Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudo da Segregação de Índio em Camadas Epitaxiais de $In_xGa_{1-x}As$ Crescidas sobre Substratos de GaAs(001)

Sandro Martini

Banca Examinadora

Prof. Dr. Alain André Quivy (IFUSP - orientador)
Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz (IFUSP)
Prof. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini (IFUSP)
Prof. Dra. Patrícia Lustoza de Souza (PUC/RJ)
Prof. Dr. Wagner Nunes Rodrigues (UFMG)

SBI-IFUSP
305M810T3660

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Trabalho financiado pela Fapesp

-2002-

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 3660
ex. 1

535.355
M386e
D
ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Martini, Sandro

Estudo da Segregação de Índio em Camadas Epitaxiais de $In_xGa_{1-x}As$ crescidas sobre Substratos de GaAs(001).
São Paulo 2002.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Departamento Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Alain André Quivy
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. MBE; 2. Fotoluminescência;
3. Segregação; 4. Poço Quântico.

USP/IF/SBI-029/2002

Aos meu avós
Lourdes Leme Moretti (in memoriam) e Victório Cavar Moretti
pelo mais brilhante exemplo de amor e dedicação.
À minha esposa Lara e à minha pequena Júlia
pelo imenso amor e carinho.

"O que a gente sabe da vida, doutor?"

Tutaméia de João Guimarães Rosa

Agradecimentos

Os meus mais sinceros agradecimentos

ao Prof. Dr. Alain André Quivy pela orientação segura, paciente, dedicada e sempre muito rica em discussões, as quais foram fundamentais no desenvolvimento deste projeto.

ao Prof. Dr. José Roberto Leite pela oportunidade a mim dada de trabalhar junto ao Laboratório de Novos Materiais Semicondutores.

ao Prof. Luiz de Oliveira Xavier, Diretor da Faculdade de Tecnologia e Ciências da Universidade São Judas Tadeu pela confiança e ajuda em um momento tão importante.

ao Dr. Edurado Abramof do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela iniciação às medidas de raios X.

ao Prof. Dr. Américo Tabata e à Profa. Dra. Euzi Conceição Fernandes da Silva pelas discussões e pela amizade.

ao Dr. Daniel Ugarte do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, pelas medidas de microscopia de transmissão.

ao Geraldo, Paulinho, Tomás, Mike, Cássio, Sara, Odille e a todos os outros integrantes do grupo pela convivência sempre muito agradável. E também aos ex-integrantes Valter, Pimenta, Alex, Ademir e Ricardo pelos bons momentos de descontração.

à Enza por todo o auxílio, principalmente na parte administrativa.

a toda a minha família pelo apoio e incentivo constantes.

à FAPESP pelo apoio financeiro.

Índice

Resumo i

Abstract ii

Introdução Geral 1

1 Conceitos Básicos sobre a Epitaxia por Feixe Molecular e as Técnicas de Caracterização 8

1.1 Crescimento Epitaxial 8

1.2 Fotoluminescência 12

1.3 Difração de Raios X 15

1.4 RHEED 16

2 Modelos e Parâmetros 22

2.1 Introdução 22

2.2 Influência da Modulação da Tensão Elástica em Substratos Desorientados 23

2.2.1 Parâmetros do Cálculo 26

2.2.2 Influência do Ângulo de Desorientação 30

2.2.3 Influência da Largura do Poço Quântico 30

2.3 Modelos de Segregação de Índio 33

3 As Propriedades Ópticas de Poços Quânticos de InGaAs/GaAs Crescidos sobre Substratos Desorientados 39

3.1 Introdução 39

3.2 Influência da Desorientação do Substrato sobre o Processo de Segregação de Índio 40

3.3 Influência da Desorientação do Substrato sobre as Propriedades Ópticas em Função da Temperatura e da Potência de Excitação 47

3.3.1 Intensidade e Largura dos Espectros de Fotoluminescência em Função da Temperatura 48

3.3.2 Eficiência da Fotoluminescência em Função da Temperatura e Densidade de Potência de Excitação 56
3.3.3 Energia de Emissão da Fotoluminescência em Função da Temperatura 60
3.4 Influência da Velocidade de Crescimento sobre a FWHM dos Espectros de Fotoluminescência 63

4 Estudo da Segregação de Índio por Técnicas de Difração: RHEED e Raios X 72
4.1 Introdução 72
4.2 Intensidade das Oscilações do RHEED 73
4.2.1 Considerações Sobre as Condições de Difração 75
4.3 Estudo Sistemático das Oscilações do RHEED durante o Crescimento de Camadas de $In_xGa_{1-x}As$ sobre Substratos de GaAs(001) Nominais 79
4.3.1 Típica Oscilação do RHEED durante o Crescimento de Camadas de $In_xGa_{1-x}As$ e suas Principais Características 79
4.3.2 Influência da Temperatura de Crescimento 86
4.3.3 Influência da Temperatura da Barreira para uma Temperatura Fixa do Poço Quântico 90
4.3.4 Influência da Velocidade de Crescimento 95
4.3.5 Influência da Pressão de Arsênio 97
4.3.6 Reevaporação de Índio 100
4.3.7 Comparação com Espectros de PL 102
4.4 Estudo das Oscilações do RHEED durante o Crescimento de Camadas de GaAs e $In_xGa_{1-x}As$ sobre Substratos de GaAs(001) Desorientados 105
4.4.1 Considerações Preliminares 105
4.4.2 Resultados 108
4.5 Interpretação Física da Correlação entre as Oscilações do RHEED e a Segregação de Índio 113
4.6 Investigação da Segregação de Índio por Difração de Raios X de Alta Resolução 117
4.6.1 Detalhes do Crescimento e da Caracterização 118
4.6.2 Resultados e Discussões 118

5 Aplicações das Técnicas de Pré-deposição e *Flash off* 123
5.1 Introdução 123
5.2 Detalhes do Crescimento e da Caracterização 125
5.3 Resultados e Discussões 126

Conclusões 128

Bibliografia 130

Lista de Artigos Publicados 137

Resumo

Neste trabalho, estudamos o crescimento epitaxial por feixe molecular assim como as propriedades ópticas e estruturais de camadas de InGaAs depositadas sobre substratos de GaAs(001) com diferentes ângulos e direções de corte. Uma ênfase foi dada à investigação da segregação dos átomos de índio que modifica consideravelmente o perfil de potencial das heteroestruturas e influencia as características dos dispositivos contendo este tipo de camadas. Um novo método experimental baseado em medidas de difração de elétrons de alta energia (RHEED) possibilitou a determinação *in situ* e em tempo real do coeficiente de segregação dos átomos de índio e, conseqüentemente, do perfil de composição das camadas de InGaAs. Medidas de raios X e de fotoluminescência em baixa temperatura foram realizadas em amostras de poços quânticos de InGaAs e confirmaram, a posteriori, os resultados obtidos pela técnica RHEED. Foi também demonstrado que o uso de substratos desorientados podia reduzir levemente o efeito de segregação e melhorar as propriedades ópticas das camadas em baixa temperatura.

Abstract

In this work, we investigated the molecular-beam-epitaxy growth as well as the optical and structural properties of InGaAs layers deposited on top of GaAs(001) substrates with different miscut angles and directions. We emphasized the investigation of the segregation of In atoms that considerably modifies the potential profile of the heterostructures and influences the characteristics of the devices based on this type of layers. A new experimental method involving the diffraction of high-energy electrons (RHEED) allowed the *in-situ* and real-time determination of the segregation coefficient of the In atoms and, consequently, of the compositional profile of the InGaAs layers. X-rays and low-temperature photoluminescence measurements were carried out on InGaAs quantum wells and confirmed, a posterior, the results obtained by the RHEED method. It was also demonstrated that the use of vicinal substrates slightly reduces the segregation effect and improves the optical properties of the layers at low temperature.

Introdução Geral

Estamos assistindo atualmente, em praticamente todas as partes do mundo, a um enorme progresso tecnológico e científico devido ao aparecimento de novos equipamentos e instrumentos que desempenham um papel importante no desenvolvimento social. Esse avanço é o resultado, dentre muitos outros fatores, do surgimento de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados em materiais semicondutores cada vez mais eficientes. Em nosso cotidiano, somos rodeados de aparelhos que utilizam a tecnologia de materiais semicondutores. Computadores, aparelhos de televisão, carros, telefones celulares e muitos outros são constituídos por dispositivos eletrônicos e/ou optoeletrônicos semicondutores para desempenharem suas funções.

Porém, a confecção destes dispositivos de alto desempenho depende quase exclusivamente de modernas técnicas de crescimento de materiais que sejam capazes de produzir estruturas semicondutoras de alta qualidade, além de propiciarem um controle preciso do processo de crescimento em escala atômica. Entre as mais importantes técnicas de crescimento utilizadas para tais fins, destaca-se a epitaxia por feixe molecular [1] (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE). A técnica MBE começou a ser desenvolvida no início dos anos 70 nos Estados Unidos [2], e ao longo desses anos tornou-se um equipamento essencial para a pesquisa e o desenvolvimento de dispositivos semicondutores. O excelente controle da espessura, composição e dopagem na escala atômica oferecido por essa técnica permitiu o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos. Entre estes, podemos citar os transistores de alta mobilidade eletrônica (*High Electron-Mobility Transistor*, HEMT), laseres de poços quânticos (*Quantum-Well Laser*, QWL) e diodos de tunelamento ressonante (*Resonant-Tunneling Diode*, RTD).

A concepção de novos dispositivos também se deve à capacidade com que o crescimento epitaxial pode produzir estruturas semicondutoras artificiais que apresentam uma excelente qualidade cristalina. Enquanto que, trinta anos atrás, o silício e o germânio eram os materiais exclusivamente escolhidos na fabricação de dispositivos, hoje o GaAs, InAs, InP, GaN, CdTe e SiC, bem como as ligas ternárias e quaternárias destes compostos e de muitos outros, tornaram-se o objeto de inúmeros estudos na área da Física de Semicondutores. Um desses materiais produzidos epitaxialmente e que merece destaque por

sua enorme aplicação tecnológica nos últimos anos é a liga ternária $In_xGa_{1-x}As$ formada a partir dos compostos binários InAs e GaAs. Devido à diferença entre os parâmetros de rede do InAs e GaAs, o crescimento da liga $In_xGa_{1-x}As$ sobre um substrato de GaAs é realizado sob tensão. O princípio básico da epitaxia de camadas tensionadas* consiste na possibilidade de um material com parâmetro de rede diferente daquele do substrato ser crescido epitaxialmente (i.e. com a mesma estrutura cristalina e parâmetro de rede) sobre este, desde que o material acomode o seu parâmetro de rede ao do substrato. Desta forma, as tensões elásticas atuam sobre a estrutura cristalina da camada.

O estudo da epitaxia de materiais semicondutores com parâmetros de rede diferentes criou uma nova linha de pesquisa interessante quando, em 1982, Osbourn [3] sugeriu que uma estrutura semicondutora tensionada pudesse apresentar novas propriedades ópticas e eletrônicas ausentes em materiais não tensionados. O trabalho de Osbourn mostrou que a tensão elástica poderia ser utilizada para modificar a estrutura de banda de materiais semicondutores com o objetivo de torná-la útil tecnologicamente. Hoje, HEMTs confeccionados a partir de heteroestruturas de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ apresentam altas mobilidades, tornando os dispositivos mais rápidos. Laseres de diodo de poços quânticos tensionados de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ emitindo nos comprimentos de onda entre 910 e 980 nm são usados no bombeamento óptico de laseres de estado sólido dopados com érbio (Er) e possuem uma alta eficiência e estabilidade à temperatura ambiente.

Entretanto, para que estes dispositivos apresentem um bom desempenho, é essencial que as heteroestruturas de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ sejam crescidas com boa qualidade cristalina, reduzido número de defeitos bem como interfaces lisas e abruptas. De fato, o crescimento epitaxial das heteroestruturas de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ apresenta algumas dificuldades que devem ser controladas para obter um dispositivo de boa qualidade. A primeira dificuldade encontrada neste tipo de sistema é a espessura da camada de $In_xGa_{1-x}As$, pois, como já foi mencionado anteriormente, esta é tensionada quando depositada sobre o GaAs. Assim, à medida que as camadas de InGaAs são depositadas, a energia elástica armazenada nestas camadas aumenta, provocando, a partir de uma certa espessura, o aparecimento de deslocações na interface com o substrato e a relaxação do parâmetro de rede para seu valor natural. Deste modo, existe uma espessura crítica que não pode ser ultrapassada quando se deseja um crescimento perfeitamente tensionado e sem a presença de defeitos estruturais que prejudicam consideravelmente as propriedades ópticas, estruturais e elétricas das camadas.

Outro ponto de vital importância no crescimento da liga de $In_xGa_{1-x}As$ é o fenômeno conhecido como segregação dos átomos de índio. Na técnica MBE, as temperaturas usu-

*Usaremos a expressão "tensionada"ao invés de "sob tensão", como freqüentemente encontrada na literatura científica, apesar do termo não pertencer às regras gramáticas oficiais.

ais de crescimento (500 ^{0}C $< T <$ 630 ^{0}C) fazem com que os átomos ou moléculas que incidem sobre o substrato passem, antes da incorporação no cristal, por um estado adsorvido durante o qual possuem uma alta mobilidade. Esta alta difusão superficial melhora consideravelmente a qualidade cristalina das camadas, mas também pode levar a processos de troca entre átomos adsorvidos na superfície e átomos da camada anteriormente crescida, isto é, já incorporados na rede cristalina. Para uma camada de GaAs depositada sobre uma camada de $In_xGa_{1-x}As$, ou mesmo durante o crescimento de camadas de $In_xGa_{1-x}As$ sobre $In_xGa_{1-x}As$, ocorrerão processos de troca entre átomos de índio da última camada crescida e os átomos de gálio incidentes. O resultado deste processo é um gradiente da composição de índio na direção do crescimento. Esse fenômeno, além de levar a uma superfície mais rica em índio, também mudará a concentração de índio das camadas inferiores, modificando drasticamente o perfil do potencial das heteroestruturas e as características eletrônicas do material. Essa mudança no perfil do potencial não é desejada, tornando-se um obstáculo na obtenção de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos com propriedades específicas.

Devido à importância fundamental do fenômeno de segregação, vários trabalhos na literatura têm reportado significativos resultados sobre a compreensão deste processo. Estes trabalhos têm apontado, entre vários aspectos, diversas técnicas de caracterização da segregação de índio, bem como algumas soluções para a redução do problema. O primeiro trabalho que mostrou o efeito da segregação durante o crescimento por MBE de compostos III-V apareceu em 1987 com os resultados de Massies e colaboradores [4]. Eles mostraram, através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons emitindo na faixa de energia dos raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), que a composição da camada epitaxial da superfície dos materiais $Al_xGa_{1-x}As$, $Al_xIn_{1-x}As$ e $In_xGa_{1-x}As$ diferia sempre do valor da composição para o *bulk* obtido através de medidas de raios X e RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*). A conclusão principal desses resultados foi que os elementos do grupo III mais fracamente ligados segregariam para a superfície (Ga em $Al_xGa_{1-x}As$, In em $Al_xIn_{1-x}As$ e $In_xGa_{1-x}As$). Em 1989, Moison e seus colaboradores [5] publicaram um estudo pioneiro a respeito da segregação em compostos do grupo III-V. Apesar do fenômeno de segregação não ser completamente entendido até hoje, este trabalho é com certeza um dos mais importantes nesta área. Nele foram fundamentadas várias propriedades a respeito da segregação em materiais semicondutores do grupo III-V. No caso das ligas ternárias $A_xB_{1-x}C$ (onde A e B são elementos do grupo III e C é elemento do grupo V), mostrou-se que a segregação atinge unicamente os elementos da coluna III. Isto se deve à busca de uma energia livre total mais baixa possível durante o crescimento da camada superficial e à troca de um elemento III pelo outro. Portanto, o efeito está somente relacionado com a camada superficial contendo as

espécies adsorvidas e a última camada fazendo parte da rede cristalina da amostra. Para que os átomos de gálio que chegam na superfície substituam os átomos de índio presentes na última camada já preenchida, precisa-se que esta troca seja energeticamente favorável ao sistema. Um primeiro mecanismo poderia estar relacionado com a energia de coesão dos elementos da coluna III no cristal. De fato, foi mostrado experimentalmente que a segregação do índio é muito maior do que a do gálio e do alumínio e que, coincidentemente, a energia de coesão do InAs é menor que a do GaAs que é menor que a do AlAs. Contudo, essa regra só é válida para os arsenetos, pois para os antimonetos, onde a segregação também é evidenciada, é o elemento com maior energia de coesão que segrega [5]. Um segundo mecanismo baseado na tensão elástica foi então sugerido, onde os átomos de menor tamanho (o caso do gálio) substituiriam os de maior tamanho (o caso do índio), minimizando a energia elástica do sistema. Porém, novamente, esta relação não satisfaz o caso dos antimonetos. Ficou assim demonstrado que o efeito da segregação é muito mais complexo do que se pensava, e que nenhum modelo físico, até hoje, conseguiu explicar a segregação de forma geral.

Em 1992, Muraki e seus colaboradores [6] realizaram um trabalho muito importante relacionado com a influência da segregação de índio sobre os níveis de energia de poços quânticos de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$. Utilizando a técnica de fotoluminescência (*Photoluminescence*, PL) e a espectroscopia de massa de íons secundários (*Secondary-Ion Mass Spectroscopy*, SIMS), os autores realizaram um estudo sistemático da segregação de índio em função das condições de crescimento (temperatura de crescimento e pressão de arsênio). Eles observaram em medidas de PL que a energia da transição excitônica dos poços quânticos de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$, crescidos em condições usuais de temperatura (520 ^{0}C), era maior (de alguns meV) que o valor esperado teoricamente. Esse *blueshift* parecia ser uma conseqüência direta da mudança do perfil do potencial provocada pela segregação de índio. Contudo, quando a temperatura de crescimento era reduzida (para cerca de 380 ^0C), eles observaram que a energia de transição era bem mais próxima ao valor teórico. Com esses resultados, propuseram um modelo fenomenológico para estimar a eficiência da segregação de índio. Esse modelo, que será explicado em mais detalhes no Capítulo 2, é um dos mais utilizados para determinar o coeficiente de segregação em uma amostra.

No ano seguinte, em 1993, Nagle e seus colaboradores [7], utilizando as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta (*Ultraviolet Photelectron Spectroscopy*, UPS) e RHEED, investigaram a segregação de índio sob diferentes condições de crescimento, incluindo, além da temperatura do substrato, a razão entre os fluxos dos elementos III e V. A principal conclusão do trabalho foi que a razão entre os fluxos dos elementos V e III teria uma influência tão forte quanto a temperatura de crescimento: uma alta razão

poderia reduzir significativamente a segregação de índio.

Posteriormente, mais dois trabalhos merecem destaque. O primeiro, publicado em 1994 por Zheng e seus colaboradores [8], relatam medidas de microscopia de tunelamento na seção transversal de uma amostra contendo um poço quântico de InGaAs/GaAs e mostram, pela primeira vez em escala atômica, a presença dos átomos de índio no interior da segunda barreira de GaAs. Essa observação comprovou a existência de um alargamento da interface $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ devido ao efeito da segregação de índio. O segundo trabalho, publicado em 1995 por Yu e seus colaboradores [9], utilizou a técnica de PL para mostrar que, em poços quânticos de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$, a segregação de índio poderia levar à formação de ilhas mais ricas em índio localizadas na interface superior do poço. Essas ilhas poderiam armadilhar éxcitons e conseqüentemente provocar o aparecimento de transições adicionais no espectro de PL abaixo da transição excitônica principal do poço quântico. Até então, outros autores [10–17] já haviam observado este pico em mais baixa energia, mas o mesmo tinha sido equivocadamente relacionado com a presença de impurezas ou flutuações de monocamadas.

Uma série de outros trabalhos foi publicada paralelamente e posteriormente aos trabalhos citados acima. A maioria deles propõe técnicas de caracterização para determinar a segregação, tais como as técnicas *in situ* UPS [5,7,18], RHEED [19,20], espectrometria de massa por reflexão [21] (*Reflection Mass Spectrometry*, REMS), espectroscopia de diferença de refletância [22] (*Reflectance Difference Spectroscopy*, RDS) e XPS [5,23], bem como as técnicas *ex situ* de PL [6,19,24], SIMS [6,25], a microscopia de transmissão [26–28] (*Transmission Electron Microscopy*, TEM), raios X [29], eletrorefletância [30](*Electrolyte Electroreflectance*, EER) e absorção óptica detectada térmicamente [31] (*Thermally Detected Optical Absorption*, TDOA). Em cada uma destas técnicas, dentro de suas características, observou-se um alargamento significativo da interface $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ atribuído à segregação de índio durante o crescimento.

O problema fundamental relacionado com a segregação de índio é descobrir como reduzir seu efeito sem prejudicar a qualidade cristalina da estrutura. A redução da segregação de índio pode ser obtida, como foi mencionado anteriormente, variando-se as condições de crescimento, reduzindo a temperatura e/ou aumentando a razão dos fluxos V/III. Nesses dois casos, a segregação é reduzida, porém a qualidade cristalina é geralmente prejudicada, o que é evidentemente um obstáculo para a confecção de dispositivos. Entretanto, é importante enfatizar que a segregação é um efeito de superfície que está vinculado à difusão superficial dos átomos quando estes estão adsorvidos na superfície. Quando reduzimos a temperatura de crescimento ou aumentamos a razão dos fluxos V/III, limitamos na verdade a mobilidade dos elementos do grupo III. Essa redução da mobilidade dos cátions leva a uma diminuição da segregação de índio. Assim, parece válido admitir que

qualquer mecanismo que possa limitar a difusão sem prejudicar a qualidade cristalina da amostra poderia ser um excelente candidato para controlar a segregação.

Para um substrato de GaAs(001), i.e., nominalmente cortado ao longo do plano (001), o crescimento epitaxial das camadas ocorre por nucleação de ilhas bidimensionais (2D) sobre a superfície. Quando o substrato é levemente desorientado em relação a este plano cristalográfico (i.e., existe um pequeno ângulo entre a superfície e o plano (001)), surge um arranjo de degraus monoatômicos distribuídos periodicamente na superfície. Dessa forma, se os átomos provenientes das células de efusão tiverem mobilidade suficiente para migrarem até as bordas dos terraços, eles terão uma alta probabilidade de incorporação nesses sítios, pois minimizam a energia total do sistema. Esse modo de crescimento é conhecido como avanço de degrau (*step flow*). Portanto, ao considerar o crescimento de camadas epitaxiais de InGaAs sobre um substrato desorientado de GaAs, os átomos de índio que chegam sobre a superfície têm condições de migrarem até os degraus e serem incorporados. Isto ocorre devido ao comprimento de difusão do índio (da ordem de 1 μm para uma temperatura de 520 ^{0}C) ser geralmente maior que a distância entre os degraus de um substrato desorientado (para um substrato desorientado de 2^0, a largura dos terraços é de 81 Å).

Um dos objetivos desta tese é exatamente estudar o efeito da desorientação do substrato sobre o processo de segregação. A motivação para a realização de um estudo como este se deve à importância que o fenômeno da segregação de índio exerce no desempenho de dispositivos, bem como à ausência de um trabalho sistemático envolvendo a influência da desorientação da superfície sobre o processo de segregação. Além deste objetivo, também propusemos um novo método para determinar a segregação de índio em tempo real e *in situ* através do monitoramento das variações das intensidades das oscilações RHEED do InGaAs. Este é um método inédito e extremamente eficaz que fornece como principal resultado o coeficiente de segregação.

A tese é dividida em cinco capítulos. No primeiro são descritos os princípios básicos da epitaxia por feixe molecular e das técnicas de caracterização utilizadas durante a tese. O segundo capítulo traz um modelo de cálculo para determinar os níveis de energia de um poço quântico de InGaAs crescido sobre uma superfície de GaAs(001) desorientada. No terceiro capítulo, apresentaremos os resultados das medidas de PL realizadas nos poços quânticos crescidos sobre diferentes tipos de substrato. Este capítulo foi dividido em três partes. Na primeira, discutimos o efeito da desorientação do substrato sobre o processo da segregação. Na segunda parte serão estudados os efeitos da desorientação sobre as propriedades ópticas em função da temperatura e da potência de excitação. Na terceira parte investigamos o efeito da velocidade de crescimento dos poços quânticos depositados sobre substratos desorientados. No quarto capítulo, apresentamos os resultados da ca-

racterização da segregação de índio *in situ* e em tempo real, utilizando a técnica RHEED e raios X. Analisamos as oscilações RHEED durante o crescimento das camadas, considerando diferentes condições experimentais e tipos de superfície. No quinto e último capítulo, apresentamos um estudo das técnicas de *flash off* e pré-deposição utilizadas para controlar o efeito da segregação de índio. Por fim, a conclusão geral é apresentada.

Capítulo 1

Conceitos Básicos sobre a Epitaxia por Feixe Molecular e as Técnicas de Caracterização

1.1 Crescimento Epitaxial

A epitaxia de cristais semicondutores por feixe molecular ocorre em uma câmara de ultra-alto vácuo (*Ultra-High Vacuum*, UHV) onde os elementos de alta pureza (Ga, In, Al, As, Si e C, no caso do nosso sistema), colocados no interior de células de efusão, são evaporados termicamente, gerando feixes que estão direcionados para a superfície cristalina de um substrato aquecido. A deposição do filme é obtida pela abertura de obturadores localizados na frente das células de efusão, possibilitando a chegada dos elementos na superfície do substrato onde interagirão e serão incorporados. Todo o processo de crescimento pode ser dividido em três regiões distintas. A primeira região está relacionada com a geração dos feixes atômicos ou moleculares através das células de efusão, cuja temperatura é controlada precisamente. A escolha desta temperatura é essencial no processo de crescimento e determina principalmente a taxa de deposição dos materiais. A segunda região está muito próxima à superfície do substrato onde há uma superposição dos vários feixes de materiais oriundos das células. Todavia, no crescimento MBE não ocorrem interações entre os materiais nesta região, pois a baixa pressão no interior da câmara ($3x10^{-8}$ Torr durante o crescimento) propicia um livre caminho médio correspondente a vários metros. A terceira região, a mais importante de todas, é determinada pela camada superficial do substrato onde vários processos químicos e físicos ocorrem. Entre estes estão os fenômenos de adsorção, migração superficial (difusão), dissociação de moléculas, desadsorção, evaporação, segregação e incorporação. A superfície do substrato

é constituída por uma grande quantidade de regiões com alta atividade química e alta probabilidade de interação. Essas regiões são chamadas sítios de superfície. Um sítio pode ser criado por uma ligação pendente (na superfície ou num degrau) ou um defeito (por exemplo vacâncias). É através de um desses sítios que os elementos adsorvidos podem ser incorporados na rede cristalina.

No crescimento epitaxial, os elementos depositados tendem a produzir um filme no qual o arranjo dos átomos seja o mesmo exibido pela superfície do substrato. Assim, a superfície cristalina tem um papel fundamental no processo de crescimento por MBE, já que o filme é formado a partir das interações dos elementos adsorvidos sobre ela. Muitos resultados experimentais têm mostrado que a orientação do substrato tem um importante papel no crescimento de compostos III-V. A orientação do substrato pode influenciar as propriedades ópticas e elétricas das heteroestruturas, uma vez que diferentes orientações podem produzir diferentes estruturas de banda (em poços quânticos, por exemplo). Um fator importante para a formação do filme, relacionado com a orientação do substrato, diz respeito ao relevo da superfície. Quando o substrato tem a orientação de um plano da rede cristalina de baixo índice de Miller, tal como (100), (111), etc., a superfície é atomicamente lisa e é dita nominalmente orientada. No entanto, a superfície do substrato pode ser obtida a partir de um corte levemente inclinado (de alguns graus) em relação a um plano de baixo índice, obtendo-se substratos vicinais (desorientados). Nesse caso, a superfície apresenta degraus de uma monocamada* (*monolayer*, ML) de altura separados por terraços planos conforme ilustra a Figura 1.1.

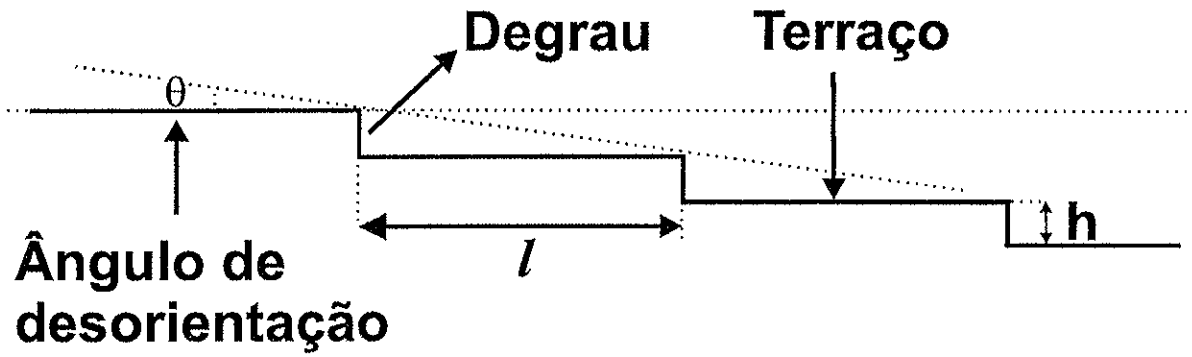


Figura 1.1: Representação esquemática da distribuição de terraços de largura l sobre a superfície de um substrato desorientado de θ graus. Os terraços possuem uma altura h e a largura deles pode ser facilmente determinada por l=hcotg(θ).

*Uma monocamada corresponde a $\approx$ 2.83 Å, ou seja, à metade do parâmetro de rede do GaAs (5.65 Å).

Os efeitos da influência da desorientação da superfície sobre as propriedades das camadas epitaxiais podem ser entendidos através da análise das ligações químicas nos degraus. A Figura 1.2 ilustra a superfície de um substrato de GaAs(001) desorientado ao longo da direção [110] (os degraus são terminados com átomos de gálio e a superfície é denominada do tipo A) e [$\bar{1}$10] (os degraus são terminados com átomos de arsênio e a superfície é denominada do tipo B). Para um substrato do tipo A, cada átomo do grupo III localizado num degrau forma três ligações com os átomos de arsênio vizinhos, enquanto que, para o tipo B, cada átomo do grupo III num degrau forma quatro ligações. Essa diferença do número de ligações químicas nos degraus influencia o modo de crescimento e as propriedades morfológicas, ópticas e elétricas das camadas, conforme veremos neste trabalho onde utilizamos esses dois tipos de direção de desorientação.

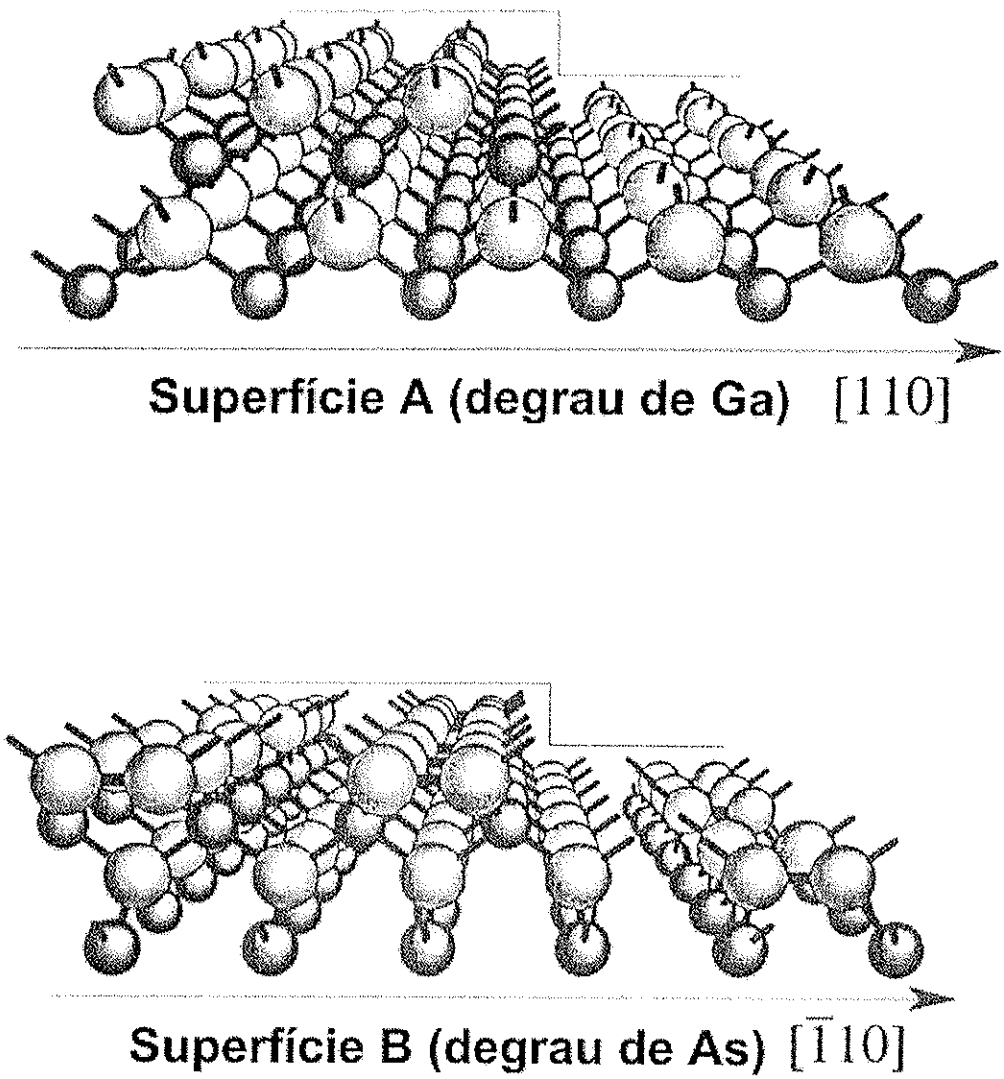


Figura 1.2: Ilustração de uma superfície de GaAs(001) desorientada ao longo das direções [110] (tipo A) e [$\bar{1}$10] (tipo B). As esferas maiores (menores) representam os átomos de arsênio (gálio).

O Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) possui um sistema MBE da empresa Varian, modelo MOD. GEN II, com três câmaras de UHV: a câmara de crescimento, a câmara intermediária ou *buffer* e a câmara de entrada/saída, conforme mostra a Figura 1.3. As três câmaras são isoladas entre si por válvulas do tipo gaveta e possuem um sistema de bombeamento iônico independente, auxiliado por um sistema de sublimação de titânio (exceto a câmara de entrada/saída). A câmara de entrada/saída permite que as amostras sejam retiradas ou colocadas no interior do sistema MBE sem que haja a necessidade de expor as demais câmaras à pressão ambiente. Quando novas amostras são introduzidas, uma desgaseificação preliminar do carregador e de todos os blocos é realizada na câmara de entrada/saída a 200 ^{0}C. Em seguida, as amostras vão para a câmara intermediária onde serão desgaseificadas individualmente a 350 ^{0}C num forno específico localizado no interior da câmara. Finalmente, elas podem entrar na câmara de crescimento através de um sistema de transferidores localizados na câmara intermediária, porém alcançando a câmara de crescimento. Como a amostra é introduzida na câmara de crescimento através desse sistema, o forno (que está frente às células de efusão durante o crescimento) precisa ser girado de 180^0 para permitir a transferência. Isso é possível graças a um mecanismo que possibilita sua rotação. A amostra também pode ser girada continuamente acima do forno para homogeneizar a deposição dos materiais sobre sua superfície.

A câmara de crescimento e as células de efusão possuem um painel criogênico resfriado com nitrogênio líquido. Esse painel atua como uma bomba criogênica, diminuindo a concentração de impurezas do gás residual e reduzindo a influência da temperatura de cada célula sobre suas vizinhas. A câmara de crescimento ainda possui dois equipamentos de caracterização que possibilitam a determinação das condições de crescimento. Um deles é um espectrômetro de massa quadrupolar, o qual fornece a abundância dos elementos da tabela periódica no gás residual do sistema. O outro equipamento é o sistema RHEED que será descrito mais adiante neste capítulo.

Uma descrição mais completa do sistema MBE do LNMS pode ser encontrada na dissertação de mestrado de A. L. Sperandio [32]. Outras informações mais gerais sobre o desenvolvimento e a história dessa técnica de crescimento podem ser encontradas nos livros de Parker [33] e Herman e Sitter [1].

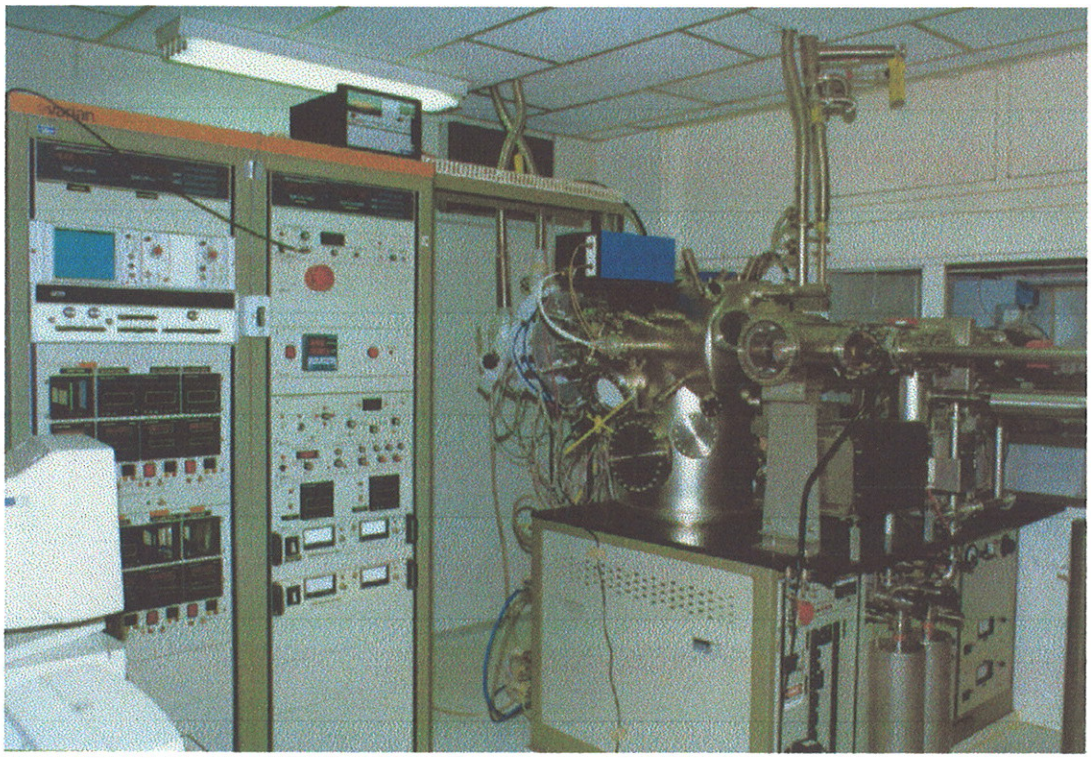


Figura 1.3: Foto do sistema MBE do LNMS.

1.2 Fotoluminescência

Na temperatura do zero absoluto (0 K), um cristal semicondutor possui uma banda de valência totalmente preenchida com elétrons e uma banda de condução totalmente vazia. Se um feixe de luz com energia maior do que a energia do *gap* do material incidir sobre o cristal semicondutor, elétrons serão excitados do seu estado fundamental para um estado disponível na banda de condução. A absorção de luz gera pares elétron-buraco através de transições verticais no espaço dos momentos. Durante essa etapa, o semicondutor é levado a um estado excitado: tanto os elétrons na banda de condução quanto os buracos na banda de valência possuem um excesso de energia em relação ao estado fundamental das respectivas bandas. Num processo seguinte, estes portadores sofrem relaxação intrabanda por emissão de fônons ópticos e acústicos (transições não radiativas) e, então, os elétrons atingem o fundo da banda de condução e os buracos o topo da banda de valência. Numa etapa final, ocorre a recombinação dos elétrons com os buracos através de uma transição vertical no espaço dos momentos. Nesse processo de recombinação radiativa, um fóton de energia igual ao valor do *gap* do material é gerado, e a luminescência da amostra pode ser colhida e analisada. A Figura 1.4 ilustra os processos acima descritos. Entretanto, como os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência possuem cargas

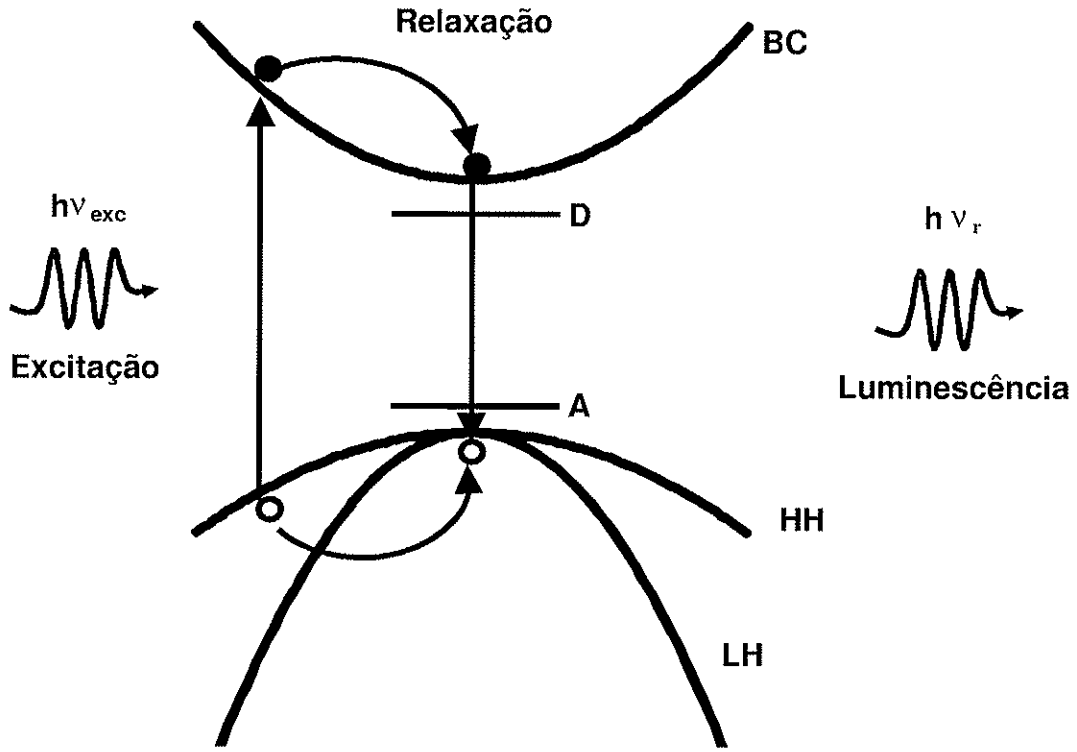


Figura 1.4: Representação esquemática dos processos de absorção, termalização e recombinação radiativa presentes em experimentos de PL. BC, HH e LH representam as bandas de condução, buraco pesado (*heavy hole*, HH) e leve (*light hole*, LH), respectivamente. D e A representam os níveis de impurezas doadoras (D) e aceitadoras (A) presentes no material.

opostas, eles sofrerão interações coulombianas e formarão um estado ligado denominado de éxciton. Os éxcitons são entidades físicas similares a um átomo de hidrogênio e são caracterizados pelo raio de Bohr (a_B) e por uma energia de ligação (E_x). Para uma heteroestrutura semicondutora do tipo poço quântico que será investigada nesta tese, o éxciton bidimensional (éxciton 2D) possui um raio de Bohr excitônico a_B^{ex} dado por [34]:

$$a_B^{ex} = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu_{hh} e^2}, \tag{1.1}$$

sendo que $\hbar$ é a constante de Planck (h) divida por 2π, ϵ é a constante dielétrica do material, e é a carga do elétron e μ_{hh} é massa reduzida do éxciton dada por [34]:

$$\mu_{hh} = \frac{m_e^* m_{hh}^*}{m_e^* + m_{hh}^*}, \tag{1.2}$$

sendo m_e^* e m_{hh}^* as massas efetivas de elétrons e buracos pesados, respectivamente. Já a energia de ligação de um éxciton 2D (E_x(2D)) é dada por [34]:

$$E_x(2D) \approx 4 \times \frac{\mu_{hh} e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2}. \tag{1.3}$$

Desta forma, em um espectro de PL, a energia de transição óptica de um poço quântico é dada por [34]:

$$E_{e-hh} = E_g(3D) + \varepsilon_e + \varepsilon_{hh} - E_x(2D), \tag{1.4}$$

sendo $E_g(3D)$ o *gap* de energia do *bulk* do material semicondutor compondo o poço quântico e ε_e e ε_{hh} são as energias de confinamento de elétrons (e) e buracos pesados (hh) do poço quântico de potencial $V(z)$.

Esses são os princípios básicos da medida de PL, que é a principal técnica de caracterização óptica de materiais semicondutores. Ela possui a vantagem de não ser destrutiva e de não necessitar de contatos elétricos. É extensivamente usada para estudar o papel de dopantes e de impurezas, assim como os processos de recombinações radiativas e a dinâmica de portadores, entre outras propriedades. Uma descrição completa sobre a aplicação da técnica de PL em heteroestruturas semicondutoras pode ser encontrada no artigo de revisão de Herman e colaboradores [35], bem como na tese de doutorado de A. Levin [36] e na dissertação de mestrado de V. C. Montanher [37].

O LNMS possui um arranjo experimental, ilustrado na Figura 1.5, para a realização de medidas de PL em baixas temperaturas. O aparato é razoavelmente simples, consistindo num criostato, no qual a amostra é colocada, podendo operar num intervalo de temperatura de 1.4 K a 300 K. Este criostato possui janelas ópticas para permitir a entrada da radiação monocromática proveniente de um laser de argônio, modelo INNOVA 90 da empresa COHERENT, sintonizado na linha de comprimento de onda igual a 5145 Å. O feixe do laser é modulado por um *chopper* conectado a um *lock-in*. A radiação emitida pela amostra é recolhida por um sistema de lentes e focalizada na entrada de um monocromador da empresa SPEX, modelo 1702, de 1 metro de comprimento. Uma fotomultiplicadora de GaAs, refrigerada por efeito Peltier, é posicionada na saída do monocromador onde transforma a intensidade luminosa selecionada pela grade de difração em sinal elétrico. Esse sinal analógico será lido pelo *lock-in* e então gravado num computador. Variando o comprimento de onda selecionado pelo monocromador (girando a rede de difração), obtém-se então o espectro energético da radiação emitida pela amostra. Todas as medidas de PL realizadas nesta tese foram feitas no laboratório de caracterização óptica do LNMS.

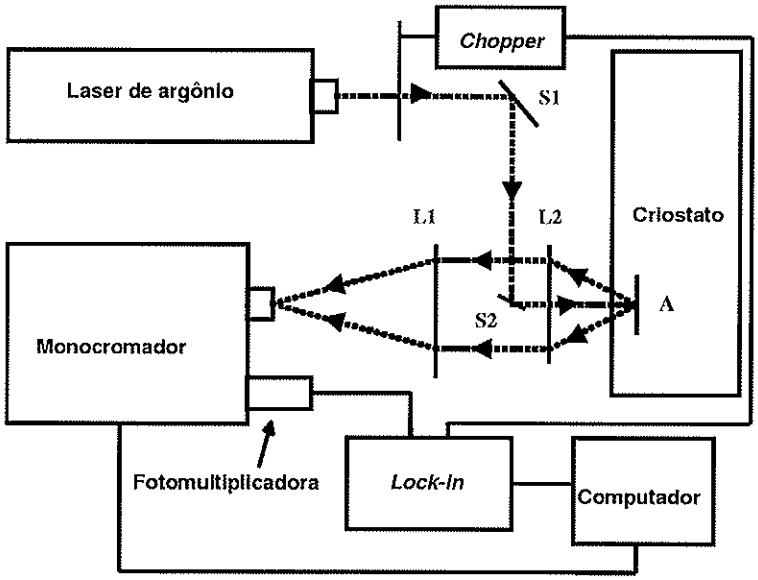


Figura 1.5: Ilustração do aparato experimental para medidas de PL em baixas temperaturas no laboratório de caracterização óptica do LNMS. S1 e S2 são espelhos, L1 e L2 são lentes biconvexas, A é a amostra.

