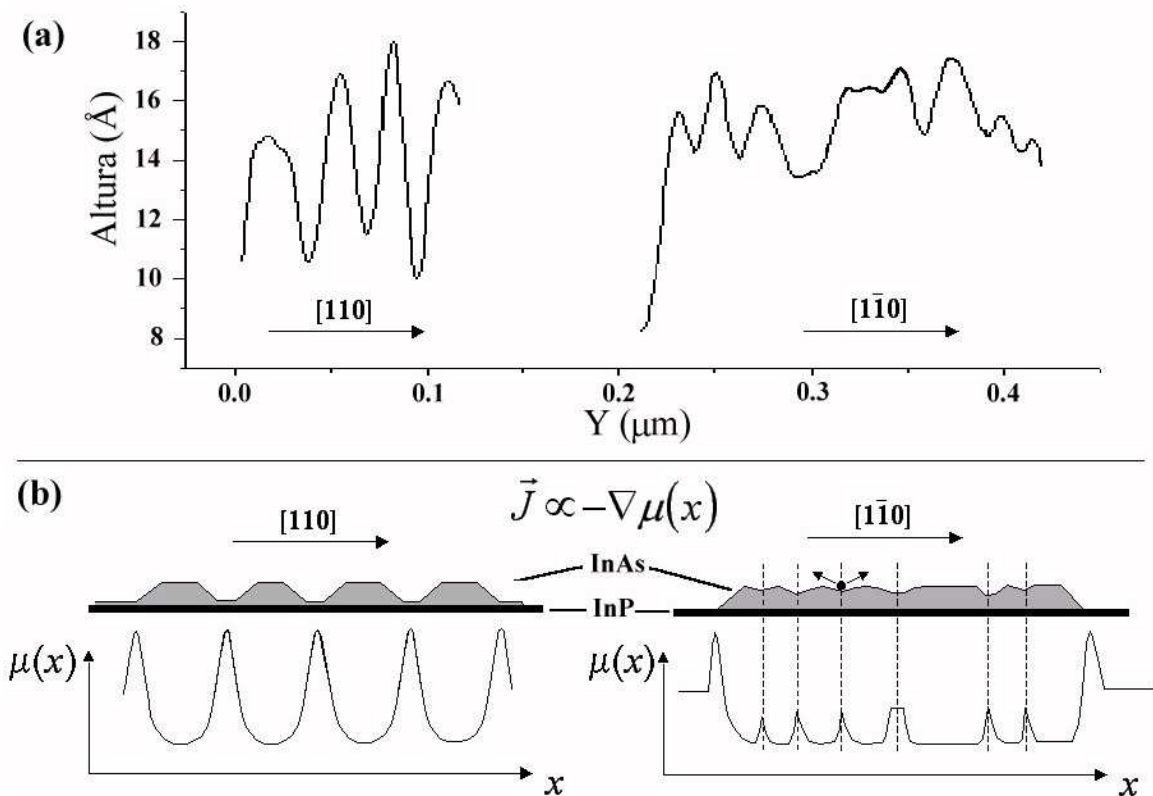


Figura 4.18 (a) Perfil de um QWr de InAs nas direções $[110]$ e $[1-10]$ medido por AFM usando uma ponta de nanotubo de C de alta resolução. (b) Esquema mostrando os perfis de potencial químico após a formação dos QWr's de InAs nas mesmas direções cristalinas.

Se a descrição anterior estiver correta, somente os nanofios de InAs com flutuações de altura seriam instáveis e regiões com altura constante deveriam permanecer estáveis durante o recozimento das amostras. Este comportamento é mostrado esquematicamente na figura.4.19 onde a parte central da estrutura permanece

estável enquanto as bordas crescem devido ao fluxo que chega das regiões com maior potencial químico. Este processo leva à formação de nanoestruturas mais complexas como QD's interconectados por QWr's, as quais foram observadas nos nossos experimentos (estrutura DWD na Fig.4.5). Como foi mostrado na seção 4.1.2, estas estruturas não apresentam relaxação de energia elástica por formação de deslocamentos. Este é um resultado importante que faz deste tipo de nanoestrutura um potencial candidato para aplicações em dispositivos.

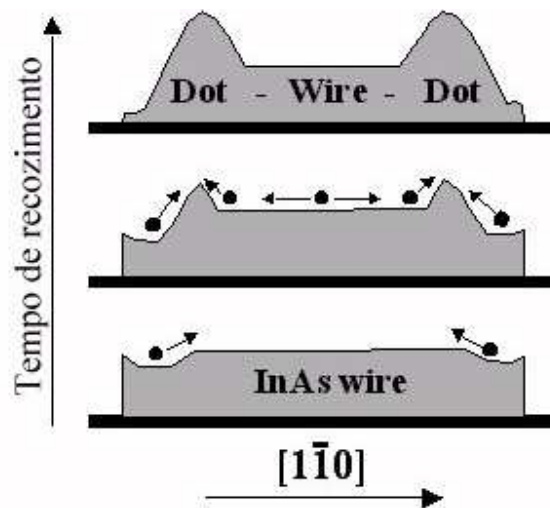


Figura 4.19 Representação esquemática da formação de uma estrutura DWD durante o recozimento dos QWr's de InAs. As regiões ao longo dos QWr's sem variação de altura são mais estáveis e não induzem a formação de QD's.