1.3 Difração de Raios X

O princípio físico dessa técnica é a irradiação da amostra com raios X e a obtenção do padrão de difração causado pela interferência desses raios que são elasticamente espalhados pelos planos da rede cristalina da amostra. O início dessa técnica se deu por volta de 1912, quando von Laue propôs que os raios X poderiam ser difratados por um material cristalino. Essa proposta foi experimentalmente confirmada depois pelos resultados de Friedrich e Knipping [38]. Porém, foi em 1913 que Bragg deu a primeira explicação matemática sobre o que hoje conhecemos sobre a difração de raios X [38]. Bragg explicou essa propriedade pela reflexão dos raios sobre os planos formados por átomos pertencentes a diferentes camadas que podiam, sob certas condições, interferir construtivamente. Para obterem-se regiões com máximos e mínimos de intensidade, uma interferência é necessária, o que significa que a diferença de caminho óptico deve ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda, levando à relação:

$$2dsen\theta = m\lambda, \tag{1.5}$$

onde d é a distância entre dois planos, θ é o ângulo de incidência do feixe em relação aos planos considerados, m é um inteiro e λ é o comprimento de onda da radiação empregada. A Figura 1.6 ilustra a reflexão de Bragg de uma família particular de planos da rede.

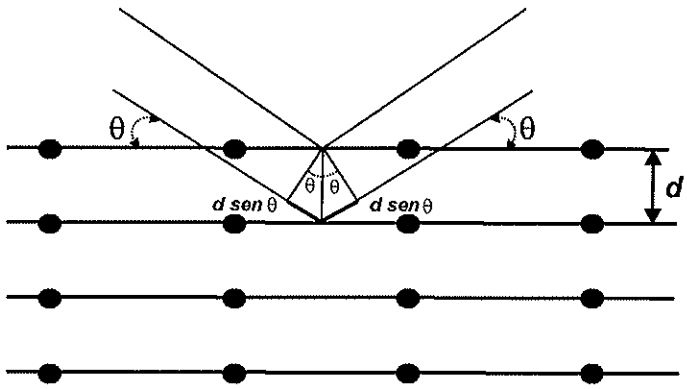


Figura 1.6: Reflexão de Bragg de uma família particular de planos da rede separados por uma distância d; os raios incidentes e refletidos são mostrados para os dois planos vizinhos; a diferença de caminho é $2dsen\theta$.

A técnica de difração de raios X tem sido largamente empregada para caracterizar estruturas semicondutoras crescidas por MBE. A largura e o período de múltiplos poços quânticos e superredes podem ser obtidos pela relação de Bragg, analisando o padrão de difração dessas estruturas. É possível também determinar a composição e, conseqüentemente, a tensão elástica.

As medidas de raios X efetuadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos, em colaboração com o Dr. Eduardo Abramof. Este laboratório possui um equipamento de raios X de alta resolução (*High-Resolution X-rays Diffraction*, HRXD), modelo X'Pert, da empresa Philips.

1.4 RHEED

A técnica RHEED é uma das mais importantes ferramentas experimentais para monitorar o crescimento de cristais em um ambiente de UHV. Nesta técnica, um feixe colimado de elétrons, com algumas dezenas de kV (8 kV para o nosso sistema), incide sobre a superfície da amostra, formando com esta um ângulo rasante de alguns graus. O feixe difratado é projetado sobre uma tela de fósforo colocada do lado oposto ao canhão de elétrons. A imagem da tela pode ser facilmente capturada com a ajuda de uma câmara e gravada num computador para análise posterior. Isto faz do RHEED uma técnica confiável e de baixa manutenção, sendo um componente padrão em sistemas MBE. A Figura 1.7 ilustra esquematicamente a geometria usual do sistema RHEED.

O princípio físico dessa técnica é semelhante ao espalhamento de raios X. Porém, na

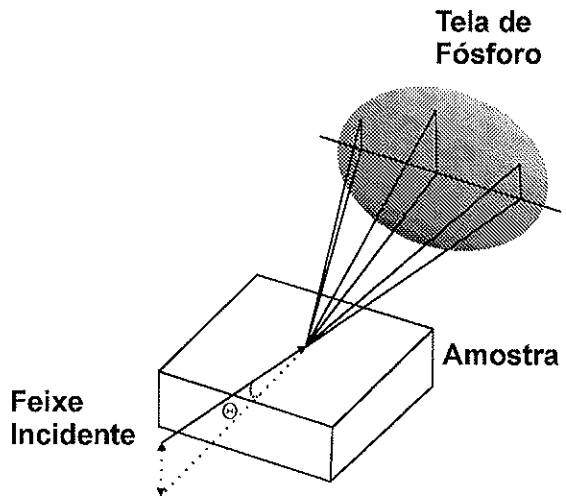


Figura 1.7: Ilustração da geometria do sistema RHEED. O ângulo de incidência do feixe de elétrons sobre a amostra é representado por Θ.

técnica RHEED, costuma-se utilizar a formulação de von Laue [39]. Neste caso, considera-se que o cristal seja composto por centros espalhadores idênticos (por exemplo átomos), localizados nos sítios de uma rede de Bravais, que possam refletir a radiação incidente em todas as direções. Para se obter uma interferência construtiva, é necessário que a diferença entre o vetor de onda difratado ($\vec{K}$) e o vetor de onda incidente ($\vec{K}_i$) seja um vetor da rede recíproca ($\vec{G}$):

$$\vec{G} = \vec{K} - \vec{K}_i. \tag{1.6}$$

Uma construção simples, devida a Ewald [39], permite uma visualização geométrica da condição de von Laue para a interferência construtiva de ondas espalhadas elasticamente por um meio cristalino. Esse esquema, conhecido como esfera de Ewald, ilustra as condições $\mid \vec{K}_i \mid = \mid \vec{K} \mid$ (i.e. o espalhamento é elástico) e $\vec{G} = \vec{K} - \vec{K}_i$. A esfera de Ewald é construída tomando o vetor de onda incidente $\vec{K}_i$ com origem em um ponto da rede recíproca e traçando uma esfera de raio $\mid \vec{K}_i \mid$ de modo que qualquer ponto que interceptar a superfície da esfera possa ser conectado ao centro por um vetor $\vec{K}$, satisfazendo a condição de von Laue. A Figura 1.8 ilustra a projeção (num plano) da esfera de Ewald assim obtida. Desse modo, a construção de Ewald fornece imediatamente para um dado cristal todos os vetores de onda difratados ($\vec{K}$) que representam máximos de intensidade no padrão de difração.

Num caso geral (tridimensional), deve haver um número finito de pontos da rede recíproca intersecionando a esfera, de modo a existir um número finito de vetores de onda

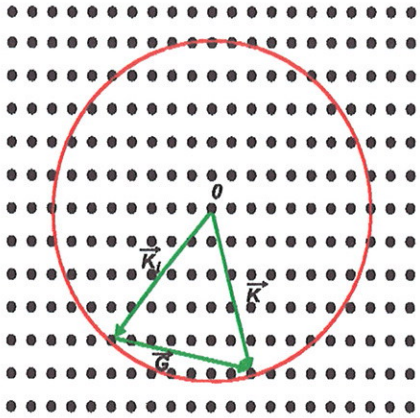


Figura 1.8: Projeção da esfera de Ewald no plano da rede recíproca, sendo $\vec{K_i}$ e $\vec{K}$ os vetores de onda incidente e difratado, respectivamente, e $\vec{G}$ é um vetor qualquer da rede recíproca.

difratados. Em um experimento de difração, a projeção do feixe difratado sobre uma tela fluorescente fornece um padrão formado por pontos discretos (veja Figura 1.9a). Em outras palavras, o resultado da interação de uma onda incidente $\vec{K_i}$ com uma estrutura cristalina tridimensional é um padrão de difração formado por pontos. Em um sistema RHEED utilizado em câmaras MBE, no entanto, a interação do feixe de elétrons com a amostra se dá apenas na superfície, não havendo penetração no cristal. Nesse caso, a condição de von Laue bem como a construção de Ewald devem ser modificadas para considerarem apenas a interação da onda incidente com a superfície (rede bidimensional). Pela Equação 1.6, sabe-se que a condição para interferência construtiva é que os vetores de onda $\vec{K_i}$ (incidente) e $\vec{K}$ (difratado) difiram por um vetor da rede recíproca da estrutura espalhadora. Se considerarmos o espalhamento devido apenas a uma superfície, então a rede recíproca associada será bidimensional. Desse modo, a condição de von Laue atuará somente nas componentes de $\vec{K_i}$ e $\vec{K}$ paralelas à superfície:

$$\begin{aligned} \vec{K_i} &= \vec{K_{i\parallel}} + \vec{K_{i\perp}} \\ \vec{K} &= \vec{K_{\parallel}} + \vec{K_{\perp}}. \end{aligned} \tag{1.7}$$

A condição adequada para a interferência construtiva de ondas elasticamente espalhadas por uma estrutura bidimensional deve então ser escrita como:

$$\vec{G_{\parallel}} = \vec{K_{\parallel}} - \vec{K_{i\parallel}}, \tag{1.8}$$

onde $\vec{G_{\parallel}}$ é um vetor da rede recíproca bidimensional associada à superfície. A construção de Ewald adequada às condições da Equação 1.8 é esboçada na Figura 1.10. A presença

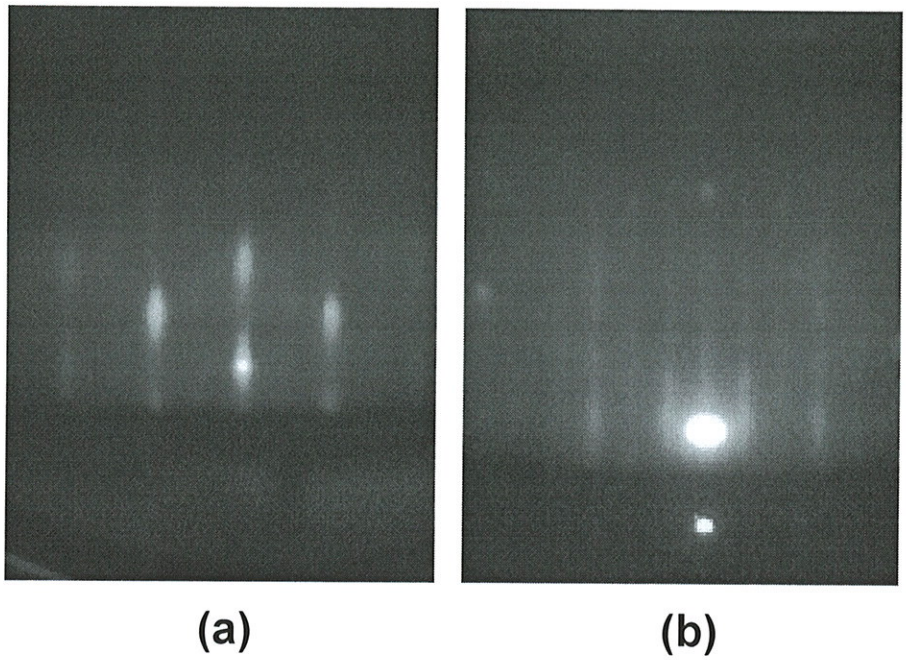


Figura 1.9: Padrão RHEED de uma superfície de GaAs(001) (a) rugosa com difração tridimensional e (b) lisa com difração bidimensional. Ambos os padrões foram obtidos na direção azimutal [110].

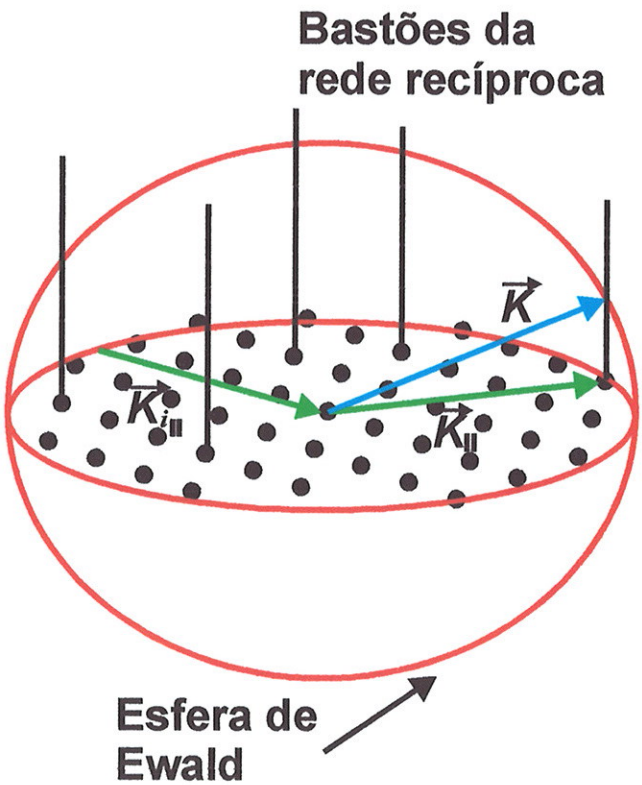


Figura 1.10: Ilustração da intersecção da esfera de Ewald com os bastões da rede recíproca para o caso bidimensional. Apenas alguns bastões foram representados por razões de clareza.

de linhas retas na construção de Ewald para uma estrutura bidimensional está associada com o fato da condição de von Laue não restringir a componente perpendicular de $\vec{K}$. Neste caso, qualquer vetor $\vec{K}$ cuja projeção satisfizer também a condição de von Laue em duas dimensões indicará uma direção de difração.

Numa situação real, o meio espalhador não é perfeitamente cristalino e o feixe incidente não é perfeitamente monocromático. Em razão disso, tanto a esfera de Ewald quanto as linhas da rede recíproca possuem uma certa espessura, e a intersecção das linhas com a esfera não ocorre em um ponto geométrico, mas possui um certo volume. Por possuírem alguma espessura, as linhas da rede recíproca são freqüentemente chamadas de bastões da rede recíproca (*reciprocal-lattice rods*). Nessas condições, o padrão observado na tela fluorescente será agora composta por listras ao invés de pontos (veja Figura 1.9b).

O padrão de difração, mesmo em termos qualitativos, pode fornecer uma substancial informação sobre a superfície. O alargamento ou estreitamento das linhas de difração tem relação direta com a perfeição cristalina. Quanto melhor a superfície, mais estreitas serão as linhas. O espaçamento entre as linhas do padrão de difração é inversamente proporcional ao espaçamento interatômico da superfície do cristal. Desta forma, o RHEED pode ser usado para estudar a orientação da superfície, o parâmetro de rede das camadas epitaxiais e a periodicidade de superfícies reconstruídas. Além disso, a oscilação da intensidade do ponto especular (ponto mais brilhante na Figura 1.9b devido à reflexão especular do feixe pela superfície) durante o crescimento permite determinar as velocidades de crescimento dos materiais, a composição das ligas e a espessura das camadas crescidas.

Um típico sistema de medida RHEED consiste num canhão de elétrons, numa tela fluorescente e num sistema de processamento de imagens. O canhão de elétrons é projetado de tal forma que apresente um comprimento focal de aproximadamente 0.5 m (tamanho padrão das câmaras de crescimento) e um feixe com alta convergência. As tensões de aceleração geralmente utilizadas podem variar de 5 até 50 kV. Após serem difratados pela superfície, onde incidem com um ângulo rasante, os elétrons atingem a tela fluorescente colocada do lado oposto da câmara de crescimento. O fósforo cobrindo a tela emite fótons quando irradiado pelos elétrons, o que possibilita a visualização do padrão de difração inteiro na tela. Para analisar o grande número de informações contidas no padrão RHEED, um dispositivo de detecção, por exemplo uma câmera CCD (*Charge Coupled Device*), é utilizado e possibilita a aquisição em tempo real do padrão inteiro e seu armazenamento na forma de um arquivo de dados para tratamento posterior. O sistema atualmente instalado em nosso sistema MBE é baseado numa câmera CCD e permite uma amostragem do padrão inteiro com uma freqüência de 25 Hz para imagens de até 200 x 200 pontos. Imagens com resolução maior podem também ser obtidas, mas com uma taxa mais bai-

xa. Um programa sofisticado possibilita a aquisição de imagens separadas ou de filmes inteiros (seqüência de numerosas imagens adquiridas consecutivamente), assim como a análise de qualquer parte do padrão.

Capítulo 2

Modelos e Parâmetros

2.1 Introdução

A necessidade de um modelo que forneça corretamente as energias de confinamento em poços quânticos é de extrema importância, pois a energia de recombinação radiativa que é obtida experimentalmente pela experiência de PL resulta da combinação de vários efeitos físicos presentes na amostra e precisa então ser comparada com um valor obtido teoricamente. É através desta comparação e de um modelo adequado que descreva o processo de segregação que podemos estimar a eficiência da segregação nas amostras. Geralmente, a presença da segregação se traduz por uma deformação do potencial quadrado ideal e se manifesta nos espectros de PL por um deslocamento dos picos de emissão para os valores de mais alta energia (*blueshift*) em relação à emissão de um QW ideal com potencial realmente quadrado. Portanto, no caso de um substrato nominal, a diferença entre os valores da energia de emissão pode ser diretamente atribuída à segregação, e o coeficiente de segregação pode ser determinado pelo uso de algum modelo já existente na literatura [6]. Porém, quando um QW de InGaAs é crescido sobre um substrato desorientado, a interpretação dos dados experimentais é mais complexa. A presença dos degraus modifica localmente a tensão elástica da camada de InGaAs, o que induz também, como mostraremos a seguir, um *blueshift* da emissão de PL que não pode ser separado (*a priori*) do efeito da segregação. Nestas condições, o modelo teórico deve ser adaptado e incluir um cálculo que leve em conta a influência da desorientação sobre a tensão elástica da camada de InGaAs na vizinhança dos degraus. É somente após isto que os dados teóricos podem ser comparados com os dados de PL dos substratos desorientados e que a influência da segregação pode ser analisada.

Iniciaremos este capítulo com a proposta de um modelo que leve em consideração a influência da desorientação do substrato e descreveremos os parâmetros utilizados nos

cálculos. Em seguida, aplicaremos o modelo ao cálculo dos níveis de energia de QWs de InGaAs/GaAs para analisarmos o efeito do ângulo de desorientação, da inomogeneidade da tensão e da largura do poço. Finalmente, compararemos nossos resultados com o método variacional de Porto e Sánchez-Dehesa [40] utilizado para calcular os níveis de energia dos poços quânticos de InGaAs crescidos sobre os substratos desorientados.

2.2 Influência da Modulação da Tensão Elástica em Substratos Desorientados

Para um substrato nominal de GaAs(001) (isto é, cortado ao longo do plano (001) sem nenhum ângulo intencional), as tensões elásticas intrínsecas existentes no estágio inicial do crescimento de camadas de InGaAs sobre a superfície de GaAs têm sua origem no desacordo entre os parâmetros de rede da liga ternária e do substrato. As ligas binárias de InAs e GaAs possuem um parâmetro de rede $a_{InAs} = 6.08$ Å e $a_{GaAs} = 5.65$ Å, respectivamente. A liga ternária de $In_xGa_{1-x}As$ terá um parâmetro de rede dado pela Lei de Vegard, ou seja, $a_{In_xGa_{1-x}As} = x\, a_{InAs} + (1-x)\, a_{GaAs}$. A tensão biaxial presente nas camadas epitaxiais de InGaAs é acomodada pela deformação elástica da camada inteira que adota o parâmetro de rede lateral do substrato. Nesta circunstância, para que o volume da célula unitária permaneça o mesmo (deformação tetragonal), o parâmetro de rede vertical da liga ternária deve aumentar. A Figura 2.1a ilustra o crescimento sob tensão de uma camada de InGaAs sobre um substrato de GaAs(001) nominal. Porém, quando o mesmo filme de InGaAs é crescido sobre um substrato de GaAs(001) desorientado de alguns graus (θ) do plano cristalográfico (001), a alta densidade de degraus que aparece naturalmente na superfície muda localmente a distribuição das tensões elásticas. Quando a primeira camada de InGaAs é crescida, o parâmetro de rede deve ser acomodado não apenas no plano xy, como no caso anterior, mas também ao longo da direção z, devido à presença dos degraus de GaAs. A Figura 2.1b mostra a influência dos degraus sobre a tensão elástica que se torna hidrostática perto dos degraus e permanece biaxial longe deles. O efeito da modulação da tensão elástica gera um potencial periódico suplementar que é perpendicular à direção de crescimento e possui a mesma periodicidade espacial que os degraus. Desta forma, além do potencial quadrado do poço quântico, temos também um potencial lateral devido à inomogeneidade da tensão perpendicularmente aos terraços. Então, a equação de Schrödinger desse sistema é dada por:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m^*_{e,hh}} \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(y,z) \right\} \Psi_{e,hh}(y,z) = E_{e,hh} \Psi_{e,hh}(y,z), \qquad (2.1)$$

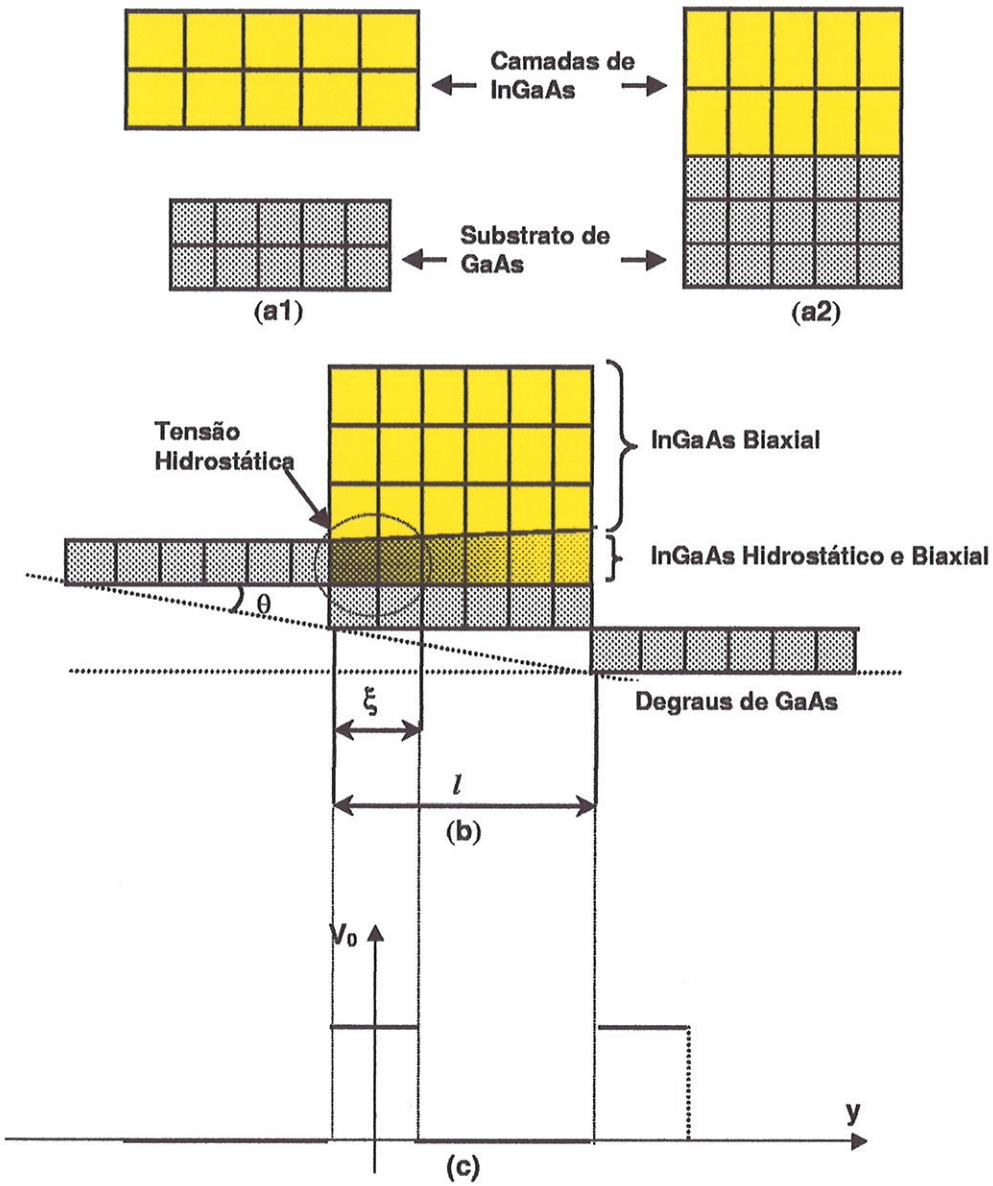


Figura 2.1: Ilustração das camadas de InGaAs e de um substrato de GaAs(001). (a1) Quando os dois materiais estão separados, cada um possui o parâmetro de rede próprio. (a2) Ao crescer o InGaAs sobre um substrato nominal de GaAs(001), o InGaAs adota o mesmo parâmetro de rede lateral que o GaAs e aumenta o seu parâmetro de rede vertical, gerando uma tensão biaxial homogênea na camada epitaxial. (b) Ilustração da modulação da tensão elástica em camadas de InGaAs depositadas sobre um substrato de GaAs(001) desorientado de θ. (c) Representação (idealizada) do potencial lateral produzido pela modulação da tensão elástica perpendicularmente aos terraços. A amplitude do potencial é dada por V_0. l representa a largura dos terraços e o período do potencial lateral. ξ é o alcance da tensão hidrostática.

sendo $m^*_{e,hh}$ as massas efetivas de elétrons (e) e buracos pesados (hh), $V(y,z)$ o potencial total do sistema e $E_{e,hh}$ e $\Psi_{e,hh}(y,z)$ os autovalores e autofunções, respectivamente. A solução da Equação 2.1 foi recentemente proposta por Porto e Sánchez-Dehesa [40], os quais introduziram um método variacional para resolver o problema com o potencial bidimensional V(y,z). Contudo, como este modelo é complexo, utilizamos um método mais simples baseado nas idéias das referências [41,42]. Assumimos que o potencial $V(y,z)$ é igual a soma de $V(z) + V(y)$, onde $V(z)$ corresponde ao potencial (na direção z do crescimento) de um poço quadrado com largura L_z, e $V(y)$ representa um potencial perturbativo devido à distribuição inomogênea da tensão elástica. Usando essa aproximação, podemos escrever a função de onda como $\Psi(y,z) = \Phi(y)\chi(z)$, sendo $\chi(z)$ as autofunções da equação:

$$\{\frac{\hbar^2}{2m^*_{e,hh}}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z)\}\chi(z) = \varepsilon_{e,hh}\chi(z), \tag{2.2}$$

onde $\varepsilon_{e,hh}$ representa as energias de confinamento de elétrons (e) e buracos pesados (hh) de um poço quântico de potencial $V(z)$. Contudo, a equação de interesse a ser resolvida é:

$$\{\frac{\hbar^2}{2m^*_{e,hh}}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(y)\}\Phi(y) = \gamma_{e,hh}\Phi(y), \tag{2.3}$$

sendo $\gamma_{e,hh}$ os autovalores correspondentes à presença do potencial lateral. O potencial $V(y)$ é geralmente aproximado por uma seqüência de funções delta com período l, sendo esta a distância média entre os degraus [41–43]. A amplitude deste potencial, para os elétrons e buracos pesados, é dada pela diferença entre a energia de confinamento $\varepsilon^H_{e,hh}$ de um poço quântico de $n-1$ monocamadas sob tensão hidrostática e a energia de confinamento $\varepsilon^B_{e,hh}$ de um poço quântico n monocamadas sob tensão biaxial [41,42]

$$V(y) = V_0 \approx [\varepsilon^H_{e,hh}(n-1) - \varepsilon^B_{e,hh}(n)]. \tag{2.4}$$

Todavia, como a tensão hidrostática se transforma rapidamente em tensão biaxial à medida que se afasta dos degraus (após uma distância ξ), aproximamos este comportamento assumindo que a tensão hidrostática seja constante numa região ξ na vizinhança dos degraus, e então torna-se novamente biaxial. Isto pode ser realizado considerando um alargamento ξ das funções delta do potencial. A Figura 2.1c ilustra a forma do potencial lateral adotado em nosso modelo, conhecido como o potencial de Kronig-Penney [44]. A equação secular desse potencial é

$$\cos(2\pi) = \cosh(\xi\rho)\cos((l-\xi)\alpha) - \frac{\gamma_{e,hh} - \frac{V_0}{2}}{\sqrt{\gamma_{e,hh}(V_0 - \gamma_{e,hh})}}\sinh(\xi\rho)\sin((l-\xi)\alpha), \quad (2.5)$$

com

$$\rho = \sqrt{\frac{2m^*_{e,hh}(V_0 - \gamma_{e,hh})}{\hbar^2}}, \quad (2.6)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m^*_{e,hh}\gamma_{e,hh}}{\hbar^2}}. \quad (2.7)$$

Desta forma, os autovalores $E_{e,hh}$ da Equação 2.1 são dados por $E_{e,hh}$=$\varepsilon_{e,hh}$ + $\gamma_{e,hh}$, ou seja, são as energias de confinamento $\varepsilon_{e,hh}$ de um poço quântico quadrado mais a correção devida ao potencial lateral perturbativo dada pelos autovalores $\gamma_{e,hh}$.

Apesar desse modelo ser bastante simples, ele tem a vantagem de poder ser empregado para qualquer largura de poço quântico, ao contrário do modelo de Porto e Sánchez-Dehesa [40] que é válido somente para poços quânticos estreitos. O nosso modelo consegue também tratar o efeito da segregação de índio separadamente, o que torna possível avaliar a influência da desorientação do substrato sobre o processo de segregação.

2.2.1 Parâmetros do Cálculo

Para calcular os níveis de energia dos poços quânticos, utilizamos a aproximação da função envelope [34] que é uma teoria de massa efetiva. Entre os importantes parâmetros para o cálculo das energias de confinamento de elétrons e buracos pesados estão os potenciais de confinamento (mais freqüentemente relacionados com a razão dos *band offsets*) e as massas efetivas das partículas. Com relação aos potenciais de confinamento, utilizamos o modelo proposto por van de Walle [45] onde cada material semicondutor é definido em relação a um nível de energia absoluto. Nesse modelo, os potenciais de deformação podem descrever a influência da tensão elástica sobre a estrutura de bandas. Os potenciais de confinamento de elétrons e buracos pesados sob tensão biaxial (B) para uma heteroestrutura de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ são dados pelas seguintes expressões:

$$\Delta E_e(B) = E_c^{In_xGa_{1-x}As} + a_c\left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)_B - E_c^{GaAs}, \quad (2.8)$$

$$\Delta E_{hh}(B) = E_{v,av}^{In_xGa_{1-x}As} + a_v \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)_B + \frac{1}{3}\Delta_0^{In_xGa_{1-x}As} \\ -b(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}) - \left(E_{v,av}^{GaAs} + \frac{1}{3}\Delta_0^{GaAs}\right), \tag{2.9}$$

sendo que $E_{v,av}$ é energia média (*average, av*) da banda de valência (v) relativa a um "zero absoluto"para o GaAs e $In_xGa_{1-x}As$. Essa energia é obtida através de cálculos de primeiros princípios com base na *model-solid theory* desenvolvida por van de Walle e Martin [46]. O termo E_c é a posição da banda de condução (c) e é determinado somando-se ao valor de $E_{v,av}+\Delta_0/3$ o valor do *gap* experimental do material em baixa temperatura. Os parâmetros a_c e a_v são os potenciais de deformação hidrostática das bandas de condução (c) e valência (v), respectivamente, a constante b é o potencial de deformação de cisalhamento para um material com simetria tetragonal e Δ_0 é o *splitting* a banda de *split-off* devido à interação spin-órbita. O termo $\Delta\Omega/\Omega$ é obtido pelo traço dos tensores da matriz de deformação, ou seja,

$$\Delta\Omega/\Omega = Tr(\overleftrightarrow{\epsilon}) = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}). \tag{2.10}$$

As deformações elásticas na direção paralela ($\epsilon_{//}$) e perpendicular ($\epsilon_{\perp}$) são dadas por:

$$\epsilon_{//} = \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a_{GaAs} - a_{In_xGa_{1-x}As}}{a_{In_xGa_{1-x}As}}, \tag{2.11}$$

$$\epsilon_{\perp} = \epsilon_{zz} = -2\frac{C_{12}}{C_{11}}\epsilon_{//}, \tag{2.12}$$

sendo C_{11} e C_{12} as constantes elásticas da liga de $In_xGa_{1-x}As$.

Para o caso de um material sob tensão hidrostática (H), os potenciais de confinamento são dados pelas seguintes expressões:

$$\Delta E_e(H) = E_c^{In_xGa_{1-x}As} + a_c \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)_H - E_c^{GaAs}, \tag{2.13}$$

$$\Delta E_{hh}(H) = E_{v,av}^{In_xGa_{1-x}As} + a_v \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)_H + \frac{1}{3}\Delta_0^{In_xGa_{1-x}As} - \left(E_{v,av}^{GaAs} + \frac{1}{3}\Delta_0^{GaAs}\right). \tag{2.14}$$

Na Figura 2.2 mostramos os valores dos potenciais de confinamento para todas as concentrações de índio da liga ternária de $In_xGa_{1-x}As$. Os potenciais de elétrons e buracos

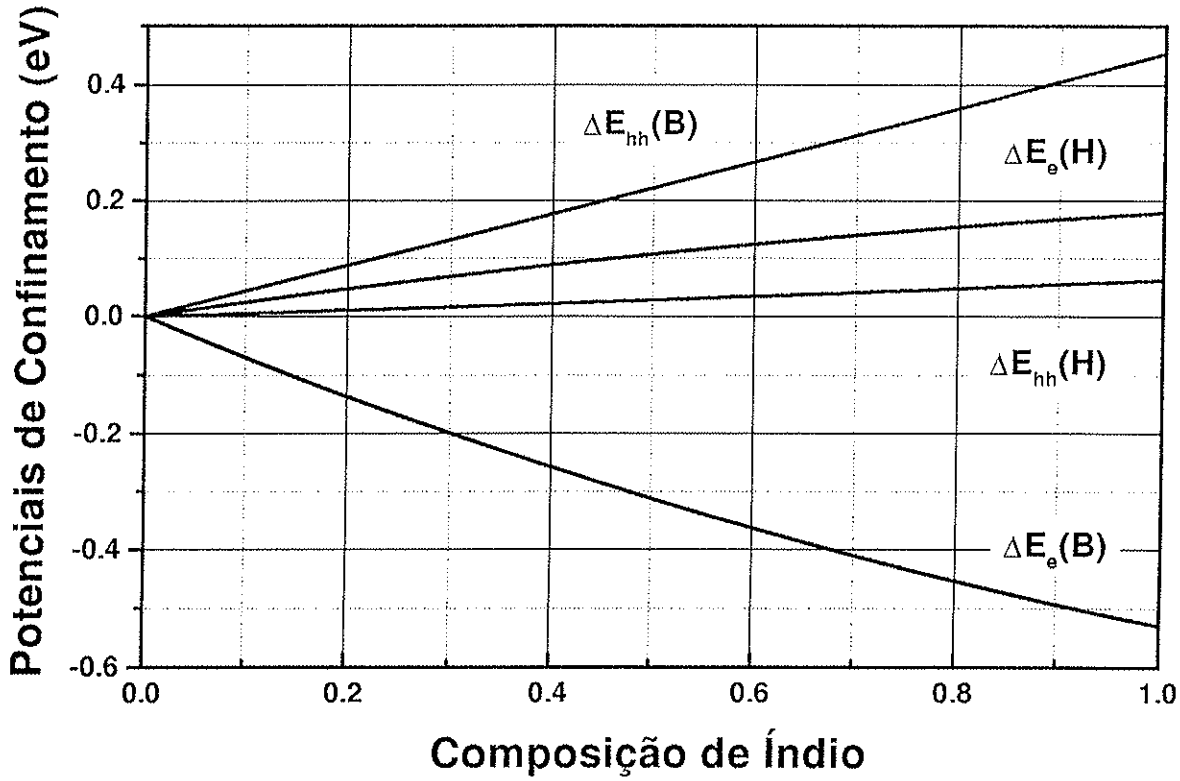


Figura 2.2: Potenciais de confinamento de elétrons (e) e buracos pesados (hh) em função da composição de índio. Duas configurações da tensão são apresentadas: Biaxial (B) e Hidrostática (H).

pesados para os casos de tensão biaxial e hidrostática foram calculados a partir das Equações 2.8, 2.9, 2.13 e 2.14. Os valores das constantes utilizadas estão listadas na Tabela 2.1. Com exceção do termo $E_{v,av}$, todos os parâmetros da liga $In_xGa_{1-x}As$ são obtidos pela aplicação da lei de Vegard. O valor de $E_{v,av}$ para a liga $In_xGa_{1-x}As$ é obtido através da expressão [45]:

$$E_{v,av}^{In_xGa_{1-x}As} = xE_{v,av}^{InAs} + (1-x)E_{v,av}^{GaAs} + 3x(1-x)\left[-a_v(InAs) + a_v(GaAs)\right]\frac{\Delta_a}{a_{InGaAs}}. \tag{2.15}$$

O termo Δ_a é a diferença entre os parâmetros de rede do InAs e do GaAs. A Figura 2.2 mostra que as regiões de tensão hidrostática se comportam como barreiras para os elétrons, enquanto que as regiões de tensão biaxial se comportam como poços. Para os buracos, a região hidrostática se apresenta como um poço de potencial muito mais raso do que para os elétrons. Essas considerações são válidas para qualquer valor da composição de índio. Como veremos no próximo capítulo, essas mudanças do perfil do potencial

Tabela 2.1: Parâmetros do *bulk* de GaAs e InAs obtidos da literatura [45].

Parâmetros	GaAs	InAs
$E_{v,av}$ (eV)	-6.92	-6.67
E_c (eV)	-5.29	-6.13
a_v (eV)	1.16	1.00
a_c (eV)	-7.17	-5.08
Δ_0 (eV)	0.34	0.38
a(eV)	-8.33	-6.08
b (eV)	-1.90	-1.55
C_{11} (Mbar)	1.22	0.83
C_{12} (Mbar)	0.57	0.45

têm uma importante influência sobre as propriedades ópticas em função da temperatura quando as estruturas são crescidas sobre um substrato desorientado. Em relação às massas efetivas, utilizamos as mesmas que Porto e Sánchez-Dehesa [40], pois estas já levam em consideração o efeito da tensão biaxial. Segundo esses autores, as massas efetivas de elétrons (m_e^*) e buracos pesados (m_{hh}^*), expressas em função da massa do elétron livre (m_0), são dadas pela seguinte relação:

$$\begin{aligned} m_e^* &= 0.067(1 - 0.426x)m_0 \\ m_{hh}^* &= 0.34(1 + 0.117x)m_0 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Temos mostrado acima todos os parâmetros importantes nos cálculos das energias de confinamento das partículas. Porém, é importante mencionar que quando comparamos os resultados das energias de transição da PL com o valor teórico, temos também que considerar o efeito da tensão biaxial sobre o *gap* de energia do *bulk* de $In_xGa_{1-x}As$. Como a camada de $In_xGa_{1-x}As$ depositada sobre o GaAs é biaxialmente tensionada, a componente hidrostática da tensão biaxial modifica o valor do *gap* entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Já a componente uniaxial da tensão biaxial remove a degenerescência entre as bandas de buraco pesado e leve. Desta forma, a tensão biaxial produz uma variação (δE_{hh}) no *gap* de energia do *bulk* de $In_xGa_{1-x}As$ dado por [47]

$$\delta E_{hh} = 2\,a\left[\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}}\right]\epsilon_{//} - b\left[\frac{C_{11} + 2\,C_{12}}{C_{11}}\right]\epsilon_{//}, \tag{2.17}$$

onde a constante a é o potencial de deformação hidrostático obtido através de a_c - a_v. Assim, o *gap* de energia do *bulk* de $In_xGa_{1-x}As$, considerando os efeitos da tensão biaxial é

$$E_g(In_xGa_{1-x}As) = E_g(3D) + \delta E_{hh}. \tag{2.18}$$

O *gap* de energia de um *bulk* de $In_xGa_{1-x}As$ em função da composição de índio e na temperatura de 2 K é dado por [48]

$$E_g(3D) = 1.5192 - 1.5837x + 0.475x^2(eV). \tag{2.19}$$

2.2.2 Influência do Ângulo de Desorientação

Para conferir a validade de nosso modelo, calculamos as energias de confinamento de um QW de $In_{0.35}Ga_{0.65}As/GaAs$ de 5 ML ($\approx$ 15 Å) de largura crescido sobre uma superfície de GaAs(001) desorientada. A razão desta escolha é que podemos assim comparar nossos resultados com os de Porto e Sánchez-Dehesa [40]. Em nossos cálculos, utilizamos os mesmos parâmetros que eles, inclusive o valor de ξ igual a 6 Å (apesar do valor correto ser da ordem de 13 Å, como demonstrado mais recentemente por López [49]). Utilizamos também o valor de 3 Å para uma monocamada, e uma largura de terraço de 16, 25, 32, 40, 64 e 82 Å correspondendo aos ângulos de 10.6^0, 6.8^0, 5.4^0, 4.3^0, 2.7^0 e 2.1^0 usados por Porto e Sánchez-Dehesa [40]. A Figura 2.3 mostra os valores de *blueshift* obtidos para os diferentes ângulos de desorientação sem levar em conta o efeito de segregação de índio. A curva contínua representa os resultados provenientes da Equação 2.5 e a curva tracejada os de Porto e Sánchez-Dehesa [40]. Observamos um bom acordo entre os dados e, em ambos os casos, fica bem evidenciado que, com o aumento do ângulo de desorientação, o potencial lateral produz um *blueshift* maior devido à maior contribuição da tensão hidrostática nos degraus.

2.2.3 Influência da Largura do Poço Quântico

A Figura 2.4 mostra a influência da largura do poço quântico de $In_{0.35}Ga_{0.65}As/GaAs$ (crescido sobre um substrato desorientado de 4.3^0) sobre o valor do *blueshift*. Novamente, os efeitos de segregação de índio não foram considerados. Observamos uma grande discrepância entre os dois resultados. Nos resultados de Porto e Sánchez-Dehesa [40], existe um *blueshift* máximo para uma certa largura do QW. Segundo estes autores, a existência de um *blueshift* máximo pode ser entendida através dos efeitos do potencial

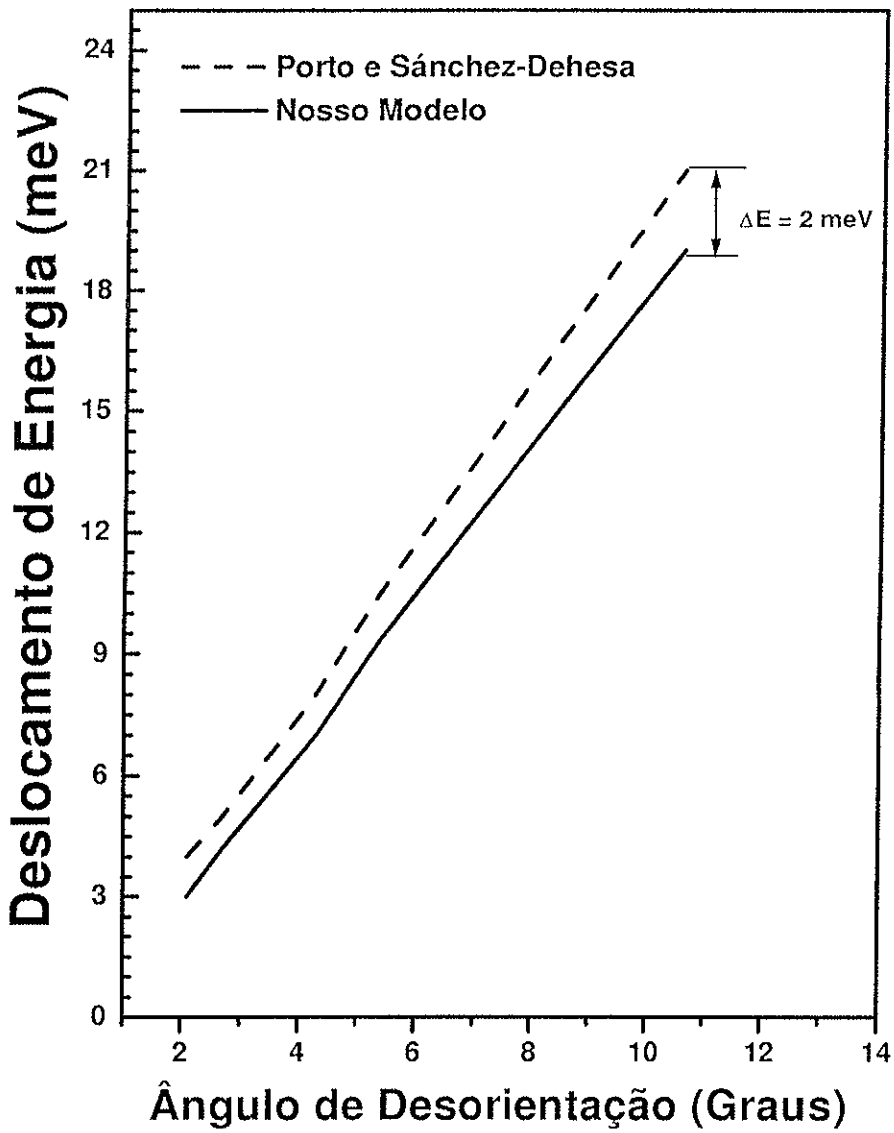


Figura 2.3: Cálculo do deslocamento de energia (*blueshift*) de um poço quântico de $In_{0.35}Ga_{0.65}As$ de 15 Å, segundo a Equação 2.5 (linha contínua) do nosso modelo em função do ângulo de desorientação. Os resultados de Porto e Sánchez-Dehesa [40] estão presentes (linha tracejada) para efeito de comparação.

lateral. Quando o QW é muito estreito, os níveis de energia estão próximos ao topo da barreira e, portanto, o efeito do potencial lateral é pouco sentido. No caso oposto, para QWs mais largos, os níveis de energia são pouco afetados por uma perturbação produzida pelo potencial lateral. Entre esses dois limites, o *blueshift* aumenta e depois diminui quando a largura do poço aumenta progressivamente. Porém, experimentalmente, temos observado que o *blueshift* diminui com o aumento da largura do poço quântico, concordando com nossa previsão teórica [50]. Não somente, o modelo de Porto e Dehesa [40]

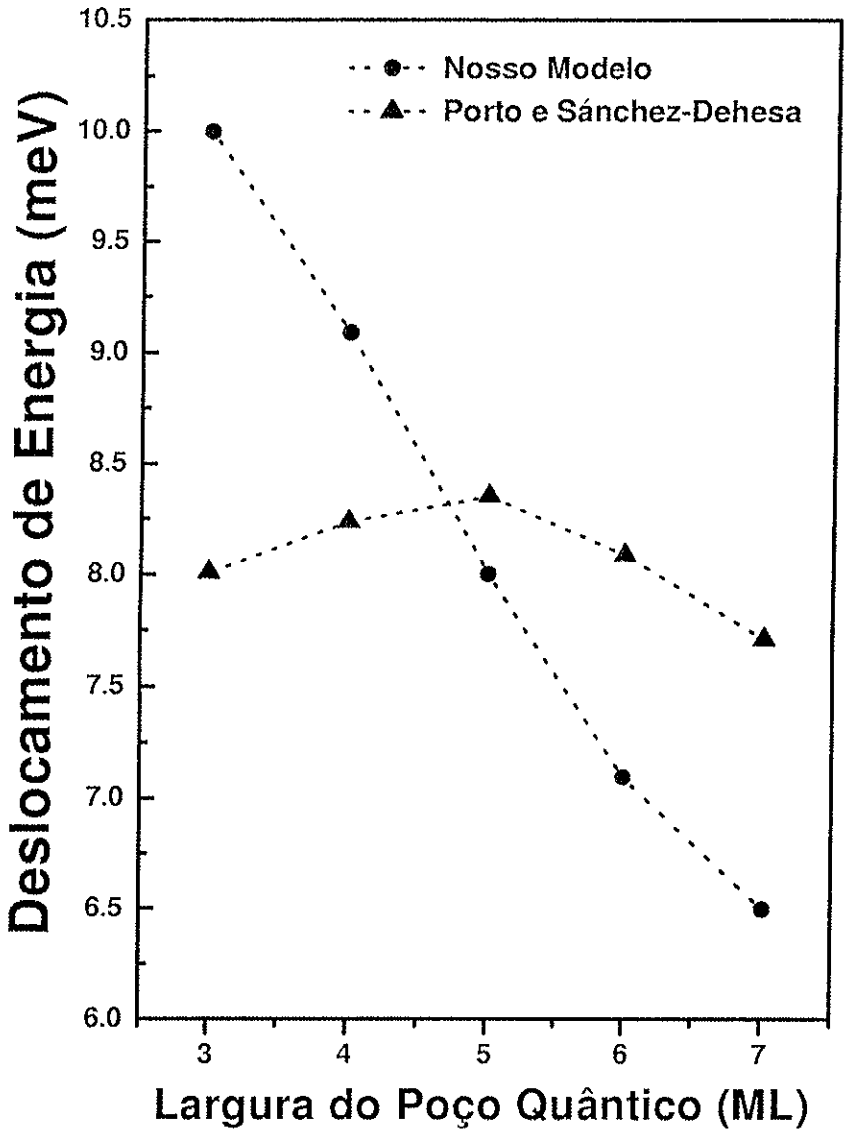


Figura 2.4: Cálculo do *blueshift* em função da largura de um poço quântico de $In_{0.35}Ga_{0.65}As$ crescido sobre um substrato de GaAs(001) desorientado de 4.3^0, segundo os resultados do nosso modelo (—•—) e do modelo de Porto e Sánchez-Dehesa [40] (—▲—).

não simula corretamente a experiência, como também não pode ser aplicado para poços quânticos mais largos. Aliado a esse problema, temos ainda que o fenômeno da segregação de índio não pode ser analisado separadamente para cada substrato desorientado no modelo desses autores, o que leva evidentemente a uma interpretação errada dos dados experimentais. Nossa aproximação é bem mais simples, porém descreve melhor os resultados experimentais e possibilita o tratamento separado e correto da segregação de índio.

2.3 Modelos de Segregação de Índio

Na literatura, podemos encontrar dois modelos muito utilizados para estudar o efeito da segregação de índio. O primeiro foi proposto por Moison e colaboradores [5] e descreve a segregação de índio em termos de um processo de troca de átomos entre a superfície e a última camada logo abaixo dela, já fazendo parte do cristal. Esse processo de troca é rápido comparado com a velocidade de crescimento de 1 ML/s [7] e se dá entre os átomos de índio da camada cristalina e os átomos de gálio adsorvidos na superfície. Como os sítios da superfície e do cristal são energeticamente diferentes para os átomos de índio e gálio, podemos definir quatro potenciais químicos de interesse:

$$\mu_{bulk(sup)}^{In(Ga)} = \frac{\partial F}{\partial N_{bulk(sup)}^{In(Ga)}}, \tag{2.20}$$

onde $N_{bulk(sup)}^{In(Ga)}$ é o número de átomos de índio (gálio) no *bulk* (superfície) e $\mu_{bulk(sup)}^{In(Ga)}$ é o potencial químico correspondente. No equilíbrio termodinâmico, a energia livre F do sistema é mínima e leva a um balanço dos potenciais químicos

$$\Delta F = \sum_{\substack{i \in [In,Ga] \\ j \in [sup,bulk]}} \mu_j^i \, b_j^i = 0, \tag{2.21}$$

onde, $b_{bulk}^{In} = b_{sup}^{Ga} = -1$ e $b_{sup}^{In} = b_{bulk}^{Ga} = 1$ são os coeficientes estequiométricos. Usando a função de partição Z do sistema e sabendo que $F = -k_B T ln(Z)$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura, as Equações 2.20 e 2.21 resultam numa lei de ação das massas

$$-\frac{\Delta F_0}{k_B T} = \sum_{\substack{i \in [In,Ga] \\ j \in [sup,bulk]}} b_j^i \, lnN_j^i = \sum_{\substack{i \in [In,Ga] \\ j \in [sup,bulk]}} b_j^i \, lnx_j^i, \tag{2.22}$$

onde $x_j^i = N_j^i/\tilde{N}$ é a concentração do elemento i na camada j com $\tilde{N}$ sendo o número de sítios possíveis no cristal. ΔF_0 é a mudança da energia livre que é freqüentemente chamada de energia de segregação E_S. Usando a condição de que a última camada do cristal é completamente preenchida com átomos de índio e gálio, temos que

$$x_j^{Ga} = 1 - x_j^{In} \tag{2.23}$$

de onde se obtém a equação de McLean [5]

$$\frac{x_{sup}^{In}(1 - x_{bulk}^{In})}{x_{bulk}^{In}(1 - x_{sup}^{In})} = exp(-\frac{E_S}{k_B T}). \tag{2.24}$$

O termo E_S é a energia necessária para promover a troca de um átomo de índio no *bulk* por um átomo de gálio na superfície.

O segundo modelo é uma descrição fenomenológica da segregação de índio em camadas de InGaAs. Este modelo foi proposto por Muraki e colaboradores [6] e é baseado em dados experimentais obtidos por SIMS e PL. Eles encontraram um aumento da segregação com o aumento da temperatura e com a redução da pressão de arsênio. Segundo o modelo proposto, uma certa fração R (chamada de coeficiente de segregação) de átomos de índio da última camada crescida segrega para a superfície. A porção restante $(1 - R)$ dos átomos de índio é incorporada no cristal e a composição de índio na n-ésima camada é dada por

$$x_{bulk}^{In}(n) = \begin{cases} x_0(1 - R^n) & 1 \leq n \leq N \\ x_0(1 - R^N)R^{n-N} & n > N, \end{cases} \tag{2.25}$$

onde N é o número de monocamadas de $In_{x_0}Ga_{1-x_0}As$ depositadas e x_0 a concentração nominal de índio. Conseqüentemente, a concentração de índio na superfície $(n + 1)$ é dada por

$$x_{sup}^{In}(n + 1) = \frac{R}{1 - R} x_{bulk}^{In}(n), \tag{2.26}$$

conforme está esquematicamente ilustrado na Figura 2.5.

Neste trabalho utilizaremos o modelo de Muraki para determinar a influência da segregação em nossas amostras e mostraremos que ele é mais adequado para interpretar os resultados físicos provenientes das medidas de RHEED. As Figuras 2.6 e 2.7 ilustram os perfis de composição de índio e a quantidade de índio acumulada na superfície para três poços quânticos com diferentes larguras e para dois valores de R. Observamos claramente que a segregação muda drasticamente o perfil do poço quântico. Essa mudança altera os valores dos níveis de energia dos poços quânticos, pois as interfaces não são mais abruptas, como esperaríamos para um caso sem segregação, e a composição nominal de índio só é alcançada após a deposição de várias monocamadas. Isto pode ser observado num experimento de PL, onde a energia de transição do poço quântico é deslocada para os valores de mais alta energia em relação ao valor obtido teoricamente considerando

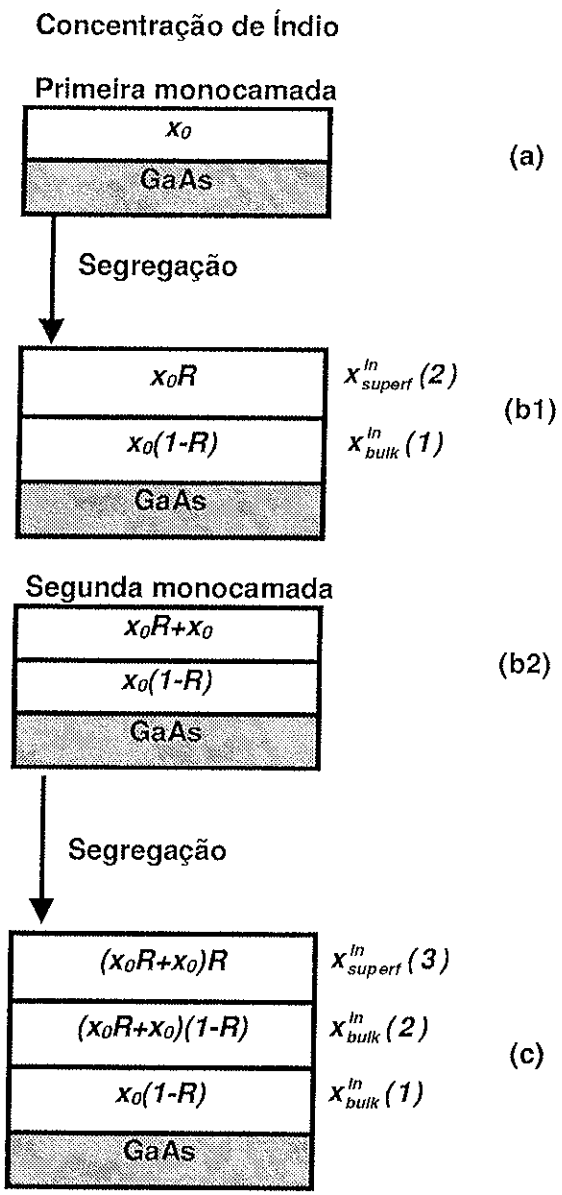


Figura 2.5: Ilustração da evolução da concentração de índio segundo o modelo de Muraki e colaboradores [6] durante o crescimento de duas monocamadas de $In_{x_0}Ga_{1-x_0}As$. Cada caixa corresponde a uma monocamada. A situação (a) ilustra a primeira monocamada de $In_{x_0}Ga_{1-x_0}As$ sendo despositada com uma concentração nominal x_0. Devido ao efeito da segregação, uma porção $(1-R)$ de átomos de índio é incorporada e o restante (R) segrega para a superfície que tem uma composição (situação (b1)) igual a x_0R. Na situação seguinte, (b2) a segunda monocamada com concentração x_0 é depositada. Inicialmente essa monocamada terá uma composição de índio igual a $x_0R + x_0$ mas, devido à segregação de índio, uma porção $(1-R)$ dessa quantidade inicial será incorporada e o restante novamente segrega para a superfície.

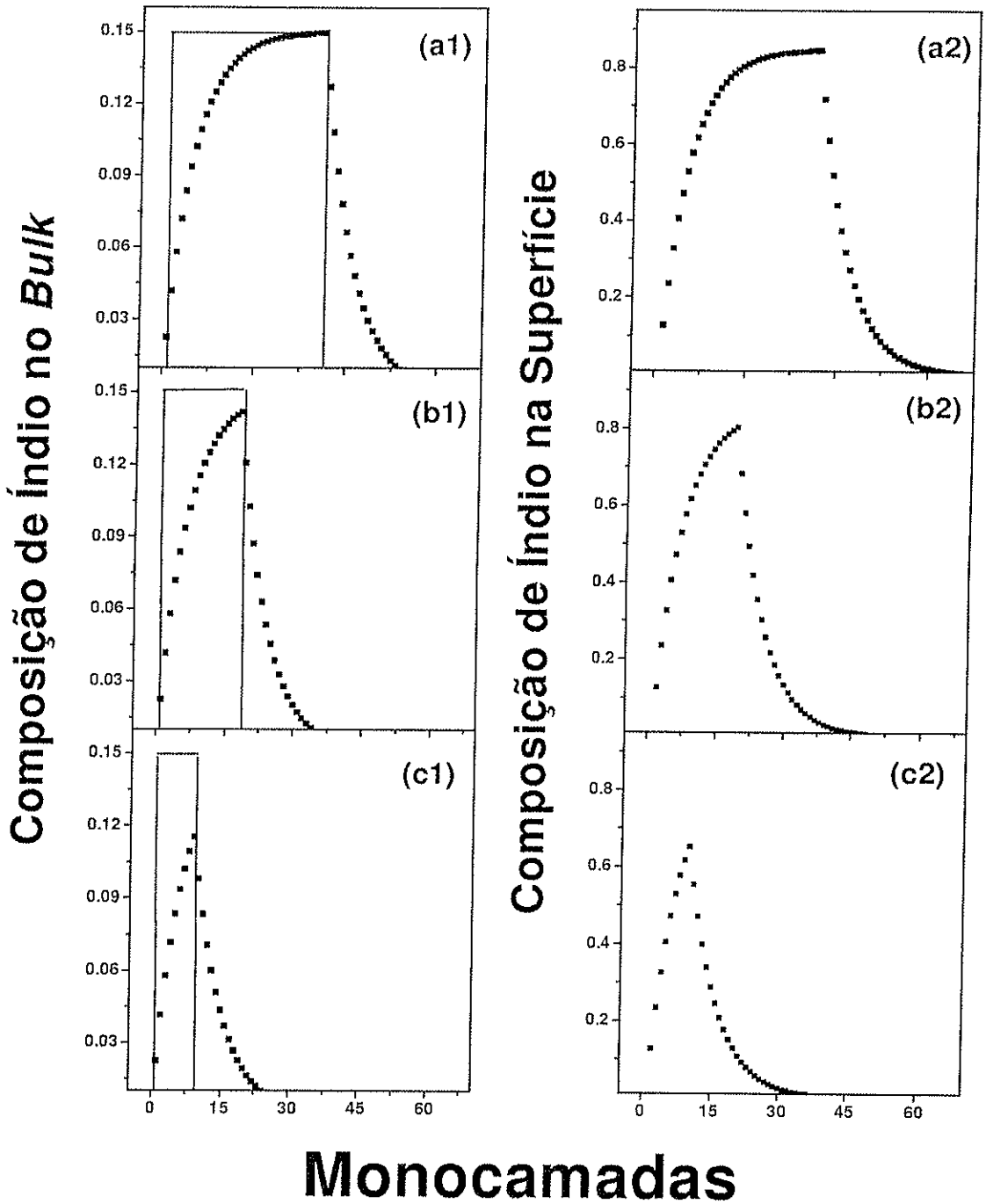


Figura 2.6: Perfil de composição de índio no cristal (*bulk*) (índice 1) e na superfície (índice 2) de poços quânticos de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$ com (a) 35 ML ($\approx$ 100 Å), (b) 18 ML ($\approx$ 50 Å) e (c) 9 ML ($\approx$ 25 Å) de largura (quadrados). Esses perfis foram obtidos através do modelo de Muraki (Equação 2.25 e 2.26) para um coeficiente R=0.85 (valor típico para um crescimento de camadas de InGaAs a 520 ^{0}C). A linha contínua mostra o perfil ideal dos poços quânticos sem segregação de índio.

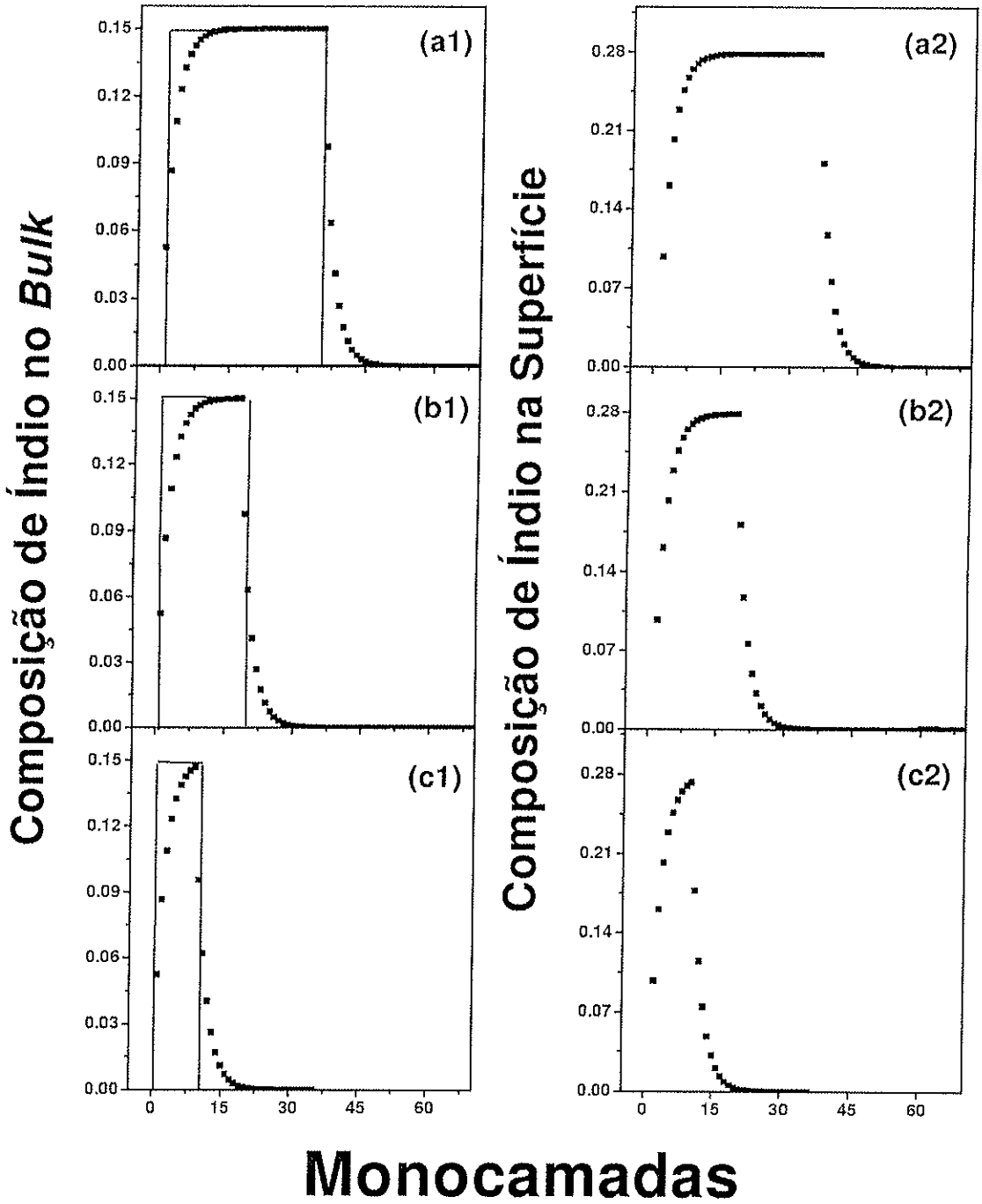


Figura 2.7: Perfil de composição de índio no cristal (*bulk*) (índice 1) e na superfície (índice 2) de poços quânticos de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$ com (a) 35 ML ($\approx$ 100 Å), (b) 18 ML ($\approx$ 50 Å) e (c) 9 ML ($\approx$ 25 Å) de largura (quadrados). Esses perfis foram obtidos através do modelo de Muraki (Equação 2.25 e 2.26) para um coeficiente R=0.65 (valor típico para um crescimento de camadas de InGaAs a 380 ^{0}C). A linha contínua mostra o perfil ideal dos poços quânticos sem segregação de índio.

o poço sem o efeito de segregação. Notamos que, para poços quânticos mais estreitos, essa influência é ainda mais forte, sendo que o perfil do poço é alterado por completo. Quando um coeficiente de segregação R=0.65 é utilizado, os poços quânticos quase têm o seu perfil restabelecido e a influência sobre as propriedades ópticas é desprezível.

Nesta tese, o coeficiente de segregação R será obtido por dois métodos experimentais complementares. Um deles diz respeito à técnica RHEED e a sua abordagem está detalhada no Capítulo 4. O segundo método necessita a comparação das medidas de PL com os cálculos teóricos descritos anteriormente. A partir dos dados nominais do crescimento (largura e composição de índio dos QWs) podemos usar a Equação 2.25 e o parâmetro de ajuste R para encontrar o valor correto de x_n no poço quântico que forneça um valor teórico da energia de emissão igual ao valor experimental obtido pela medida de PL.

Capítulo 3

As Propriedades Ópticas de Poços Quânticos de InGaAs/GaAs Crescidos sobre Substratos Desorientados

3.1 Introdução

Neste capítulo, utilizamos a técnica de PL para estudar as propriedades ópticas dos poços quânticos de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ crescidos sobre substratos de GaAs(001) desorientados. Na primeira parte, apresentamos a influência da desorientação da superfície sobre o processo de segregação de índio. Comparando as medidas de PL em baixa temperatura com os resultados do modelo teórico anteriormente descrito, mostramos que a segregação de índio é levemente menor em substratos desorientados. A segunda parte é dedicada ao estudo das propriedades ópticas em função da temperatura e da potência de excitação. Nesse caso, evidenciamos que os poços quânticos crescidos sobre os substratos desorientados apresentam um baixo desempenho em altas temperaturas. Na última parte, investigamos a influência da velocidade de crescimento sobre a dinâmica de crescimento por avanço de degrau. Através de medidas de PL e TEM, mostramos que a alta velocidade de crescimento pode levar à formação de agrupamentos de degraus durante o crescimento de camadas de InGaAs sobre substratos desorientados.

3.2 Influência da Desorientação do Substrato sobre o Processo de Segregação de Índio

Como mencionado na Introdução Geral, muitos resultados sobre o processo de segregação de índio são conhecidos para a superfície de GaAs(001) nominal. Porém, para superfícies levemente desorientadas, não há um estudo da influência da desorientação sobre a segregação de índio. Isto se deve à complexidade dos mecanismos de crescimento, dos cálculos teóricos e à presença de outros fenômenos físicos que devem ser considerados.

A estrutura das amostras confeccionadas para este estudo consiste basicamente numa camada *buffer* de GaAs de 0.5 μm de espessura, crescida a 600 ^{0}C, seguida por um poço quântico de InGaAs. Depois da camada *buffer*, a temperatura do substrato foi reduzida até 520 ^{0}C para o crescimento da primeira barreira de GaAs de 500 Å, do poço quântico de $In_{0.10}Ga_{0.90}As$ de 100 Å e da segunda barreira de GaAs, também com 500 Å de espessura. Uma interrupção de crescimento de 20 s foi realizada em cada uma das interfaces do poço quântico. Essa estrutura foi simultaneamente crescida sobre quatro pedaços de substratos de GaAs(001) com diferentes ângulos de desorientação: 0^0 (nominal), 2^0, 4^0 e 6^0 na direção [110]. Eles foram colados simetricamente sobre um mesmo bloco de molibdênio, o qual foi rotacionado durante o crescimento para uniformizar a camada epitaxial. As velocidades de crescimento foram previamente determinadas utilizando as oscilações do RHEED. Para o crescimento do GaAs e da liga de $In_{0.10}Ga_{0.90}As$ utilizamos uma velocidade de 0.95 e 0.28 ML/s, respectivamente.

A Figura 3.1 mostra os espectros de PL a 1.4 K das quatro amostras obtidos com uma densidade de potência de excitação de 2.4 W/cm^2. Os picos em cada amostra são o resultado da transição excitônica entre o estado fundamental dos elétrons e dos buracos pesados no poço quântico. Podemos observar nestes espectros três características interessantes : (a) a largura de linha à meia altura (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) dos espectros é dependente do ângulo de desorientação; (b) a energia de transição excitônica dos poços quânticos crescidos sobre os substratos desorientados é sistematicamente deslocada para mais alta energia em relação ao poço quântico crescido sobre o substrato nominal; (c) uma emissão adicional (pico A) é observada abaixo da transição excitônica somente no poço quântico crescido sobre o substrato nominal.

A primeira característica está intrinsecamente relacionada com o modo de crescimento sobre substratos desorientados. Para entendermos melhor este efeito, vamos considerar uma superfície levemente desorientada (de alguns graus) em relação ao plano (001) de um cristal com estrutura cúbica. A geometria de uma superfície desorientada é apresentada na Figura 3.2 e é formada por terraços atomicamente lisos, separados por degraus de uma monocamada de altura. O sistema de coordenadas na Figura 3.2 é escolhido de tal

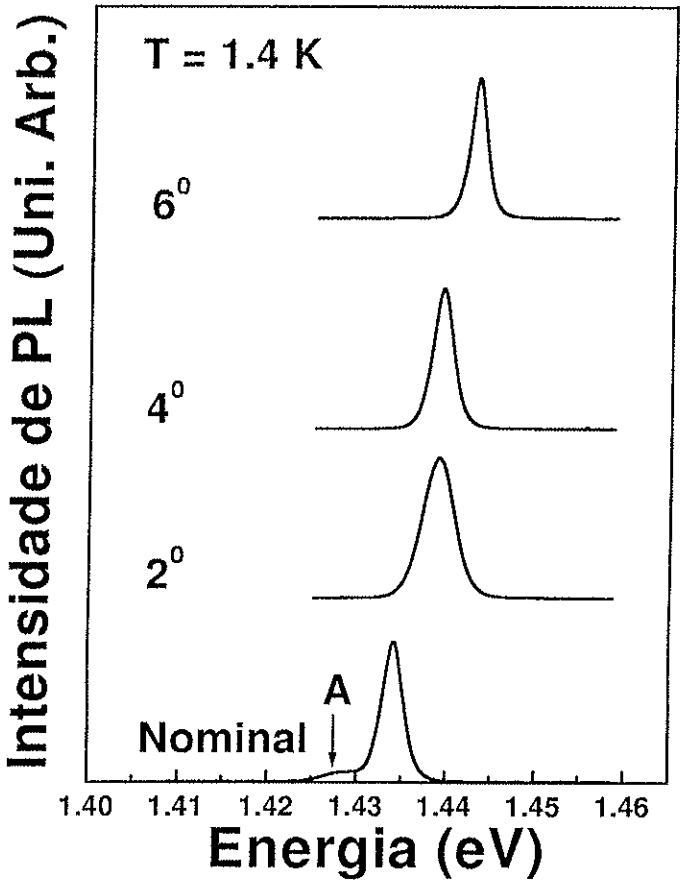


Figura 3.1: Espectros de PL a 1.4 K de um poço quântico de $In_{0.10}Ga_{0.90}As/GaAs$ crescido simultaneamente sobre substratos de GaAs(001) com desorientação de 0^0 (nominal), 2^0, 4^0 e 6^0 na direção [110]. A densidade de potência do laser foi da ordem de 2.4 W/cm^2.

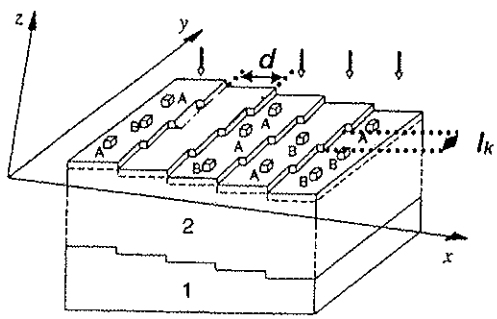


Figura 3.2: Crescimento de uma liga $A_xB_{1-x}C$ sobre um substrato desorientado: (1) representa o substrato e (2) o filme epitaxial. d é a distância média entre dois degraus (ou a largura média dos terraços) e l_k é a distância média entre dois *kinks* (cantos nos degraus).

forma que o eixo y seja orientado paralelamente aos degraus e o eixo x seja perpendicular a eles. Os degraus são formados por seções retas separadas por cantos (os *kinks*). A força motriz (*driving force*) para o crescimento do cristal é a diferença entre os potenciais químicos dos átomos na superfície do substrato e dos átomos provenientes do fluxo das células de efusão. A incorporação de um átomo levará a um decréscimo da energia total do sistema e costuma acontecer em alguns sítios prediletos, tais como nos *kinks* ou nos degraus que minimizam a energia da superfície. A razão é que, nestes sítios, existem um número maior de ligações pendentes que podem ser preenchidas por um átomo adsorvido na superfície do substrato. Sob certas condições favoráveis de crescimento, os elementos provenientes das células de efusão atingem a superfície desorientada e podem difundir dos terraços para os degraus e dos degraus para os *kinks*. A captura de um átomo por um *kink* é equivalente a um deslocamento deste *kink* de um valor igual ao parâmetro de rede a na direção y (Figura 3.2). O deslocamento de todos os *kinks* de um valor igual a l_k (o tamanho médio da seção de um degrau entre dois *kinks*) na direção y é equivalente ao deslocamento do degrau de um valor igual ao parâmetro de rede a na direção x. O deslocamento de todos os degraus por um comprimento d (largura média dos terraços) na direção x é equivalente ao crescimento de uma monocamada do cristal na direção z. Desta maneira, quando o comprimento de difusão superficial dos átomos do grupo III (que controlam o crescimento) é maior que a distância l entre os degraus, o crescimento do cristal ocorre por avanço de degrau (*step flow*). Este modo de crescimento favorece a formação de superfícies lisas, uma vez que a frente de crescimento é determinada pelo movimento uniforme dos degraus ao longo dos terraços, impedindo a formação de aglomerados (ilhas) sobre a superfície, e conseqüentemente evitando o surgimento de rugosidades [49,51]. A 520 ^{0}C, que é a temperatura de crescimento de nosso poço quântico de InGaAs, o comprimento de difusão dos átomos de índio sobre a superfície é muito maior que o dos átomos de gálio e maior que a largura dos terraços desses substratos. De fato, alguns trabalhos da literatura mostraram que, nesta temperatura, o comprimento de difusão do índio pode chegar a vários μm [52] e o do GaAs a cerca de 100 Å [53], enquanto que os terraços dos substratos desorientados de 2^0, 4^0 e 6^0 possuem uma largura média de 81, 40 e 27 Å, respectivamente. Desta forma, as interfaces das heteroestruturas crescidas sobre os substratos desorientados são geralmente mais lisas que as interfaces crescidas sobre um substrato nominal. Conseqüentemente, os espectros de PL dos poços quânticos crescidos sobre substratos desorientados apresentam uma FWHM menor em relação ao mesmo poço crescido sobre um substrato nominal. Essa explicação é consistente com os nossos dados experimentais apresentados para o poço quântico crescido sobre os substratos nominal e desorientados de 4^0 e 6^0 que apresentam uma FWHM de 3.0, 2.5 e 2.0 meV, respectivamente. Contudo, existe uma discrepância

para o substrato de 2^0, já que a FWHM observada é maior (4.5 meV) que em todos os outros casos. Para esse ângulo de desorientação específico, a largura média dos terraços é cerca de 81 Å, mas alguns grupos observaram, que para os substratos desorientados na direção [110], a distribuição estatística das larguras dos terraços é mais larga que na direção [$\bar{1}$10]. De fato, apesar da largura média ser 81 Å, a largura dos terraços pode variar entre 50 Å e 120 Å [54, 55]. Embora os átomos de In tenham um grande coeficiente de difusão a 520 ^{0}C, os átomos de Ga possuem uma mobilidade de superfície bem menor nesta temperatura. Sob estas condições, somente uma parte dos átomos de Ga pode alcançar as bordas dos terraços mais estreitos, enquanto que o restante nucleará sobre os terraços mais largos, formando ilhas levemente ricas em Ga. Portanto, existe uma grande flutuação local da composição da liga de InGaAs que acaba induzindo um alargamento do espectro de PL [56]. Para ângulos de desorientação maiores (4^0 e 6^0), todos os átomos de In e Ga podem alcançar os degraus, já que os terraços são mais estreitos, e este efeito é menor. O valor da FWHM do substrato de 2^0 também poderia ser interpretado em termos da formação de um agrupamento de degraus (*step bunching*) que aumentaria a rugosidade da interface e induziria uma variação da composição de In na liga ternária. Porém, como esse efeito deveria ser mais intenso para maiores ângulos de desorientação, podemos descartá-lo, uma vez que a FWHM dos poços quânticos crescidos sobre os substratos desorientados apresentou uma redução. O efeito do agrupamento de degraus será investigado mais adiante neste capítulo.

O *blueshift* observado nos espectros dos poços quânticos crescidos sobre os substratos desorientados em relação ao mesmo poço crescido sobre o substrato nominal é explicado principalmente pela inomogeneidade da tensão elástica perpendicular aos terraços, como já abordado no capítulo anterior.

A terceira característica do espectro de PL na Figura 3.1 está intimamente relacionada com o efeito da segregação de índio. Esta emissão (pico A) abaixo da energia de transição fundamental é observada em muitos trabalhos relacionados com a liga InGaAs [10–17]. A explicação mais comum para sua origem sempre foi relacionada à flutuação do número de monocamadas ou à incorporação de impurezas dentro do poço quântico. A flutuação de monocamadas não é compatível com os nossos dados experimentais, pois a diferença de energia entre o pico A e a emissão principal é muito grande (7 meV ao invés de 1.8 meV, como calculado para essa largura de poço quântico e composição de índio). O armadilhamento de éxcitons por impurezas no poço deveria mostrar uma saturação da intensidade do pico A com o aumento da potência de excitação, ao contrário do que acontece em nossa amostra (veja Figura 3.3). Yu e colaboradores [9] atribuíram a origem dessa transição ao armadilhamento de éxcitons livres em ilhas levemente mais ricas em In na segunda interface do poço quântico. Durante o crescimento de camadas

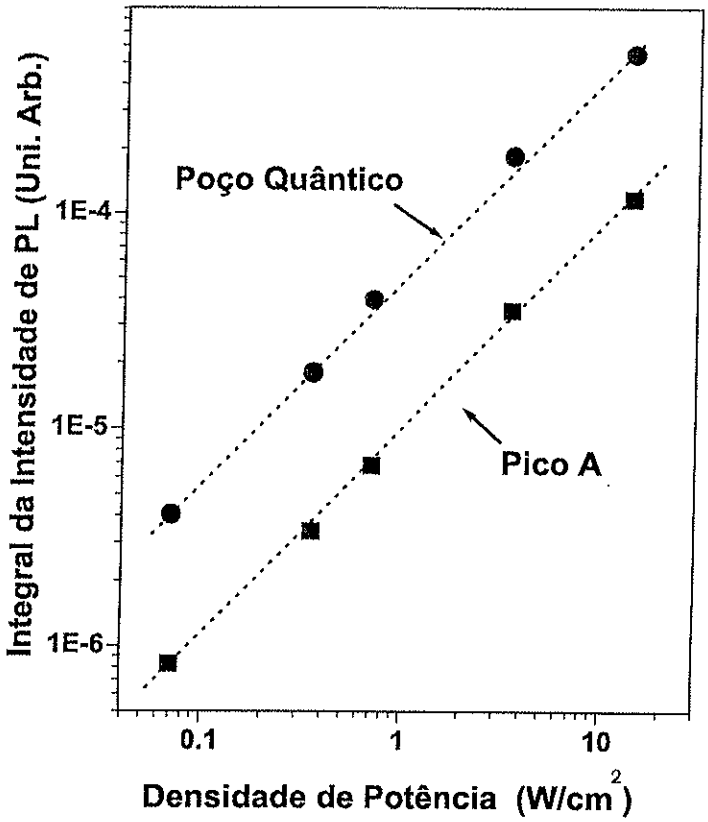


Figura 3.3: Integral da intensidade da PL em função da densidade de potência de excitação para a transição excitônica principal e para o pico A do poço quântico crescido sobre o substrato nominal da Figura 3.1. As linhas pontilhadas são apenas um guia para os olhos.

de InGaAs, é bem conhecido que os átomos de índio segregam para a superfície, o que acaba aumentando o conteúdo de In das camadas superiores. Esta quantidade de índio que permanece na superfície da amostra pode chegar a mais de uma monocamada [57,58], dependendo da temperatura de crescimento, da composição da liga e da largura do poço. Quando a célula de efusão de índio é fechada para o início do crescimento da segunda barreira de GaAs, a maior parte dos átomos de In segrega novamente e é incorporada na barreira, apesar de não existir mais nenhum fluxo de In incidindo sobre a amostra. Todavia, foi demonstrado experimentalmente que uma pequena parte dos átomos de In podia difundir para dentro da camada de InGaAs, formando, na segunda interface, pequenas ilhas levemente mais ricas em In [9,59]. Esse fenômeno resulta na formação de regiões de $In_xGa_{1-x}As$ com uma composição de índio levemente maior, o que produzirá um poço quântico com um perfil de potencial representado na Figura 3.4. Neste caso, as ilhas alteram o perfil do poço original, tornando o potencial mais profundo na região da segunda interface.

Um ponto interessante na Figura 3.1 é que as amostras crescidas sobre os substratos

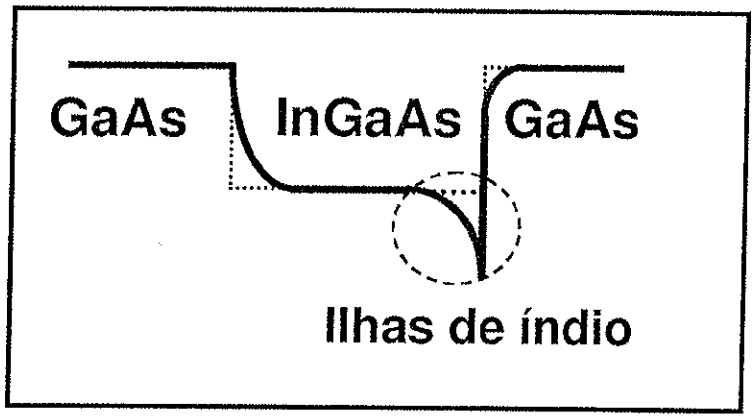


Figura 3.4: Perfil de potencial de um poço quântico de InGaAs/GaAs considerando a segregação e a formação de ilhas na segunda interface do poço quântico de InGaAs/GaAs. A linha pontilhada representa o perfil de potencial ideal.

desorientados não apresentaram qualquer emissão desta natureza, apesar de terem sido crescidas simultaneamente. Como esta emissão está relacionada à formação de ilhas ricas em In, as quais são conseqüências direta da segregação de In, podemos deduzir que este efeito foi influenciado pela desorientação do substrato. Como já foi explicado anteriormente, a principal diferença entre esses substratos e o nominal está no grande número de degraus presentes na superfície, o qual aumenta com o ângulo de desorientação. Sobre essas superfícies, o crescimento geralmente ocorre por avanço de degrau, o que poderia naturalmente limitar a difusão dos átomos. Já foi sugerido na literatura que a segregação de In poderia ser reduzida através do controle da difusão superficial dos átomos do grupo III adsorvidos sobre a superfície [60]. Geralmente, isso é alcançado reduzindo a temperatura de crescimento do substrato [6], mas esse procedimento pode levar a uma baixa qualidade cristalina das camadas. Uma outra possibilidade é aumentar as razões de fluxo dos elementos V e III, mas estas condições também prejudicam as propriedades ópticas das camadas [6] devido à introdução de uma densidade de defeitos do tipo antisítio de As (átomos de As ocupam os sítios do In ou Ga). Em nosso caso, a presença natural dos degraus sobre essas superfícies poderia estar reduzindo o comprimento de difusão dos átomos e, conseqüentemente, o processo de segregação de In. Embora os degraus não ajam como sítios perfeitos de incorporação (a probabilidade de incorporação não é unitária), como Neave e colaboradores [53] haviam sugerido anteriormente, a presença deles seria suficiente para alterar o comprimento de difusão dos átomos do grupo III e reduzir o processo de segregação em relação ao caso nominal. A influência dos degraus sobre o processo de crescimento foi estudada por Shitara e colaboradores [61, 62]. Esses autores mostraram que as superfícies de GaAs(001) do tipo A e B apresentam uma razão

de incorporação diferente nos degraus. A energia de ativação para a incorporação nos degraus é maior para uma superfície do tipo A do que para o tipo B, significando que os átomos incorporam mais facilmente em superfícies do tipo B que nas demais. Isto confirma que os degraus e a natureza deles podem modificar os processos físicos que ocorrem na superfície da amostra durante o crescimento.

Nossos resultados experimentais mostram que os degraus terminados com átomos de Ga favorecem uma redução do comprimento de difusão dos átomos, o que é suficiente para limitar o processo de segregação. Essa redução pode ser notada pela ausência do pico A nos espectros de PL dos poços quânticos crescidos sobre os substratos desorientados. A ausência deste pico não pode ser atribuída a qualquer variação da temperatura durante o crescimento, pois todos os substratos foram colados simetricamente, lado a lado, sobre um mesmo bloco de molibdênio que foi constantemente rotacionado durante todo o crescimento. Portanto, a segregação de In não pode ser considerada a mesma para ambas as superfícies, nominal e desorientada, como tem sido assumido na literatura até o presente momento [40,41,49]. Essa pequena diferença no processo de segregação é geralmente muito difícil de ser observada num espectro de PL destes sistemas. Isso se deve à presença do *blueshift* observado para os poços crescidos sobre os substratos desorientados, que é geralmente atribuído apenas à inomogeneidade da tensão elástica. Porém, como já visto, a segregação também leva a um *blueshift* da emissão que é dificilmente separável do efeito da tensão sobre o substrato desorientado. Se a segregação de In for de fato reduzida, podemos esperar um decréscimo da energia de transição como conseqüência da incorporação maior de In nas camadas, pois levaria a uma redução do *gap* de energia do material. Contudo, como a contribuição da inomogeneidade da tensão no *blueshift* aumenta com o ângulo de desorientação e o conteúdo de In, ela compete com a redução da segregação de índio. Essa é a principal dificuldade em se observar a segregação de In em substratos desorientados através da técnica de PL.

Para comprovar nossa hipótese, realizamos cálculos teóricos que foram comparados com estes resultados experimentais. Se a segregação for diferente para um substrato nominal e desorientado, o procedimento correto para estimar o coeficiente de segregação para cada tipo de substrato é primeiro considerar as tensões intrínsecas das camadas de InGaAs e sua inomogeneidade nas interfaces. É somente após esta primeira etapa que o coeficiente de segregação pode ser estimado.

A fim de obter o coeficiente de segregação, usamos o modelo de Muraki e colaboradores [6] já descrito no Capítulo 2. Para o substrato nominal, o valor de R encontrado foi 0.941. No entanto, para obter o valor de R para os substratos desorientados, devemos considerar os efeitos da inomogeneidade da tensão, utilizando o modelo proposto no Capitulo 2. Assim, podemos ajustar os dados experimentais da mesma maneira que foi

realizado para o substrato nominal. Para os espectros de PL da Figura 3.1, os coeficientes de segregação são 0.929, 0.925 e 0.918 para os substratos de 2^0, 4^0 e 6^0, respectivamente. Esses coeficientes, juntamente com o valor obtido para o substrato nominal, são levemente maiores que os geralmente encontrados na literatura [6,41] (em torno de 0.85 a 0.92 a 520 ^{0}C), devido à baixa velocidade de crescimento para o InGaAs (0.28 ML/s) e à baixa razão de fluxos que são fatores reconhecidamente favoráveis ao aumento da segregação [6, 60]. Todavia, qualquer que seja o valor absoluto dos nossos coeficientes R, o ponto fundamental é que eles decrescem monotonicamente com o aumento da desorientação do substrato, confirmando a redução da segregação de In em superfícies vicinais. Como pode ser visto a partir dos cálculos, a redução da segregação de índio é relativamente pequena e por isso dificilmente observada nos espectro de PL, onde diferentes efeitos físicos estão competindo. A presença do pico A na amostra nominal e a sua ausência nas amostras desorientadas indicaram que o processo de segregação sofreu uma influência devido à existência dos degraus. Contudo, devemos enfatizar que a presença dessa transição (pico A) não é necessária para justificar a redução da segregação. De fato, observamos que, como já mencionado por Yu e colaboradores [9], outras amostras crescidas em condições similares não apresentaram esta emissão. A presença ou não deste pico parece indicar que algum parâmetro no crescimento tem um papel relevante para modificar ou mesmo inibir a formação destas ilhas levemente ricas em índio. O pico A é uma manifestação da segregação de índio, mas sua ausência no espectro de PL da amostra nominal não significa que a segregação deva ser considerada a mesma para todos os tipos de substratos.

3.3 Influência da Desorientação do Substrato sobre as Propriedades Ópticas em Função da Temperatura e da Potência de Excitação

Em razão do uso crescente de substratos desorientados para a confecção de dispositivos, um número significativo de trabalhos experimentais tem investigado as propriedades ópticas de poços quânticos estreitos de InGaAs/GaAs com alta concentração de In [41, 49, 63–66] crescidos sobre este tipo de superfície. Contudo, devido à existência de uma espessura crítica para que o crescimento das camadas de InGaAs sobre GaAs seja perfeitamente tensionado, um baixo conteúdo de In tem que ser usado quando se deseja obter poços quânticos mais largos. Além disso, muito pouco é conhecido a respeito da influência da temperatura e da potência de excitação sobre as propriedades ópticas de poços quânticos de InGaAs/GaAs crescidos sobre substratos desorientados. Portanto, uma investigação das propriedades destas estruturas é essencial para obter dispositivos

optoeletrônicos com alto desempenho, pois eles operam geralmente à temperatura ambiente e não em baixas temperaturas. Estes dispositivos são também usados em regime de alta potência e suas propriedades em função da intensidade de radiação tornam-se importantes. Por exemplo, amplificadores para fibras ópticas dopadas com Er, laseres de cavidade vertical e moduladores ópticos operando em um comprimento de onda entre 920 e 980 nm utilizam estruturas de poços quânticos de InGaAs/GaAs com uma composição de In e largura entre $0.1 < x < 0.25$ e 40 Å $< L_z < 120$ Å, respectivamente [67]. Esses dispositivos semicondutores são utilizados à temperatura ambiente e chegam a aquecer internamente, o que justifica a necessidade de um estudo detalhado das suas propriedades em função da temperatura para melhorar o desempenho deles. O objetivo desta sessão é estudar em detalhes essas influências (da temperatura e potência de excitação) sobre as propriedades ópticas dos poços quânticos descritos na sessão anterior.

3.3.1 Intensidade e Largura dos Espectros de Fotoluminescência em Função da Temperatura

A fim de estudar a dinâmica de portadores nos poços quânticos de $In_{0.10}Ga_{0.90}As/GaAs$ crescidos sobre os substratos nominal e vicinal, focalizaremos nossa atenção sobre as amostras desorientadas de 0^0(nominal) e 6^0 que representam os dois casos extremos. As amostras desorientadas de 2^0 e 4^0 comportam-se exatamente da mesma maneira e mostram resultados intermediários. A dependência da integral da intensidade de PL com a temperatura, de ambas as amostras, está apresentada no gráfico de Arrhenius da Figura 3.5. As condições experimentais são similares às da Figura 3.1, exceto que o intervalo de temperatura variou de 1.4 a 200 K e a densidade de potência de excitação usada foi 1.27 kW/cm^2 para compensar a forte queda da intensidade do sinal óptico em altas temperaturas. A densidade de potência do laser tem uma interessante influência sobre os espectros e será discutida mais adiante. Podemos observar na Figura 3.5 que, para ambos os substratos, a integral da intensidade de PL é constante em baixa temperatura (as temperaturas mais baixas não aparecem no gráfico por razões de escala) e é reduzida por várias ordens de grandeza acima de uma temperatura característica. O limiar desta redução bem como a energia de ativação característica são dependentes do tipo de substrato.

Para analisar o comportamento da integral da intensidade de PL em função da temperatura, utilizamos o modelo originalmente proposto por Lambkin e colaboradores [68] e Vening e colaboradores [69]. Eles consideram uma estrutura de poço quântico, na qual uma população n de pares elétron-buraco fotogerados existe na barreira e uma outra população independente de pares elétron-buraco fotogerados m existe dentro do poço

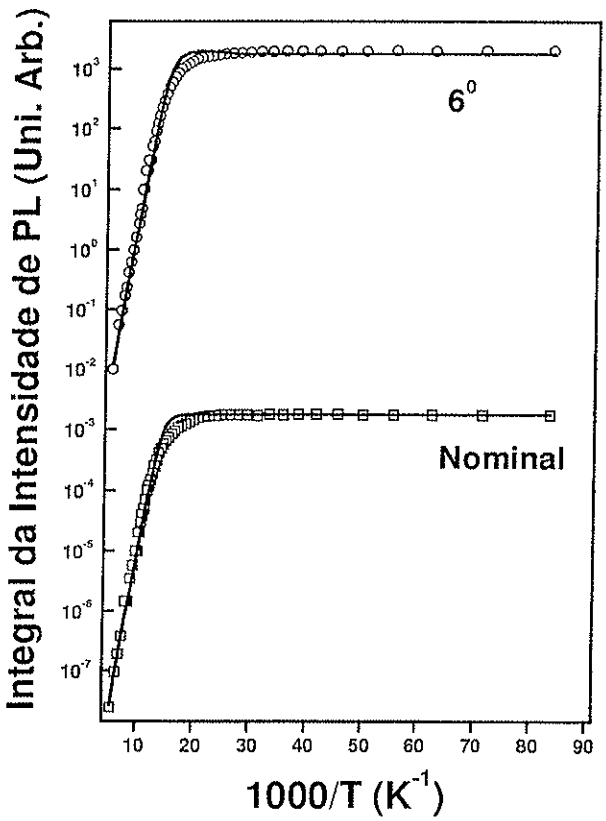


Figura 3.5: Gráfico de Arrhenius da integral da intensidade de PL dos poços quânticos de $In_{0.10}Ga_{0.90}As/GaAs$ crescidos sobre os substratos nominal e desorientado de 6^0. As linhas contínuas representam o ajuste dos dados experimentais pela Equação 3.4. A densidade de potência foi de 1.27 kW/cm^2. Os dados foram desalocados verticalmente para uma melhor visualização.

quântico. Eles definiram P como sendo a taxa de excitação na barreira, U a taxa de armadilhamento dentro do poço e $U\beta$ como sendo a taxa de desarmadilhamento para os portadores de dentro do poço quântico, tal que β é dado por:

$$\beta = exp(-\frac{E_A}{k_B T}), \tag{3.1}$$

onde E_A e k_B são a energia de ativação térmica e a constante de Boltzmann, respectivamente. Nesse modelo, assume-se que R' é a taxa de recombinação não radiativa da barreira e R é a taxa de recombinação radiativa dentro do poço quântico. As equações que descrevem o sistema no estado de equilíbrio podem ser escritas como:

$$\frac{dn}{dt} = 0 = P - R'n - Un + Um\beta \tag{3.2}$$

e

$$\frac{dm}{dt} = 0 = Un - (U\beta + R)m. \tag{3.3}$$

Essas duas equações levam à seguinte expressão para a integral da intensidade da PL proveniente do poço quântico:

$$I = Rm = \frac{P}{1 + \frac{R'}{U} + \frac{R'}{R}\beta}. \tag{3.4}$$

A dependência com a temperatura é dada pelo fator de Boltzmann β, mas R, R' e U também são dependentes da temperatura. A taxa radiativa R decresce com o aumento da temperatura, enquanto que a taxa não radiativa R' e o armadilhamento U aumentam com a temperatura. Portanto, assumiremos que $R \propto T^{-1}$ e $U = R' \propto T$ como sugerido pela referência [70]. As linhas contínuas na Figura 3.5 mostram o resultado do ajuste dos dados experimentais pela Equação 3.4, considerando a dependência em temperatura de β, R, R' e U. Observamos que o modelo teórico se ajusta perfeitamente para as regiões de baixa e alta temperatura, mas é inadequado para temperaturas intermediárias (no cotovelo das curvas, entre 50 e 100 K). Em baixa temperatura, a intensidade da PL é constante, indicando que não há perda de portadores do poço quântico. Em altas temperaturas (acima de 100 K), uma forte queda da intensidade de PL é observada e pode ser associada ao mecanismo de ativação térmica. Na Tabela 3.1 estão os valores da energia de ativação térmica E_A obtidos por este modelo, bem como a energia de ativação térmica, E_{exp}, obtida experimentalmente pela diferença entre a energia de transição da barreira de GaAs e do poço quântico, ambas obtidas nos espectros de PL para temperaturas maiores que 100 K. É interessante observar que E_A está em excelente acordo com o valor de E_{exp}, sugerindo que E_A representa a barreira de potencial que os elétrons e buracos devem vencer para escapar do poço quântico (veja Figura 3.6). A concordância entre E_A e E_{exp} indica que, em altas temperaturas (acima de 100 K), a queda da intensidade da PL é causada pela fuga de pares elétron-buraco do poço quântico para a barreira de GaAs.