Referências

- [1] Coluci VR, Cotta MA. *Phys.Rev. B* 61, 13703 (2000).
- [2] M.A. Cotta, R.A. Hamm, T.W. Staley, S.N.G. Chu, L.R. Harriott, M.B. Panish and H. Temkin. *Phys. Rev. Lett.* 70, 4106 (1993).
- [3] Martin Zinke-Allmang, Leonard C. Feldman and Marcia H. Grabow. *Surf. Sci. Rep.* 16, 377 (1992).
- [4] B. Jonas Ohlsson and Mark S. Miller. *J. Cryst. Growth* 188, 387 (1998).
- [5] H. Lee, R. Lowe-Webb, W. Yang and P.C. Sercel. *Appl. Phys. Lett.* 72, 812 (1998).

- [6] M. von Laue. *Ann. Phys.Lpz.* 26, 55 (1936).
- [7] D.W. Pashley, J.H. Neave and B.A. Joyce. *Surf. Sci.* 476, 35 (2001).
- [8] Hanxuan Li, Theda Daniels-Race, Mohamed-Ali Hasan. *J. Cryst. Growth* 216, 527 (2000).
- [9] R.P. Mirin, J.P. Ibbetson, K. Nishi, A.C. Gossard and J.E. Bowers. *Appl. Phys. Lett.* 67, 3795 (1995).
- [10] N. Ohshima, Y. Koide, K. Itoh, S. Zaima and Y. Yasuda. *Appl. Phys. Lett.* 57, 2434 (1990).
- [11] Y. Nabetani, T. Ishikawa, S. Noda and A. Sasaki. *J. Appl. Phys.* 76, 347 (1994).
- [12] S. Yoon, Y. Moon, T.W. Lee, E. Yoon and Y.D. Kim. *Appl. Phys. Lett.* 74, 2029 (1999); B. Wang, F. Zhao, Y. Peng, Z. Jin, Y. Li and S. Liu. *Appl. Phys. Lett.* 72, 2433 (1998); Z. Sobiesierski, D.I. Westwood, P.J. Parbrook, K.B. Ozanyan, M. Hopkinson and C.R. Whitehouse. *Appl. Phys. Lett.* 70, 1423 (1997).
- [13] C.A.C. Mendonça, M.A. Cotta, E.A. Meneses and M.M.G Carvalho. *Phys.Rev. B* 57, 12501 (1998).
- [14] H. Lee, J.A. Johnson, J.S. Speck and P.M. Petroff. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 18 (4), 2193 (2000).
- [15] L.Gonzalez, J.M. Garcia, R. Garcia, F. Briones, J. Martinez-Pastor and C. Ballesteros. *Appl. Phys. Lett.* 76, 1104 (2000).
- [16] C. Walther, W. Hoerstel, H. Niehus, J.Erxmeyer and W.T. Masselink. *J. Cryst. Growth* 209, 572 (2000).
- [17] Q. Guo, M.E. Pemble, E.M. Williams. *Surf. Sci.* 433, 410 (1999).
- [18] M.D. Pashley, K.W.Haberern and J.M. Gaines. *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 938 (1991).
- [19] K. Shiraishi. *Appl. Phys. Lett.* 60, 1363 (1992).
- [20] A.L. Barabási. *Appl. Phys. Lett.* 70, 2565 (1997).
- [21] N. Haider, M.R. Wilby and D.D. Vvedensky. *Appl. Phys. Lett.* 62, 3108 (1993).
- [22] I. Daruka, J.Tersoff and A.L. Barabási. *Phys.Rev.Lett.* 82, 2753 (1999).
- [23] "Fractal Concepts in Surface Growth", A.L. Barabási and H.E. Stanley. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

Capítulo 5. Organização vertical de nanoestruturas de InAs.

A formação de nanoestruturas tensionadas também produz distribuições da tensão no material que as rodeia. Em estruturas de multicamadas, este efeito pode ser utilizado para influenciar a nucleação das ilhas (QD's) em camadas sucessivas, levando a uma auto-organização vertical (na direção de crescimento) das nanoestruturas. Xie et al [1] mostraram como o campo de tensão produzido pelas ilhas enterradas propaga-se até a superfície em crescimento. Este campo cria regiões (sobre as ilhas enterradas) com mínimos locais de potencial químico que induzem a nucleação preferencial das ilhas, originando o seu empilhamento vertical. Este efeito diminui com o aumento do espaçamento entre as camadas de ilhas. Foi também mostrado teórica [2] e experimentalmente [2,3], que o crescimento sucessivo de camadas tensionadas/espaçadores pode levar à homogeneização tanto do tamanho como do espaçamento lateral das ilhas. Por outro lado, Holy et al [4] mostrou que, dependendo do grau (existência) de anisotropia elástica e da orientação dos substratos, existe uma grande diversidade de tipos diferentes de empilhamentos em superredes de ilhas. Este mesmo grupo reportou experimentos onde, dependendo do espaçamento entre camadas sucessivas de ilhas de PbSe (espaçadas por $Pb_{1-x}Eu_xTe$) podem ser obtidos empilhamentos alinhados verticalmente ou arranjos tipo fcc (*face-centered cubic*)[5].