Observamos na Figura 3.5 que a Equação 3.4 não simula corretamente os resultados experimentais para temperaturas entre 50 e 100 K. Nessa parte da curva, já existe uma pequena queda da intensidade de PL, e é razoável supor que já haja uma fuga dos portadores menos confinados do poço quântico. A fim de considerar essa possibilidade, adicionamos, conforme Botha e Leitch [70] também fizeram, uma taxa de desarmadilhamento $U_1\beta_1$ para os portadores menos confinados no poço quântico, tal que β_1 é dado por:

Tabela 3.1: Energias de ativação para as amostras nominal e desorientada de 6^0. Os valores de E_A e E_1 são obtidos através do ajuste dos dados experimentais das Figuras 3.5 e 3.7 pelas Equações 3.4 e 3.6, respectivamente. O valor de E_{exp} é a energia de ativação experimental dos pares elétron-buraco obtida do espectro de PL (para temperaturas acima de 100 K), subtraindo-se a energia de transição da barreira de GaAs da energia de transição do poço quântico. E_{hh} é a energia de confinamento de buracos pesados obtida para um poço quântico de 100 Å e composição de 10%, considerando a segregação de índio e a modulação da tensão elástica. E é a energia obtida através do ajuste dos dados experimentais da Figura 3.8 pela Equação 3.7. Todas as energias listadas abaixo estão expressas em meV.

Amostras	E_A	E_1	E_{exp}	E_{hh}	E
Nominal	86.7	39.8	85.5	38.4	37.3
6^0	80.3	35.7	79.0	33.5	31.8

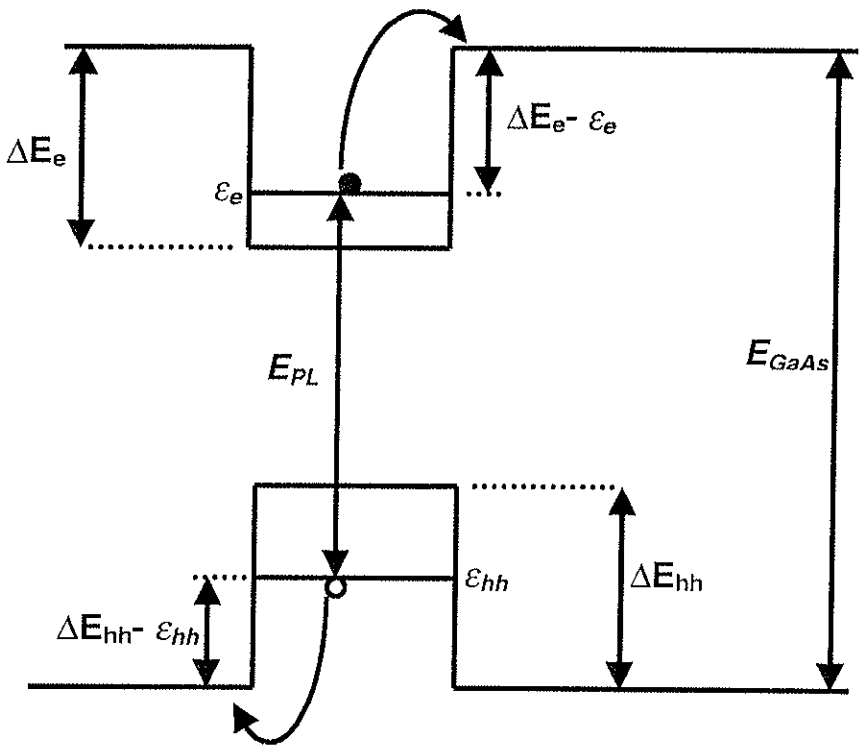


Figura 3.6: Ilustração da posição dos níveis de energia de um poço quântico. A energia de ativação experimental (chamada E_{exp} no texto) é obtida por E_{GaAs}-E_{PL} e deve ser igual a E_A que é a soma de ΔE_e-ε_e e ΔE_{hh}-ε_{hh}.

$$\beta_1 = exp(-\frac{E_1}{k_B T}). \tag{3.5}$$

Aqui, E_1 é a energia de confinamento (energia de ativação) dos portadores menos confinados e U_1 é a taxa de desarmadilhamento associada. Nesse caso, a intensidade da PL dos poços quânticos é escrita como:

$$I = Rm = \frac{P}{(1+\frac{R'}{U})(1+\frac{U_1}{R}\beta_1)+\frac{R'}{R}\beta}. \tag{3.6}$$

As curvas contínuas da Figura 3.7 mostram o resultado do ajuste obtido através da Equação 3.6 para os dados experimentais da Figura 3.5 entre 50 e 100 K. Percebemos agora um excelente acordo entre os dados teóricos e experimentais para esta região de temperatura. Estes ajustes foram realizados utilizando os mesmos parâmetros usados para ajustar as curvas da Figura 3.5. A energia de ativação E_1 está apresentada na Tabela 3.1, bem como a energia de confinamento E_{hh} calculada levando em consideração os efeitos da segregação de índio e da inomogeneidade da tensão, como explicado anteriormente. Observamos que os valores de E_1 são muito próximos dos valores obtidos teoricamente para E_{hh}, indicando que os buracos pesados começam a escapar sozinhos do poço quântico em temperaturas intermediárias (entre 50 e 100 K).

A Tabela 3.1 mostra claramente que os valores de energia de ativação E_A e E_1 são diferentes para os substratos nominal e desorientado de 6^0. É bem conhecido na literatura [71,72] que a energia de ativação térmica de poços quânticos de $In_xGa_{1-x}As$ depende do conteúdo de índio e da largura do poço quântico. Todavia, em nosso caso, todas as amostras foram crescidas simultaneamente e a variação de E_A e E não pode ser atribuída a uma variação da largura do poço quântico. Isso significa que a diferença de energia de ativação entre os dois tipos de substrato pode ser atribuída à presença dos degraus que modulam a tensão na interface, como discutido no Capítulo 2. O potencial periódico lateral, proveniente dessa modulação, leva a um aumento das energias de confinamento de elétrons e buracos, provocando a redução da energia de ativação dos poços quânticos crescidos sobre os substratos desorientados. Esses resultados mostram que a energia de ativação térmica é muito sensível a qualquer mudança física nas interfaces uma vez que a presença da inomogeneidade da tensão foi suficiente para induzir uma redução de 8% da energia de ativação térmica E_A.

A fuga dos buracos em temperaturas intermediárias foi também observada de outra maneira. A Figura 3.8 mostra o comportamento da FWHM dos espectros de PL que foram usados para obter a Figura 3.5. Observamos, em baixas temperaturas, que a FWHM

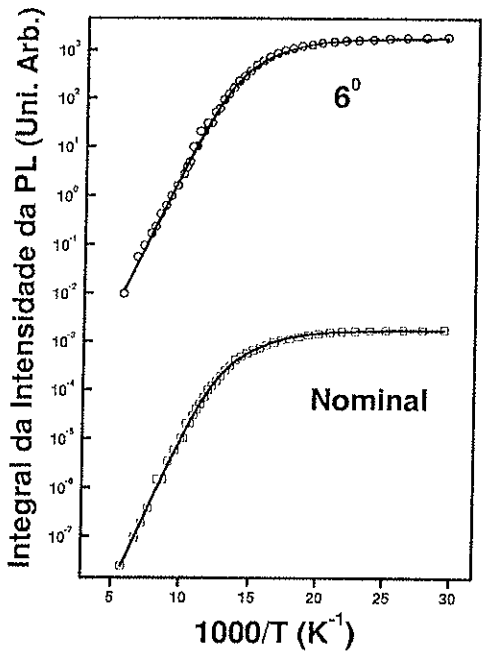


Figura 3.7: Gráfico de Arrhenius para os dados da Figura 3.5 na faixa de temperatura de 50 a 100 K. As linhas contínuas representam o ajuste dos dados experimentais pela Equação 3.6.

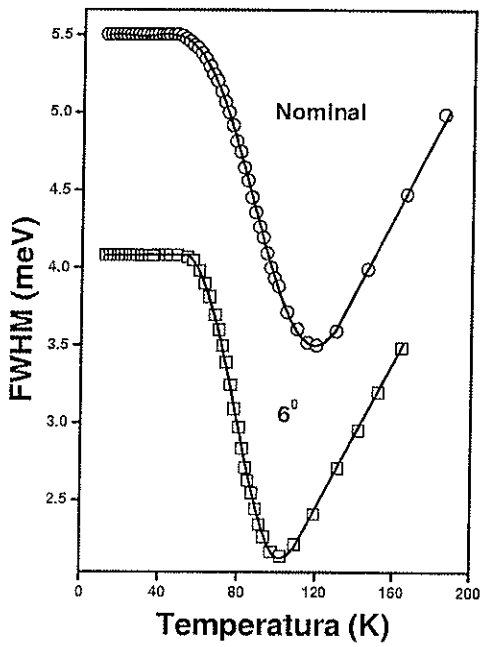


Figura 3.8: Dependência da FWHM das transições excitônicas dos poços quânticos em função da temperatura. As linhas sólidas representam o ajuste dos dados experimentais pela Equação 3.7. A potência de excitação foi de 1.27 kW/cm^2.

é praticamente constante para ambos os substratos. No intervalo de 50 a 100 K, a FWHM decresce e depois aumenta novamente acima de 100 K. Esse comportamento não é usual, pois, geralmente, a FWHM é constante à baixa temperatura e em seguida aumenta monotonicamente devido às interações elétron-fônon que aumentam consideravelmente o espalhamento dos éxcitons em temperaturas mais altas, como também pode ser visto na Figura 3.8. Em baixas temperaturas, as principais contribuições para o alargamento dos espectros de PL são o espalhamento de éxcitons por impurezas, rugosidades na interface e flutuações na liga. Contudo, como esses fenômenos físicos não dependem da temperatura, eles não têm influência sobre a redução da FWHM observada na Figura 3.8 para o intervalo de 50 a 100 K. Outro fator que poderia também influenciar a FWHM é o *phase-space filling* (também chamado de *band filling*). Geralmente, as medidas de PL são realizadas com baixa densidade de potência de excitação (alguns mW) a fim de detectar e analisar todos os caminhos possíveis de recombinação radiativa presentes na estrutura. Nesse caso, somente uma pequena quantidade de portadores é fotogerada (cerca de $10^{10}/\mathrm{cm}^2$), e então a maioria das recombinações ópticas ocorre entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência (ou seja, em $k = 0$). Todavia, quando as medidas de PL são realizadas em altas temperaturas, uma maior potência de laser deve ser utilizada (em nosso caso 100 mW, o que corresponde a uma densidade de potência de 1.27 $\mathrm{kW/cm}^2$) para compensar a queda do sinal de luminescência. Nessa situação, a grande quantidade de portadores fotogerados (cerca de $10^{12}/\mathrm{cm}^2$) começa a preencher as bandas de condução e de valência, e as recombinações ópticas podem acontecer para valores de $k \neq 0$, o que leva a uma FWHM maior. Esse comportamento é observado em nossas amostras, pois, em baixa temperatura, a FWHM mostrada na Figura 3.8 é maior que na Figura 3.1 onde uma densidade de potência de somente 2.4 $\mathrm{W/cm}^2$ foi usada. Observamos anteriormente que, em torno de 50 K, os buracos começavam a escapar do poço quântico. Assim, a população destes buracos no poço quântico deveria então ser reduzida e levar a um menor número de transições ópticas para valores de $k \neq 0$, diminuindo assim o valor da FWHM que deveria se aproximar do valor obtido na Figura 3.1. Por ser uma conseqüência da alta potência do laser, seria então correto supor que este efeito deva desaparecer para baixas densidades de potência de excitação. A Figura 3.9 mostra que, para uma densidade de potência 30 vezes menor que aquela usada na Figura 3.8 (42.3 $\mathrm{W/cm}^2$ ao invés de 1.27 $\mathrm{kW/cm}^2$), a FWHM comporta-se como esperado, ou seja, é praticamente constante em baixa temperatura e então começa a aumentar devido à interação elétron-fônon. O sinal óptico só pôde ser detectado até 130 K, pois, devido à baixa potência de excitação, o sinal da PL apresentou uma intensidade muito baixa para ser detectado em boas condições.

Para confirmar nossa interpretação física sobre o comportamento da FWHM em função da temperatura para os altos valores de potência de excitação, propomos uma

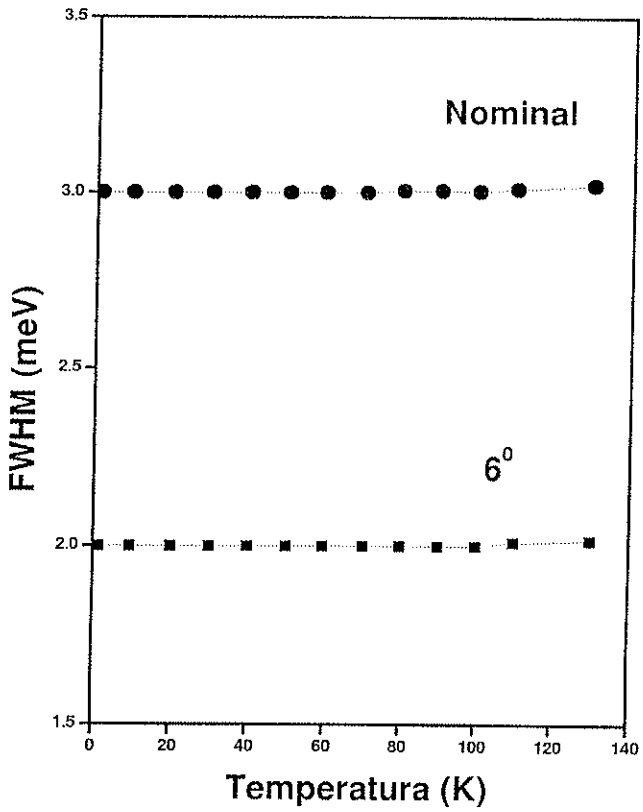


Figura 3.9: FWHM das transições excitônicas dos poços quânticos em função da temperatura. Neste caso, a potência de excitação foi de 43.3 W/cm^2. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

expressão para a FWHM que leve em conta as interações elétron-fônon, o *band filling* e o alargamento inomogêneo em baixas temperaturas:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_{BF}(T) + \Gamma_{e-ph}(T), \tag{3.7}$$

onde $\Gamma(T)$ é a FWHM total do espectro de PL, Γ_0 é a contribuição inomogênea, a qual independe da temperatura e é causada pela rugosidade da interface e desordem da liga, Γ_{BF} é a contribuição do *band filling* e Γ_{e-ph} é o termo devido às interações elétron-fônon. A contribuição do *band filling* deve ser proporcional à densidade de éxcitons em um poço quântico que é dada por [71]:

$$c(T) = \frac{c_0}{1 + \frac{\tau}{\tau_0} e^{-\frac{E}{k_B T}}}, \tag{3.8}$$

sendo que c_0 é a densidade de éxcitons no equilíbrio, τ é o tempo de vida excitônico no

poço, τ_0 é o tempo de espalhamento excitônico e E é a energia de ativação térmica dos portadores. A contribuição das interações elétron-fônon é dada por [73]:

$$\Gamma_{e-ph}(T) = \frac{\Gamma_1}{e^{\frac{E_{ph}}{k_B T}} - 1}, \tag{3.9}$$

onde Γ_1 é a constante de acoplamento éxciton-fônon [73] e E_{ph} é a energia do fônon longitudinal óptico (*longitudinal optical*, LO) da liga $In_{0.10}Ga_{0.90}As$. Usando as equações acima e fixando $E_{ph} \approx 35$ meV e Γ_0 (que foi considerado como o valor assintótico de $\Gamma(T)$ em baixa temperatura na Figura 3.8), ajustamos os dados experimentais da Figura 3.8 considerando E e Γ_1 como parâmetros. Os melhores valores de E estão listados na Tabela 3.1 e o ajuste está representado pelas linhas contínuas na Figura 3.8. Observamos que os valores de E estão em bom acordo com os valores de E_1 e E_{hh}, previamente determinados, confirmando novamente que buracos pesados começam a escapar em temperaturas intermediárias. Os valores obtidos para Γ_1 (18.95 e 20.25 meV, para os substratos nominal e desorientado de 6^0, respectivamente) estão em excelente acordo com aqueles obtidos por Huang e colaboradores [73].

3.3.2 Eficiência da Fotoluminescência em Função da Temperatura e Densidade de Potência de Excitação

Devido à grande importância dos substratos desorientados e dos poços quânticos de InGaAs para a indústria de micro e optoeletrônica, é vital que a eficiência da recombinação dos portadores na região ativa dos dispositivos, ou seja, no interior do poço quântico, seja investigada. Geralmente, a eficiência da PL de um poço quântico é descrita pela seguinte expressão [74]:

$$I_{PL} = \eta I_0^{\alpha}, \tag{3.10}$$

sendo I_{PL} a integral da intensidade da PL e I_0 a densidade de potência de excitação. O expoente α depende do tipo de recombinação dominante. Para uma recombinação do tipo excitônica, α é aproximadamente igual a um, enquanto que para recombinações de portadores livres, o seu valor é cerca de dois. O coeficiente η representa a eficiência da PL dentro do poço quântico. Este parâmetro é influenciado pela absorção, captura, ionização e recombinação de éxcitons, bem como pela estrutura da amostra.

A Figura 3.10 mostra a integral da intensidade de PL de todas as amostras em função da densidade de potência de excitação para as temperaturas de 1.4 e 100 K. Observamos

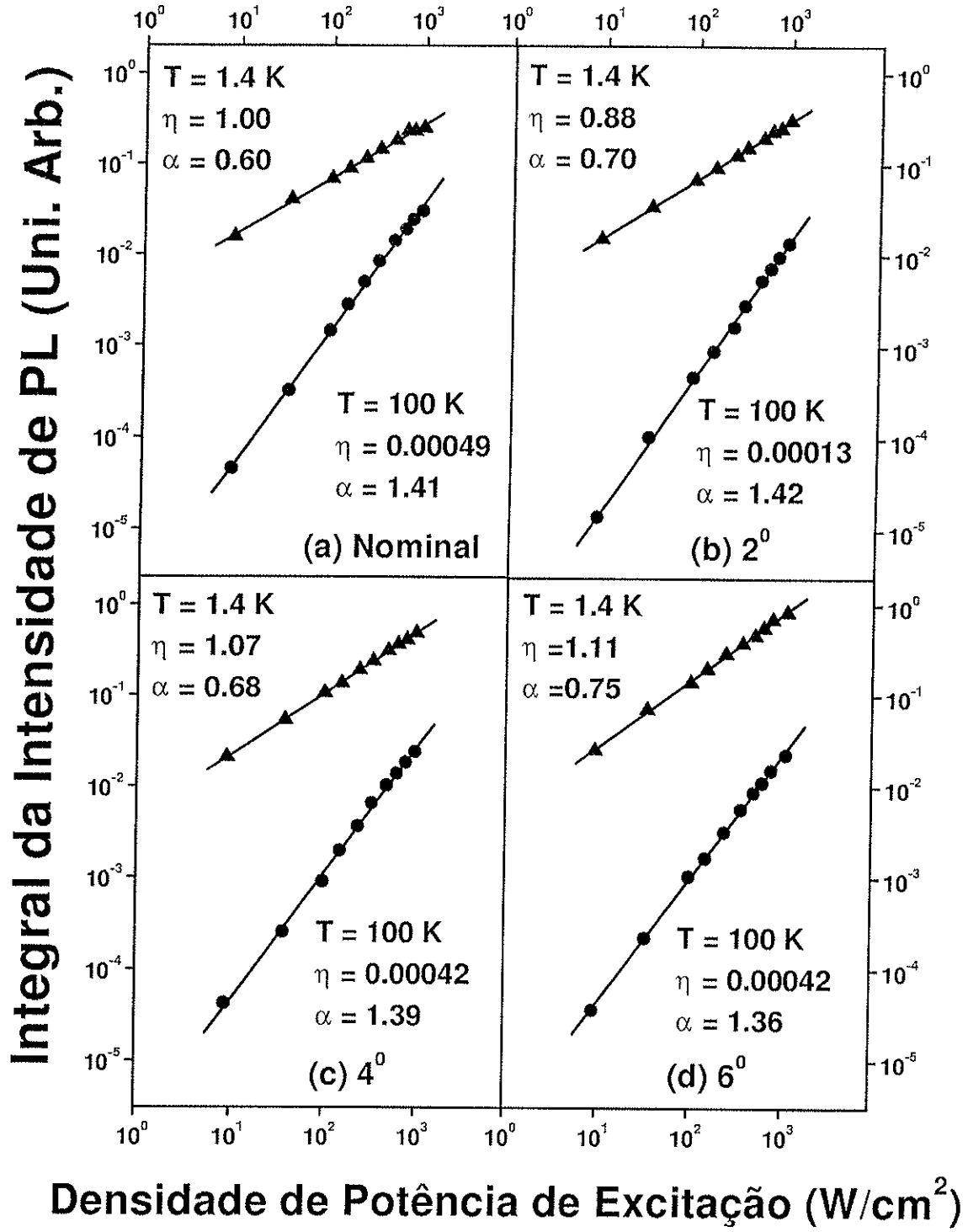


Figura 3.10: Integral da Intensidade de PL a 1.4 e 100 K em função da densidade de potência para os poços quânticos crescidos sobre os substratos desorientados de (a) 0^0 (nominal), (b) 2^0, (c) 4^0 e (d) 6^0. As linhas contínuas representam os ajustes dos dados experimentais pela Equação 3.10 e α e η são os parâmetros ajustados, conforme explicado no texto.

que, com ambos os eixos em escala logarítmica, a integral da intensidade da PL aumenta linearmente com o aumento da densidade de potência de excitação. Este comportamento é consistente com a Equação 3.10 e confirma que α e η podem ser obtidos através de um ajuste dos dados experimentais ou simplesmente usando o gráfico da Figura 3.10 (α é o coeficiente angular das retas e η é o valor de I_{PL} onde as retas cruzam o eixo vertical no ponto $x = 1$ W/cm^2). Como a densidade de portadores é máxima em baixa temperatura, normalizaremos todos os valores de η e usaremos como referência o substrato nominal em 1.4 K, assumindo então para este caso o valor de η igual a um (seu valor absoluto é na verdade 4.3 x 10^{-3}).

Inicialmente, descreveremos as características comuns a todos os substratos e, mais adiante, compararemos os resultados entre os substratos nominal e desorientados. Para todas as amostras, η é praticamente igual a um para a temperatura de 1.4 K, mas seu valor é drasticamente reduzido a 100 K. Tais resultados mostram que, com o aumento da temperatura, a eficiência da PL é fortemente reduzida e, como já observamos anteriormente, a principal razão está relacionada com a fuga de portadores do poço quântico para a barreira de GaAs.

Em baixas temperaturas, as recombinações ópticas são excitônicas e, portanto, o expoente α deve ter um valor próximo a um. Contudo, como já mencionado por Jin e colaboradores [74], o coeficiente α deveria ser, na prática, um pouco menor que a unidade para uma recombinação puramente excitônica, pois a alta densidade de potência de excitação leva a uma maior dissipação óptica devido ao aumento da difusão de luz. Em todas as nossas amostras, α é menor que um para a temperatura de 1.4 K, indicando que, em baixa temperatura, o processo de recombinação dominante é do tipo excitônico, como esperado. Todavia, para a temperatura de 100 K, esse valor é maior que a unidade, indicando que, em altas temperaturas, elétrons e buracos livres começam a desempenhar um papel importante no processo de recombinação. Isso acontece porque, em baixas temperaturas, praticamente todos os portadores fotogerados existem como éxcitons. Com o aumento da temperatura, a energia térmica se torna comparável à energia de ligação dos éxcitons que podem se dissociar, levando à recombinação entre pares de elétrons e buracos livres.

Vamos analisar agora as diferenças entre os substratos nominal e desorientados. Observamos que, em baixas temperaturas (1.4 K), a eficiência da PL dos poços crescidos sobre os substratos desorientados é levemente maior ($\eta \geq 1.0$) que no caso do substrato nominal ($\eta = 1.0$), explicando por que as amostras crescidas sobre substratos desorientados mostram geralmente uma emissão mais intensa. Para o substrato de 2^0, a eficiência da PL foi menor ($\eta \approx 0.88$), o que pode ser explicado pelos mesmos argumentos utilizados na primeira seção. Já que todas as amostras foram crescidas simultaneamente, o menor

valor de η para o substrato de 2^0 só pode estar relacionado, como dito anteriormente, à desordem na composição da liga. Esse efeito gera um maior espalhamento dos éxcitons e prejudica a eficiência óptica. Em altas temperaturas (100 K), essa situação é invertida. O substrato de 2^0 ainda possui a mais baixa eficiência, mas o substrato nominal mostra uma eficiência 16% maior em relação aos substratos de 4^0 e 6^0. Esse resultado é muito interessante e contradiz dados da literatura sobre esse mesmo tipo de sistema. Leroux e colaboradores [41] mostraram que, a 77 K, a intensidade da PL dos poços quânticos crescidos sobre os substratos desorientados era três vezes maior que a intensidade do mesmo poço crescido sobre um substrato nominal. Porém, Droopad e colaboradores [75] relataram um aumento por um fator 17 para uma estrutura e um ângulo de desorientação similares. A discrepância entre estes resultados se origina do fato que é sempre muito ambíguo comparar o valor absoluto da intensidade de PL em amostras diferentes (mesmo em diferentes pontos da mesma amostra), pois o sinal é muito sensível a qualquer diferença de estados de superfície, de oxidação das camadas e de rugosidades que variam para cada amostra. O procedimento correto para obter uma análise da influência da desorientação da superfície sobre a intensidade da PL de poços quânticos é eliminar qualquer fator externo que possa influenciar aleatoriamente a intensidade absoluta do sinal de PL. Isso pode ser alcançado através de gráficos como aqueles da Figura 3.10. Nossos resultados experimentais mostram claramente que poços quânticos de InGaAs/GaAs crescidos sobre substratos desorientados apresentam uma maior eficiência óptica em baixa temperatura que no caso nominal, mas têm um baixo desempenho em altas temperaturas. Esses resultados são totalmente consistentes com os nossos outros resultados obtidos anteriormente. A inomogeneidade da tensão produzida pela alta densidade de degraus influencia os níveis de energia dos portadores, provocando um *blueshift* da energia de transição da PL. Este efeito torna o poço quântico mais raso. Desta forma, os portadores que estão dentro do poço quântico crescido sobre um substrato desorientado podem escapar mais facilmente com o aumento da temperatura (lembrando que a energia de ativação térmica é menor neste caso como indicado na Tabela 3.1) do que para o mesmo poço crescido sobre um substrato nominal. O resultado deste escape é uma rápida redução do número de portadores dentro do poço, levando a uma forte queda da eficiência da PL em altas temperaturas. Contudo, em baixa temperatura, a situação é invertida, ou seja, os poços crescidos sobre os substratos desorientados apresentam uma eficiência maior, pois nesse caso todos os portadores estão dentro do poço que possui interfaces mais lisas (em comparação ao substrato nominal), propiciando um menor espalhamento dos éxcitons.

3.3.3 Energia de Emissão da Fotoluminescência em Função da Temperatura

Em estruturas do tipo *bulk*, o *gap* do material depende da temperatura e essa dependência desempenha um papel importante sobre as propriedades dos materiais. Geralmente, esse comportamento é analisado em termos de uma expressão empírica conhecida como fórmula de Varshni [76]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \tag{3.11}$$

onde α é o limite de $dE_g(T)/dT$ quando $T \to \infty$ e β é um parâmetro considerado como sendo comparável à temperatura de Debye do material. Contudo, esta relação tem sido muito criticada ultimamente, pois ela não se ajusta aos dados experimentais de muitos semicondutores (especialmente em baixa temperatura), e alguns dos parâmetros obtidos não possuem uma interpretação física correta. O modelo teórico proposto por Viña e colaboradores [77], baseado em uma expressão empírica da relação de Bose-Einstein, comporta-se melhor, mas subestima também os dados experimentais em baixas temperaturas. Recentemente, Pässler [78] sugeriu uma nova expressão que descreve adequadamente o comportamento do *gap* em todo o intervalo de temperatura. Essa expressão é baseada no mecanismo de interação elétron-fônon e é formulada em função de quatro parâmetros,

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha\Theta}{2}\left[\sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^p} - 1\right], \tag{3.12}$$

onde T é a temperatura, α tem o mesmo significado físico que na fórmula de Varshni e Θ representa aproximadamente 2/3 da temperatura de Debye do material. O expoente $p = \nu + 1$ está relacionado com a forma da curva da função elétron-fônon $f(\epsilon) \propto \epsilon^{\nu}$ do material (sendo $\epsilon = \hbar\omega$ a energia do fônon e ω sua freqüência). Esse modelo considera que a principal contribuição para a redução do *gap* com a temperatura seja devida às interações elétron-fônon e não inclui os efeitos da expansão térmica da rede. Porém, foi demonstrado que os efeitos da expansão térmica [79] são pequenos e a interpretação dos valores numéricos obtidos continua válida, como já apresentado para diversos materiais semicondutores [78]. Embora essa expressão tenha sido inicialmente desenvolvida para estruturas do tipo *bulk*, ela também foi empregada com sucesso para estudar heteroestruturas [80]. Como a intensidade da PL de estruturas do tipo *bulk* é geralmente fraca em altas temperaturas e existe a presença de transições interbandas, a investigação das

propriedades ópticas é mais difícil. Todavia, em estruturas de baixa dimensão (como poços quânticos), a forte localização de elétrons e buracos dentro de poços quânticos faz com que a PL possa ser detectada em temperatura ambiente. Pässler e Oelgart [80] mostraram que o ajuste dos parâmetros da Equação 3.12, quando aplicado às medidas de PL em poços quânticos de AlGaAs/GaAs, produziu parâmetros semelhantes àqueles obtidos para o *bulk* de GaAs. Isso significa que podemos aplicar esse modelo para os nossos poços quânticos de InGaAs e que os resultados serão também válidos para o *bulk* de InGaAs com a mesma composição. Na Tabela 3.2 listamos os melhores parâmetros para $E_g(0)$, α, Θ e p que foram obtidos pelo ajuste dos dados experimentais da Figura 3.11 pela Equação 3.12. Observamos, através das linhas contínuas da Figura 3.11, a boa qualidade do ajuste que também pode ser confirmado pelo baixo valor do desvio padrão total (cerca de 0.3 meV). Porém, quando o modelo de Varshni [76] é usado, a previsão teórica falha para baixas temperaturas, como pode ser observado na Figura 3.12. Um outro critério apontado por Pässler [78] para identificar a qualidade do ajuste é quando o valor de p está entre 2.2 e 2.6. O comportamento assintótico do *gap* em altas temperaturas é governado pelo coeficiente α que deve estar em torno de 0.4-0.5 meV/K, como também foi obtido em nossas amostras. Como a composição de índio das camadas de InGaAs dos nossos poços quânticos é 0.1, podemos esperar que os valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste sejam próximos aos valores obtidos por Pässler [78] para o *bulk* de GaAs. De fato, Pässler obteve 0.475 meV, 222.4 K, 2.667 para os parâmetros α, Θ, e p, respectivamente.

Quando comparamos os parâmetros obtidos para ambos os tipos de substratos, percebemos que eles são relativamente similares. Contudo, o parâmetro α é um pouco menor para o substrato nominal, refletindo mais uma vez a leve superioridade do substrato nominal em altas temperaturas, pois menores valores de α indicam uma melhor estabilidade do *gap* em altas temperaturas.

Tabela 3.2: Parâmetros usados para ajustar os dados experimentais da Figura 3.11 com a Equação 3.12. O valor de E_{PL} é a energia experimental da transição excitônica dos poços quânticos em 1.4 K.

Amostras	$E_g(0)$ (eV)	α (meV/K)	Θ (K)	p	E_{PL}(1.4K) (eV)
Nominal	1.434	0.415	219.1	2.36	1.434
2^0	1.439	0.430	216.2	2.40	1.439
4^0	1.439	0.434	214.0	2.39	1.439
6^0	1.443	0.434	216.4	2.42	1.443

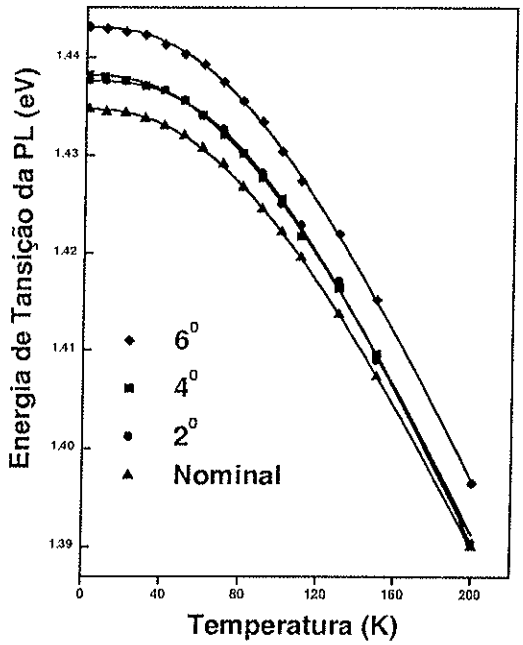


Figura 3.11: Energia de transição dos poços quânticos de $In_{0.10}Ga_{0.90}As/GaAs$ crescidos sobre os substratos desorientados de 0^0 (nominal), 2^0, 4^0 e 6^0 em função da temperatura. As linhas contínuas representam o ajuste pela Equação 3.12.

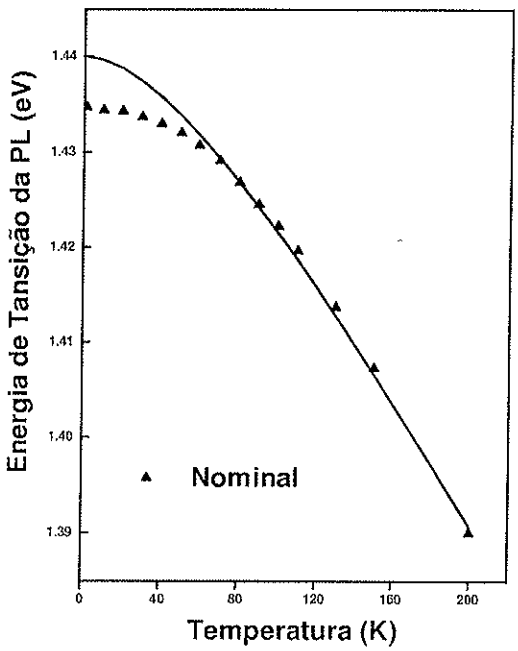


Figura 3.12: Energia de transição do poço quântico de $In_{0.10}Ga_{0.90}As/GaAs$ crescido sobre o substrato nominal em função da temperatura. A linha contínua representa o ajuste pela fórmula de Varshni (Equação 3.11), mostrando-se inadequada em baixa temperatura.

3.4 Influência da Velocidade de Crescimento sobre a FWHM dos Espectros de Fotoluminescência

Vimos anteriormente que o valor da FWHM para um poço quântico crescido sobre um substrato desorientado é geralmente menor que para o mesmo poço crescido sobre um substrato nominal. A razão está diretamente relacionada com o modo de crescimento por avanço de degrau. Porém, sob certas condições, esse modo de crescimento pode sofrer algum tipo de instabilidade que leva a uma forte rugosidade na superfície de crescimento e, conseqüentemente, ao aumento do valor da FWHM do espectro de PL. Entre os efeitos desestabilizadores mais freqüentes durante o crescimento por avanço de degrau estão a rugosidade dos degraus (*step meandering*) e o agrupamento de degraus (*step bunching*).

Em geral, numa superfície desorientada, os degraus não são perfeitas seções retas. Bales e Zangwill [81] demonstraram que, em algumas condições específicas, uma pequena perturbação (de morfologia) de um degrau reto podia evoluir e induzir nos degraus uma rugosidade macroscópica (*meander*). Algumas perturbações provenientes de defeitos ou de instabilidades na difusão dos átomos ou dos fluxos são suficientes para catalisar este fenômeno. Todavia, uma condição necessária é que a cinética de incorporação nos degraus seja suficientemente assimétrica. Isto é geralmente o caso pois, num degrau, existe uma assimetria da energia potencial, como ilustrado na Figura 3.13. Na posição dos átomos da superfície existem mínimos locais de energia correspondentes aos possíveis sítios de incorporação relacionados com as ligações pendentes da camada inferior e separados por barreiras de potencial E_D que são associadas à energia de ativação necessária para possibilitar a difusão. Um átomo adsorvido sobre a superfície pode difundir com uma probabilidade dada por $exp(-E_D/k_BT)$. Quando um átomo se aproxima do degrau pelo lado direito (no terraço inferior), este é capturado por um poço de potencial, pois um degrau representa um sítio favorável para a incorporação e gera assim um local de energia mínima. Se o átomo se aproximar do degrau pelo lado esquerdo (no terraço superior), é necessário, para que ele seja incorporado no degrau, vencer a barreira de potencial dada por $E_D + E_{ES}$, onde E_{ES} é o potencial de Ehrlich-Schwoebel [82,83]. Esta barreira aparece pelo fato que o átomo que vem da esquerda precisa quebrar mais ligações para mudar de terraço do que para difundir no mesmo terraço. Fisicamente, a probabilidade do átomo ser incorporado no degrau pelo terraço superior é menor (-, na Figura 3.13a) do que pelo terraço inferior (+, na Figura 3.13a) e fornece, portanto, a condição necessária para o efeito de *step meandering*.

O efeito de agrupamento de degraus ocorre quando o átomo do terraço superior adquire uma energia suficiente para vencer a barreira de potencial $E_D + E_{ES}$. Isto faz com que alguns degraus alcancem outros e formem um agrupamento (*bunch*) de degraus que

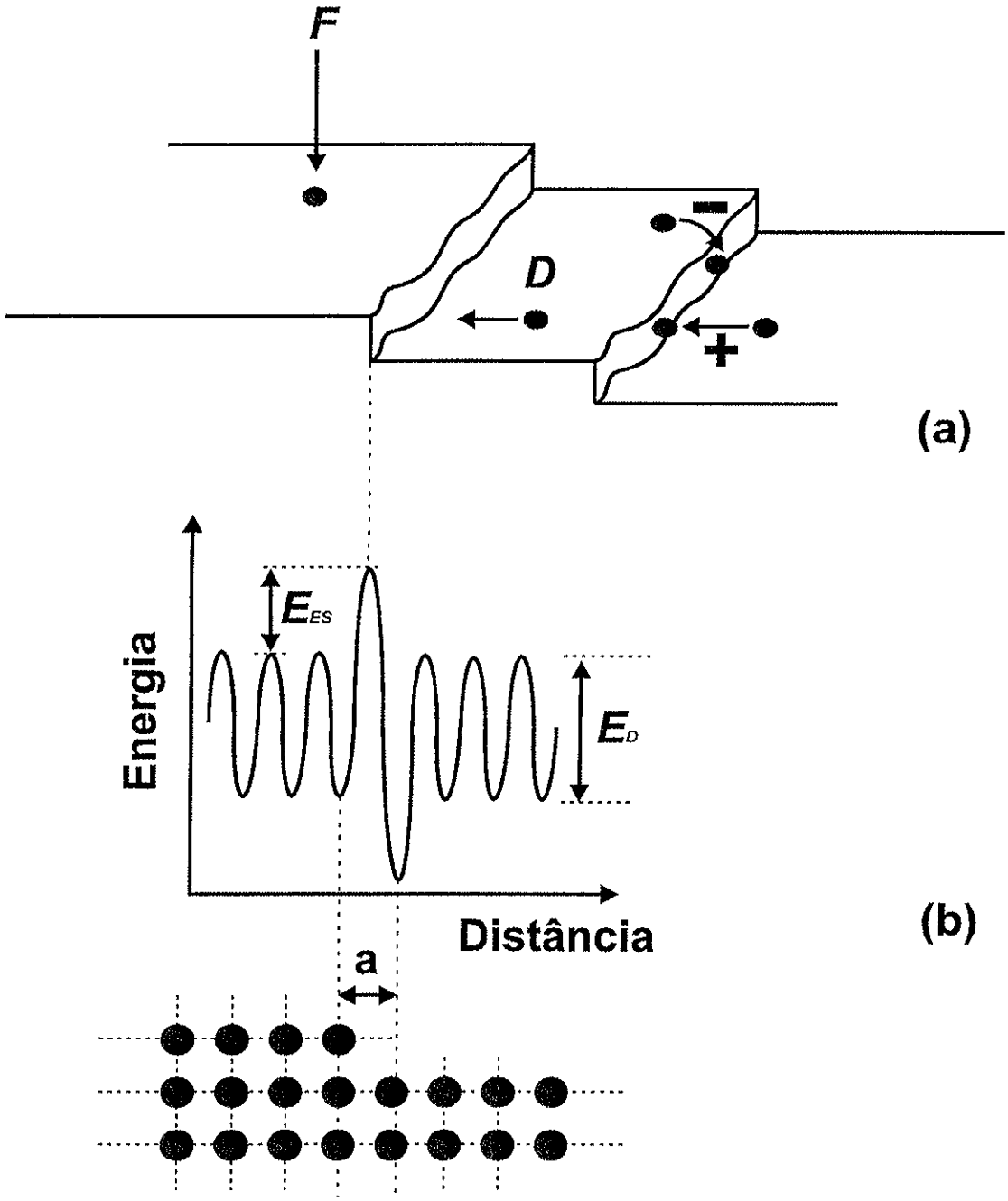


Figura 3.13: Ilustração da difusão e incorporação nos degraus de um substrato desorientado.(a) F representa o fluxo de átomos chegando sobre a superfície. Esses átomos têm uma constante de difusão D. Os símbolos + e - indicam uma maior ou menor probabilidade de incorporação em ambos os lados de um degrau, respectivamente. (b) Perfil do potencial na borda de um terraço. E_{ES} representa o potencial de Ehrlich-Schwoebel e E_D é a energia de ativação para a difusão.

poderá ter uma altura de até algumas dezenas de monocamadas e se comportará como um único degrau macroscópico, gerando uma grande rugosidade na interface. Alguns modelos sugerem que sua origem possa ser atribuída a processos puramente cinéticos sobre a superfície dos terraços [84]. Porém, outros acreditam que a formação destes agrupamentos esteja relacionada com interações diretas entre os degraus [85–87]. Estas interações são de natureza elástica (ou as vezes eletrostáticas) e os degraus formariam um tipo de "dipolo de força". Mais recentemente, Tersoff e colaboradores [86] têm proposto que, em superfícies desorientadas sob tensão biaxial, a tensão elástica nos degraus produz uma interação atrativa de longo alcance entre os degraus. O resultado é uma superfície energeticamente instável propiciando a ocorrência de agrupamentos dos degraus.

Do ponto de vista experimental, a formação de agrupamentos de degraus é mais comum e produz mais efeitos prejudiciais para as propriedades ópticas que a rugosidade dos degraus. Ela é observada em amostras crescidas sobre substratos desorientados pelas técnicas de MOCVD [88,89] (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) e MOVPE [90–92] (*Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*) mas é raramente encontrada durante o crescimento por MBE. As razões parecem estar relacionadas com a alta razão de fluxos dos elementos V/III e a presença do hidrogênio durante o crescimento pelas técnicas de MOCVD ou MOVPE. Embora todos os esforços sejam direcionados para evitar a presença deste fenômeno que costuma prejudicar as propriedades ópticas das camadas, alguns trabalhos têm enfocado o seu lado positivo. Por exemplo, podemos citar o trabalho de Nötzel e colaboradores [93], publicado na revista *Nature*, que, através da homoepitaxia de GaAs utilizando um sistema MBE assistido por hidrogênio, conseguiu formar agrupamentos regulares de degraus sobre substratos de GaAs com orientação cristalográfica (311). A presença deste fenômeno nesse tipo de substratos gerou um padrão (*template*) favorável ao crescimento de uma população de pontos quânticos de GaAs tão homogênea em tamanho que produziu uma luminescência com FWHM de cerca de algumas dezenas de μeV.

Discutiremos, nesta parte, a influência da formação dos agrupamentos de degraus sobre as propriedades ópticas de poços quânticos de InGaAs/GaAs crescidos sobre substratos desorientados. Medidas de TEM foram realizadas e confirmaram a presença deste efeito em nossas amostras.

Para esse estudo, poços quânticos de InGaAs/GaAs foram crescidos simultaneamente sobre substratos de GaAs(001) desorientados de 0^0 (nominal), 4^0, 6^0 e 10^0 nas direções [110] (superfície do tipo A) e [$\bar{1}$10] (superfície do tipo B). Todos os substratos foram simetricamente colados sobre um mesmo bloco de molibdênio que permaneceu em rotação durante o crescimento das camadas. A estrutura completa consiste numa camada *buffer* de GaAs de 0.5 μm e de cinco poços quânticos de $In_{0.17}Ga_{0.83}As$ com diferentes larguras

(125, 100, 75, 50 e 25 Å), todos crescidos a 520 ^{0}C e separados por barreiras de GaAs com 500 Å de espessura e crescidas a 600 ^{0}C. As taxas de crescimento e as razões de fluxo dos elementos V/III foram de 0.86 ML/s e 20 para o InGaAs e 0.76 ML/s e 10 para o GaAs, respectivamente. As medidas de TEM foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, pelo Dr. Daniel Ugarte. As amostras foram preparadas na configuração de observação transversal (*cross section*) pelas técnicas convencionais de desbaste mecânico manual até 80 μm de espessura, seguido de afinamento mecânico no *dimpler* até uma espessura de 5-10 μm e da perfuração no *ion milling*.

A Figura 3.14 mostra os espectros de PL de todas as amostras. Cada pico está relacionado com a transição excitônica entre o primeiro nível de elétrons e buracos pesados de cada um dos 5 poços quânticos. Os espectros apresentam duas características principais. A primeira é que a FWHM é dependente do ângulo e da direção de desorientação do substrato, mas é sempre maior para os poços crescidos sobre os substratos desorientados, ao contrário da situação da Figura 3.1, sendo menor para os poços crescidos sobre os substratos desorientados na direção [$\bar{1}$10]. A segunda característica é que a energia das emissões dos poços quânticos crescidos sobre os substratos desorientados é sempre deslocada para os valores de mais alta energia em relação aos mesmos poços crescidos sobre o substrato nominal como visto anteriormente.

Como mencionado anteriormente, a primeira característica é geralmente observada durante o crescimento por MOVPE e MOCVD, mas raramente observada em MBE onde poços quânticos crescidos sobre substratos desorientados costumam ter interfaces mais lisas e uma FWHM dos picos de PL menor. De fato, sob certas condições (alta temperatura e baixa razão de fluxos V/III e velocidade de crescimento), o crescimento sobre substratos desorientados ocorre por avanço de degrau. Nesse regime, o comprimento de difusão λ dos átomos do grupo III é geralmente maior que a largura l dos terraços, e desta maneira os átomos podem alcançar a borda dos terraços e serem incorporados nestes sítios. Isto evita a nucleação de ilhas sobre a superfície, o que produz interfaces mais lisas. Na Figura 3.14 observamos o comportamento inverso, indicando que uma rugosidade das interfaces ocorreu devido à algum tipo de instabilidade durante o crescimento por avanço de degrau.

A fim de analisar o perfil da interface dos poços e determinar o tipo de instabilidade que afetou o crescimento, medidas de TEM foram realizadas na amostra correspondente ao substrato de GaAs(001) desorientado de 10^0 na direção [110]. Esta amostra foi escolhida por exibir um forte alargamento da luminescência em relação aos demais substratos e por ser, em caso de ocorrência de agrupamentos de degraus, a amostra que deveria apresentar o maior efeito. Na Figura 3.15a está uma imagem de TEM da seção transversal da

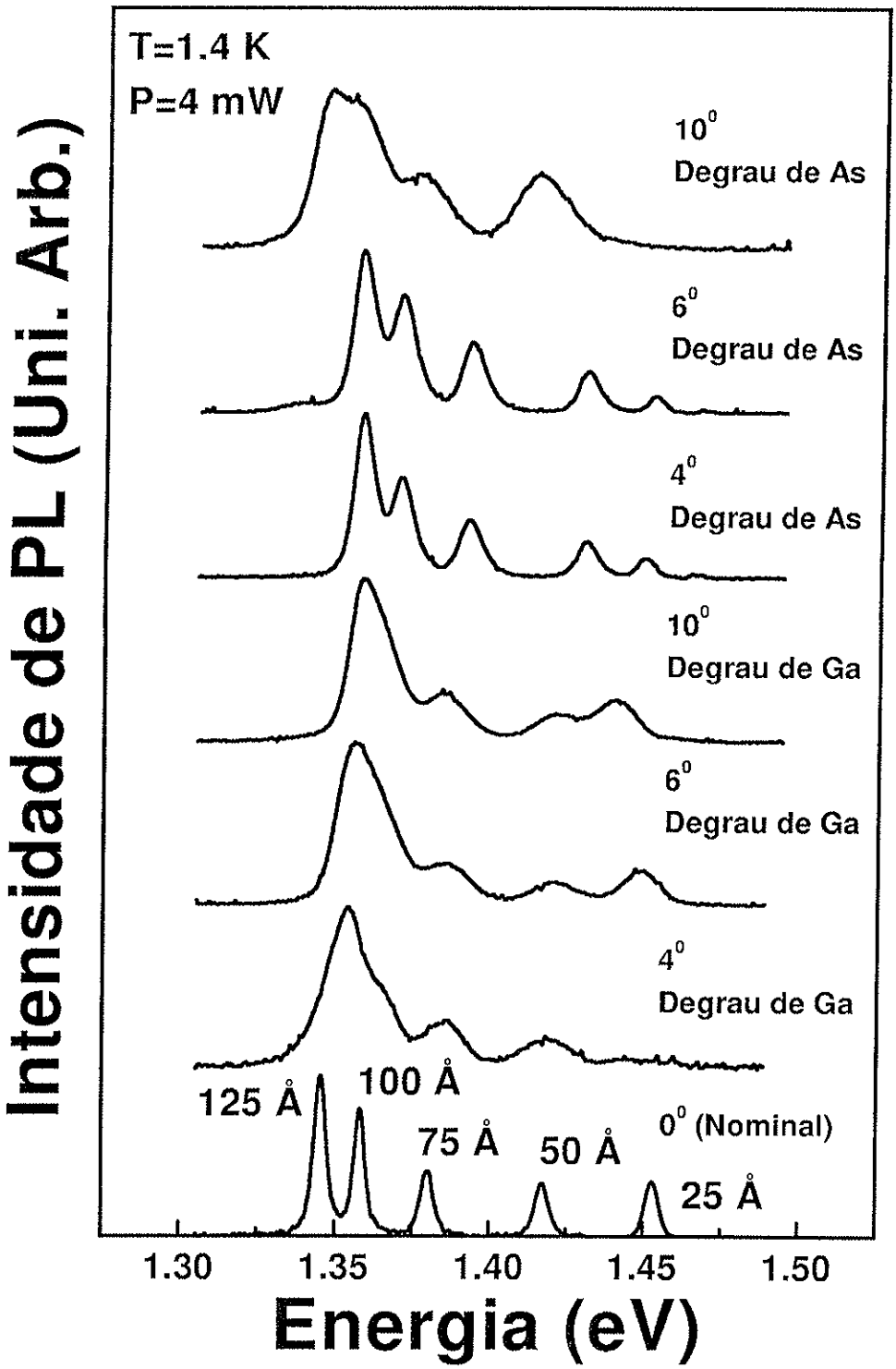
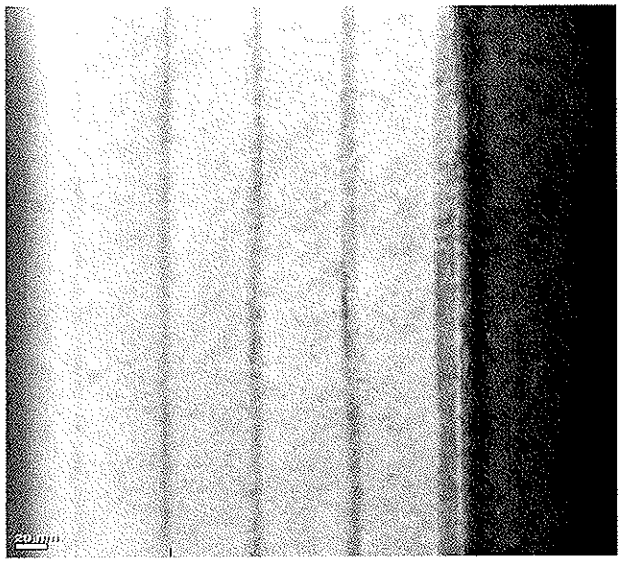
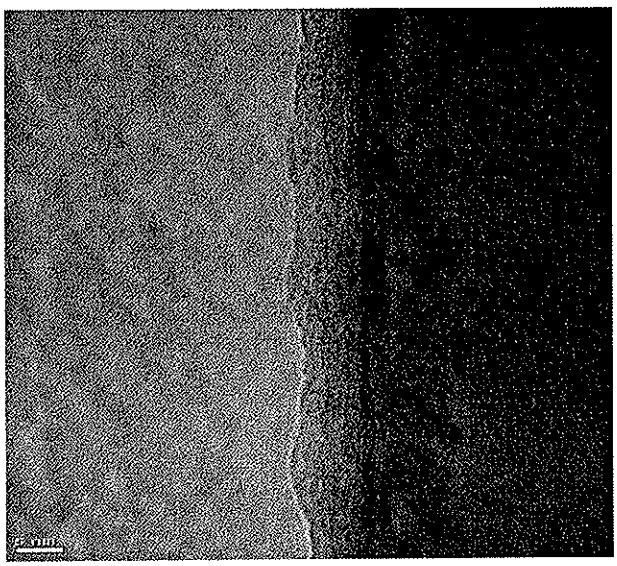


Figura 3.14: Espectros de PL dos poços quânticos de $In_{0.17}Ga_{0.83}As/GaAs$ crescidos simultaneamente sobre substratos de GaAs(001) desorientados de 0^0 (nominal), 4^0, 6^0 e 10^0 nas direções [110] (degraus de gálio) e [$\bar{1}$10] (degraus de arsênio).



(a)



(b)

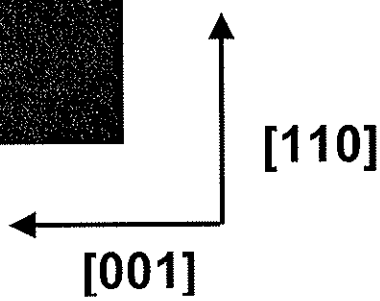


Figura 3.15: (a) Imagem em modo de campo escuro (*dark field*) da amostra desorientada de 10^0 na direção [110] mostrando os cinco poços quânticos de InGaAs espaçados por 500 Å de GaAs. (b) Imagem em alta resolução da segunda interface do poço quântico de 125 Å.

amostra obtida pelo modo de campo escuro. Podemos ver claramente os cinco poços quânticos de InGaAs separados pelas barreiras de GaAs de 500 Å de largura. Para caracterizar a rugosidade das interfaces dos poço quânticos, concentramos nossa atenção sobre a segunda interface do poço quântico de 125 Å onde os efeitos observados deveriam ser mais pronunciados devido à sua maior largura. A Figura 3.15b foi realizada no modo de alta resolução e confirma a presença de ondulações periódicas com uma altura de 1.8 ± 0.2 nm e espaçadas de 19 ± 3 nm. Como essa ondulação estava presente somente ao longo da direção [110] e não ao longo da direção [$\bar{1}$10] (que é perpendicular à anterior), esta imagem indicou que a rugosidade tinha sido muito provavelmente formada por uma instabilidade do crescimento que favoreceu o agrupamento dos degraus naquela direção. De fato, se o crescimento tivesse acontecido por um perfeito avanço de degraus, esperaríamos observar nessas interfaces terraços com uma monocamada de altura ($\approx$ 3 Å) e eqüidistantes de 16 Å (que é a largura média dos terraços para um substrato de 10^0). Contudo, observamos um agrupamento de degraus correspondente a 6 monocamadas e com um período muito maior do que o esperado para o caso ideal. Como os degraus são formados durante o corte do substrato em razão da direção e do ângulo escolhidos ([110] no caso da amostra estudada aqui), é normal que esta ondulação não seja observada na direção perpendicular ao corte, já que não existem tais degraus nesta direção. Portanto, podemos definitivamente concluir que a rugosidade observada foi provocada pelo efeito de agrupamentos de degraus.

Conforme dissemos anteriormente, este fenômeno ocorre quando o deslocamento de algum tipo de degrau (devido à incorporação nas bordas dos terraços) durante o crescimento é privilegiado numa direção e possibilita que os outros degraus sejam alcançados, formando assim agrupamentos. Este processo resulta da incorporação preferencial nos degraus de átomos que descem as bordas dos terraços superiores, o que acontece quando eles conseguem vencer a barreira de Ehrlich-Schwoebel [82, 83]. Neste caso, o fluxo de átomos atravessando o degrau de cada lado não é mais simétrico, o que possibilita que este degrau se desloque mais rapidamente que os outros na direção descendente e eventualmente alcance seu vizinho inferior. No caso em que o crescimento é realizado por MOVPE e MOCVD, o agrupamento de degraus é favorecido pela dissociação das moléculas de As_2H_3 que então liberam o hidrogênio que pode ser incorporado na borda dos terraços, reduzindo desta forma o número de ligações pendentes, e conseqüentemente baixando a altura da barreira de Ehrlich-Schwoebel [82, 83]. Uma evidência clara deste processo pode ser encontrada no trabalho de Asahi e colaboradores [94].

No caso do crescimento MBE, não existem tais mecanismos de passivação dos degraus visto que só os elementos envolvidos diretamente no crescimento estão presentes na câmara de crescimento. Todavia, um dos fatores capazes de influenciar o crescimento

por avanço de degrau (e eventualmente instaurar o regime de *step bunching*) é a redução do comprimento de difusão dos átomos do grupo III. Este parâmetro não é uma função exclusiva da temperatura de crescimento e é também fortemente influenciado pela velocidade de crescimento e pela razão entre o fluxo dos elementos V e III. De acordo com o trabalho de Grandjean e colaboradores [95], o comprimento de difusão dos átomos da família III é dado por:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2D_0 \exp(-\frac{E_D}{k_B T})}{V_G}}, \tag{3.13}$$

onde D_0 é a constante de difusão superficial dos átomos e V_G a velocidade de crescimento. A Equação 3.13 mostra que λ é inversamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de crescimento e portanto deve diminuir para valores crescentes de V_G. Politi e colaboradores [96] mostraram que, se durante o crescimento sobre substratos desorientados a difusão dos átomos não for alta suficiente para que eles alcancem as bordas dos terraços, o regime de crescimento por avanço de degraus pode se tornar instável e possibilitar o surgimento de vários fenômenos, um deles sendo o agrupamento de degraus. Uma alta razão de fluxo dos elementos V e III pode também reduzir a difusão superficial dos átomos e favorecer o surgimento de agrupamentos de degraus como já observado por Tersoff e colaboradores [86].

No caso das nossas amostras, a velocidade do crescimento para a liga de InGaAs foi de 0.86 ML/s, valor muito maior que aquele usado anteriormente na primeira seção onde uma taxa de 0.28 ML/s foi utilizada e interfaces de boa qualidade foram obtidas. Podemos observar naquele caso que o valor da FWHM para os poços crescidos sobre os substratos desorientados de 4^0 e 6^0 é menor quando comparado com a mesma estrutura crescida sobre o substrato nominal (ver Figura 3.1). A razão de fluxo V/III usada para o crescimento deste conjunto (20 para o InGaAs) é também muito maior que aquela usada anteriormente (4 para o InGaAs), confirmando que as condições de crescimento (alta taxa de deposição do InGaAs e a alta razão de fluxo dos elementos V/III) foram os principais responsáveis pelo surgimento do efeito de agrupamento de degraus em nossas amostras.

A diferença entre a FWHM dos poços quânticos crescidos sobre os substratos do tipo A e B pode ser explicada pela natureza dos degraus em ambas as superfícies. Como mencionamos anteriormente, Shitara e colaboradores [62] mostraram que os átomos do grupo III podem ser incorporados na borda dos terraços com uma taxa que é maior para os degraus terminados com átomos de As (substratos do tipo B) do que para os degraus terminados com átomos de Ga (tipo A). Isto se deve ao número de ligações que cada átomo do tipo III forma nos diferentes tipos de degraus. Para a superfície do

tipo A existem três ligações para fixar os átomos do grupo III, enquanto que para os degraus da superfície do tipo B existem quatro ligações. Essa diferença modifica o perfil do potencial da barreira de Ehrlich-Schwoebel [82, 83] na borda dos degraus e faz com que o fenômeno de agrupamento de degraus sobre a superfície do tipo B seja levemente mais fraco que para uma superfície do tipo A, explicando assim o maior alargamento das emissões observado para os poços quânticos crescidos sobre as superfícies do tipo A. Todavia, quando o ângulo de desorientação é muito alto (por exemplo 10^0), o efeito do *step bunching* torna-se maior e parece independente da natureza dos degraus, como observado nos espectros. O *blueshift* observado tem a sua origem nos efeitos já discutidos ao longo desta tese. Porém, devemos ressaltar que, com a presença do agrupamento dos degraus, a distribuição da tensão elástica nas interfaces foi alterada. Isso porque, com o a presença do agrupamento dos degraus, as monocamadas depositadas vão alterando o perfil dos degraus ao longo do crescimento. Essa mudança no perfil dos degraus afeta fortemente a largura real do poço quântico e essa flutuação, evidentemente, mudará também o efeito da inomogeneidade da tensão elástica.

Capítulo 4

Estudo da Segregação de Índio por Técnicas de Difração: RHEED e Raios X

4.1 Introdução

A investigação das propriedades físicas dos materiais semicondutores através das técnicas de difração requer que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza que a escala de interesse. As técnicas RHEED e de raios X satisfazem essa condição e são, em muitos casos, técnicas complementares. Neste capítulo, essas duas técnicas serão utilizadas como forma de caracterização *in situ* (RHEED) e *ex situ* (raios X) para estudar o processo de segregação de índio nas camadas de InGaAs depositadas sobre substratos de GaAs. No caso da técnica RHEED, daremos ênfase especial ao estudo da variação da intensidade das oscilações durante o crescimento das camadas. A partir do gráfico representando a intensidade máxima de cada período da oscilação em função do tempo, encontramos uma equação que descreve a variação da intensidade das oscilações, cujo parâmetro principal de ajuste está diretamente relacionado com o coeficiente de segregação. Obtivemos uma excelente concordância entre o valor encontrado por este método e aquele obtido pelas medidas de PL, demonstrando a validade destes dois modelos totalmente independentes. Na caracterização por raios X, as simulações dos resultados experimentais foram realizadas de uma forma diferente da usual. Ao invés de simular uma heteroestrutura usando uma seqüência de camadas homogêneas de diferentes materiais, simulamos separadamente cada monocamada da estrutura. Nesse caso, o coeficiente de segregação foi usado como um parâmetro de ajuste para determinar a composição exata de índio em cada monocamada.

4.2 Intensidade das Oscilações do RHEED

O uso de um feixe de elétrons com incidência rasante para investigar a superfície de amostras data dos princípios da técnica MBE (1969-1970). Todavia, é só no início dos anos 80, com a melhoria das condições experimentais, que foi detectada a variação de intensidade do feixe especular [97] (a parte do feixe incidente que é diretamente refletida pela superfície da amostra sem sofrer difração) do padrão RHEED e sua relação com os parâmetros de crescimento. Desde então, esta característica tem sido amplamente utilizada, pois traz informações importantes sobre a dinâmica de crescimento que são extraídas *in situ* e em tempo real. Isto tornou o RHEED não apenas uma valiosa ferramenta de análise, como também forneceu aos crescedores um retorno eficiente para otimizar as condições de crescimento das estruturas desejadas. Hoje, as oscilações de intensidade do ponto especular são geralmente usadas para determinar a taxa de crescimento dos materiais, a espessura das camadas depositadas e a composição das ligas ternárias.

Todavia, o padrão de difração como um todo fornece mais dados a respeito da superfície sendo investigada, como por exemplo o tipo de reconstrução adotada, a presença de desordem cristalina, a rugosidade da superfície, o modo de crescimento (rico em Ga ou As), etc. As oscilações de intensidade do feixe especular são geralmente observadas quando os parâmetros experimentais levam ao modo de crescimento camada por camada (modo Frank-van de Merwe). Nesse modo de crescimento, as camadas são formadas pela nucleação de ilhas bidimensionais (com uma monocamada de altura) que vão coalescendo até preencher a superfície inteira. A variação periódica da morfologia da superfície durante a deposição das camadas é reconhecida como sendo a causa principal das oscilações do RHEED. Uma típica oscilação da intensidade do feixe especular, obtida na direção azimutal [110], durante o crescimento de camadas de GaAs sobre um substrato de GaAs(001) pode ser vista na Figura 4.1. A partir dessas oscilações, muitos parâmetros podem ser extraídos e analisados. Entre eles, podemos citar o período, a amplitude, a fase e o amortecimento (*damping*) das oscilações. O estudo destes parâmetros em função das condições de crescimento e das condições de difração permite analisar a dinâmica do crescimento.

Porém, do ponto de vista teórico, não há até hoje um consenso sobre a origem exata das oscilações do RHEED. Isto é devido à grande complexidade da teoria dinâmica de difração de elétrons num cristal. Mesmo no caso simplificado de uma superfície perfeitamente lisa, uma teoria dinâmica de difração é razoavelmente complexa. Se estendermos para um caso mais realístico, ou seja, de uma superfície em crescimento com a presença de ilhas de altura e base diferentes se modificando continuamente, uma análise dinâmica é extremamente complexa. Atualmente, o estado da arte em modelos teóricos para a

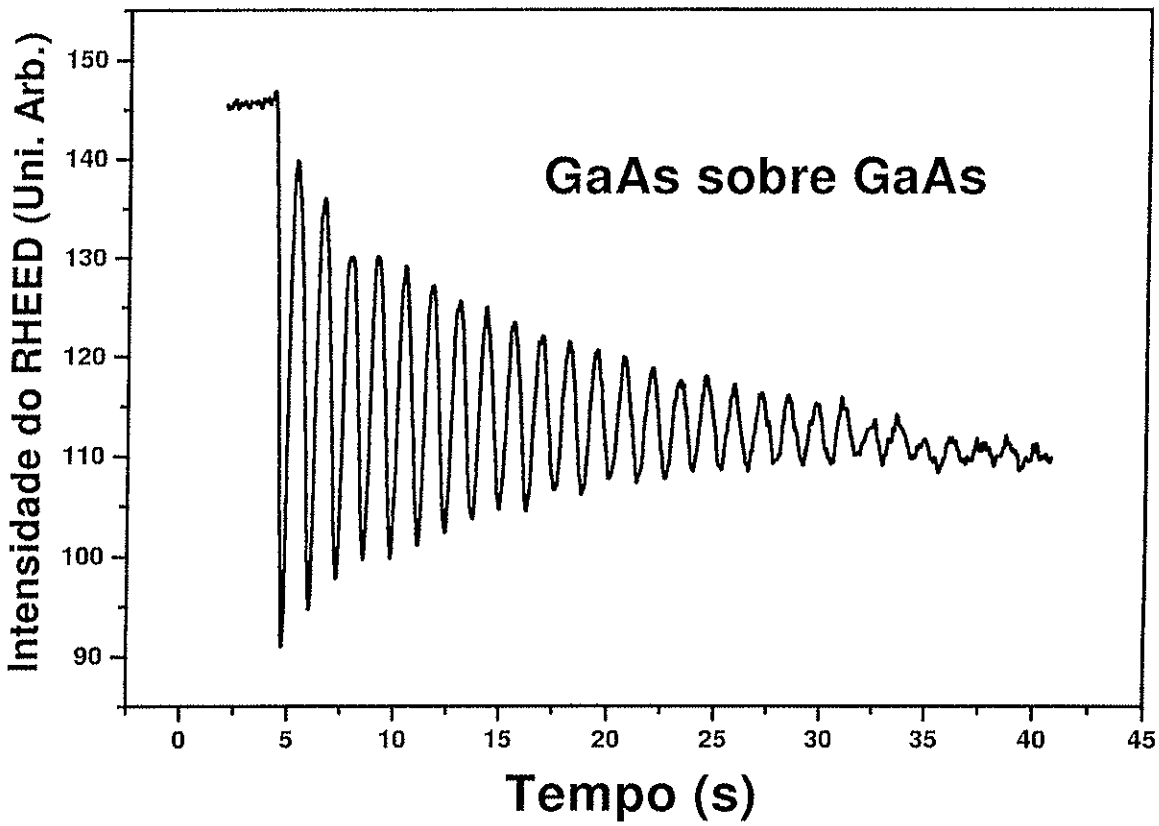


Figura 4.1: Oscilações do RHEED durante o crescimento de camadas de GaAs sobre um substrato de GaAs(001) com o feixe de elétrons incidente na direção azimutal [110].

descrição das oscilações do RHEED envolve um considerável número de simplificações. Isto, é claro, tem suas desvantagens, pois uma descrição mais completa da natureza das oscilações não é levada em consideração. Porém, simples modelos qualitativos podem descrever os mecanismos básicos de uma forma mais útil para a interpretação dos dados.

Os principais modelos encontrados até hoje são: o modelo de nascimento e morte [98] (*Birth-Death Model*), o modelo cinemático [99] (*Kinematical Model*), o modelo de espalhamento de borda [100] (*Edge-Scattering Model*), o modelo de aproximação dinâmica [101] (*Dynamical Approach*) e o modelo de interferência de camada [102] (*Top-Layer Interference Model*). Cada um destes modelos, dentro de suas características, consegue simular de maneira razoável as oscilações do RHEED em alguns casos mais simples (homoepitaxia). Porém, estes modelos apresentam algum tipo de discrepância quando são comparados com dados experimentais obtidos em condições mais complexas (heteroepitaxia, presença de tensão elástica). O mais freqüentemente adotado para fornecer uma explicação intuitiva das oscilações é o modelo de espalhamento de borda, no qual a variação de intensidade do feixe especular é causada pelo espalhamento do feixe de elétrons pela borda das ilhas bidimensionais formadas sobre a superfície. À medida que as ilhas vão aparecendo (por

nucleação), a última camada é formada, e o espalhamento vai aumentando, diminuindo assim a intensidade do feixe especular. Quando o cobrimento da superfície chegou à metade, a densidade de ilhas (e de bordas) é máxima, assim como o espalhamento, o que minimiza a intensidade do feixe especular. Com o crescimento prosseguindo, a camada vai se preenchendo, o que torna a superfície cada vez mais refletora e aumenta conseqüentemente a intensidade do feixe especular. Quando a primeira camada foi completada, a reflexão do feixe é máxima e, portanto, a intensidade do feixe especular também, conforme ilustrado na Figura 4.2. Para as camadas posteriores, o mesmo fenômeno se repete e produz assim as oscilações do RHEED. Neste modelo, a diminuição da intensidade absoluta das oscilações é explicada pelo aumento da rugosidade na frente de crescimento (ilhas que começam a se formar sobre a camada superior antes de completarem a camada inferior) que acaba chegando a um regime de equilíbrio para o qual a densidade de degraus não varia mais com o tempo.

4.2.1 Considerações Sobre as Condições de Difração

Antes de passarmos ao estudo das oscilações do RHEED durante o crescimento do InGaAs, precisamos fazer alguns comentários a respeito das condições de difração que são essenciais para a interpretação dos resultados. De fato, elas podem afetar a análise dos resultados se não forem tomadas algumas precauções básicas. O sistema RHEED é essencialmente uma técnica de superfície onde um feixe de elétrons incide sobre uma amostra com um ângulo rasante. Esse ângulo de incidência pode alterar fortemente a forma das oscilações do RHEED. Na Figura 4.3 estão as oscilações do RHEED obtidas na direção [110] durante o crescimento de camadas de GaAs sob diferentes ângulos de incidência. Na Figura 4.3b, observamos que existe uma simetria na variação do máximo e do mínimo da oscilação para cada período, enquanto que para as Figuras 4.3a e Figuras 4.3c o envelope muda completamente e se torna assimétrico. Segundo o trabalho de Joyce e colaboradores [103], os efeitos do ângulo de incidência são devidos às contribuições de outros mecanismos de espalhamento. Por exemplo, quando o ângulo de incidência é muito grande, o ponto especular pode trazer informações não apenas da superfície, mas também do *bulk* do material. Os efeitos do ângulo de difração também influenciam o padrão de difração do InGaAs, provocando uma drástica mudança na forma das oscilações. A Figura 4.4 mostra as oscilações do InGaAs para os mesmos ângulos de incidência que na Figura 4.3. Observamos novamente a completa modificação das oscilações, e podemos até notar um aumento da intensidade quando o ângulo de incidência é de 3.5^0 graus. Assim, um cuidado especial deve ser considerado quando escolhemos o ângulo de incidência.

Todavia, hoje, é bem estabelecido que o ângulo de incidência correto para analisar o

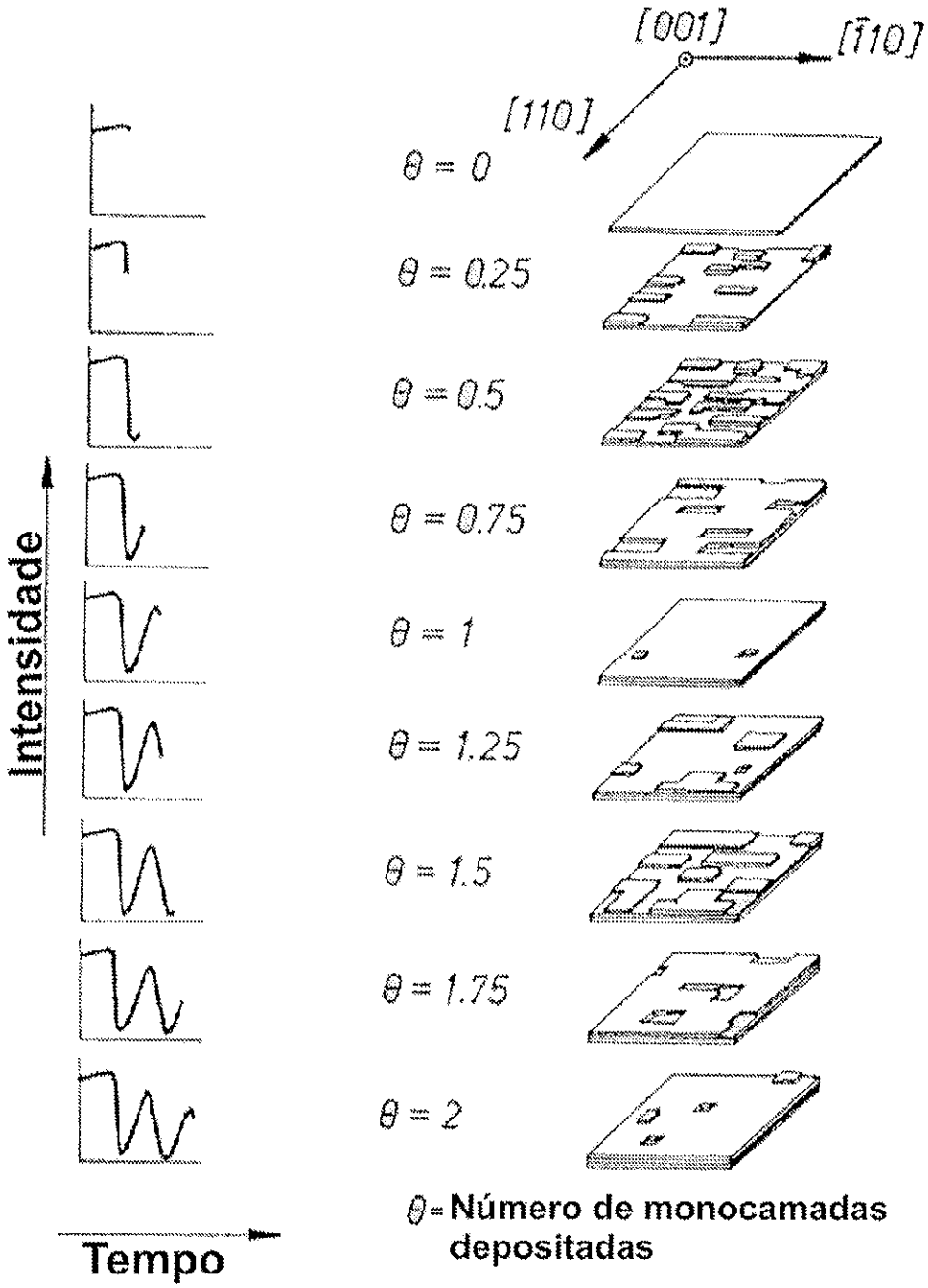


Figura 4.2: Representação da formação das duas primeiras monocamadas de GaAs e a correspondente observação através do sistema RHEED, cujo feixe de elétrons incide na direção [110]; θ representa o número de monocamadas depositadas. Para os substratos nominais, as oscilações do RHEED são geralmente observadas com o feixe de elétrons incidindo paralelamente à direção [110], pois as ilhas são mais alongadas na direção [$\bar{1}$10], propiciando um espalhamento maior na direção perpendicular.

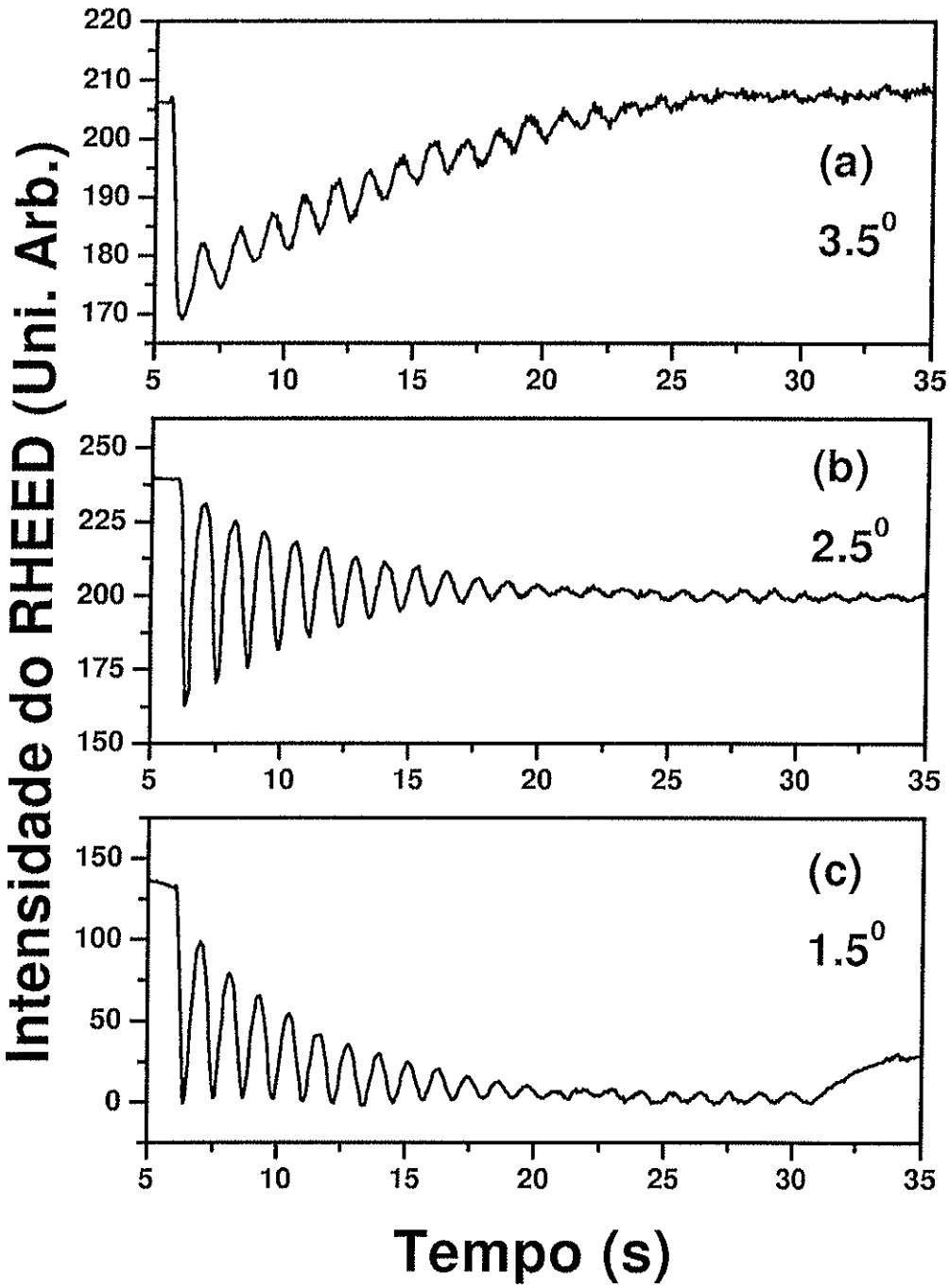


Figura 4.3: Oscilações do RHEED durante o crescimento do GaAs para os ângulos de incidência de (a) 3.5^0 (b) 2.5^0 e (c) 1.5^0.

padrão do RHEED de maneira quantitativa deve ser aquele para o qual as oscilações do GaAs apresentam uma forma simétrica, como mostrado na Figura 4.3b. Nesse ângulo de incidência, as condições de difração minimizam a influência dos outros mecanismos de espalhamento (como as do *bulk*), e a variação da intensidade do feixe especular repre-

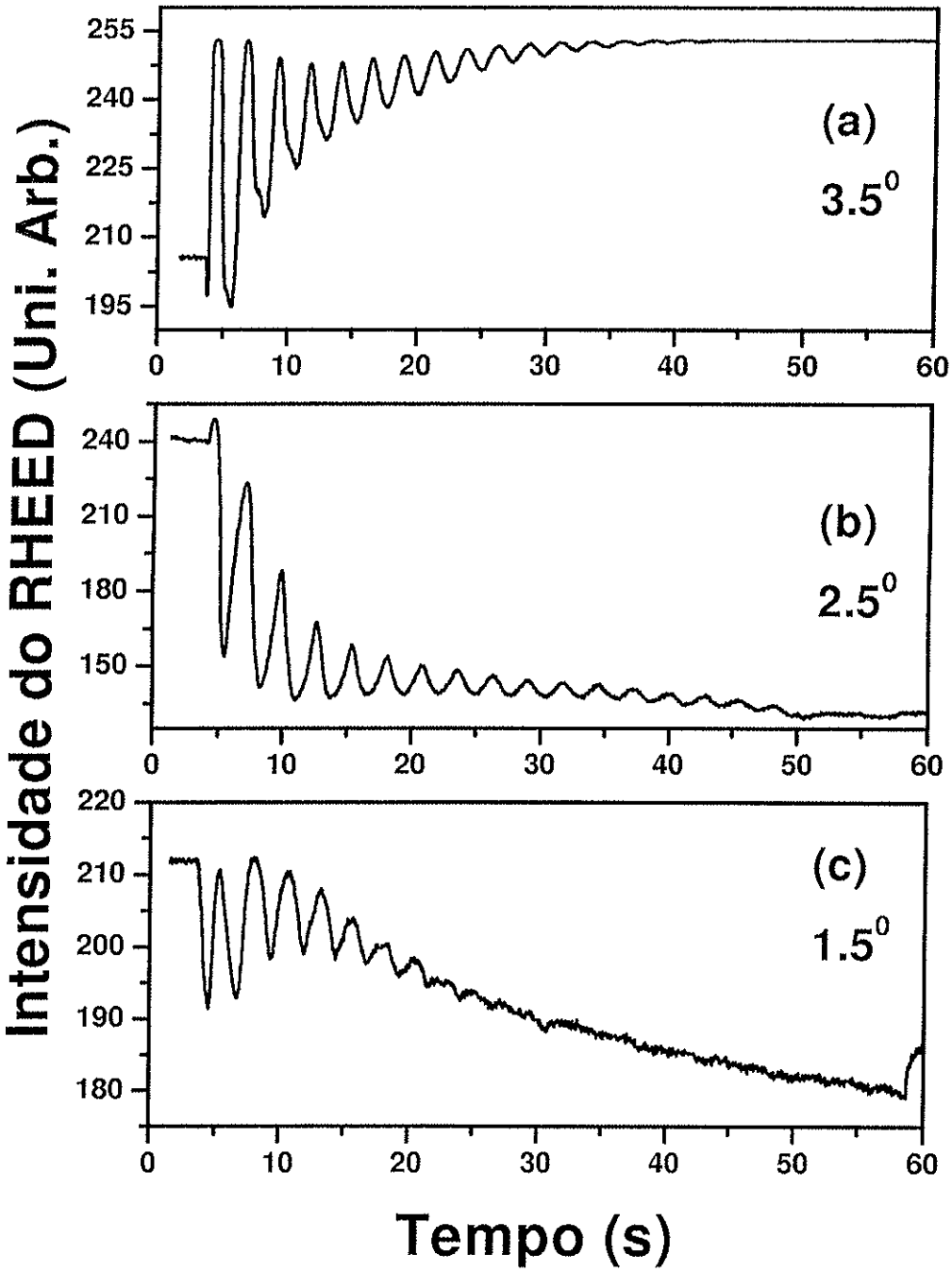


Figura 4.4: Oscilações do RHEED durante o crescimento do InGaAs para os ângulos de incidência de (a) 3.5^0 (b) 2.5^0 e (c) 1.5^0.

senta a mudança da morfologia da superfície. Portanto, enfatizamos que as condições de difração devem ser criteriosamente determinadas para evitar que qualquer efeito espúrio modifique o resultado. Neste trabalho, todos os padrões de difração foram determinados para o ângulo de incidência de 2.5^0 graus.

4.3 Estudo Sistemático das Oscilações do RHEED durante o Crescimento de Camadas de $In_xGa_{1-x}As$ sobre Substratos de GaAs(001) Nominais

4.3.1 Típica Oscilação do RHEED durante o Crescimento de Camadas de $In_xGa_{1-x}As$ e suas Principais Características

No tópico anterior, observamos uma oscilação padrão do crescimento de GaAs sobre um substrato de GaAs(001). Agora, vamos analisar as características das oscilações do RHEED durante o crescimento do InGaAs sobre um substrato de GaAs(001) e as oscilações do GaAs depositado sobre as camadas de InGaAs, como ilustrado na Figura 4.5. Estas oscilações foram obtidas em nosso sistema MBE através do sistema RHEED incorporado na máquina e correspondem ao crescimento de 25 monocamadas de $In_{0.19}Ga_{0.81}As$ crescidas a 520 ^{0}C com uma velocidade de crescimento de 0.69 ML/s. Logo após o crescimento das camadas de InGaAs, uma interrupção de crescimento de 20 s foi realizada e 18 monocamadas de GaAs foram crescidas na mesma temperatura que as camadas de InGaAs, porém com uma velocidade de 0.56 ML/s. Toda esta estrutura foi crescida na presença de um fluxo de As equivalente a uma pressão de 5.4x10^{-6} Torr.

Percebemos, numa primeira análise, que a variação da intensidade das oscilações do InGaAs depositado sobre o GaAs exibe um comportamento que é diferente daquele observado para o crescimento do GaAs sobre GaAs (Figura 4.1). Esta rápida queda da intensidade das oscilações do InGaAs é uma característica que tem sido observada em vários trabalhos [104, 105]. O outro fato marcante da Figura 4.5 decorre das oscilações do GaAs durante o crescimento sobre o InGaAs. Mais uma vez, é evidente que o comportamento observado é diferente quando o GaAs é crescido sobre GaAs. Neste caso, o máximo das oscilações do GaAs sobre o InGaAs aumenta progressivamente durante o crescimento, até chegar a um regime de saturação.

A partir destas primeiras informações extraídas das oscilações do RHEED da Figura 4.5, podemos supor que os primeiros estágios do crescimento das camadas de InGaAs não ocorrem da mesma maneira que para as camadas de GaAs da Figura 4.1. De fato, devido ao desacordo do parâmetro de rede entre o InAs (6.0584 Å) e o GaAs (5.6533 Å), o crescimento do InGaAs sobre o GaAs é realizado sob tensão até uma espessura crítica. Isso é possível porque ocorre uma deformação tetragonal da célula unitária do InGaAs para que seu parâmetro de rede no plano paralelo ao substrato se iguale ao do GaAs. Essa deformação elástica da camada de InGaAs, para acomodar a tensão proveniente do contato com o substrato de GaAs, favorece a nucleação de novas ilhas sobre a superfície,

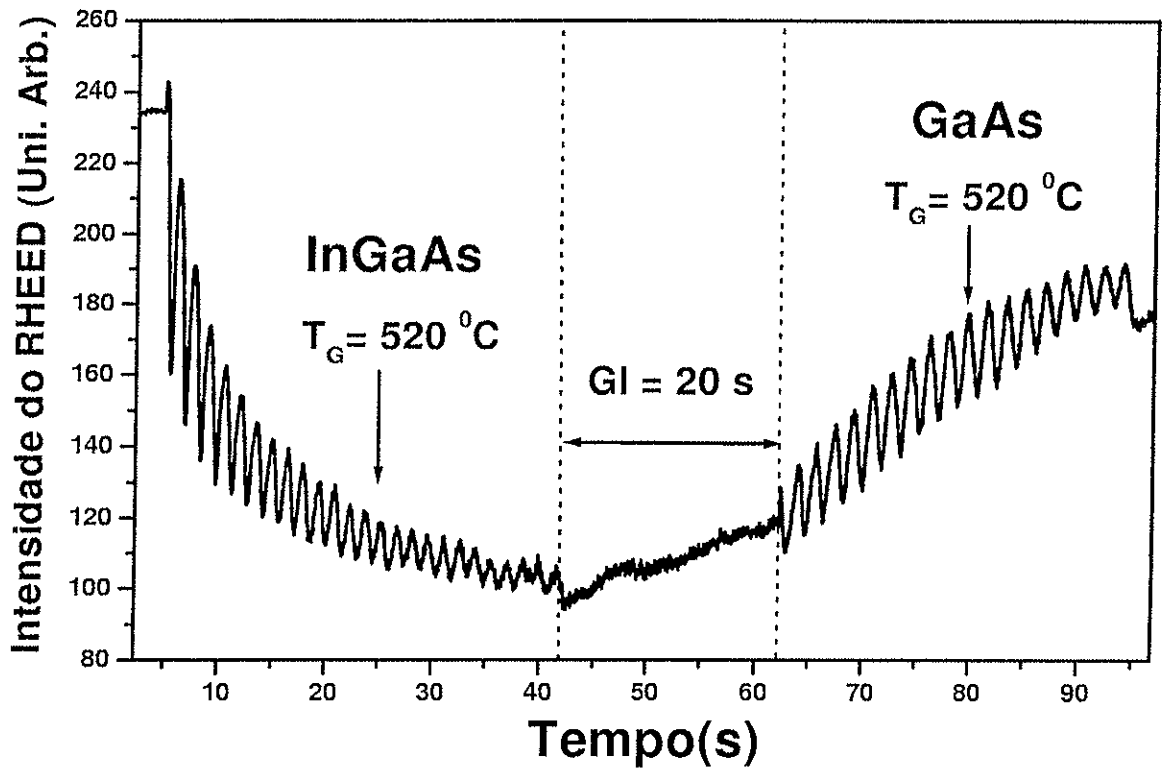


Figura 4.5: Oscilações do RHEED durante o crescimento de camadas de InGaAs (à esquerda) a uma temperatura de 520 ^{0}C sobre um substrato de GaAs(001). Também podemos observar as oscilações do RHEED do GaAs (à direita) crescido sobre o InGaAs após uma interrupção de crescimento (*Growth Interruption*, GI) de 20 s.

apesar da camada inferior não estar completa. Isto resulta do fato que o surgimento de uma alta densidade de ilhas possibilita uma relaxação parcial mais eficiente da tensão nas bordas e, portanto, diminui a energia total do sistema, o que não é possível se a camada inferior for completada antes de começar uma nova (como é o caso do GaAs na Figura 4.1). Os poucos trabalhos publicados [104, 105] na literatura a respeito da interpretação das oscilações do RHEED relacionam geralmente a queda de intensidade rápida das oscilações no início do crescimento com a presença de um maior número de ilhas sobre a superfície (devido à tensão) que aumenta o espalhamento do feixe de elétrons e diminui a intensidade do feixe especular. Contudo, vale ressaltar que esta explicação não é satisfatória, já que, como veremos adiante, esta queda da amplitude das oscilações do RHEED depende fortemente das condições de crescimento e foi também observada no crescimento de camadas de $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ sobre substratos de InP [106], onde não há presença da tensão elástica, já que os dois materiais possuem o mesmo parâmetro de rede. Na verdade, um estudo sistemático da queda do sinal RHEED mostra que ela é menos (mais) acentuada quando a camada de InGaAs é crescida com alta (baixa) temperatura,

baixa (alta) taxa de deposição ou com baixa (alta) razão de fluxos dos elementos V/III. Coincidentemente, a segregação de índio varia da mesma maneira com cada um destes parâmetros, o que nos levou a uma tentativa de relacionar a queda das oscilações do RHEED com algum parâmetro que descreve a segregação.