Em comparação com as ilhas autoformadas, as nanoestruturas tipo fio têm suas próprias características quanto à simetria e distribuição de tensão. Recentemente foram reportados empilhamentos em multicamadas de QWR's que abrangem desde QWR's alinhados verticalmente até alinhamentos com diferentes ângulos em relação à direção de crescimento[6]. Nestes experimentos não foi possível determinar conclusivamente a

origem dos diferentes ângulos de alinhamentos pois em cada caso foram variados ao mesmo tempo vários parâmetros, tais como composição do espaçador e distância entre camadas sucessivas. Neste capítulo apresentamos nossos resultados no crescimento de multicamadas de nanoestruturas de InAs espaçadas com InP. Na primeira seção apresentaremos um estudo sobre a influência do campo de tensão, gerado por QD's de InAs enterrados, na formação de QWr's na camada sucessiva de InAs. Na segunda parte apresentaremos resultados preliminares sobre o alinhamento vertical de QWr's de InAs espaçados com camadas de InP.

5.1 Influência do campo de tensão na formação dos QWr's de InAs

Foram crescidas estruturas com duas camadas de InAs espaçadas por InP. A espessura de cada camada de InAs foi de aproximadamente 3 ML. A primeira camada foi crescida numa superfície de InP com morfologia tipo *ripples* com recozimento durante 1 minuto após o crescimento de InAs para garantir a formação de QD's de InAs. O espaçador de InP foi crescido em condições de crescimento que garantem a formação de uma morfologia 2D. A segunda camada de InAs não foi recozida após o crescimento e foi crescida nas mesmas condições em que se formaram os QWr's descritos na seção 4.3.2. A estrutura resultante está representada esquematicamente na figura 5.1. A espessura da camada intermediária de InP foi variada entre 50 Å e 400 Å.

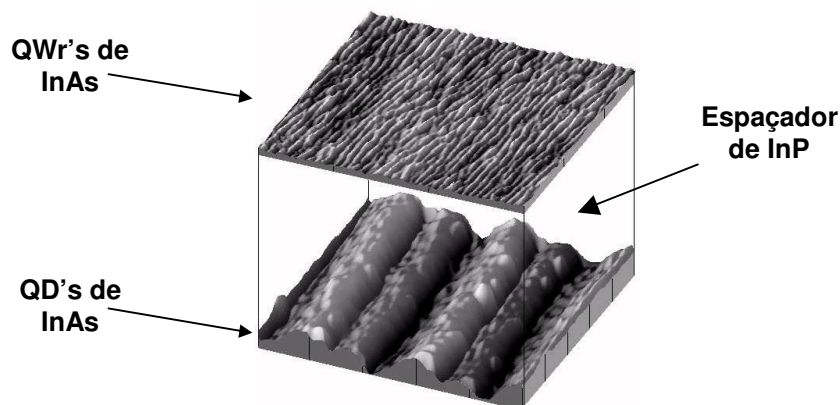


Figura 5.1. Esquema mostrando a estrutura crescida para estudar o efeito do campo de tensão (originado pelos QD's enterrados) nos QWr's na camada superior.