Existem na literatura pouquíssimos resultados a respeito do estudo da segregação por RHEED. Todos eles são baseados em dois trabalhos pioneiros: o primeiro, de Gerard, [107] usa a transição 2D-3D do surgimento de pontos quânticos de InAs para determinar a quantidade de In acumulada na superfície da camada de InGaAs após seu crescimento. De fato, a espessura crítica de formação dos primeiros pontos quânticos de InAs sobre GaAs(001) é bem conhecida ($\approx$ 1.7 MLs) e pode ser monitorada facilmente pelo RHEED quando o padrão de linhas, característico de um crescimento 2D, se transforma em padrão de pontos por causa da difração dos elétrons pelas ilhas tridimensionais (os pontos quânticos). Quando este método é aplicado para uma camada de InGaAs (crescida anteriormente sobre o substrato de GaAs) sobre a qual deposita-se agora uma camada de InAs, a transição 2D-3D aparece mais cedo, i.e. para uma espessura de InAs menor que 1.7 MLs, o que significa que já havia uma certa quantidade de In na superfície da amostra antes de depositar a camada de InAs. Determinando a espessura de InAs necessária para alcançar a transição, esta quantidade de In preexistente pode ser determinada, e a eficiência da segregação pode assim ser estimada. O segundo trabalho dedicado ao estudo da segregação de índio através do RHEED foi desenvolvido por Mesrine e seus colaboradores [104], tendo como principal base de informação a variação inicial da velocidade de crescimento do InGaP depositado sobre GaAs por epitaxia de feixe químico (*Chemical Beam Epitaxy*, CBE). Estudando o crescimento de $In_{0.49}Ga_{0.51}P$ sobre substratos de GaAs(001) (para esta composição específica, a liga ternária possui exatamente o mesmo parâmetro de rede que o GaAs, o que significa que o crescimento é realizado sem a presença de tensão), esses autores observaram uma diminuição da velocidade de crescimento das primeiras camadas, cujo valor se estabilizava após a deposição de uma certa espessura de material. A interpretação foi relacionada com a presença de uma quantidade de átomos de In flutuando na frente de crescimento (resultado do efeito de segregação deste elemento) que aumentava a desadsorção do trietilgálio (molécula precursora que, uma vez dissociada, fornece o átomo de Ga a ser incorporado na camada) e, portanto, prejudicava a incorporação do Ga nas camadas de InGaP. No início do crescimento, poucos átomos de In estão presentes na superfície, mas à medida que a deposição prossegue, a população dos átomos de In vai aumentando na superfície (devido à segregação que acumula o material na frente de crescimento) até chegar a seu valor de equilíbrio, momento a partir do qual a velocidade de crescimento atinge seu valor constante, mais baixo que o valor inicial. Com a variação desta taxa de crescimento de camada para camada, puderam calcular o

coeficiente de segregação e definir o perfil de composição exato na camada de InGaP.

A partir destes dois trabalhos, fica evidente que nenhuma atenção especial foi dada para o estudo mais detalhado da intensidade das oscilações e sua possível correlação com efeitos da segregação de índio. Como foi bem mencionado anteriormente, o amortecimento das oscilações do RHEED para o InGaAs estaria relacionado ao efeito da tensão elástica que aumentaria a rugosidade da frente de crescimento e portanto diminuiria a intensidade do feixe especular. Contudo, o trabalho de Mesrine [104] mencionado acima mostrou claramente que as oscilações do InGaP crescido sobre GaAs apresentam exatamente o mesmo comportamento, apesar do crescimento não ser realizado sob tensão, visto que, para aquela composição de In, o parâmetro de rede do InGaP é idêntico ao do GaAs. Podemos então especular que esta queda abrupta da intensidade do feixe especular no caso do InGaAs depositado sobre GaAs (como na Figura 4.5) possa estar relacionada com um outro efeito. Para aprofundar nossa compreensão do fenômeno observado, realizamos a deposição de camadas de InGaAs nas mesmas condições experimentais que aquelas da Figura 4.5, mudando apenas a temperatura do substrato durante o crescimento. Observamos claramente na Figura 4.6 que, para temperaturas de crescimento mais baixas (480 ^{0}C e 380 ^{0}C) a queda de intensidade do feixe especular varia significativamente apesar da tensão elástica nas camadas ser nominalmente a mesma para todas as amostras.

A partir das diferenças observadas nas oscilações do InGaAs com a temperatura, resolvemos estudar em detalhes qual seria uma possível explicação para tal comportamento, com o intuito de relacioná-la com o efeito da segregação de índio. Para iniciar o estudo, vamos retornar na Figura 4.5 e identificar os valores das intensidades máximas correspondentes a cada período da oscilação. Com cada valor obtido e o correspondente tempo em que ocorre, podemos encontrar uma função que ajuste os dados experimentais e forneça algum parâmetro com significado físico.

Uma expressão matemática que simula corretamente o amortecimento das oscilações tem a seguinte forma [108]:

$$I(t) = I_1 + I_2 \exp(-t/\tau), \tag{4.1}$$

sendo que I_1 e I_2 são constantes, t é o tempo e τ é a constante de amortecimento. É claro que o ajuste de uma equação com três parâmetros livres pode levar a um perfeito acordo com a experiência. Porém, os valores obtidos podem não ter um significado físico real. Observando a Expressão 4.1, quando $t \longrightarrow \infty$ temos que $I(t) \longrightarrow I_1$, ou seja, I_1 pode ser determinado quando a intensidade das oscilações tende para um valor constante com o passar do tempo de crescimento. Por exemplo, na Figura 4.5, I_1 pode ser determinado com uma certa consistência quando as oscilações passam de 35 s, pois a partir deste valor

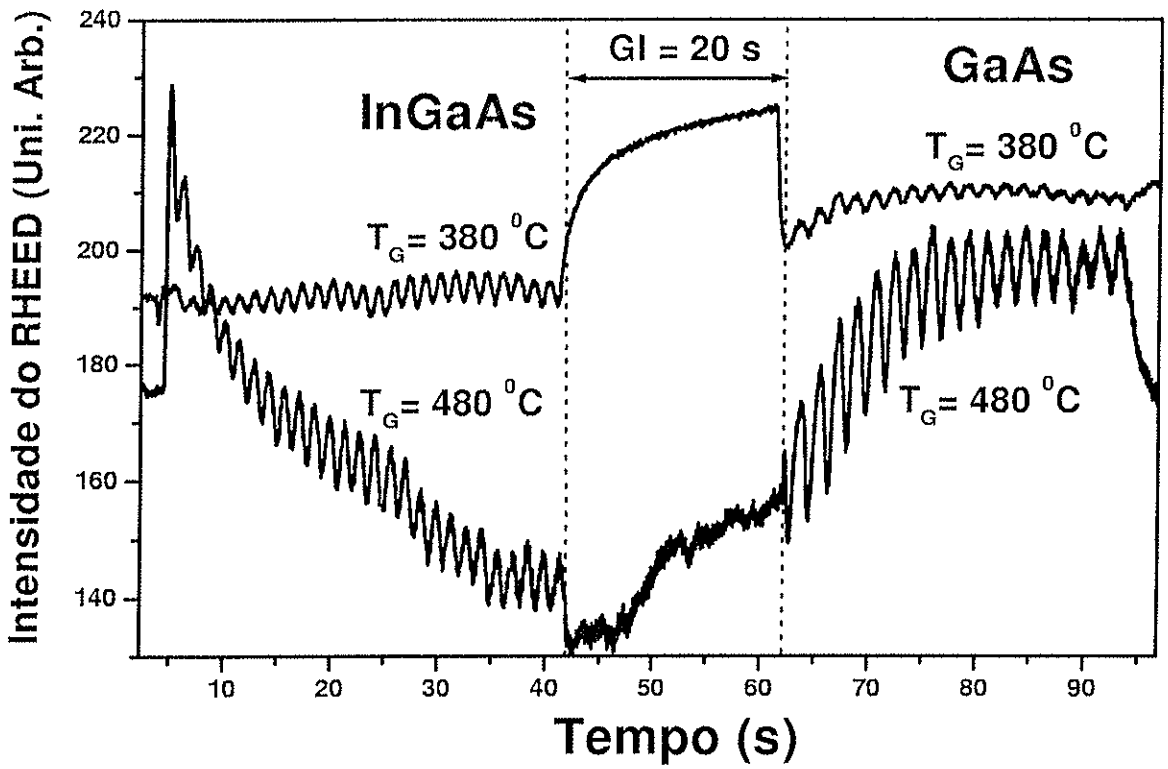


Figura 4.6: Oscilações do RHEED durante o crescimento de camadas de InGaAs sobre um substrato de GaAs(001) nas temperaturas de 480 ^{0}C e 380 ^{0}C. Podemos também observar as oscilações do RHEED do GaAs crescido sobre o InGaAs após uma interrupção de crescimento de 20 s.

as oscilações tendem para um valor constante de intensidade. Este valor experimental é então tomado como sendo o valor de I_1. Conhecendo agora $I(t)$, t e I_1, podemos manipular a Equação 4.1 da seguinte forma para linearizá-la:

$$I(t) - I_1 = I_2 \exp(-t/\tau). \tag{4.2}$$

Aplicando nos dois lados da Expressão 4.2 o logaritmo neperiano ln, teremos:

$$\ln(I(t) - I_1) = \ln(I_2) - t/\tau. \tag{4.3}$$

Fazendo as substituições $Y = \ln(I(t)\text{-}I_1)$, A = $\ln(I_2)$, B = -1/τ e $X = t$, podemos rescrever a Expressão 4.3 como:

$$Y = A + BX, \tag{4.4}$$

que é a equação de uma reta. Desta forma, podemos determinar os parâmetros A e B e conseqüentemente I_2 e τ. A Figura 4.7 mostra a linearização dos dados experimentais da Figura 4.5. A linha contínua é o resultado do ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados. A partir de agora, o parâmetro τ passa a ser o principal ponto da nossa investigação. O valor deste parâmetro para os dados extraídos da Figura 4.5 é de 8.92 s e pode ser convertido em monocamadas usando a taxa de crescimento de 0.69 ML/s empregada para a deposição daquelas camadas de InGaAs. De imediato, tal valor não parece ter qualquer significado físico concreto e representa na verdade o valor característico da espessura de InGaAs para o qual a intensidade inicial das oscilações caiu por um fator e. Todavia, fazendo uma análise mais cuidadosa de alguns trabalhos da literatura, podemos caracterizar a segregação através de um parâmetro conhecido como o comprimento de segregação λ, expresso em monocamadas. Ilg [109] e Muraki [6] têm determinado esse parâmetro por medidas de raios X e SIMS e, através de uma simples relação, obtiveram o coeficiente de segregação R:

$$R = \exp(-1/\lambda). \tag{4.5}$$

Se supusermos que a queda de intensidade das oscilações RHEED for provocada pelo efeito de segregação, a espessura característica τ poderia ser associada ao comprimento de segregação λ. Fazendo esta suposição ($\tau = \lambda$), podemos substituir λ por τ na Expressão 4.5, o que fornece um valor de $R = 0.85$ que, surpreendentemente, está em excelente acordo com o valor dos coeficientes R geralmente obtidos (entre 0.8 e 0.9) para camadas de InGaAs crescidas sobre GaAs em condições semelhantes às nossas. Na Tabela 4.1, mostramos vários valores do coeficiente R obtidos em outros trabalhos para o crescimento da liga InGaAs sobre GaAs. Como pode ser constatado, o valor de R obtido pelas oscilações do RHEED da Figura 4.5 está na faixa esperada, o que parece comprovar que a queda abrupta da intensidade do feixe especular pode estar relacionada à população de átomos de In acumulada na superfície. A igualdade das duas distâncias características τ e λ confirma que o processo de segregação está na origem do comportamento das oscilações do RHEED, e que, dependendo de sua eficiência (i.e. do valor de λ), o perfil das oscilações vai ser mais ou menos abrupto.

Com o objetivo de investigar em detalhes a consistência deste resultado, estudaremos as oscilações do RHEED durante o crescimento de InGaAs sob diferentes condições experimentais. Variando os principais parâmetros que afetam o processo de segregação de índio (por exemplo a temperatura e a velocidade de crescimento, assim como a pressão de arsênio), poderemos avaliar os valores de R obtidos pelas oscilações e desta maneira verificar se tais variações alteram o coeficiente de segregação do modo correto.

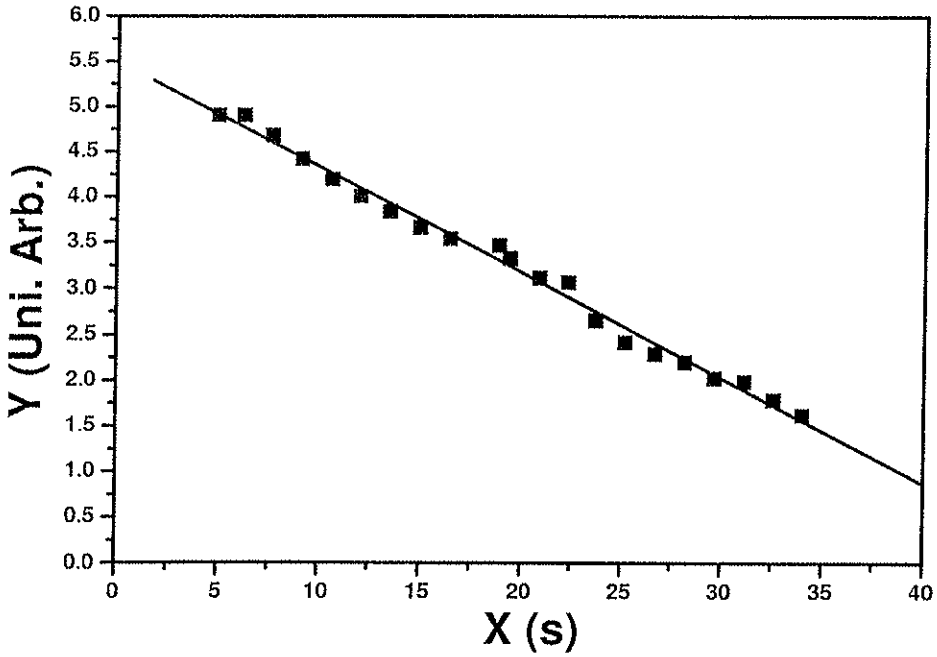


Figura 4.7: Linearização das intensidades máximas de cada período obtidas a partir das oscilações RHEED do InGaAs mostradas na Figura 4.5.

Tabela 4.1: Resumo de alguns valores do coeficiente de segregação R obtidos por diferentes técnicas de caracterização para camadas de InGaAs depositadas sobre GaAs(001).

Autor	Ano	Técnica de crescimento	Técnica de caracterização	Temperatura de crescimento ^{0}C	R
Muraki [6]	1992	MBE	PL e SIMS	520	0.91
Kao [21]	1993	MBE	REMS	540	0.88
Toyoshima [20]	1993	MBE	RHEED	520	0.85
Toyoshima [110]	1994	MBE	RHEED	520	0.84
Ilg [109]	1993	MBE	PL e raios X	520	0.75
Radhakrish [25]	1994	MBE	PL e SIMS	510	0.88
Kaspi [58]	1995	MBE	RHEED	520	0.85
Mesrine [104]	1996	CBE	RHEED	550	0.84
Mesrine [111]	1997	CBE	PL e RHEED	545	0.81
Vanelle [112]	1998	CBE	PL	550	0.82
Lin [113]	1999	MBE	PL	530	0.87
Martini [114]	2000	MBE	PL	520	0.94

4.3.2 Influência da Temperatura de Crescimento

A temperatura do substrato durante o crescimento é provavelmente o parâmetro mais influente no processo de segregação de índio. É bem conhecido que a segregação é ativada termicamente e que uma redução da temperatura de crescimento das camadas de InGaAs deveria limitar a segregação dos átomos de índio. Para verificar este efeito nas oscilações do RHEED, estudamos o comportamento das oscilações para quatro temperaturas de crescimento distintas. Nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 estão as oscilações do RHEED durante o crescimento de 25 monocamadas de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a uma temperatura de 520 ^{0}C, 500 ^{0}C, 480 ^{0}C e 460 ^{0}C, respectivamente. A velocidade de crescimento de 0.96 ML/s foi a mesma para todas as camadas e, após o término do crescimento do InGaAs, uma interrupção de crescimento de 20 s foi realizada. Em seguida, 21 monocamadas de GaAs foram depositadas na mesma temperatura que o InGaAs. A velocidade de crescimento de 0.76 ML/s para o GaAs também foi mantida constante para as diferentes amostras. Todas as camadas foram depositadas na presença de um fluxo de As equivalente a uma pressão de 5.4×10^{-6} Torr. Nosso interesse foi determinar o coeficiente R através das intensidades máximas das oscilações, como já explicado e realizado anteriormente. As curvas sólidas nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 representam o resultado do ajuste dos dados pela Expressão 4.1. Na Tabela 4.2 estão listados os valores de R obtidos para as diferentes temperaturas. Na Figura 4.12 juntamos todas as curvas para obter uma melhor visualização dos resultados simulados com os parâmetros I_2 e τ obtidos pelo ajuste dos dados experimentais das Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11.

Podemos observar que o amortecimento das oscilações do InGaAs é mais rápido quando a temperatura de crescimento diminui, o que modifica os valores de τ e de R de maneira consistente com um efeito de segregação mais fraco (τ e R são menores). As oscilações do $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ apresentadas nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 foram realizadas propositalmente em condições experimentais muito parecidas com aquelas do trabalho de Kaspi e Evans [58] para que os resultados pudessem ser comparados. Constatamos que nossos valores de R são muito parecidos com os deles (obtidos através do método proposto por Gerard [107]), mostrando a validade de nosso método.

Observamos também que, após a interrupção de crescimento de 20 s, a deposição de GaAs sobre a camada epitaxial de InGaAs produz também oscilações cuja intensidade máxima vai variando com a temperatura. Isto é totalmente consistente com nosso modelo, já que, após a deposição das camadas de InGaAs, existe uma população de átomos de índio flutuando sobre a superfície que poderá ser incorporada quando a camada de GaAs será iniciada. Visto que não há mais incidência de átomos de In (estamos agora crescendo unicamente GaAs), os átomos de In presentes na superfície vão ser lentamente

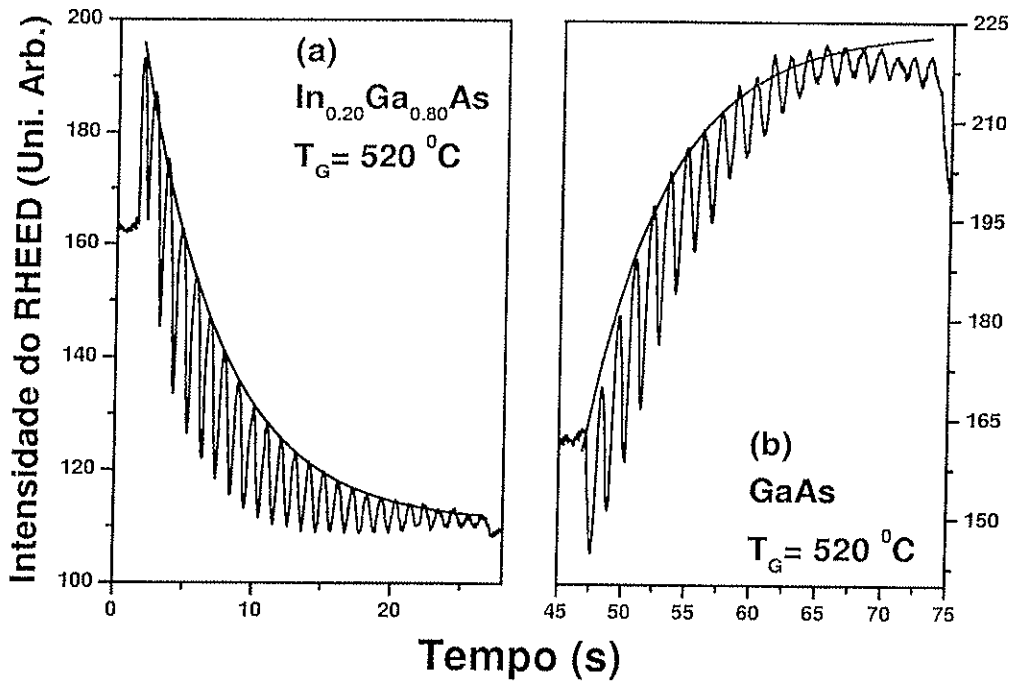


Figura 4.8: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 25 MLs de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 21 MLs de GaAs a 520 ^{0}C sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$.

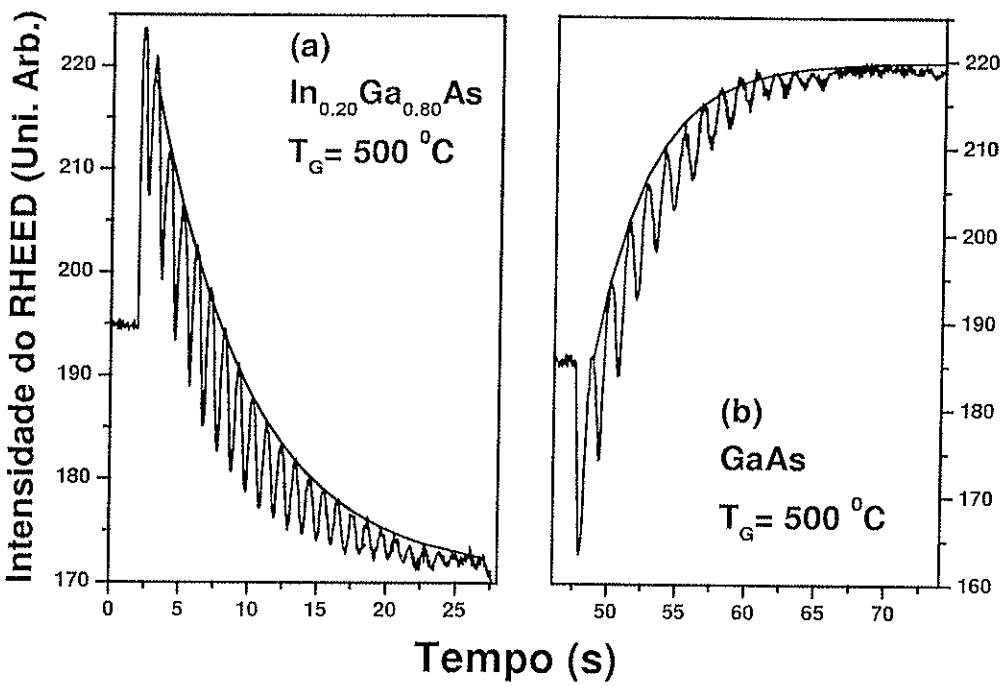


Figura 4.9: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 25 MLs de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a 500 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 21 MLs de GaAs a 500 ^{0}C sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$.

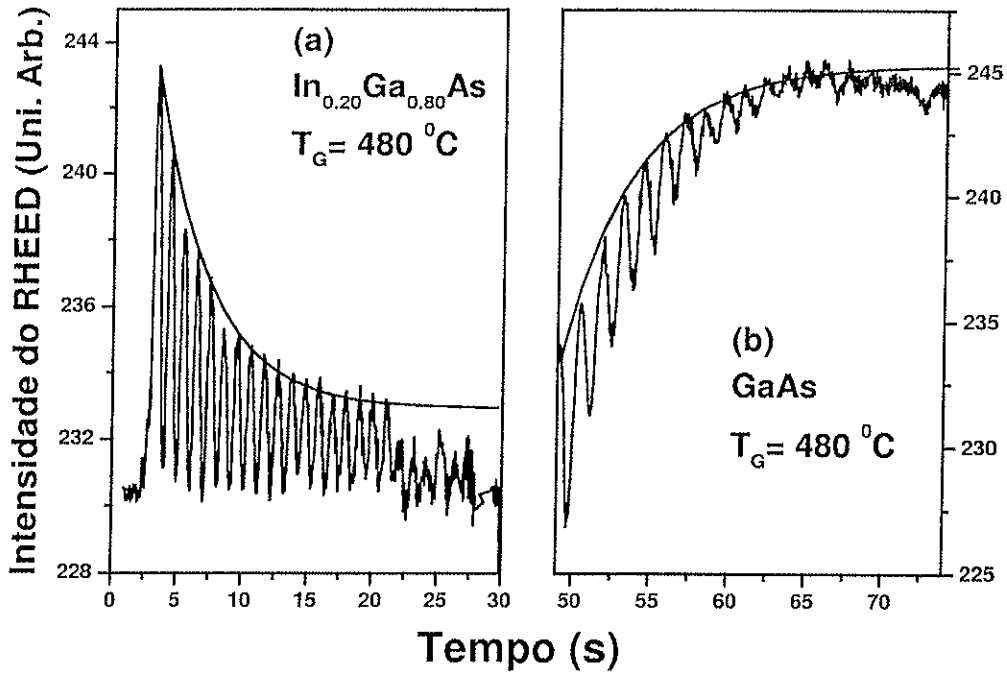


Figura 4.10: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 25 MLs de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a 480 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 21 MLs de GaAs a 480 ^{0}C sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$.

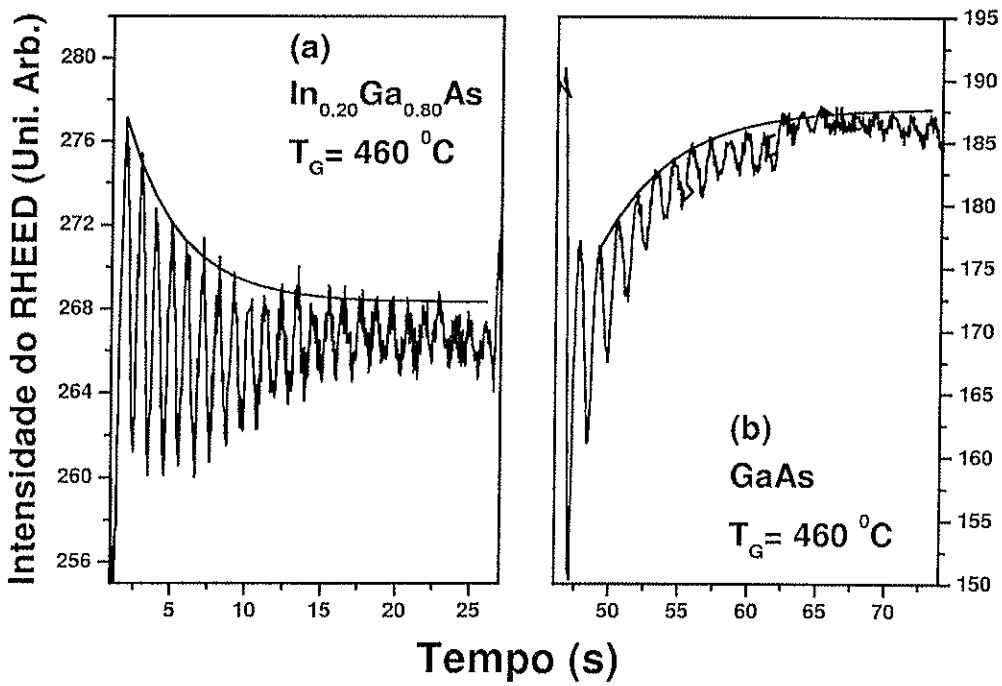


Figura 4.11: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 25 MLs de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a 460 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 21 MLs de GaAs a 460 ^{0}C sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$.

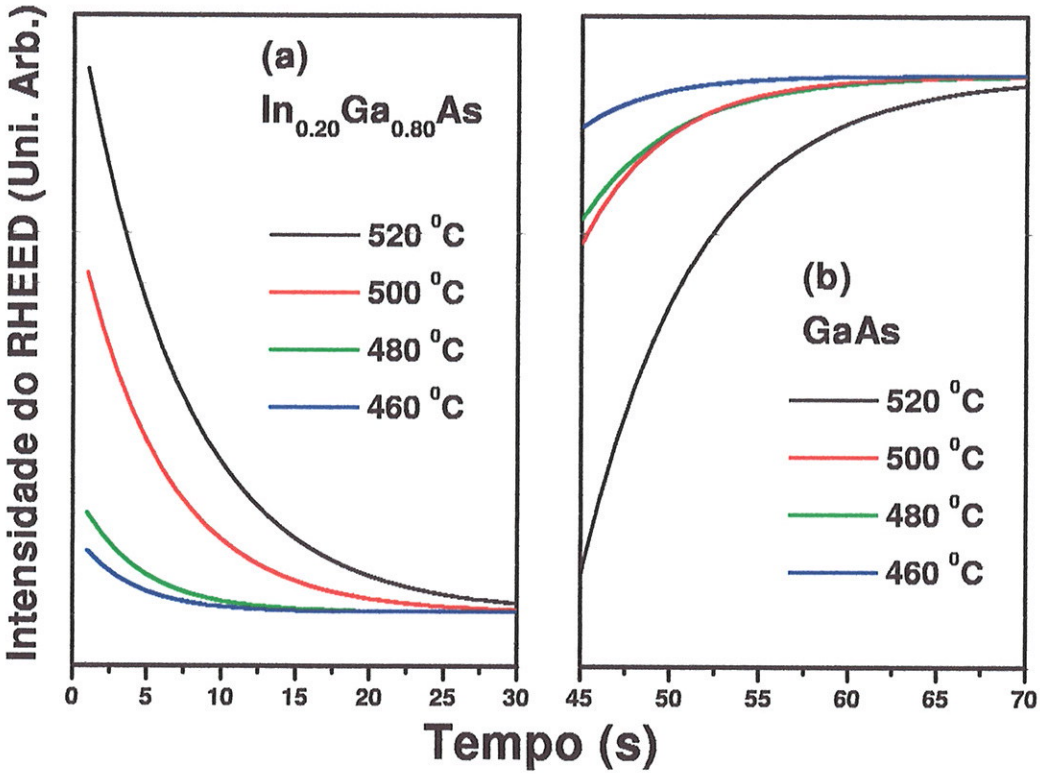


Figura 4.12: Melhores ajustes dos dados experimentais das Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 usando a Equação 4.1. (a) Crescimento do $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ sobre o GaAs. (b) Crescimento do GaAs sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$.

Tabela 4.2: Valores do coeficiente de segregação R obtidos pelas oscilações do RHEED do InGaAs e do GaAs para os dados experimentais das Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 onde a temperatura de crescimento foi variada. Os valores obtidos por Kaspi e Evans [58] em condições muito semelhantes às nossas são também indicados para comparação.

Kaspi e Evans [58]		Nosso Método		
Pressão de As=5x10^{-6} Torr		Pressão de As=5.4x10^{-6} Torr		
V_G=0.97 ML/s		V_G=0.96 ML/s		
90 Å $In_{0.22}Ga_{0.78}As$-GaAs(001)		70 Å $In_{0.20}Ga_{0.80}As$-GaAs(001)		
Temperatura (^{0}C)	R(InGaAs)	Temperatura (^{0}C)	R(GaAs)	R(InGaAs)
520	0.85	520	0.83	0.84
500	0.80	500	0.80	0.81
475	0.79	480	0.79	0.79
450	0.73	460	0.70	0.72

incorporados com a mesma taxa R na camada de GaAs (o processo de segregação de índio é fisicamente idêntico àquele das camadas de InGaAs), diminuindo a população superficial de In e aumentando assim a intensidade do feixe especular. Após um certo número de camadas de GaAs, todos os átomos de In foram incorporados e o crescimento volta a ser do tipo GaAs sobre GaAs. Os valores de R obtidos para as oscilações do GaAs depositado sobre InGaAs estão em excelente acordo com os do InGaAs (conforme pode se visto na Tabela 4.2), o que é consistente, uma vez que o efeito de segregação nas duas ligas deve ser o mesmo. Vale a pena mencionar que estes coeficientes foram obtidos com oscilações diferentes (uma do InGaAs e uma do GaAs para cada temperatura), o que fortalece ainda mais nosso modelo.

4.3.3 Influência da Temperatura da Barreira para uma Temperatura Fixa do Poço Quântico

Mostramos acima fortes evidências de que o comportamento das oscilações do InGaAs é influenciado pela segregação de índio. Observamos também que as camadas de GaAs depositadas sobre InGaAs em várias temperaturas apresentavam o mesmo efeito e forneciam o mesmo coeficiente de segregação. Porém, no caso das Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11, a camada de InGaAs era crescida numa temperatura diferente de amostra para amostra e, portanto, a população de índio na superfície antes do crescimento das camadas de GaAs variava para cada uma delas. Para eliminar esta variável e conferir as oscilações do GaAs sobre o InGaAs para diferentes temperaturas de deposição do GaAs, resolvemos crescer um outro conjunto de amostras no qual todas as camadas de InGaAs seriam crescidas nas mesmas condições (na temperatura de 520 ^{0}C). Nas Figuras 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 estão as oscilações de 25 monocamadas de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ depositadas a 520 ^{0}C com uma velocidade de 0.95 ML/s (quadro da esquerda). No fim do crescimento das camadas de InGaAs, uma interrupção foi realizada e 21 monocamadas de GaAs foram depositadas sobre o InGaAs numa temperatura de 540^{0}C, 530 ^{0}C, 520 ^{0}C, 500 ^{0}C, 480 ^{0}C e 460 ^{0}C, respectivamente. A velocidade de crescimento para o GaAs foi de 0.76 ML/s e permaneceu a mesma para as diferentes temperaturas, sendo que a pressão equivalente do fluxo de As era 7.3x10^{-6} Torr. Na Tabela 4.3 estão listados os coeficientes R obtidos para as oscilações de InGaAs e GaAs. Na Figura 4.19 estão todas as curvas de intensidade obtidas para as oscilações do GaAs através do ajuste com a Equação 4.1.

Podemos observar que, para o InGaAs, o valor de R obtido é de aproximadamente 0.81 para todas as amostras, o que é consistente com a temperatura constante de 520 ^{0}C adotada para todas elas. Isto significa que a mesma quantidade de In segregou em todas as estruturas e que portanto o crescimento do GaAs será realizado nas mesmas condições

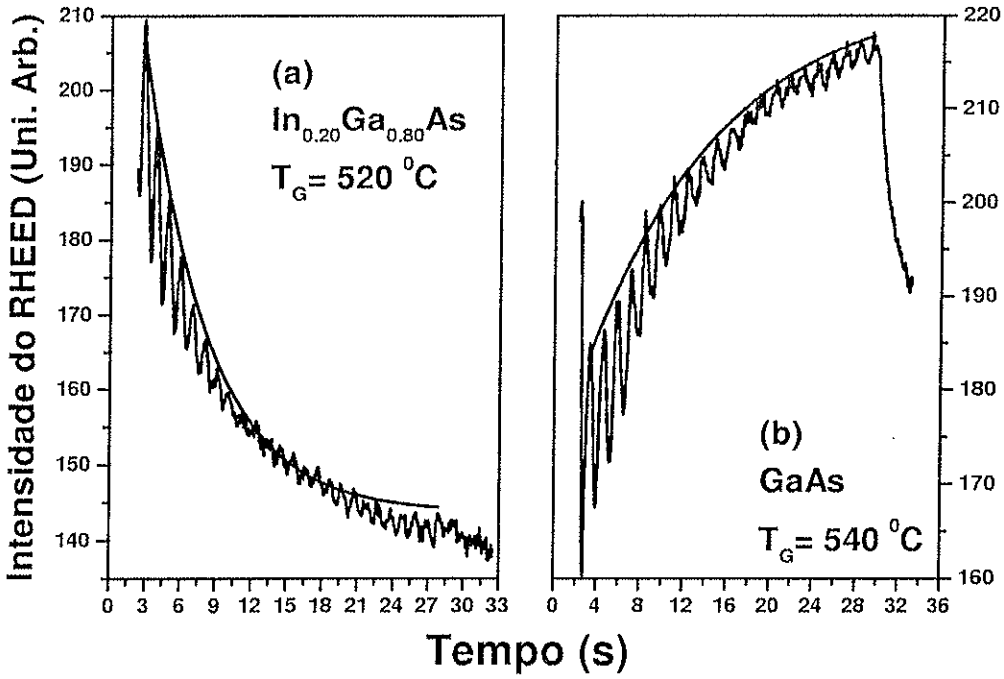


Figura 4.13: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 25 MLs de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 21 MLs de GaAs a 540 ^{0}C sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$.

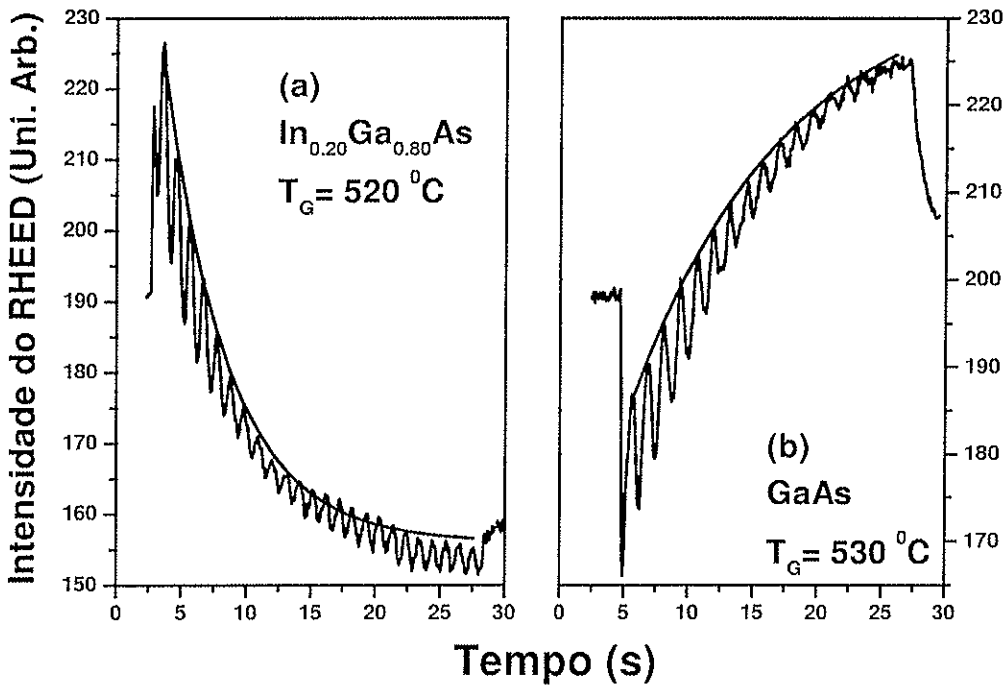


Figura 4.14: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 25 MLs de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 21 MLs de GaAs a 530 ^{0}C sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$.

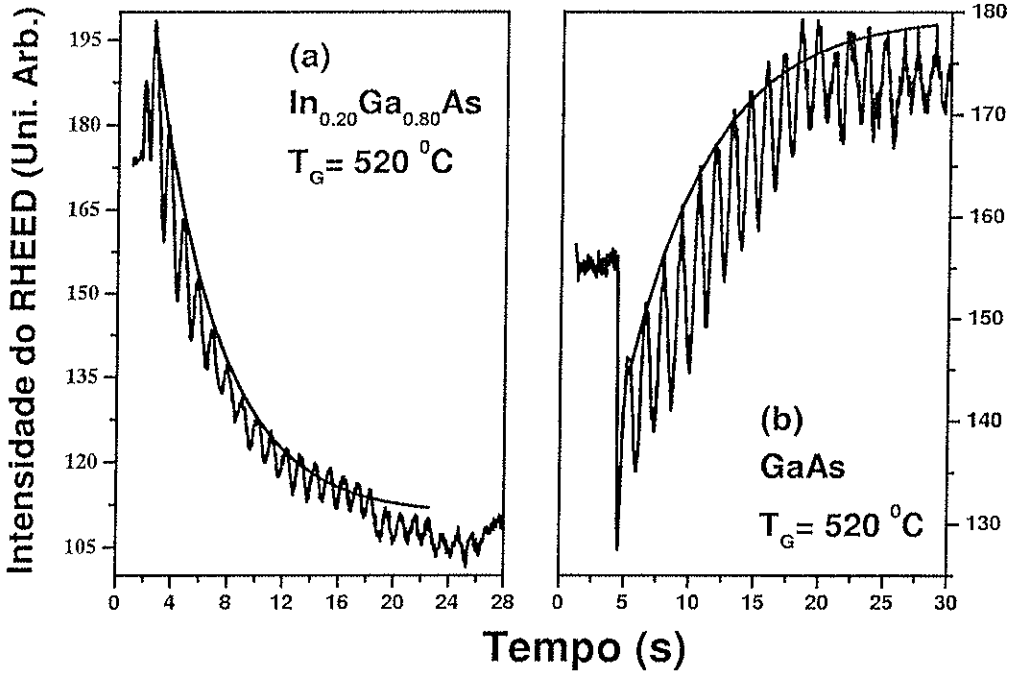


Figura 4.15: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 25 MLs de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 21 MLs de GaAs a 520 ^{0}C sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$.

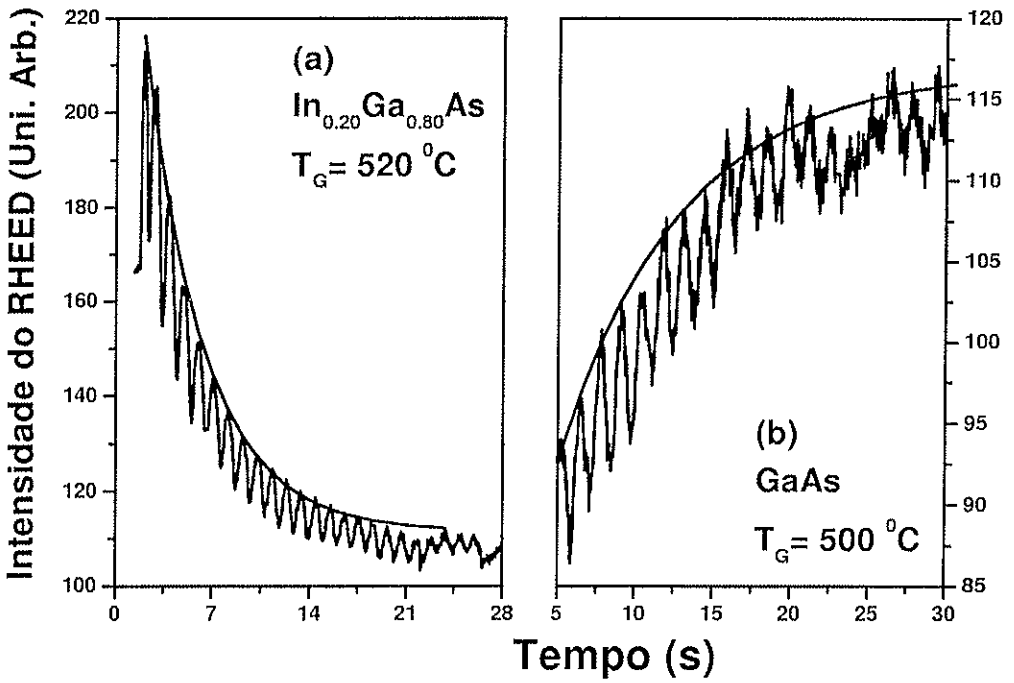


Figura 4.16: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 25 MLs de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 21 MLs de GaAs a 500 ^{0}C sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$.

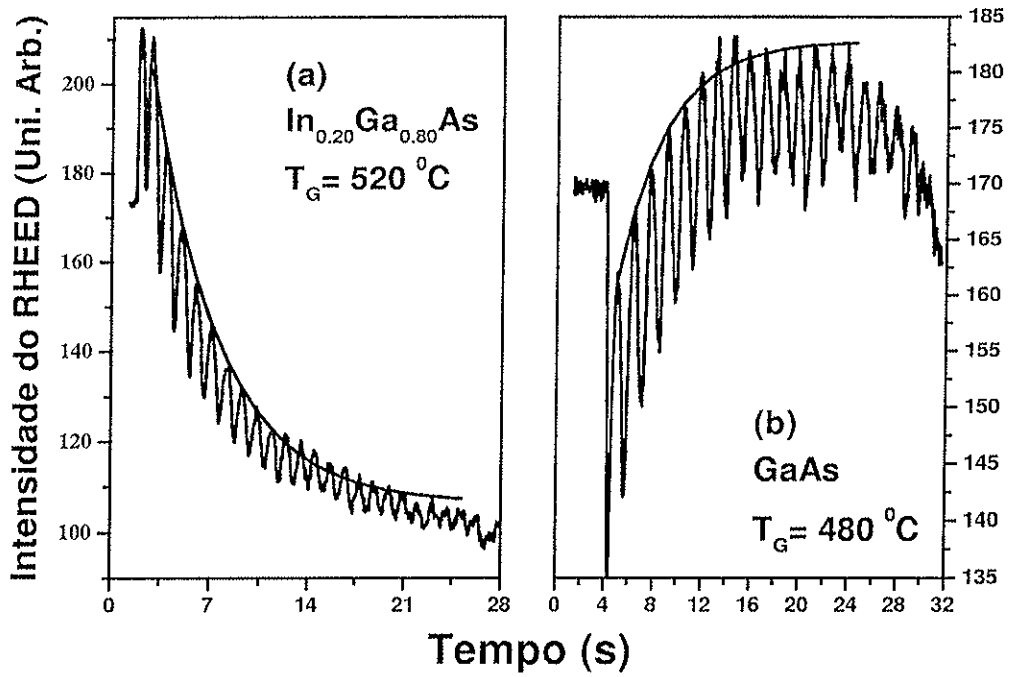


Figura 4.17: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 25 MLs de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 21 MLs de GaAs a 480 ^{0}C sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$.

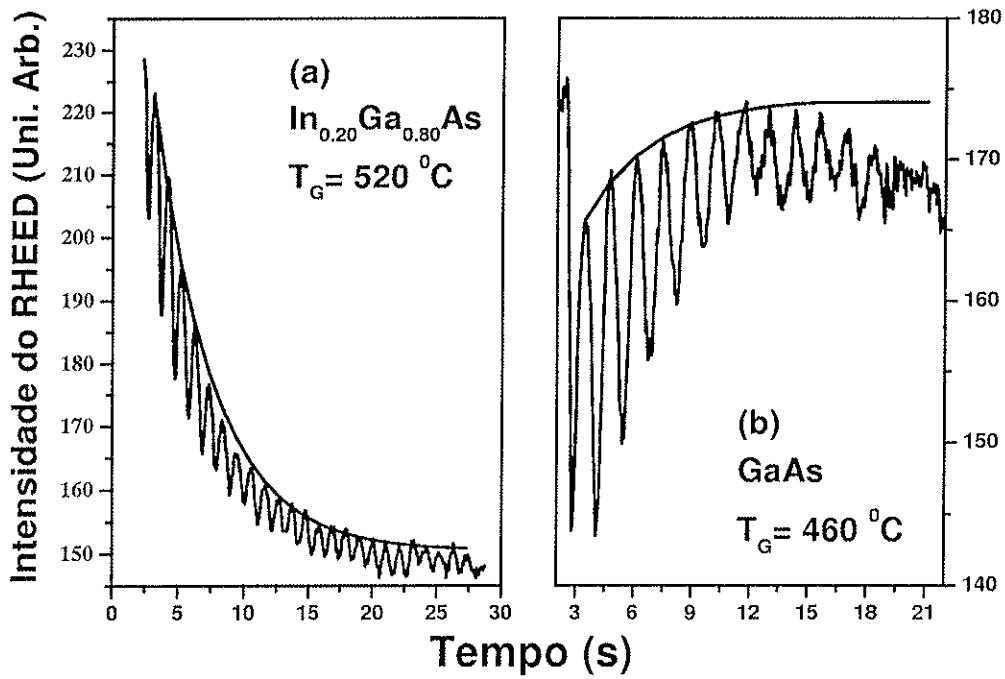


Figura 4.18: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 25 MLs de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 21 MLs de GaAs a 460 ^{0}C sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$.

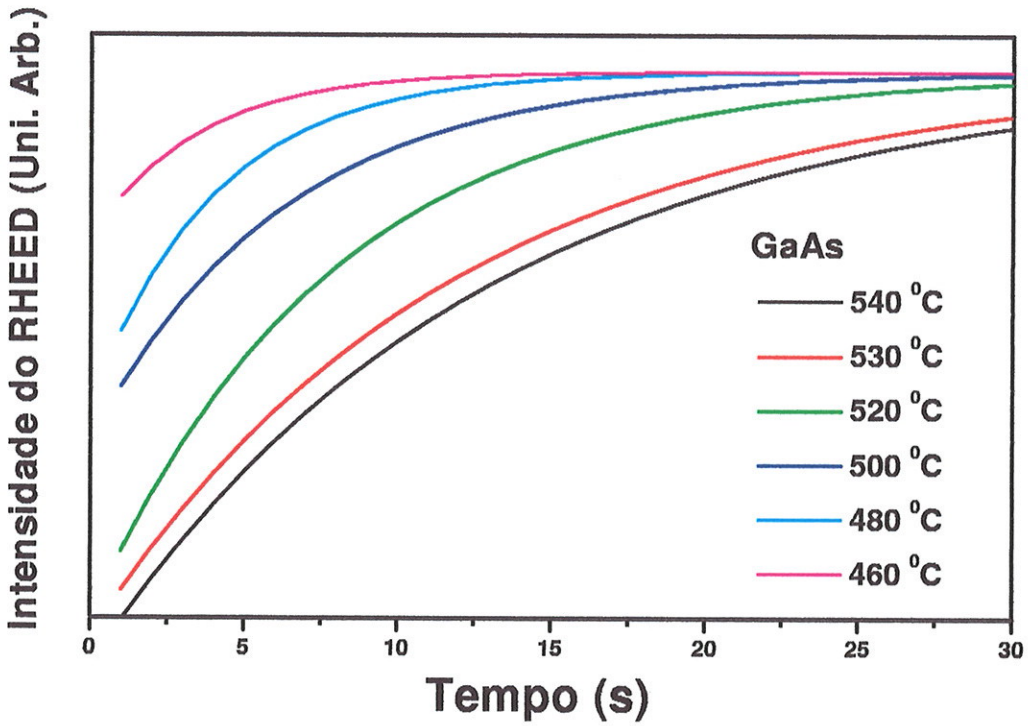


Figura 4.19: Melhores ajustes dos dados experimentais das Figuras 4.13b, 4.14b, 4.15b, 4.16b, 4.17b e 4.18b usando a Equação 4.1. As camadas de GaAs foram crescidas com diferentes temperaturas sobre as camadas de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ crescidas a 520 ^{0}C.