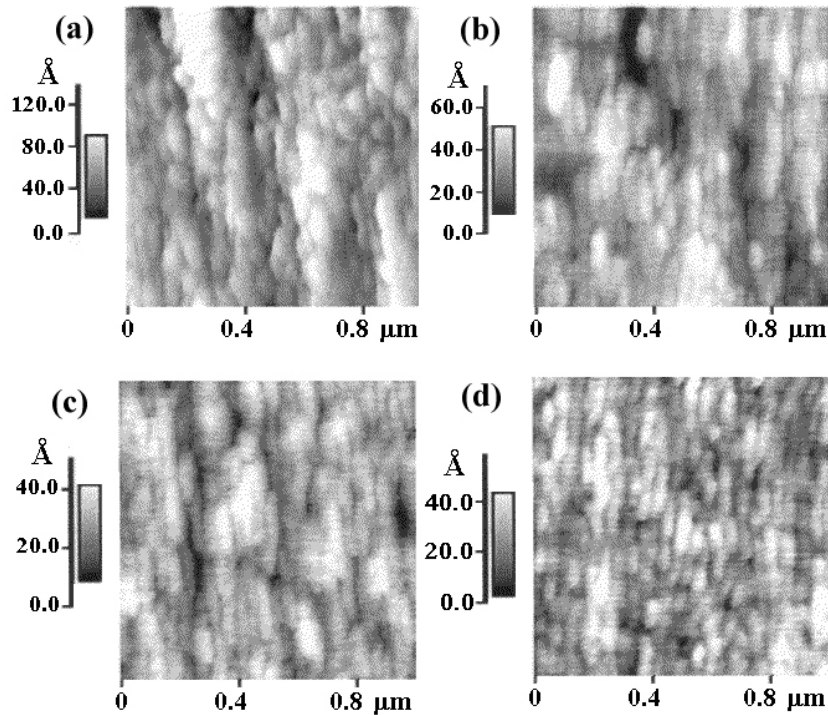


Figura 5.2. Imagens de AFM da superfície da estrutura mostrada na figura 5.1 para diferentes espessuras da camada espaçadora de InP. (a) 50 Å, (b) 100 Å, (c) 200 Å, (d) 400 Å.

A morfologia da camada superior de InAs foi medida usando o AFM em modo não contato e pontas cônicas de Si. O resultado é mostrado na figura 5.2. Para um espaçador com largura de 50 Å não se observam QWR's de InAs. Para esta espessura a camada de InP não é totalmente plana devido aos *ripples* da camada inferior. Isto pode ser observado na figura 5.2.a onde a morfologia das ilhas está superposta a outra de período maior correspondente ao InP. Contudo, na seção 4.4.1 vimos que a morfologia da superfície não afeta a formação dos QWR's, portanto esta mudança na morfologia esperada é devido ao campo de tensão gerado pelas ilhas enterradas. Nas imagens 5.2.b-d vemos que com o aumento da espessura do espaçador (menor influência das ilhas enterradas) a morfologia da camada de InAs retoma a forma de QWR's observada em superfícies sem tensão. Este resultado mostra que o campo de tensão gerado por ilhas enterradas pode quebrar a anisotropia superficial que dá origem à formação dos QWR's.

5.1 Multicamadas de QWr's de InAs

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos nos crescimentos de heteroestruturas compostas de 6 camadas de InAs espaçadas com InP. As condições de crescimento foram escolhidas de forma tal que o InP apresentasse morfologia 2D com QWr's de InAs. A figura 5.3 mostra imagens de TEM de duas heteroestruturas onde foram mudadas as taxas de crescimento tanto do InAs como do InP. Um fato interessante é que o ângulo de alinhamento das nanoestruturas não é paralelo à direção de crescimento. No caso das camadas crescidas com maior taxa observamos que o ângulo de alinhamento é 10° enquanto que para menores taxas este ângulo é de 20° .

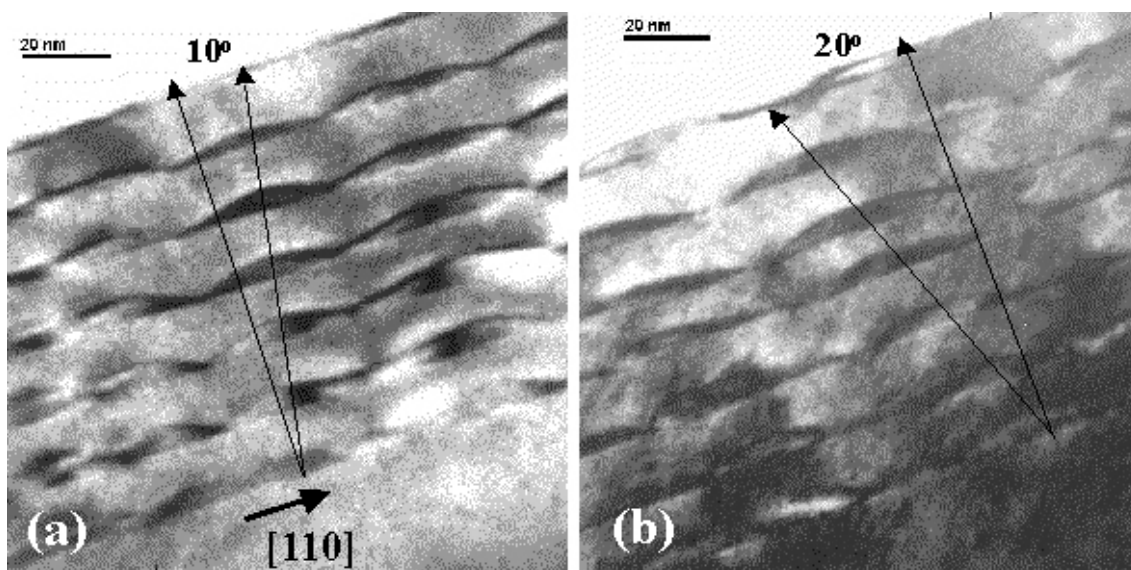


Figura 5.3. Imagens de TEM de duas estruturas de multicamadas de InAs/InP onde foram usadas diferentes taxas de crescimento (a) InAs=0.5Å/s InP=1.2Å/s, (b) InAs=0.2Å/s InP=0.6Å/s. O contraste de massa entre InAs e InP foi melhorado com a ajuda de uma fenda como mostrado na figura 2.5.

Xie et al [7,8] reportaram que para um mesmo tipo de nanoestrutura a frente de crescimento do espaçador muda dependendo das condições de crescimento como é mostrado na figura 5.4.a e b. Neste caso, para altas temperaturas a presença da ilha de InAs produz uma migração dos átomos durante o crescimento posterior de GaAs. Os átomos que chegam à superfície são expulsos da área ocupada pela ilha devido ao

campo de tensão que ela gera. Para baixas temperaturas este efeito foi minimizado, podendo ser observada a frente de crescimento plana.

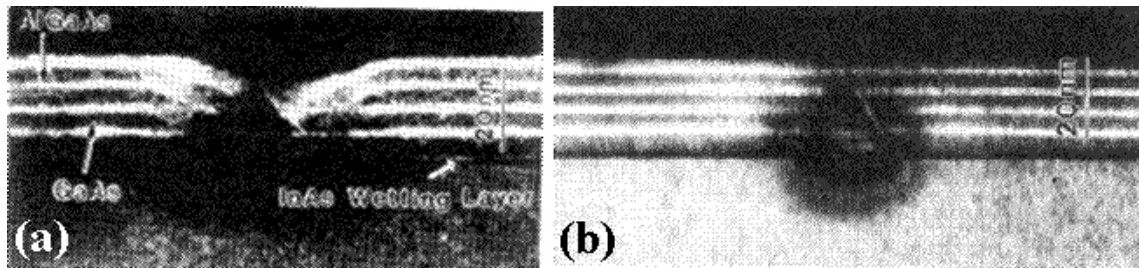


Figura 5.4. Imagens de TEM mostrando a evolução da frente de crescimento de GaAs sobre ilhas de InAs para diferentes temperaturas de crescimento (a) 480°C, (b) 420°C [7].

No nosso caso, fizemos um experimento similar usando marcadores de InGaAs casado com InP, para verificar se a mudança nas taxas de deposição estaria influenciando a frente de crescimento e conseqüentemente o alinhamento das nanoestruturas. Como podemos ver na figura 5.5, para nenhuma das taxas usadas houve uma mudança apreciável na frente de crescimento, indicando que esta não é a origem dos diferentes ângulos de alinhamento.

Medidas de TEM feitas posteriormente permitiram constatar uma possível relação entre o ângulo de alinhamento e a seção transversal dos QWR's. A figura 5.6 mostra como fios de InAs com seção transversal assimétrica apresentam um maior ângulo de alinhamento vertical com relação à direção de crescimento. A origem deste comportamento poderia estar numa transmissão anisotrópica do campo de tensão devido à forma assimétrica dos QWR's.

O mecanismo que produz fios com seção transversal assimétrica ainda não está esclarecido. No entanto, se a quantidade deste tipo de QWR's for grande, isto poderia ser medido por RHEED. Durante o crescimento das heteroestruturas, nós pudemos acompanhar a formação de InAs em todas as camadas pela transição do padrão de RHEED de linhas para *chevron*. Porém, não foi feita uma medida detalhada dos ângulos entre as linhas do *chevron* a partir da segunda camada de InAs.