Tabela 4.3: Valores do coeficiente de segregação R obtidos pelas oscilações do RHEED do InGaAs e do GaAs para os dados experimentais das Figuras 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18.

Nosso Método Pressão de As=7.3x10^{-6} Torr V_G=0.95 ML/s 70 Å $In_{0.22}Ga_{0.78}As$-GaAs(001)			
Temperatura (^{0}C) do InGaAs	Temperatura (^{0}C) do GaAs	R(GaAs)	R(InGaAs)
520	540	0.92	0.81
520	530	0.88	0.82
520	520	0.83	0.81
520	500	0.80	0.80
520	480	0.78	0.81
520	460	0.73	0.81

para todas as amostras, exceto pela temperatura. O valor de R obtido para o GaAs variou de 0.92 a 0.73 quando a temperatura foi reduzida de 540 ^{0}C para 460 ^{0}C. Este experimento é extremamente interessante para definitivamente mostrar a influência da segregação de índio sobre as oscilações do RHEED. Podemos também conferir que, para uma mesma temperatura de crescimento das camadas de GaAs (ver nas Tabelas 4.2 e 4.3) mas quantidades diferentes de átomos de In inicialmente presentes na superfície (devido a uma temperatura de crescimento diferente das camadas de InGaAs), o coeficiente de segregação R é idêntico, confirmando que o efeito não depende da concentração de índio nas camadas.

4.3.4 Influência da Velocidade de Crescimento

Vamos agora considerar a influência da variação da velocidade de crescimento sobre as oscilações do RHEED. Da mesma forma que a redução da temperatura de crescimento limita a segregação de índio, a alta velocidade de crescimento também age neste sentido, pois limita a difusão superficial dos átomos. Na Figura 4.20 mostramos as oscilações do RHEED durante o crescimento de 8 monocamadas de $In_{0.16}Ga_{0.84}As$ a uma temperatura de 520 ^{0}C. A velocidade de crescimento utilizada foi 0.79 ML/s. Após a deposição do InGaAs, uma interrupção de crescimento de 20 s foi realizada e em seguida 18 monocamadas de GaAs foram depositadas na mesma temperatura de crescimento que a do InGaAs, mas com uma taxa de 0.66 ML/s. Na Figura 4.21 estão as oscilações do $In_{0.19}Ga_{0.81}As$ e do GaAs obtidas nas mesmas condições experimentais que na Figura 4.20, exceto que a velocidade de crescimento foi reduzida para 0.16 ML/s para o InGaAs e 0.13 ML/s para o GaAs. Na Figura 4.22 estão as duas curvas de intensidade obtidas para as oscilações do InGaAs através do ajuste dos dados pela Equação 4.1, considerando a influência da velocidade de crescimento sobre a intensidade das oscilações.

Para as camadas de InGaAs crescidas com alta velocidade, o valor de R foi 0.80, enquanto que para as camadas obtidas com velocidade reduzida, o coeficiente encontrado foi 0.88. Fica evidente que, com o decréscimo da velocidade de crescimento de um fator 5, o coeficiente de segregação aumentou de cerca de 10%. Tal comportamento está fisicamente correto, uma vez que a segregação de In diminui com o aumento da velocidade de crescimento de acordo com outros trabalhos [60].

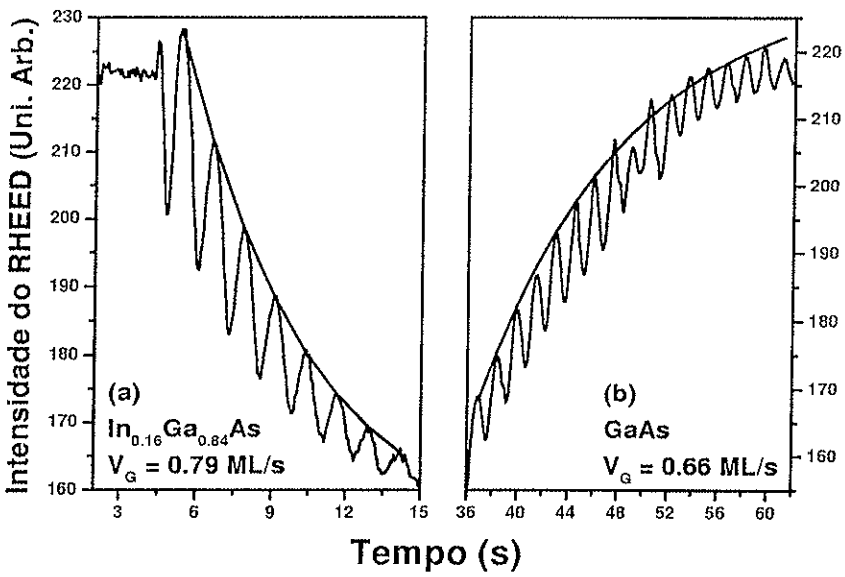


Figura 4.20: (a) Oscilações do RHEED durante o crescimento de 8 MLs de $In_{0.16}Ga_{0.84}As$ sobre GaAs com velocidade de crescimento de 0.79 ML/s. (b) As oscilações de 18 MLs de GaAs depositadas sobre o $In_{0.16}Ga_{0.84}As$ foram obtidas para uma velocidade de crescimento de 0.66 ML/s. Ambos os experimentos foram realizados a 520 ^{0}C.

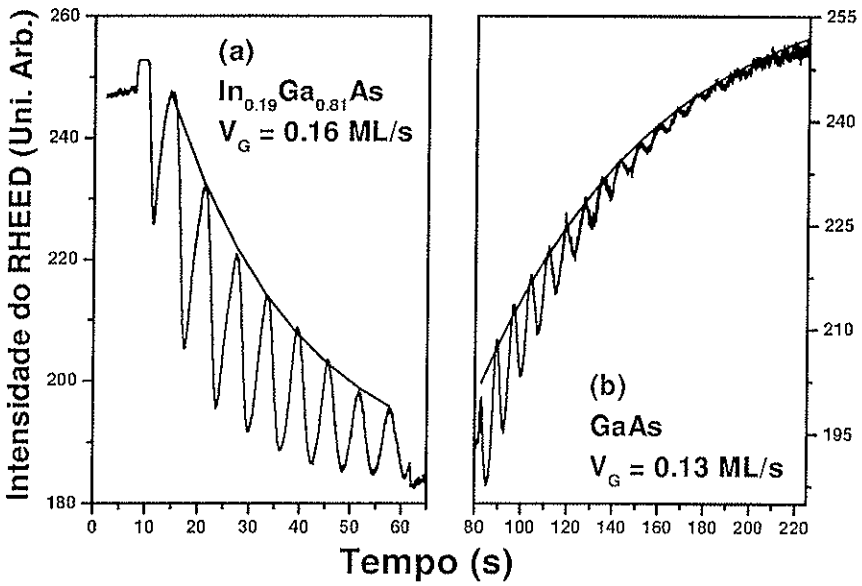


Figura 4.21: (a) Oscilações do RHEED durante o crescimento de 8 MLs de $In_{0.19}Ga_{0.81}As$ sobre GaAs com velocidade de crescimento de 0.16 ML/s. (b) As oscilações de 18 MLs de GaAs depositadas sobre o $In_{0.19}Ga_{0.81}As$ foram obtidas para uma velocidade de crescimento de 0.13 ML/s. Ambos os experimentos foram realizados a 520 ^{0}C.

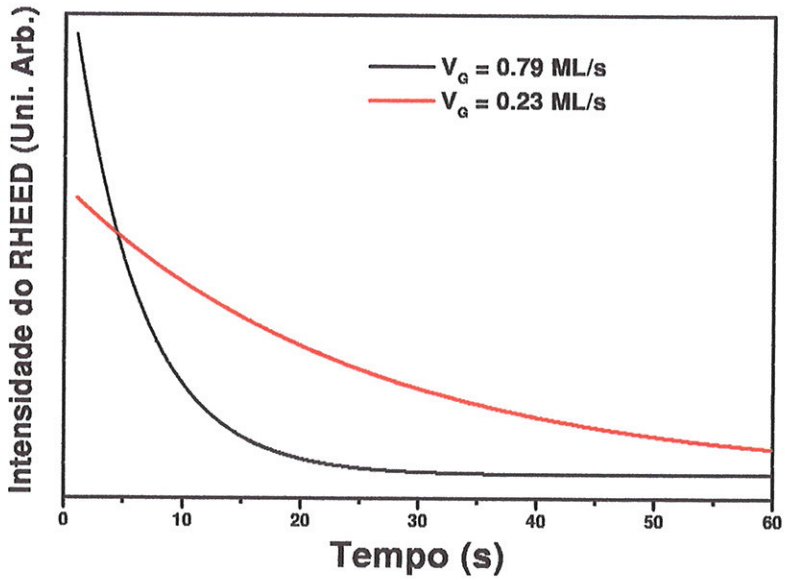


Figura 4.22: Melhores ajustes do dados experimentais das Figuras 4.20a e 4.21a usando a Equação 4.1. O parâmetro experimental variado foi a taxa de crescimento.

4.3.5 Influência da Pressão de Arsênio

Analisaremos agora a influência da variação da pressão de arsênio (As_4) sobre as oscilações do RHEED. Da mesma forma que a redução da temperatura e a alta velocidade de crescimento agem na redução da segregação, altas pressões de arsênio também são capazes de reduzir o efeito. Neste estudo, utilizamos três pressões de arsênio diferentes. Iniciamos as investigações com um valor de pressão geralmente utilizado para o crescimento do poços quânticos de InGaAs e em seguida aumentamos esse valor de 4 e 8 vezes. Porém, essa variação de pressão só foi utilizada para crescer as camadas de InGaAs, pois as barreiras foram crescidas sempre com a mesma pressão de arsênio. A variação rápida (em alguns segundos) da pressão de arsênio de quase uma ordem de grandeza durante o crescimento foi possível graças à instalação (no segundo semestre de 2001) de uma nova célula *cracker* equipada com uma microválvula.

As Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 mostram as oscilações do RHEED durante o crescimento de 35 monocamadas de $In_{0.13}Ga_{0.87}As$ com pressões de arsênio de $1.0x10^{-5}$, $4.0x10^{-5}$ e $8.0x10^{-5}$ Torr, respectivamente. A temperatura de crescimento foi de 520 ^{0}C e a velocidade de crescimento de 0.35 ML/s foi a mesma para todas as camadas de InGaAs. Em seguida, 35 monocamadas de GaAs foram depositadas na mesma temperatura que as camadas de InGaAs, mas sempre com uma pressão de arsênio de $1.0x10^{-5}$ Torr nos três casos. A velocidade de crescimento de 0.30 ML/s para o GaAs também foi mantida constante para as diferentes amostras. Na Figura 4.26 estão todas as curvas obtidas para

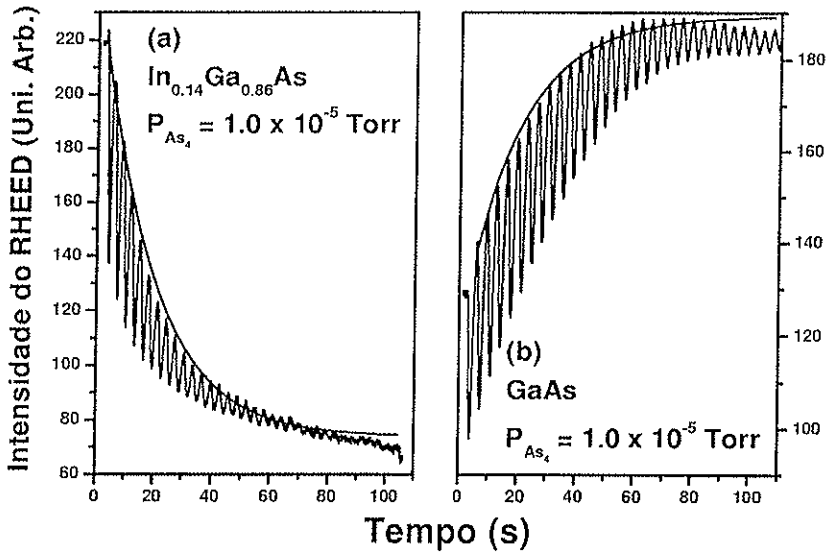


Figura 4.23: (a) Oscilações do RHEED durante o crescimento de 35 MLs de $In_{0.14}Ga_{0.86}As$ sobre GaAs com velocidade de crescimento de 0.35 ML/s. (b) As oscilações de 35 MLs de GaAs sobre o InGaAs foram obtidas para uma velocidade de crescimento de 0.30 ML/s. Ambas as oscilações foram obtidas a 520 ^{0}C com pressão de arsênio de 1.0x10^{-5} Torr.

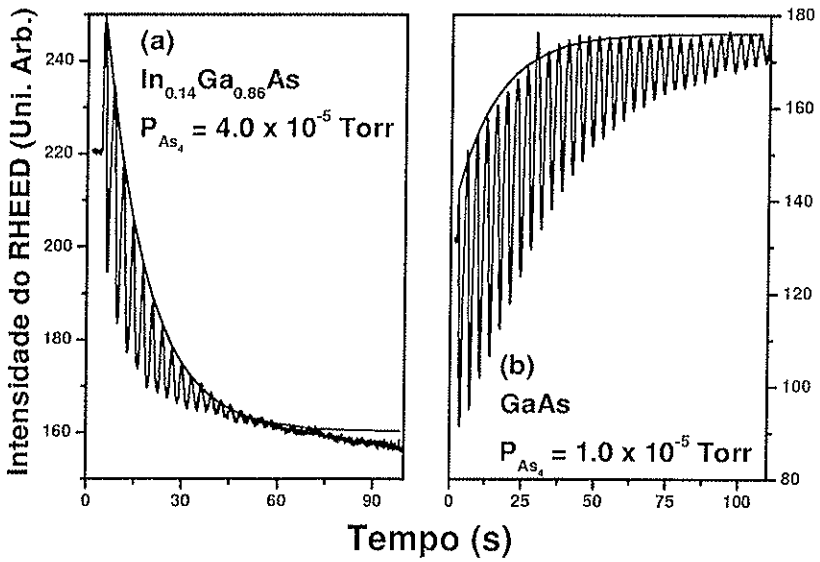


Figura 4.24: (a) Oscilações do RHEED durante o crescimento de 35 MLs de $In_{0.14}Ga_{0.86}As$ sobre GaAs com velocidade de crescimento de 0.35 ML/s e pressão de arsênio de 4.0x10^{-5} Torr. (b) As oscilações de 35 MLs de GaAs sobre o InGaAs foram obtidas para uma velocidade de crescimento de 0.30 ML/s e pressão de arsênio de 1.0x10^{-5} Torr. Ambas as oscilações foram obtidas a 520 ^{0}C.

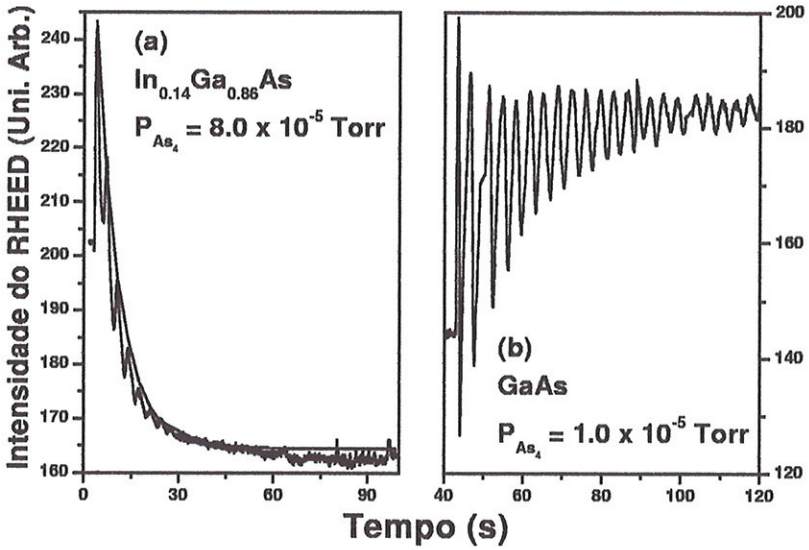


Figura 4.25: (a) Oscilações do RHEED durante o crescimento de 35 MLs de $In_{0.14}Ga_{0.86}As$ sobre GaAs com velocidade de crescimento de 0.35 ML/s e pressão de arsênio de 8.0x10^{-5} Torr. (b) As oscilações de 35 MLs de GaAs sobre o InGaAs foram obtidas para uma velocidade de crescimento de 0.30 ML/s e pressão de arsênio de 1.0x10^{-5} Torr. Ambas as oscilações foram obtidas a 520 ^{0}C.

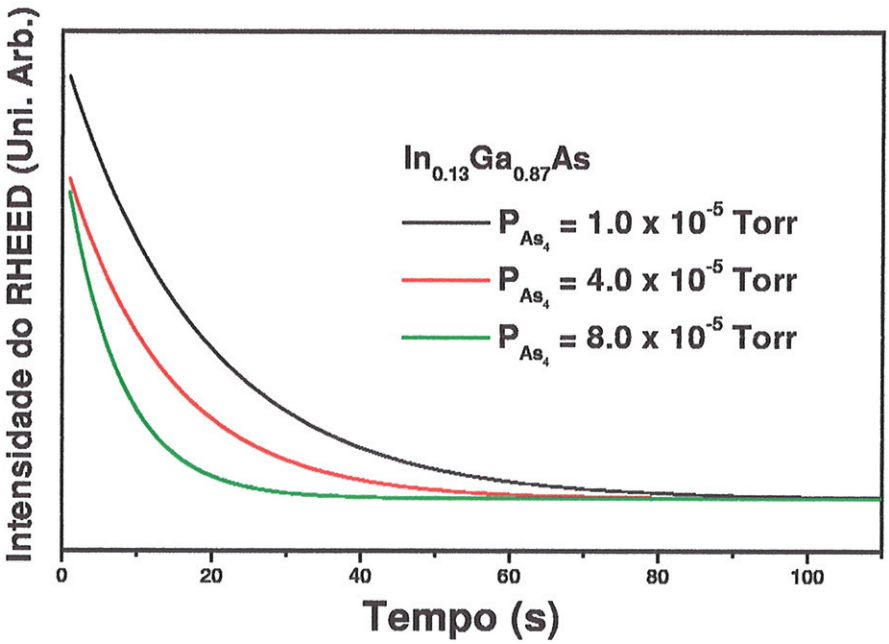


Figura 4.26: Melhores ajustes dos dados experimentais das Figuras 4.23a, 4.24a e 4.25a usando a Equação 4.1. O parâmetro de crescimento variado foi a pressão de arsênio durante a deposição das camadas de InGaAs.

as oscilações do InGaAs através do ajuste com a Equação 4.1, considerando a influência da pressão de arsênio sobre a intensidade das oscilações. Observamos claramente nos três casos uma mudança na forma do amortecimento. A Tabela 4.4 mostra os coeficientes R obtidos. Notamos que os valores de R para as oscilações do InGaAs decrescem com o aumento da pressão de arsênio, como de fato era esperado. Esses resultados em função da pressão de arsênio comprovam definitivamente a influência da segregação de índio sobre as oscilações do RHEED.

Tabela 4.4: Coeficientes R obtidos através das oscilações do RHEED das Figuras 4.23a, 4.24a e 4.25a.

Pressão de Arsênio para o InGaAs (Torr)	R(InGaAs)
1.05×10^{-5}	0.85
4.07×10^{-5}	0.81
8.05×10^{-5}	0.67

4.3.6 Reevaporação de Índio

Nesta parte, vamos aplicar o método de evaporação de índio no final do crescimento das camadas de InGaAs e em seguida crescer o GaAs para observar o comportamento das oscilações do RHEED do GaAs sobre o InGaAs. Como já vimos anteriormente, a segregação de índio durante o crescimento de InGaAs leva a um aumento da população de índio na frente de crescimento. Quando o GaAs é crescido sobre o InGaAs, o índio acumulado é incorporado progressivamente nas camadas de GaAs, até desaparecer completamente da superfície. Porém, foi demonstrado na literatura que, devido ao seu estado adsorvido, esse excesso de índio na superfície das camadas de InGaAs podia ser eliminado interrompendo-se simplesmente o crescimento e aumentando a temperatura do substrato [115]. Este procedimento funciona porque os átomos de índio flutuando na superfície são fracamente ligados ao substrato e podem ser evaporados eficientemente com temperaturas maiores que 550 ^{0}C.

Para estudar este processo, propusemos o seguinte procedimento. Primeiro, crescemos as camadas de InGaAs numa temperatura de crescimento fixa. Após a deposição do InGaAs, uma interrupção de crescimento foi realizada durante a qual aumentamos a temperatura do substrato para certos valores acima de 550 ^{0}C durante 1 minuto para evaporar o excesso de In acumulado na superfície. Em seguida reduzimos a temperatura para o valor em que as camadas de InGaAs foram inicialmente depositadas e crescemos o GaAs. As Figuras 4.27, 4.28 e 4.29 ilustram as oscilações correspondentes a 25

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 3660
ex. 1

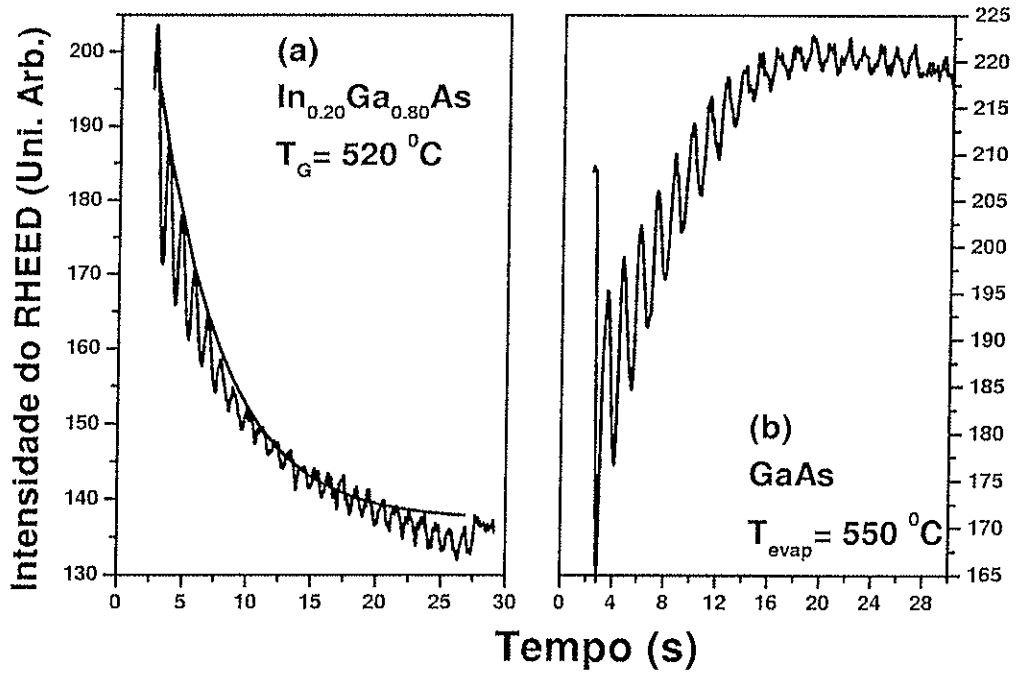


Figura 4.27: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 25 MLs de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 21 MLs de GaAs a 520 ^{0}C sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ após ter aquecido o substrato por 1 minuto a 550 ^{0}C.

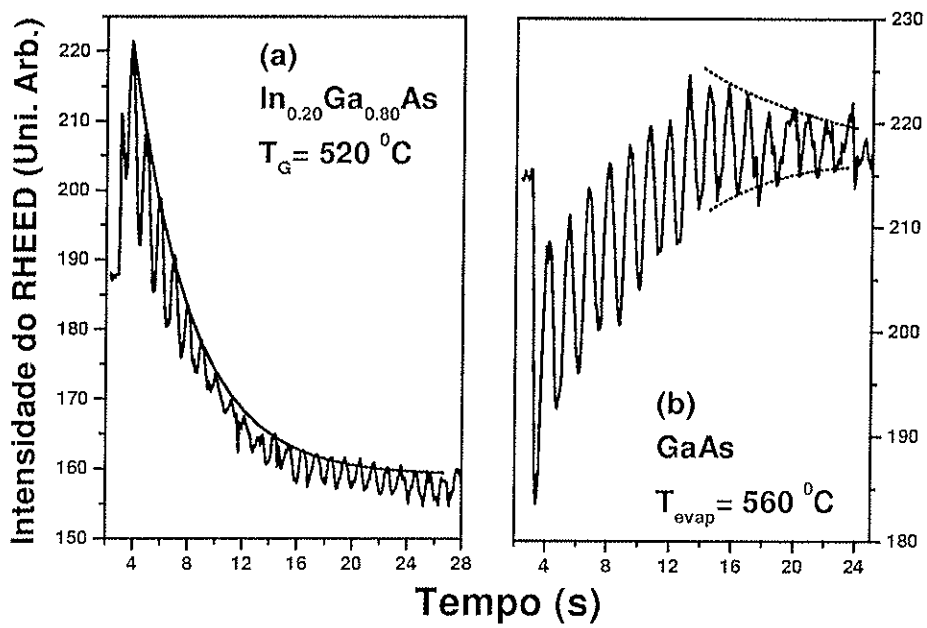


Figura 4.28: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 25 MLs de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 21 MLs de GaAs a 520 ^{0}C sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ após ter aquecido o substrato por 1 minuto a 560 ^{0}C.

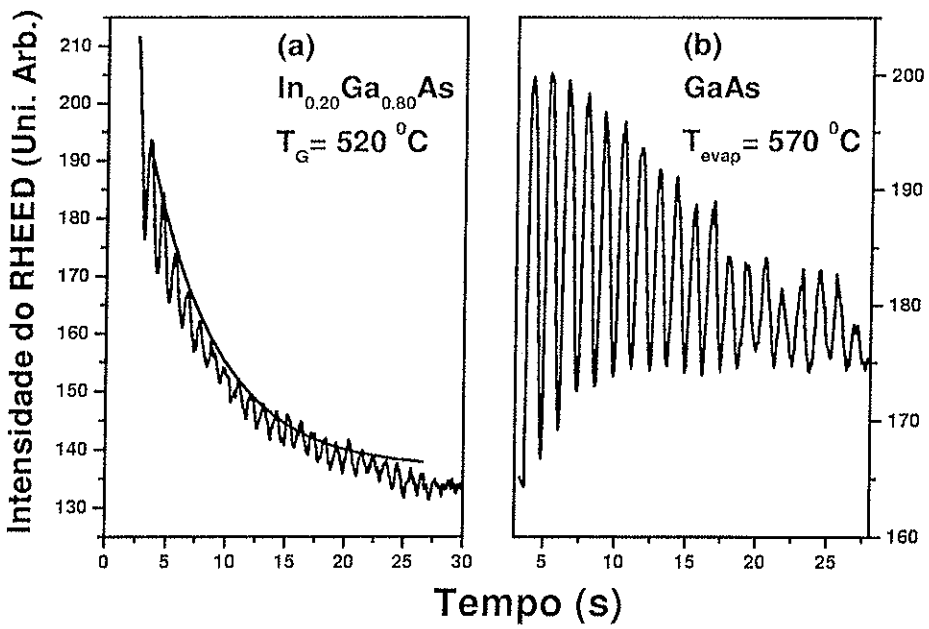


Figura 4.29: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 25 MLs de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 21 MLs de GaAs a 520 ^{0}C sobre o $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ após ter aquecido o substrato por 1 minuto a 570 ^{0}C.

monocamadas de $In_{0.20}Ga_{0.80}As$ depositadas a uma temperatura de 520 ^{0}C com uma velocidade de 0.95 ML/s. Logo depois, a temperatura foi aumentada até 550 ^{0}C, 560 ^{0}C e 570 ^{0}C, em cada uma das amostras, por um minuto, e foi então baixada até 520 ^{0}C, temperatura à qual foram crescidas as camadas de GaAs com uma velocidade de 0.76 ML/s. Os valores de R para as camadas de InGaAs foram todos em torno de 0.82 como esperado. Os valores de R para o GaAs não foram calculados porque a revaporação em alta temperatura foi eficiente e deixou poucos átomos de In na superfície para influenciar as oscilações do GaAs. Isto é particularmente visível nas Figuras 4.28 e 4.29 onde a subida das oscilações de GaAs é curta ou mesmo inexistente e deixou lugar a um padrão muito parecido com aquele do crescimento de GaAs sobre GaAs. Isto confirma que é a camada de índio adsorvida na superfície que influencia a intensidade das oscilações do RHEED.

4.3.7 Comparação com Espectros de PL

Atualmente a PL é a técnica de caracterização mais utilizada para investigar o efeito da segregação de índio em poços quânticos de InGaAs/GaAs. Isso decorre do fato de que a PL é sensível à variação dos níveis de energia dos elétrons e buracos que dependem do perfil de potencial das heteroestruturas semicondutoras. No caso específico de um poço

quântico de InGaAs/GaAs, o perfil de potencial é modificado pela segregação de índio que reduz o conteúdo de índio nas primeiras camadas do poço quântico e aumenta seu conteúdo na segunda barreira de GaAs, modificando o perfil quadrado nominal do poço. Quando comparamos o valor da energia de emissão de um poço quântico (crescido sobre um substrato nominal) calculada teoricamente com o valor obtido a partir do espectro de PL, constatamos que existe sempre um *blueshift* do valor experimental em relação ao valor teórico que é atribuído à segregação. A partir do modelo proposto por Muraki e colaboradores [6], é possível determinar a composição de índio em cada monocamada através do coeficiente de segregação R.

Nesta parte, crescemos um poço quântico de InGaAs para o qual vamos determinar, por medida de PL, a energia de emissão óptica. Vamos também, durante o crescimento, registrar as oscilações do RHEED do InGaAs e do GaAs, e poderemos assim comparar os coeficientes R obtidos pelos dois métodos. A Figura 4.30 mostra as oscilações do RHEED durante o crescimento do poço quântico de $In_{0.14}Ga_{0.84}As$ correspondente a 17 monocamadas deste material crescidas com uma temperatura e velocidade de crescimento de 520 ^{0}C e 0.79 ML/s, respectivamente. As duas barreiras de GaAs de 500 Å de espessura foram crescidas na mesma temperatura que o poço mas com uma velocidade de 0.68 ML/s. Uma interrupção de crescimento de 20 s foi realizada em cada interface e a pressão equivalente do fluxo de As utilizado foi de 5.9×10^{-6} Torr. Os valores do coeficiente R obtido através das oscilações do InGaAs e do GaAs foram 0.83 e 0.84, respectivamente. Na Figura 4.31 está o espectro de PL da mesma amostra obtido em baixa temperatura (1.4 K) com uma baixa potência de excitação (4 mW). A fim de comparar o valor experimental de R obtido pelo RHEED com o valor proveniente da PL, determinamos as energias de confinamento de elétrons e buracos pesados para esse poço quântico quadrado conforme já explicado no Capítulo 2. A energia de ligação do éxciton foi escolhida como sendo 8 meV, valor para um poço de $In_{0.14}Ga_{0.86}As$ de 17 MLs. Com estes dados, o valor teórico da energia de transição óptica para o poço nominal quadrado é 1.4229 eV, o que dá uma diferença de 5.3 meV em relação ao valor experimental (o valor obtido na PL é 1.4282 eV, como pode ser visto na Figura 4.31). Aplicando o modelo de Muraki [6] aos valores de nosso caso, o coeficiente R obtido é 0.83, em excelente acordo com o método do RHEED.

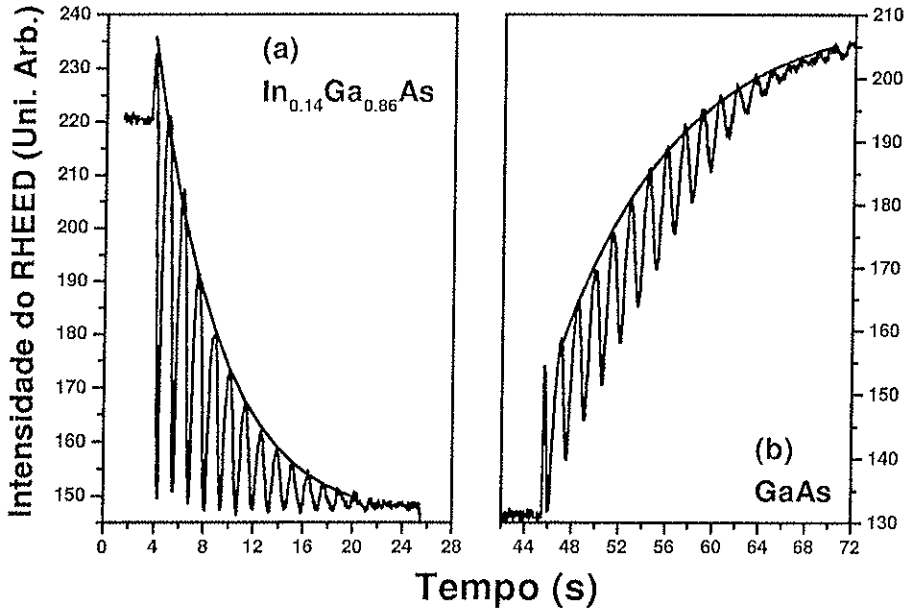


Figura 4.30: Oscilações do RHEED durante o crescimento de (a) 17 MLs de $In_{0.14}Ga_{0.86}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 19 MLs de GaAs crescidas a 520 ^{0}C sobre o $In_{0.14}Ga_{0.86}As$.

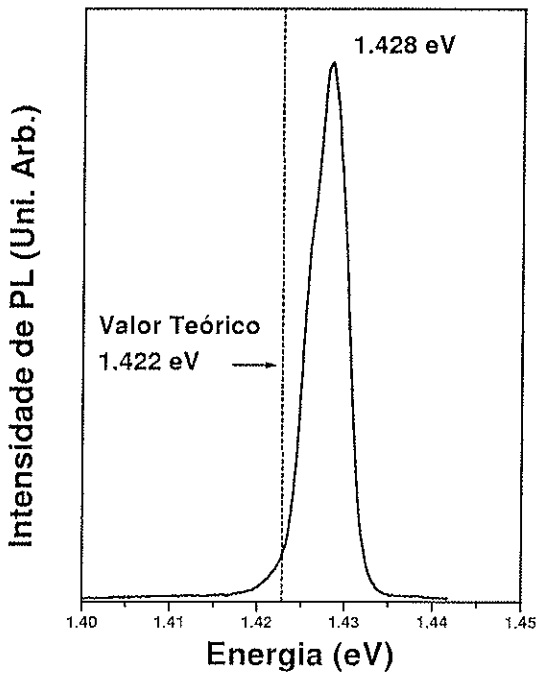


Figura 4.31: Espectro de PL a baixa temperatura (1.4 K) de um poço quântico de $In_{0.14}Ga_{0.86}As/GaAs$ com 17 MLs de largura. A linha tracejada indica o valor teórico da emissão para um poço quântico quadrado com mesma largura e composição.

4.4 Estudo das Oscilações do RHEED durante o Crescimento de Camadas de GaAs e $In_xGa_{1-x}As$ sobre Substratos de GaAs(001) Desorientados

4.4.1 Considerações Preliminares

Vimos nas seções anteriores que o sistema RHEED é uma poderosa ferramenta de análise de superfície. O método proposto para determinar a segregação de índio em tempo real e *in situ* através do amortecimento das oscilações mostrou ser um procedimento extremamente eficiente e prático. O objetivo agora é utilizá-lo para analisar a influência da desorientação da superfície sobre o processo de segregação de índio. Contudo, para este tipo de superfície, dois procedimentos experimentais devem ser considerados a fim de analisar corretamente os dados obtidos.

A primeira consideração diz respeito à dependência da intensidade das oscilações do RHEED em função da temperatura de crescimento. Temos discutido, ao longo deste trabalho, que o modo de crescimento sobre um substrato desorientado pode ocorrer, sob certas condições experimentais, por avanço de degrau ao invés da nucleação de ilhas bidimensionais sobre os terraços. Entre as condições necessárias, a temperatura do substrato exerce um papel importante sobre a transição entre os dois modos de crescimento. De fato, é bem conhecido que, para um dado conjunto de parâmetros de crescimento, existe uma temperatura de transição T_C que determina qual modo de crescimento acontecerá sobre a superfície desorientada. Quando a temperatura de crescimento é maior que T_C, o crescimento ocorre por avanço de degrau, ou seja, os átomos têm mobilidade suficiente para atingirem os degraus e possuem uma alta probabilidade de incorporação naqueles sítios. Nesta situação, a morfologia da superfície não apresenta qualquer mudança durante a deposição da monocamada e, portanto, a intensidade do feixe especular do RHEED permanece constante. Todavia, quando a temperatura do substrato é menor que a temperatura de transição, o modo de crescimento será por nucleação de ilhas sobre os terraços. Como a superfície dos terraços dos substratos de GaAs(001) desorientados é idêntica à superfície de um substrato de GaAs(001) nominal, o processo de nucleação de ilhas sobre os terraços é o mesmo para os dois tipos de superfície. Nesse caso, a morfologia da superfície é modificada durante a deposição da monocamada e a intensidade do RHEED apresenta o perfil oscilatório esperado. A Figura 4.32 mostra a transição dos modos de crescimento em função da temperatura da amostra para a deposição de GaAs sobre um substrato de GaAs(001) desorientado de 1^0 na direção $[\bar{1}10]$.

Como estamos interessados em observar as oscilações e o respectivo amortecimento

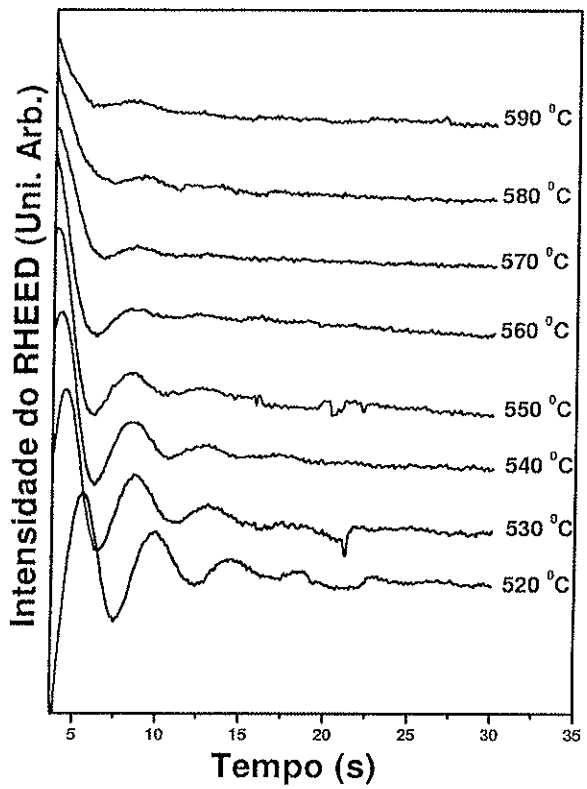


Figura 4.32: Oscilações do RHEED obtidas para várias temperaturas durante o crescimento de GaAs sobre um substrato de GaAs(001) desorientado de 1^0 na direção [$\bar{1}$10]. A taxa de crescimento do GaAs era 0.22ML/s.

durante o crescimento, escolhemos condições experimentais que levam à nucleação de ilhas sobre a superfície. Porém, mesmo assim, só foi possível observar as oscilações para os menores ângulos de desorientação (1^0 e 2^0), uma vez que a temperatura T_C depende do ângulo e da direção de corte (i.e. do tipo de superfície A ou B), bem como da velocidade de crescimento dos elementos do grupo III e da razão dos fluxos dos elementos V e III

O segundo procedimento está relacionado com a direção de incidência do feixe de elétrons. Todas as oscilações do RHEED apresentadas anteriormente foram obtidas quando o feixe incidia na direção [110] do substrato de GaAs. Essa direção é escolhida porque a variação de intensidade do ponto especular é maior para esta direção do que para as demais devido ao alongamento das ilhas na direção perpendicular. Contudo, para analisarmos as oscilações do RHEED sobre substratos desorientados, é essencial que o feixe de elétrons incida sempre paralelamente às bordas dos terraços, conforme mostra a Figura 4.33, para que a contribuição da difração pela alta densidade dos degraus na borda dos terraços seja a menor possível. Isso significa que, para um substrato desorientado na direção [110] (tipo A), o feixe incidente deve estar paralelo à direção [$\bar{1}$10], enquanto que para um substrato desorientado na direção [$\bar{1}$10] (tipo B), o feixe deve estar paralelo à

direção [110]. Embora os padrões de difração sejam completamente diferentes para estas duas direções, as oscilações do RHEED se comportam de maneira equivalente, conforme pode ser visto na Figura 4.34.

Apresentadas todas as considerações iniciais, vamos agora analisar a evolução da intensidade do feixe especular do padrão RHEED durante o crescimento de camadas de InGaAs e GaAs sobre substratos desorientados.

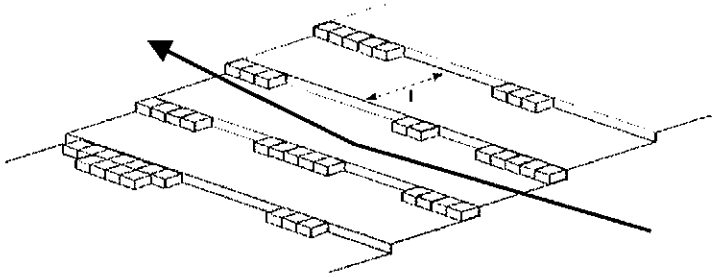


Figura 4.33: Ilustração esquemática da direção de incidência do feixe de elétrons do RHEED (representado pela seta) sobre uma superfície desorientada. É imprescindível que o feixe seja paralelo às bordas dos terraços para minimizar a difração pelos degraus.

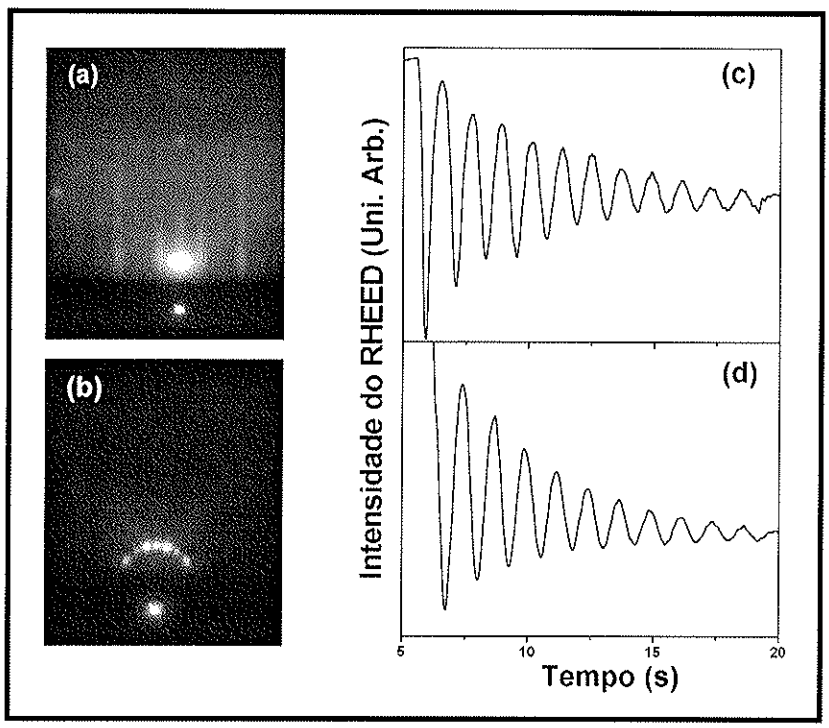


Figura 4.34: Padrão ((a) e (b)) e oscilações ((c) e (d)) do RHEED obtidos durante o crescimento de GaAs sobre um substrato de GaAs(001) nominal nas direções (a) [110] e (b) [$\bar{1}$10], respectivamente.

4.4.2 Resultados

Para verificar a influência da desorientação da superfície sobre o processo de segregação através das oscilações do RHEED, utilizamos substratos de GaAs(001) desorientados de 1^0, 2^0 e 4^0 na direção [110] e 1^0 na direção [$\bar{1}$10]. Um substrato de GaAs(001) nominal foi utilizado como referência em cada um dos casos. As Figuras 4.35, 4.36, 4.37, 4.38 e 4.39 mostram a intensidade das oscilações do RHEED durante o crescimento de 35 monocamadas de $In_{0.13}Ga_{0.87}As$ a uma temperatura de 520 ^{0}C sobre os substratos desorientados de 0^0 (nominal), 1^0 B, 1^0 A, 2^0 A e 4^0 A, respectivamente. A velocidade de crescimento de 0.99 ML/s foi a mesma para todas as camadas de InGaAs e, após o término do crescimento deste material, 35 monocamadas de GaAs foram depositadas na mesma temperatura que o InGaAs, com uma taxa de 0.86 ML/s e um fluxo de As equivalente a uma pressão de $7.2x10^{-6}$ Torr. As curvas sólidas representam o resultado do ajuste pela Expressão 4.1 e todas as curvas do InGaAs estão apresentadas na Figura 4.40.

Para o substrato nominal usado como referência, observamos que o perfil oscilatório durante a deposição das camadas de InGaAs e de GaAs se comporta como já descrito nos experimentos anteriores, indicando que cada monocamada é crescida através da nucleação e coalescência de ilhas sobre a superfície. No caso dos substratos desorientados do tipo A, observamos que as oscilações desaparecem à medida que o ângulo de desorientação aumenta, sendo que apenas 11, 8 e 1 oscilações podem ser observadas para os ângulos de 1^0, 2^0 e 4^0, respectivamente. A explicação física da redução do número de oscilações com o aumento do ângulo de desorientação está relacionada com a mudança gradual do modo de crescimento. Com o aumento do ângulo, os terraços se tornaram menores e mais átomos contribuíram para o modo de avanço de degrau, causando o desaparecimento das oscilações. A mesma explicação é válida para as oscilações do GaAs sobre o InGaAs.

Outra observação que devemos ressaltar é que o número de oscilações apresenta uma dependência com a direção de desorientação para um mesmo ângulo. As oscilações desaparecem muito mais rapidamente para o substrato desorientado de 1^0 do tipo B do que para o de 1^0 do tipo A. Este efeito tem a sua origem na direção em que as ilhas são formadas sobre a superfície. Sobre um substrato de GaAs(001), as ilhas tendem a se alongar na direção [$\bar{1}$10], o que significa que sobre uma superfície desorientada do tipo A (onde os degraus são paralelos à direção [$\bar{1}$10]), as ilhas não coalescem com os degraus até que a monocamada esteja quase completada. Contudo, sobre uma superfície do tipo B, as ilhas podem coalescer com os degraus bem antes do término da deposição da monocamada, o que efetivamente reduz a largura dos terraços. Portanto, as oscilações sobre uma superfície do tipo B desaparecem mais rapidamente do que para uma superfície do tipo A. Esse alongamento das ilhas na direção [$\bar{1}$10] é provocado por uma anisotropia

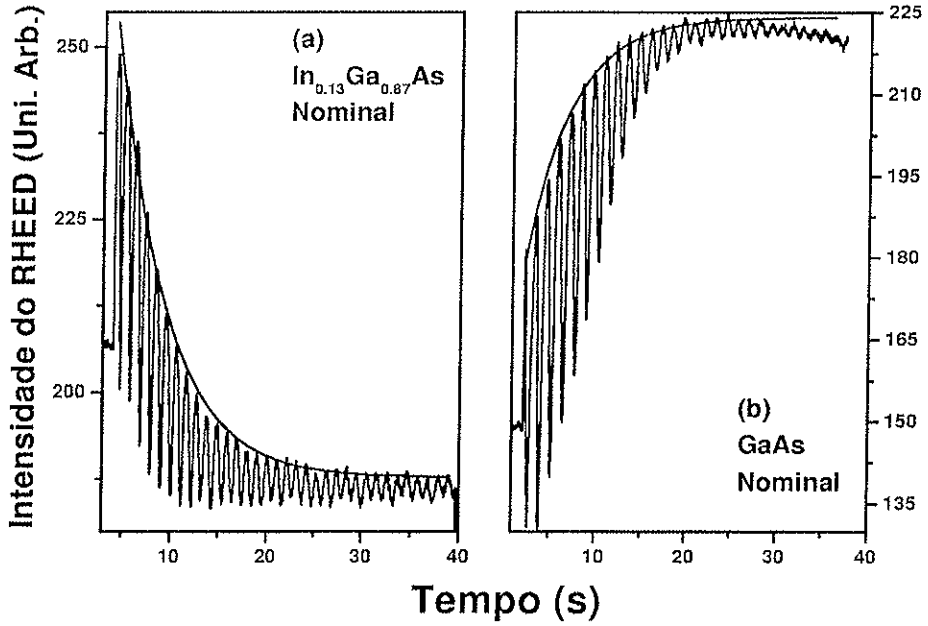


Figura 4.35: Oscilações do RHEED sobre um substrato de GaAs(001) nominal durante o crescimento de (a) 35 MLs de $In_{0.13}Ga_{0.87}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 35 MLs de GaAs a 520 ^{0}C sobre o $In_{0.13}Ga_{0.87}As$.