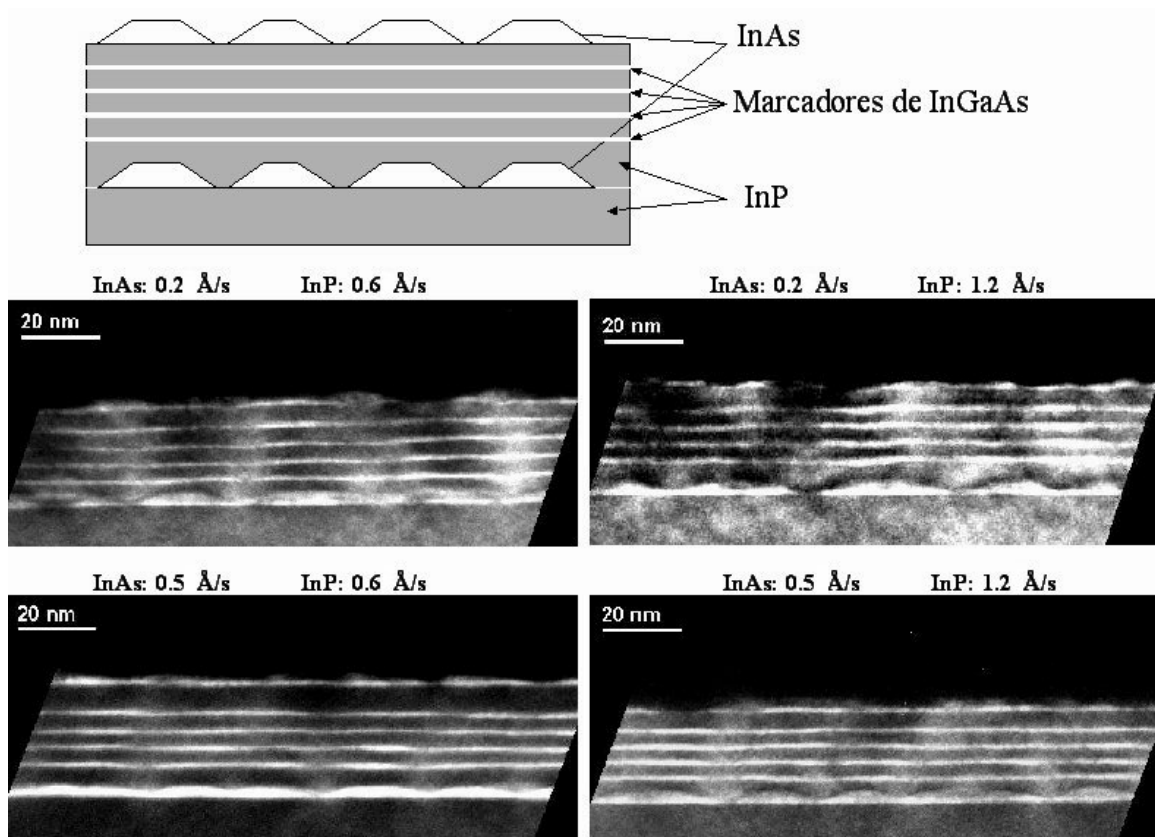
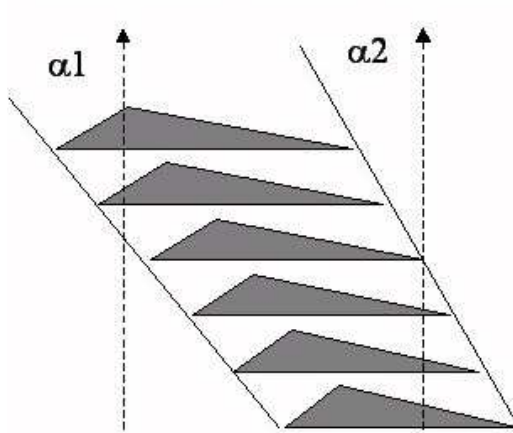
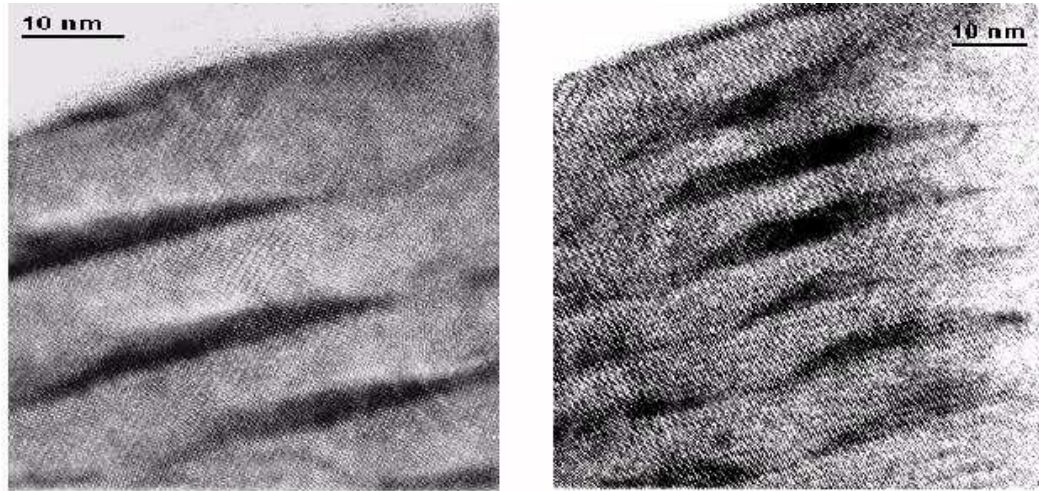


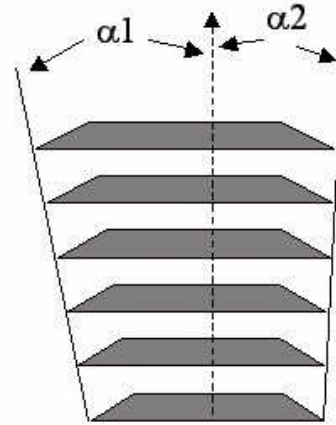
Figura 5.5. Imagens de TEM mostrando a evolução da frente de crescimento de InP sobre QWR's de InAs para diferentes taxas de crescimento. As imagens foram feitas usando o feixe difratado na direção [002], na condição de *two-beam*.

Por outro lado, o colapso entre dois fios vizinhos poderia originar também uma mudança no ângulo de alinhamento. Na figura 5.7 podemos ver uma região onde a partir da terceira camada de InAs dois QWR's colapsam num só. Este processo produz uma mudança no ângulo das colunas de QWR's vizinhas.

Evidentemente são necessários mais experimentos para esclarecer a origem dos diferentes ângulos de alinhamento. Porém, acreditamos que os resultados aqui apresentados podem ser considerados como ponto de partida e indicam o caminho a seguir numa análise mais detalhada do problema.



$$(\alpha_1 + \alpha_2)/2 = 35^\circ$$



$$(\alpha_1 + \alpha_2)/2 = 5^\circ$$

Figura 5.6. Imagens de TEM mostrando diferentes ângulos de alinhamento vertical dos QWR's de InAs. Neste caso a seção transversal dos QWR's com maior ângulo apresenta forma assimétrica com relação ao centro da base.

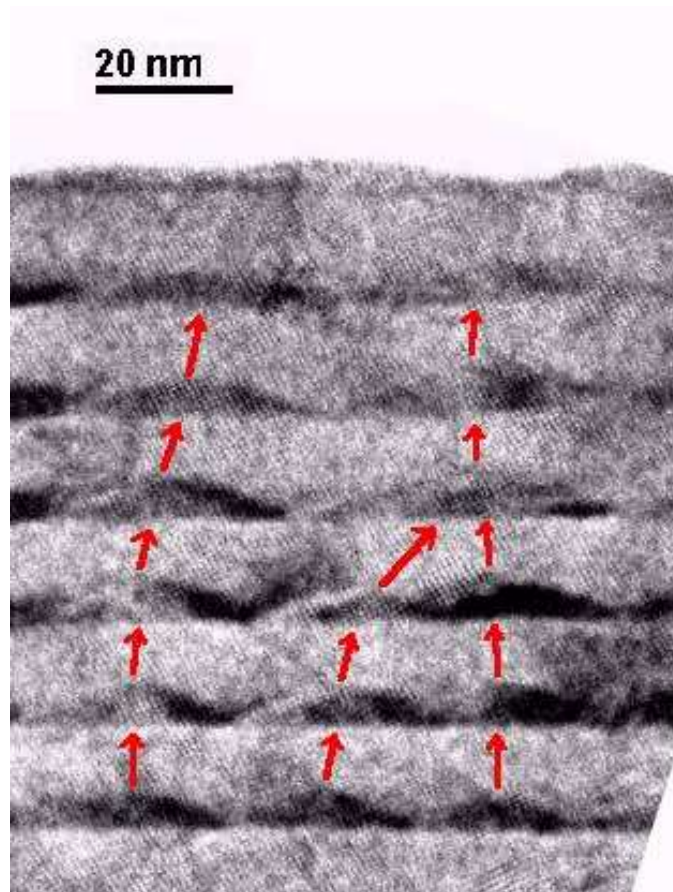


Figura 5.7. Imagem de TEM com contraste de massa mostrando o colapso de duas colunas de QWR's vizinhas. O colapso a partir da segunda camada produz uma mudança no ângulo de alinhamento na coluna da esquerda.

Referências

- [1] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen and N.P. Kobayashi. *Phys. Rev. Lett.* 75, 2542 (1995).
- [2] J. Tersoff, C. Teichert and M.G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.* 76, 1675 (1996).
- [3] J.C. González, F.M. Martinaga, W.N. Rodrigues, M.V.B. Moreira, A.G. de Oliveira, M.I.N. da Silva, J.M.C. Vilela, M.S. Andrade, D. Ugarte and P.C. Silva. *Appl. Phys. Lett.* 76, 3400 (2000).
- [4] V. Holy, G. Springholz, M. Pinczolits and G. Bauer. *Phys. Rev. Lett.* 83, 356 (1999).
- [5] G. Springholz, M. Pinczolits, P. Mayer, V. Holy, G. Bauer, H.H. Kang and L. Salamanca-Riba. *Phys. Rev. Lett.* 84, 4669 (2000).
- [6] J. Wu, Y.P. Zeng, Z.Z. Sun, F. Lin, B. Xu and Z.G. Wang. *J. Cryst. Growth* 219, 180 (2000).
- [7] Q. Xie, P. Chen and A. Madhukar. *Appl. Phys. Lett.* 65, 2051 (1994).
- [8] P. Chen, Q. Xie, A. Madhukar, L. Chen and A. Konkar. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 12, 2568 (1994).

Capítulo 6. Conclusões Gerais

Como conclusão gostaríamos de mencionar os aspectos mais relevantes deste trabalho. Primeiramente mostramos que as superfícies crescidas em áreas submicrométricas apresentam um comportamento de escala ($C(L) \sim L^\alpha$), onde o expoente de rugosidade é menor que o medido em superfícies crescidas nas mesmas condições sem limitação na área de crescimento. A redução da área crescida produz mudanças no crescimento de InP, de um modo onde a presença de barreiras Schwoebel induz a formação de *ripples* para outro, onde este termo torna-se menos importante e os mecanismos de crescimento dominantes geram superfícies menos rugosas. Este efeito, que tem uma implicação direta na aplicação da epitaxia seletiva para obtenção de nanoestruturas semicondutoras, ainda não havia sido reportado experimentalmente ou considerado nos vários modelos teóricos que abordam este tema. A continuação deste trabalho deve incluir simulações das equações contínuas - que melhor descrevem o crescimento de InP - com os vários tipos de condições de contorno possíveis (crescimento lateral com diferentes taxas, difusão dos átomos da área sem crescimento para a janela onde este ocorre, etc). Isto auxiliaria a elucidar os principais mecanismos que geram a mudança tanto nas propriedades de escala quanto no modo de crescimento.

Outro resultado importante deste trabalho foi a obtenção e caracterização da transição de formas nas nanoestruturas autoformadas de InAs/ InP. QD's de InAs em substratos de InP tem sido observados há vários anos; mais recentemente, porém, alguns trabalhos reportando a obtenção de QWr's de InAs foram publicados.. Até o momento tanto a origem como as condições que levam a obter cada uma destas

nanoestruturas não tinham sido esclarecidas. No nosso trabalho, os resultados obtidos com medidas AFM - utilizando pontas de alta resolução baseadas em nanotubos de C por nós fabricadas, RHEED e o HRTEM contribuíram para esclarecer diversos aspectos relacionados com a origem dos QWr's, os mecanismos que levam à transição de formas e a formação e evolução das facetas neste tipo de nanoestruturas. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o sistema InAs/InP não pode ser adequadamente descrito dentro dos modelos de equilíbrio tradicionalmente aplicados ao crescimento Stranski-Krastanov. A instabilidade dos QWr's depende fortemente da homogeneidade de sua forma. Este comportamento permitiu a observação de um novo tipo de nanoestrutura autoformada (DWD).

O estudo preliminar até aqui realizado em estruturas multicamadas de QWr's de InAs/InP mostra que a correlação vertical está principalmente associada a transmissão do campo de tensão, sem mudanças na frente do crescimento devido à presença dos QWr's. Trabalhos futuros explorando o sistema InAs/InP teriam então como objetivos a otimização das condições de crescimento dos QWr's e de sua localização espacial. A realização de medidas óticas e elétricas nestas nanoestruturas podem esclarecer melhor sua possível aplicação em dispositivos quânticos. Neste sentido o crescimento seletivo ainda pode ser uma opção interessante para a obtenção de nanoestruturas autoformadas crescidas em regiões pré-determinadas na superfície da amostra.

Publicações Associadas

Artigos publicados:

- *Size Effects on the Growth Mode and Roughness of Sub-Micron Structures Grown by Selective Area Epitaxy.* **H.R. Gutiérrez**, M.A. Cotta, W.M. Nakaema, M.M.G. de Carvalho, A.L. Gobbi. *Brazilian Journal of Physics* 29: (4), p.764-767, DEC 1999.
- *Surface Size Effect on the Growth Mode and Morphology of InP Epitaxial Films.* **H.R. Gutiérrez**, M.A. Cotta, J.R. Bortoleto, D. Ugarte, M.A.A. Pudenzi, A.L. Gobbi and M.M.G. de Carvalho. *Physical Review B*, Vol. 62, No. 23, p. 15409, 15 Dec. 2000.
- *Faceting Evolution During Self-Assembling of InAs/InP Quantum-Wires.* **H.R. Gutiérrez**, M.A. Cotta, M.M.G. de Carvalho (agosto 2001). *Applied Physics Letters*, Vol. 79, No.23, p. 3854, 3 Dec. 2001.

Trabalhos apresentados em congressos:

- *Substrate surface preparation for Selective Area Epitaxy.* XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, Brazil, 2-6 June 1998.
- *Nanolithography of III-V semiconductors using an Atomic Force Microscope.* XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, Brazil, 2-6 June 1998. (como co-autor).
- *Size effects on the growth mode and roughness of sub-micron structures grown by Selective Area Epitaxy.* 9th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, Belo Horizonte, MG, Brazil, 7-12 February 1999.
- *Size effect on the scaling properties of selectively-grown InP.* (IUPAP International Conference) FACS 2000 "New Trends in the Fractal Aspects of Complex Systems" 16-20 October 2000, Maceió, Alagoas, Brazil.
- *Self organization of InAs quantum dots in an InP matrix: Effect of strain and faceting on surface diffusion.* Brazilian Workshop on Semiconductor Physics" (BWSP10), Guarujá (SP), Brazil, April 22-27, 2001.
- *Shape transition in self-organized InAs/InP nanostructures.* 2001 MRS Fall Meeting, Boston, MA, USA, November 26-30, 2001.