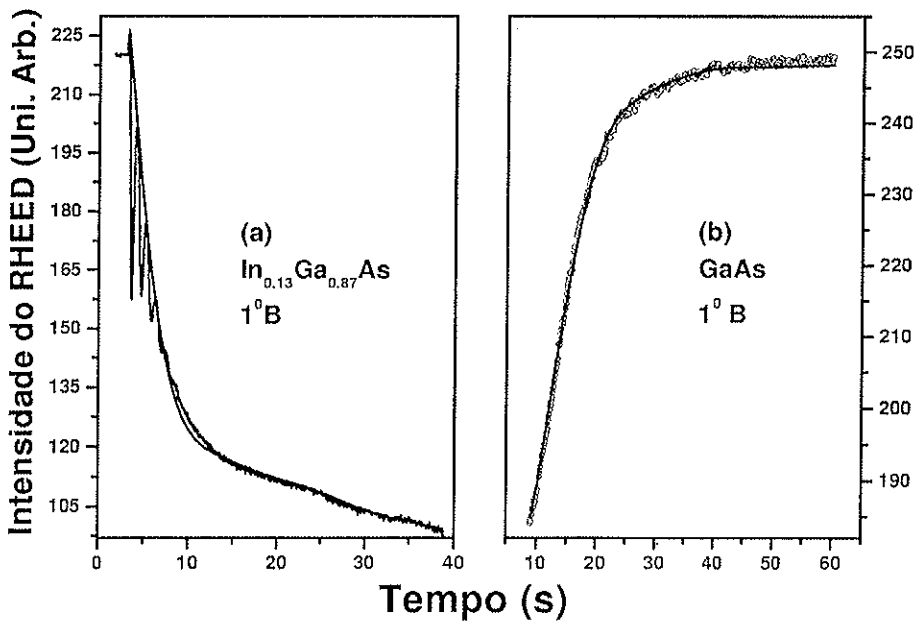


Figura 4.36: Oscilações do RHEED sobre um substrato de GaAs(001) desorientado de 1^0 (tipo B) durante o crescimento de (a) 35 MLs de $In_{0.13}Ga_{0.87}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 35 MLs de GaAs a 520 ^{0}C sobre o $In_{0.13}Ga_{0.87}As$ (círculos).

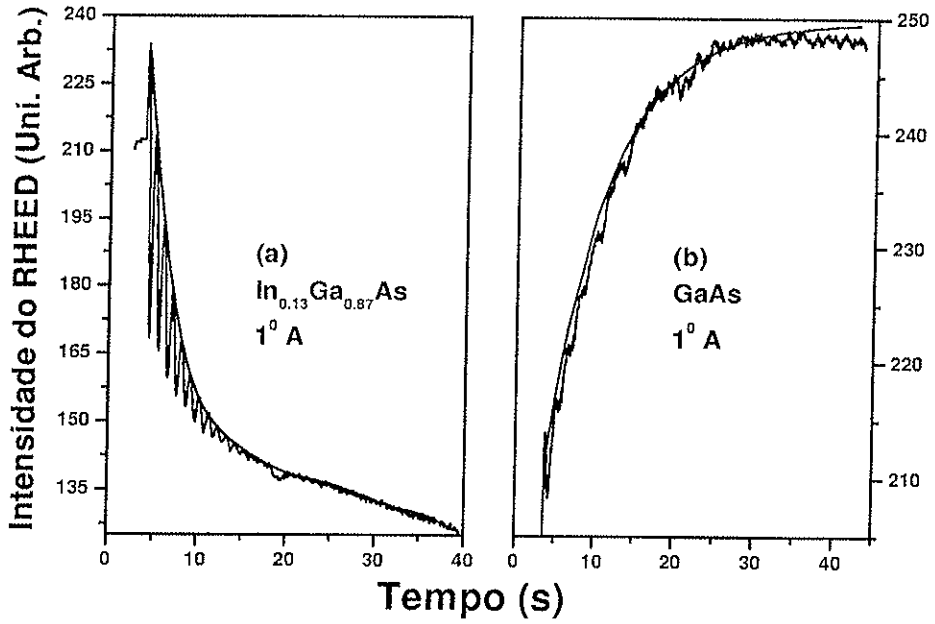


Figura 4.37: Oscilações do RHEED sobre um substrato de GaAs(001) desorientado de 1^0 (tipo A) durante o crescimento de (a) 35 MLs de $In_{0.13}Ga_{0.87}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 35 MLs de GaAs a 520 ^{0}C sobre o $In_{0.13}Ga_{0.87}As$.

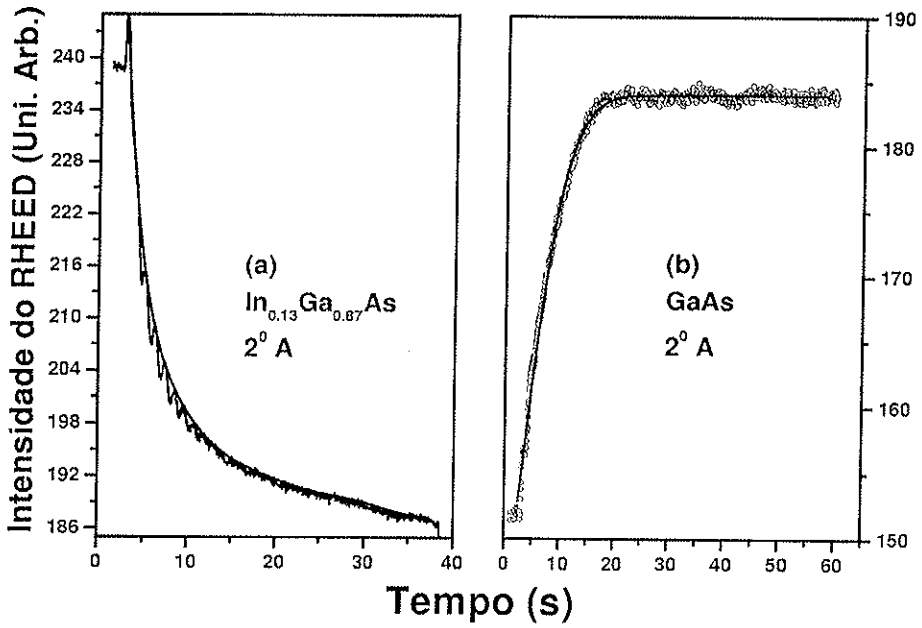


Figura 4.38: Oscilações do RHEED sobre um substrato de GaAs(001) desorientado de 2^0 (tipo A) durante o crescimento de (a) 35 MLs de $In_{0.13}Ga_{0.87}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 35 MLs de GaAs a 520 ^{0}C sobre o $In_{0.13}Ga_{0.87}As$ (círculos).

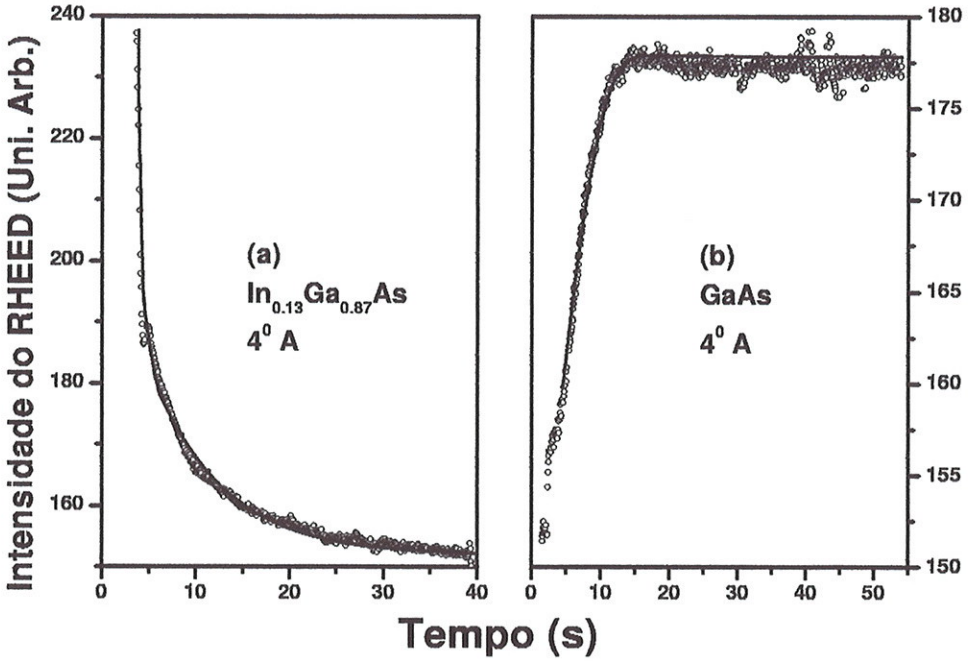


Figura 4.39: Oscilações do RHEED (círculos) sobre um substrato de GaAs(001) desorientado de 4^0 (tipo A) durante o crescimento de (a) 35 MLs de $In_{0.13}Ga_{0.87}As$ a 520 ^{0}C sobre o GaAs e (b) 35 MLs de GaAs a 520 ^{0}C sobre o $In_{0.13}Ga_{0.87}As$.

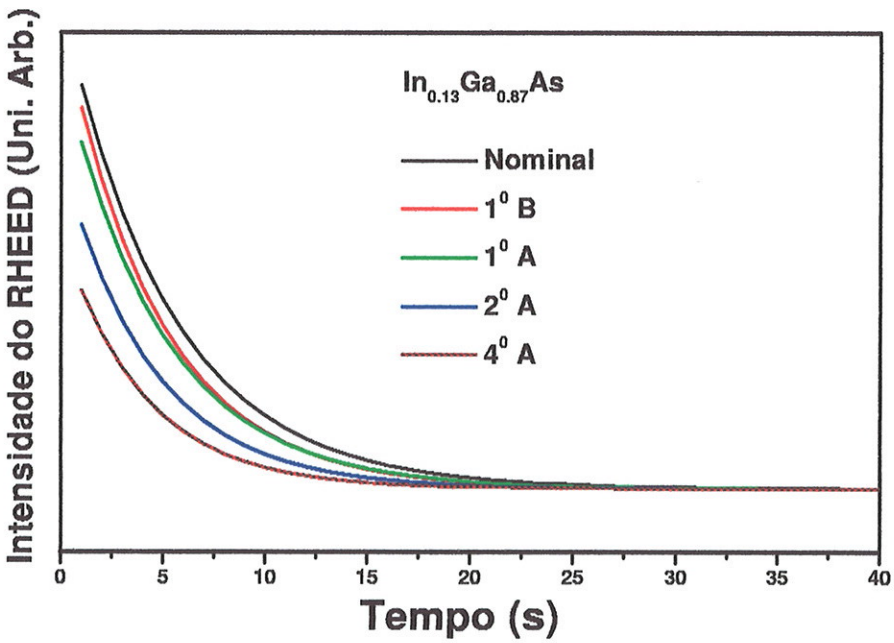


Figura 4.40: Melhores ajustes dos dados experimentais das Figuras 4.35a, 4.36a, 4.37a, 4.38a e 4.39a usando a Equação 4.1 para vários ângulos de desorientação.

da mobilidade dos átomos e moléculas adsorvidos na superfície, em razão da falta de um dímero de arsênio, responsável pela reconstrução 2x4, que cria um eixo de alta mobilidade na direção [$\bar{1}$10]. No caso dos substratos do tipo B, os degraus são terminados por estes dímeros de arsênio, o que aumenta a taxa de incorporação nos degraus (em relação a uma superfície do tipo A). Nestas condições, o modo de avanço de degrau é reforçado e o valor de T_C é menor, levando a um número de oscilações menor para uma dada temperatura.

Na Tabela 4.5 estão listados os valores do coeficiente de segregação R para cada tipo de substrato. Observamos que os coeficientes de segregação tendem a diminuir com o aumento do ângulo de desorientação. Estes valores confirmam os resultados e as argumentações apresentadas no Capítulo 3, indicando uma leve redução da segregação de índio através da utilização de substratos desorientados devido à presença dos degraus sobre a superfície, como já discutido anteriormente. O método proposto para analisar o perfil de segregação através das oscilações do RHEED mostrou também ser eficiente para determinar a influência da segregação durante o crescimento sobre substratos desorientados. Além disso, esses resultados indicam que a presença das oscilações não é um fator determinante para a obtenção do coeficiente de segregação, pois é a função envelope que modula a intensidade das oscilações que traz as informações sobre a segregação de índio. Portanto, nosso método pode ser estendido para os substratos desorientados de qualquer ângulo e para quaisquer condições de crescimento, mesmo aquelas que levam ao modo de crescimento por avanço de degrau para o qual não existem oscilações do RHEED.

Tabela 4.5: Valores do coeficiente R obtido através das oscilações do RHEED das Figuras 4.35a, 4.36a, 4.37a, 4.38a e 4.39a.

Substrato	Coeficiente R (InGaAs)
Nominal	0.83
1^0 B	0.80
1^0 A	0.80
2^0 A	0.79
4^0 A	0.78

4.5 Interpretação Física da Correlação entre as Oscilações do RHEED e a Segregação de Índio

Temos mostrado ao longo deste capítulo que existe de fato uma relação entre a segregação de índio e a intensidade das oscilações do RHEED. Porém, até agora, nenhuma explicação física desta correlação foi apresentada. Esta questão merece uma análise cuidadosa pois, como mencionamos anteriormente, a origem exata das oscilações do RHEED ainda é uma questão em debate. No caso do crescimento de GaAs sobre GaAs(001), a tendência é relacionar o amortecimento das oscilações com a evolução morfológica da superfície e o espalhamento do feixe de elétrons pelas bordas das ilhas que atingem uma densidade constante com o tempo de crescimento [116, 117]. Neste caso, as simulações numéricas conseguem ajustar de maneira adequada as oscilações do RHEED. Todavia, existem outros modelos, com outras aproximações, que também simulam as oscilações.

Já para o amortecimento das oscilações do InGaAs, a explicação aceita até o momento é mais fenomenológica e está relacionada com a presença da tensão elástica durante a deposição do InGaAs sobre o GaAs. Porém, nossos experimentos mostram claramente que a tensão elástica não é um argumento suficiente para explicar todos os resultados apresentados, uma vez que a tensão nas camadas só depende da diferença de parâmetro de rede entre o InGaAs e o GaAs que não muda em função das condições de crescimento.

Um fator adicional, desprezado até agora na literatura, precisa ser levado em consideração. De fato, devido à segregação dos átomos de índio para a frente de crescimento, existe uma população cada vez mais numerosa deste tipo de átomo na superfície do substrato. Nos modelos de segregação mais recentes, esta população de átomos de índio não está incorporada na última camada superficial na forma de InAs, mas permanece "flutuando"sobre a superfície devido ao seu estado adsorvido [57]. No caso do modelo fenomenológico de Muraki [6], que está sendo cada vez mais aceito, a concentração de índio na superfície pode exceder 1 ML quando a composição de índio no cristal for maior que 0.18 e $R \approx 0.85$, como confirmado por vários grupos [19, 20, 58].

Direcionando nossa atenção sobre essa camada de índio adsorvida, podemos entender todos os resultados até aqui obtidos. Sabemos que a técnica RHEED é um experimento de difração no qual um feixe de elétrons de alta energia incide sobre uma superfície cristalina e os elétrons difratados carregam a informação da morfologia da superfície. Porém, se sobre essa superfície existir uma população de átomos adsorvidos (i.e., móveis), é válido supor que cada um destes átomos será uma fonte de espalhamento suplementar que tem como principal conseqüência a atenuação do feixe especular. Se essa população de átomos variar ao longo do crescimento como sugerido pela Equação 2.26, então a intensidade das oscilações do RHEED deverá acompanhar essa mudança. Para ilustrar

essas considerações, vamos analisar o perfil de composição de índio na superfície através da Equação 2.26 para um poço quântico de 35 monocamadas de $In_{0.13}Ga_{0.87}As$. A Figura 4.41 mostra o perfil obtido para um coeficiente $R = 0.85$ típico das condições de crescimento usuais. Podemos observar que a concentração de índio na superfície tem um comportamento similar (mas invertido) às oscilações do RHEED da Figura 4.23, onde 35 monocamadas de $In_{0.13}Ga_{0.87}As$ foram depositadas. Quando não existe índio na superfície, a amplitude do sinal do RHEED é máxima. À medida que a camada de InGaAs é depositada, um número crescente de átomos de índio segrega para a superfície e a intensidade do feixe especular vai diminuindo. Quando a concentração de índio na superfície se estabiliza, a amplitude das oscilações torna-se constante. Desta forma, por analogia com a Equação 4.1, podemos tentar simular a variação da concentração de átomos de índio da Figura 4.41 por uma equação do tipo:

$$x_{sup}(n+1) = x_1 + x_2 \exp(-n/\sigma), \tag{4.6}$$

onde x_1 e x_2 são constantes, n é o número de monocamadas e σ é a constante de amortecimento típica dos dados. Ajustamos com sucesso os dados da Figura 4.41 com a Equação 4.6 como pode ser visto pela linha contínua na Figura 4.41. Considerando a analogia com as medidas de RHEED, podemos determinar um coeficiente de segregação R da mesma forma que anteriormente, ou seja, utilizando a Expressão 4.5. O valor obtido é 0.85 e indica que a intensidade do feixe espalhado é dependente da população de átomos de índio na superfície que, por sua vez, é uma conseqüência direta da segregação de índio. O mesmo tratamento matemático pode ser feito com a Equação 2.25 que descreve a composição de índio nas camadas de InGaAs, levando à igualdade entre o comprimento de segregação λ e o coeficiente de amortecimento τ das oscilações. Estes dois pontos comprovam assim que o perfil do amortecimento das oscilações RHEED é na verdade uma medida direta do perfil de composição das camadas de InGaAs.

Esta interpretação implica que, se a quantidade de índio na superfície permanecer constante, então o amortecimento rápido das oscilações do InGaAs deve desaparecer. Para conferir esta questão, realizamos um experimento que consiste em manter constante a concentração de índio na superfície durante a deposição das camadas de InGaAs. Isto é possível se, antes do início do crescimento do InGaAs, depositarmos uma quantidade específica de índio para manter uma concentração constante na superfície. Conhecendo a composição nominal de índio da liga e o coeficiente de segregação nas condições de crescimento a serem usadas, é possível determinar essa quantidade de índio a ser pré-depositada. Por exemplo, para uma liga de InGaAs crescida a 520 ^{0}C, o coeficiente R é da ordem de 0.85. Então, se a composição nominal da liga for 15%, precisamos

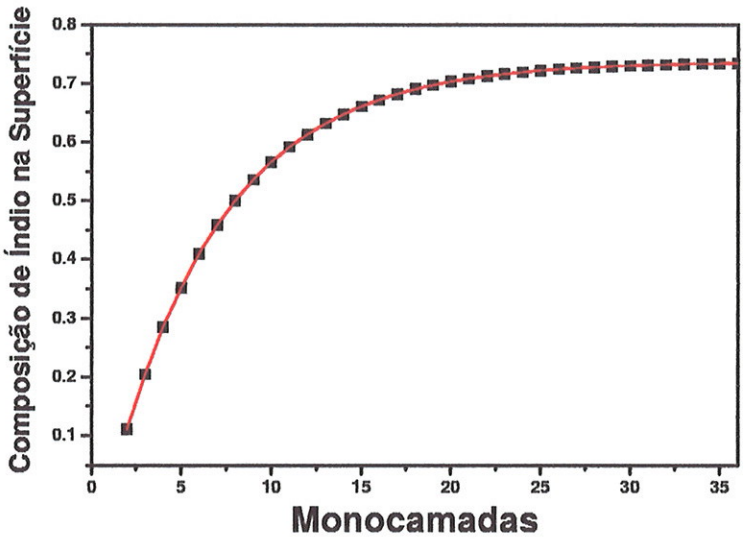


Figura 4.41: Variação da composição de índio na superfície obtida através da Equação 2.26 (quadrados) para uma liga de $In_{0.13}Ga_{0.87}As$ crescida com um coeficiente de segregação $R = 0.85$. A curva contínua representa o ajuste destes dados pela Equação 4.6.

pré-depositar 1 monocamada de InAs para compensar o efeito da segregação. De fato, quando depositamos essa quantidade de material, 85% dos átomos de índio segregam para a superfície e o restante é incorporado. Quando iniciamos a deposição da liga de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$, já existe na superfície 0.85 ML de índio adsorvido ao qual precisa-se somar 0.15 ML de índio da primeira camada de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$, totalizando então 1.0 ML de InAs. Devido à segregação, 85% desta quantidade segrega para a próxima camada, sendo que, novamente, 15% de InAs será incorporado. Desta maneira, todas as camadas de InGaAs possuem a mesma composição (15%), e a quantidade de índio adsorvida na superfície é sempre 0.85 ML. Se a nossa interpretação estiver correta, quando medirmos as oscilações RHEED durante o crescimento das camadas de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$, esperamos que, após a deposição da monocamada de InAs, as oscilações do InGaAs não apresentem o amortecimento até então visto. Para checar esses argumentos, crescemos 35 monocamadas de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$ a 520 ^{0}C sobre uma monocamada de InAs depositada na mesma temperatura, e em seguida depositamos 35 monocamadas de GaAs sobre as camadas de InGaAs. A Figura 4.42 mostra que, de fato, as oscilações do InGaAs não apresentam aquele amortecimento visto anteriormente. Porém, as oscilações do GaAs se comportam como antes devido à população de 0.85 ML de átomos de índio adsorvida na superfície das camadas de InGaAs. Esse resultado elimina qualquer dúvida a respeito de nossa interpretação e comprova definitivamente que a variação da intensidade máxima das oscilações do InGaAs é verdadeiramente uma função da segregação de índio na camada em crescimento.

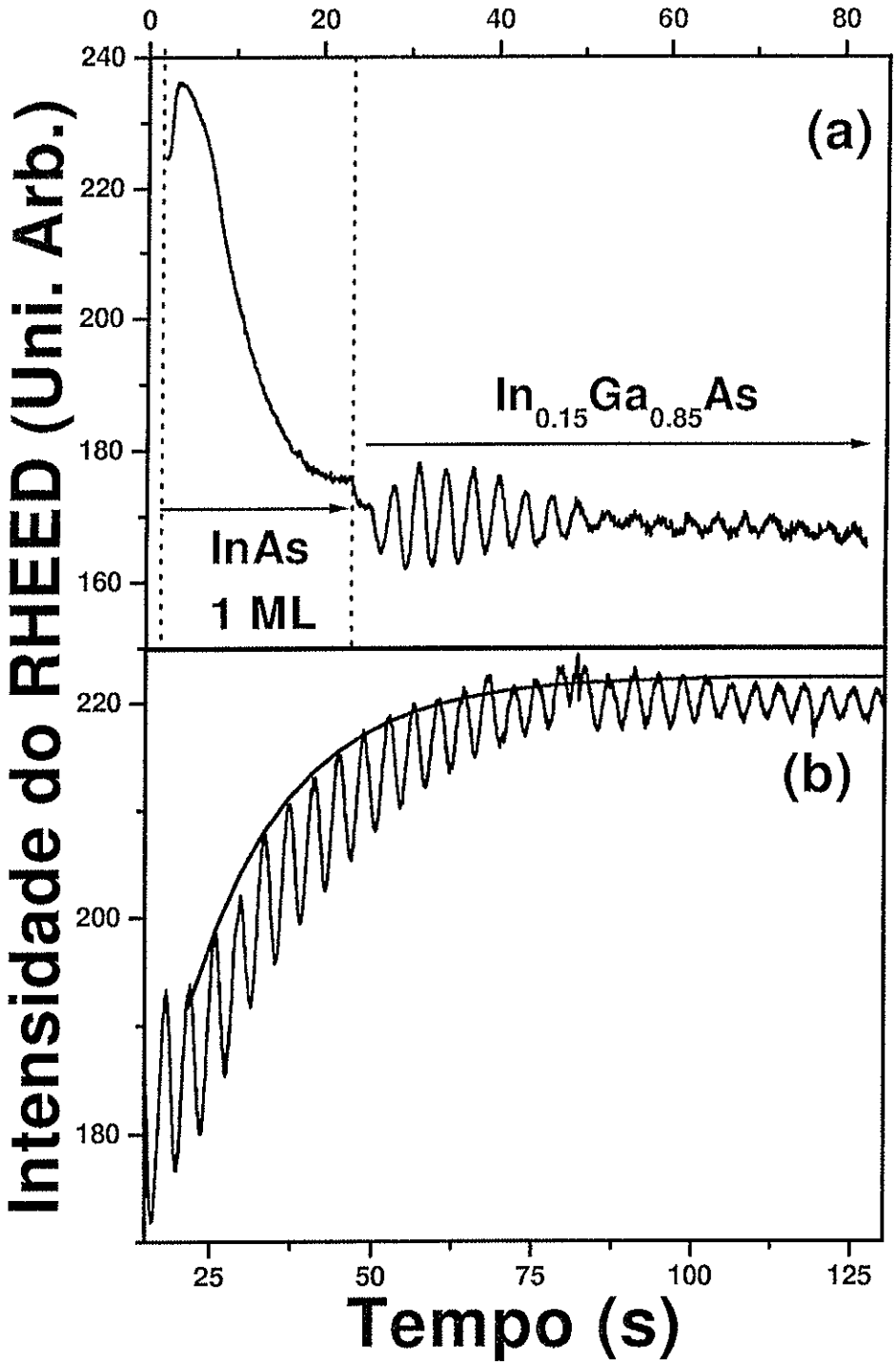


Figura 4.42: oscilações do RHEED durante (a) a pré-deposição de 1 ML de InAs seguida por 35 MLs de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$ e (b) a deposição de 35 MLs de GaAs sobre as camadas de InGaAs anteriores. Ambas as oscilações foram obtidas a 520 ^{0}C. A curva contínua em (b) representa o ajuste pela Equação 4.1. O valor de R obtido foi de 0.85.

4.6 Investigação da Segregação de Índio por Difração de Raios X de Alta Resolução

Os tipos de amostras semicondutoras que podem ser crescidas por MBE variam desde simples camadas maciças de um mesmo material até estruturas mais complexas contendo numerosas camadas de materiais diferentes (dopados ou não). Porém, em todos os casos, o crescimento epitaxial destas estruturas acontece pela deposição de um certo número de monocamadas que possuem uma largura de poucos Angstrons (2.83 Å para os elementos do grupo III-V crescidos sobre GaAs(001)). Portanto, para este tipo de sistema, a resolução dos equipamentos de raios X comuns é geralmente limitada pela dispersão intrínseca do comprimento de onda dos raios X oriundos do tubo gerador. Para contornar este problema e aumentar a resolução das medidas, um cristal monocromador é usado no caminho dos raios X para que eles sejam previamente difratados e se tornem mais monocromáticos antes de incidirem na amostra a ser investigada. Esse arranjo permite produzir padrões de difração de alta resolução facilitando a determinação das características do material em estudo.

Com um equipamento de raios X de alta resolução, pode-se obter a largura e a composição das camadas constituintes de uma heteroestrutura semicondutora. Uma vez determinado o padrão de difração da amostra em estudo, o próximo passo é a análise dos dados obtidos que consiste na comparação do resultado experimental com uma simulação teórica da difração pelas camadas da amostra. As simulações são obtidas através de uma teoria dinâmica, cujo objetivo é resolver as equações de Tagaki-Taupin [118, 119]. Os parâmetros de entrada para a simulação das curvas são o número, a largura e a composição das camadas presentes na amostra. Geralmente, os parâmetros iniciais são os dados nominais do crescimento que o usuário vai modificando sensivelmente para ajustar melhor as curvas experimentais.

Este tipo de procedimento não pode ser aplicado para o caso de heteroestruturas de InGaAs, uma vez que, como já vimos anteriormente, a composição de índio varia na camada de InGaAs e na segunda barreira de GaAs. Isto invalida uma simulação convencional da estrutura na qual estas camadas possuem uma largura e composição bem específica, indicando que o efeito da segregação é totalmente desprezado. O que geralmente acontece é que, mesmo assim, os dados experimentais podem ser ajustados de maneira satisfatória, mas os valores dos parâmetros encontrados para a concentração de índio e a largura das camadas não refletem a situação real na amostra.

Neste contexto, propomos um novo tratamento do problema para que a variação de concentração de índio nas camadas de InGaAs possa ser levada em conta. Para isto, em

vez de usarmos a largura e a composição média de cada camada de material, simulamos cada monocamada da heteroestrutura individualmente e calculamos, para cada uma delas, a composição de índio com o modelo de Muraki [6]. Os parâmetros de crescimento (composição e largura nominal das camadas da estrutura) são agora mantidos constantes, e o coeficiente de segregação R se torna o parâmetro relevante de ajuste dos dados experimentais, já que possibilita a mudança do perfil de composição em cada monocamada.

4.6.1 Detalhes do Crescimento e da Caracterização

Três amostras foram crescidas para este estudo e consistem basicamente numa camada *buffer* de GaAs de 2500 Å de espessura, depositada a 570 ^{0}C, seguida por um poço quântico de InGaAs. Depois da camada *buffer*, a temperatura do substrato foi reduzida até 520 ^{0}C (primeira amostra), 460 ^{0}C (segunda amostra) e 370 ^{0}C (terceira amostra) para o crescimento da camada de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$ de 100 Å e dos primeiros 100 Å da segunda barreira de GaAs. Em seguida, subimos a temperatura da barreira até 570 ^{0}C para crescer os 400 Å restantes. Uma interrupção de crescimento de 20 s foi realizada na segunda interface do poço quântico. As velocidades de crescimento e a composição de índio foram determinadas em cada amostra utilizando as oscilações do RHEED. Para o crescimento do GaAs e da liga de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$, utilizamos uma velocidade de 0.61 e 0.72 ML/s, respectivamente. Todas as camadas foram depositadas na presença de um fluxo de As equivalente a uma pressão de $6.5\text{x}10^{-6}$ Torr. As medidas de raios X foram realizadas no INPE usando um difratômetro com eixo triplo. Esse equipamento emprega um monocromador de quatro cristais de Ge(220) na óptica primária (entre o tubo de raios X e a amostra) e possui uma divergência axial $\Delta\omega$ de 0.0033^0 e uma dispersão em comprimento de onda $\Delta\lambda/\lambda$ menor que $3\text{x}10^{-5}$. Um analisador de corte com um cristal de Ge(220) possuindo também uma resolução de 0.0033^0 na direção 2θ é colocado na óptica secundária (na frente do detector).

4.6.2 Resultados e Discussões

As Figuras 4.43 e 4.44 mostram os resultados da varredura ω-2θ em torno da reflexão de Bragg (004) para o poço quântico crescido a 520 ^{0}C e uma comparação entre duas simulações com diferentes valores de R. Os mesmos procedimentos foram também realizados para os poços crescidos a 460 ^{0}C (Figuras 4.45 e 4.46) e 370 ^{0}C (Figuras 4.47 e 4.48). As simulações das curvas experimentais foram feitas da seguinte maneira. Os valores de entrada são a largura das camadas crescidas e a composição de índio do poço quântico determinadas a partir das oscilações do RHEED durante o crescimento de cada amostra. Mantendo esses valores fixos durante a simulação, introduzimos dentro do programa as

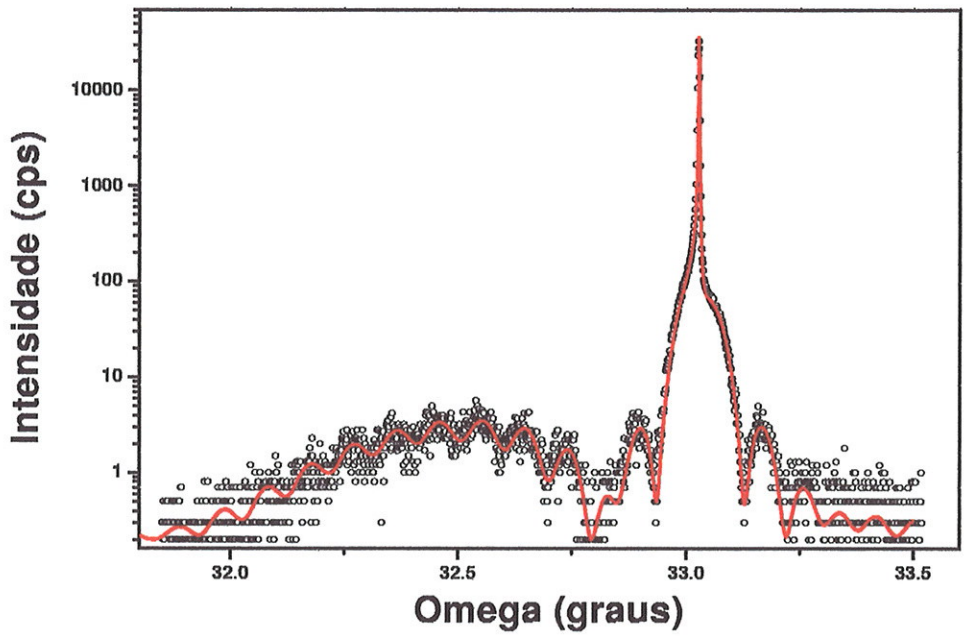


Figura 4.43: Varredura ω-2θ em torno da reflexão de Bragg (004) para um poço quântico de 100 Å de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$ crescido a 520 ^{0}C (círculos abertos). A curva contínua vermelha representa a melhor simulação com um coeficiente de segregação R(InGaAs) e R(GaAs) de 0.86 e 0.85, respectivamente.

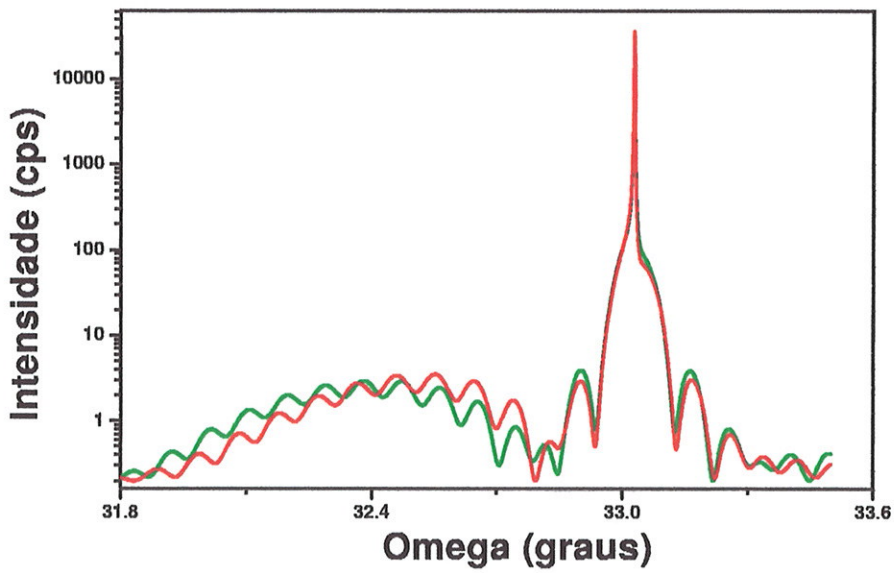


Figura 4.44: Comparação entre o melhor ajuste (curva vermelha) dos dados experimentais da Figura 4.43 e o mesmo ajuste onde a segregação foi desprezada (R(InGaAs) = R(GaAs) = 0 na curva verde).

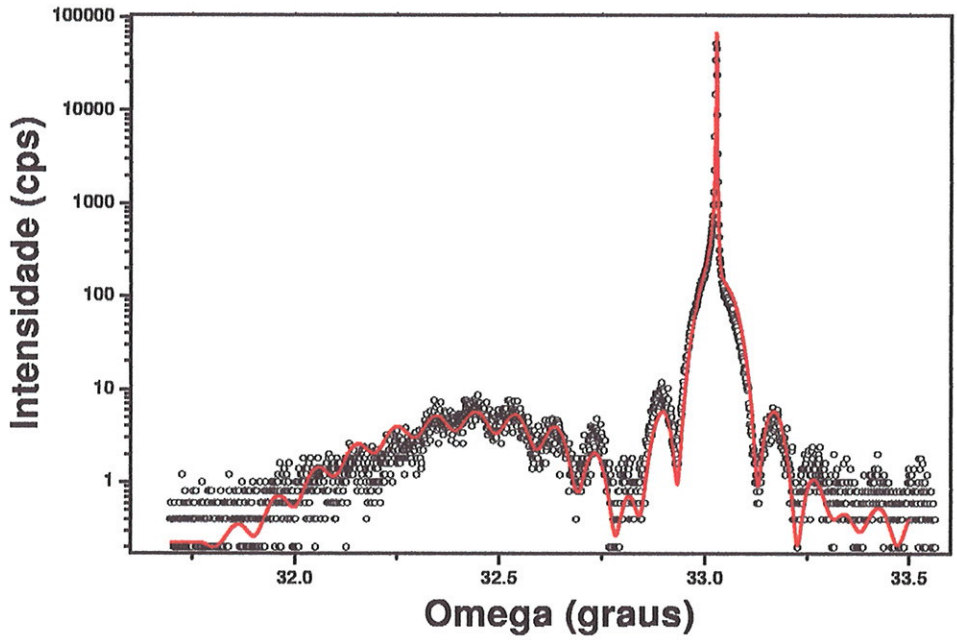


Figura 4.45: Varredura ω-2θ em torno da reflexão de Bragg (004) para um poço quântico de 100 Å de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$ crescido a 520 ^{0}C (círculos abertos). A curva contínua vermelha representa a melhor simulação com um coeficiente de segregação R(InGaAs) e R(GaAs) de 0.75 e 0.73, respectivamente.

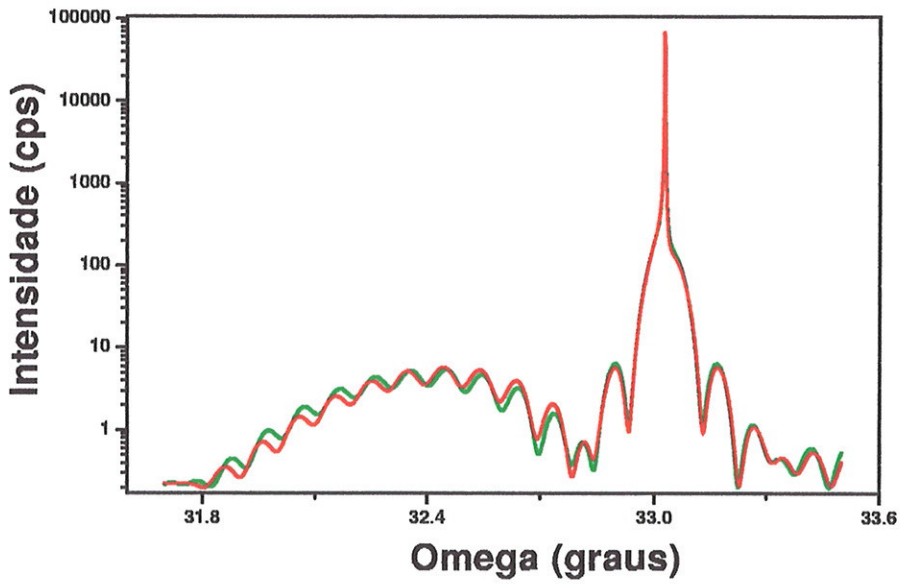


Figura 4.46: Comparação entre o melhor ajuste (curva vermelha) dos dados experimentais da Figura 4.45 e o mesmo ajuste onde a segregação foi desprezada (R(InGaAs) = R(GaAs) = 0 na curva verde).

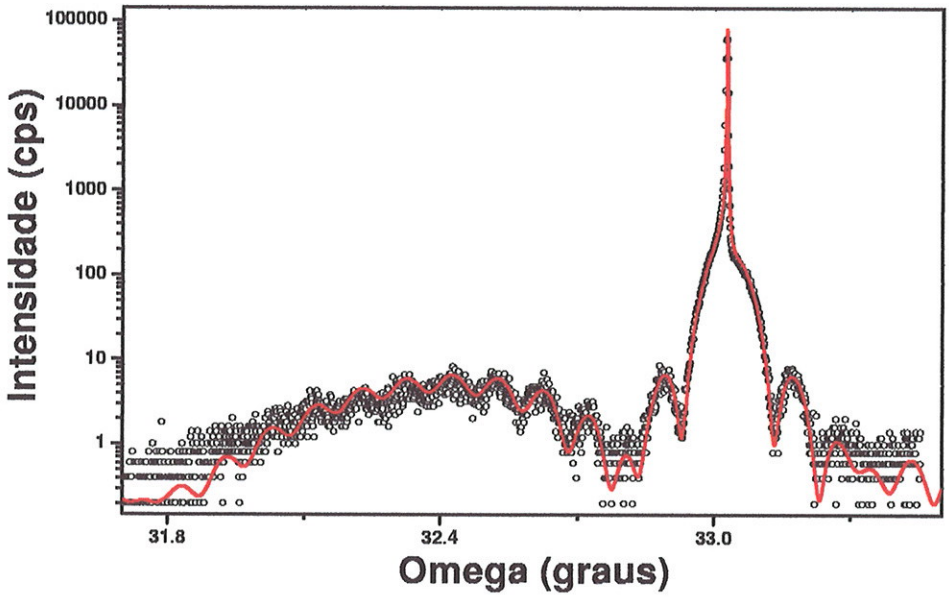


Figura 4.47: Varredura ω-2θ em torno da reflexão de Bragg (004) para um poço quântico de 100 Å de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$ crescido a 520 ^{0}C (círculos abertos). A curva contínua vermelha representa a melhor simulação com um coeficiente de segregação R(InGaAs) = R(GaAs) = 0.62.

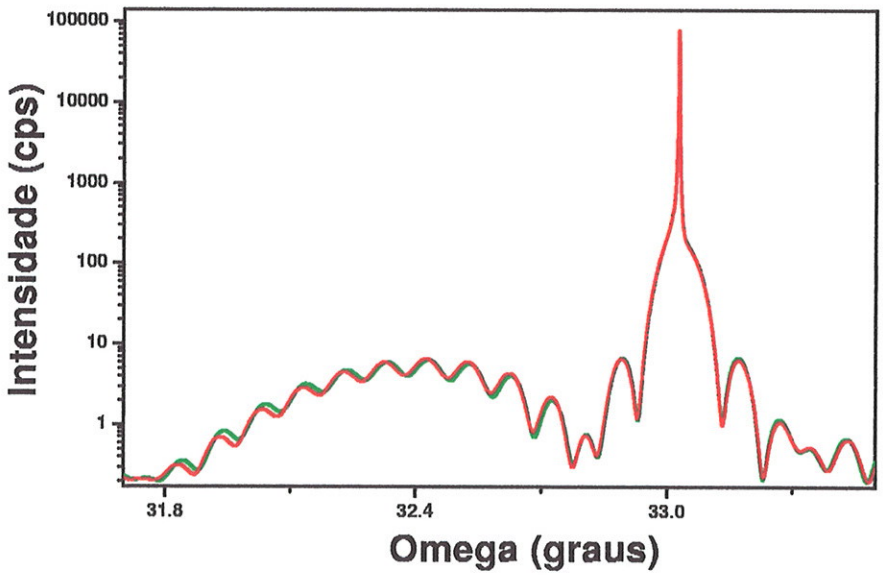


Figura 4.48: Comparação entre o melhor ajuste (curva vermelha) dos dados experimentais da Figura 4.47 e o mesmo ajuste onde a segregação foi desprezada (R(InGaAs) = R(GaAs) = 0 na curva verde).

equações de Muraki [6] para simular a segregação de índio em cada monocamada, sendo o coeficiente R(InGaAs) o parâmetro de ajuste. Esse mesmo procedimento também foi realizado para a segunda barreira de GaAs na qual a segregação também ocorre, mas um parâmetro R(GaAs) diferente do anterior foi atribuído a estas camadas para que os dois valores possam ser comparados entre si e com os valores experimentais obtidos pela técnica RHEED. Assim, o melhor resultado da simulação é aquele cujos valores de R(InGaAs) e R(GaAs) simulam em cada camada uma composição de índio que resulte no padrão de difração experimental. Este algoritmo foi desenvolvido e automatizado pelo Dr. Eduardo Abramof utilizando o programa MATLAB e o melhor resultado foi determinado pelo método dos mínimos quadrados entre a curva simulada e os dados experimentais.

Ao compararmos as curvas de difração e as simulações em função da temperatura, percebemos que a nossa aproximação do problema é correta já que, usando um único parâmetro R (na verdade um para o InGaAs e outro para o GaAs), conseguimos ajustar os dados experimentais. Podemos constatar na Tabela 4.6 que os coeficientes R(InGaAs) e R(GaAs) são muito próximos, como esperado. Os valores vão diminuindo com o decréscimo da temperatura e estão em excelente acordo com os valores de R obtidos por RHEED nas mesmas amostras durante o crescimento. Para efeito de comparação, mostramos nas Figuras 4.44, 4.46 e 4.48 a melhor simulação dos dados experimentais para cada temperatura, juntamente com uma simulação onde a segregação foi considerada nula (R(InGaAs) = R(GaAs) = 0). Estas figuras ilustram muito bem que, em alta temperatura, a segregação de índio precisa ser levada em consideração, enquanto que, a baixa temperatura, seu efeito é muito menor, e a simulação com $R = 0$ é tão boa quanto com $R = 0.62$.

Tabela 4.6: Valores do coeficiente R obtido através das simulações de raios X (segunda e terceira coluna) e das oscilações do RHEED (quarta coluna).

Temperatura (^{0}C)	$R(\text{InGaAs})_{RX}$	$R(\text{GaAs})_{RX}$	$R(\text{GaAs})_{RHEED}$
520	0.86	0.85	0.85
460	0.75	0.73	0.73
370	0.62	0.62	0.64

Capítulo 5

Aplicações das Técnicas de Pré-deposição e *Flash off*

5.1 Introdução

Neste capítulo, estudaremos duas técnicas destinadas a compensar os efeitos da segregação nas amostras e mais particularmente a variação da composição nas interfaces. Essas técnicas são conhecidas como pré-deposição e reevaporação de índio (*flash off*). A técnica de crescimento com pré-deposição é um elegante método proposto por Kaspi e Evans [58] para obter uma composição de índio uniforme na interface GaAs/InGaAs. Ela é baseada na deposição de uma certa quantidade de índio antes do início do crescimento das camadas de InGaAs e necessita o conhecimento prévio do perfil de composição de índio durante o crescimento. Esse perfil, como sabemos, pode ser obtido através do modelo de Muraki [6] pela determinação do coeficiente de segregação R. Vimos nesse modelo que, durante o crescimento das camadas de InGaAs, uma população de átomos de índio permanece adsorvida na superfície e tende a alcançar um estado de equilíbrio durante o crescimento. A idéia de Kaspi e Evans [58] é pré-depositar uma quantidade fixa de índio sobre a superfície de GaAs, antes do início do crescimento das camadas de InGaAs, com a intenção de promover uma quantidade de índio incorporada igual ao valor nominal desde as primeiras camadas da liga de InGaAs. A Figura 5.1 mostra os perfis de composição de índio no *bulk* e na superfície para um crescimento convencional e com pré-deposição. Nas condições usuais de crescimento de uma liga de InGaAs, o coeficiente R é aproximadamente 0.85. Para esse valor de coeficiente e uma composição de índio de 15%, precisamos pré-depositar 1 ML de InAs para obter o perfil totalmente quadrado na região do InGaAs. Observamos na Figura 5.1b1 que todas as monocamadas de InGaAs possuem a mesma composição uniforme com 15% de índio. Entretanto, o sucesso dessa

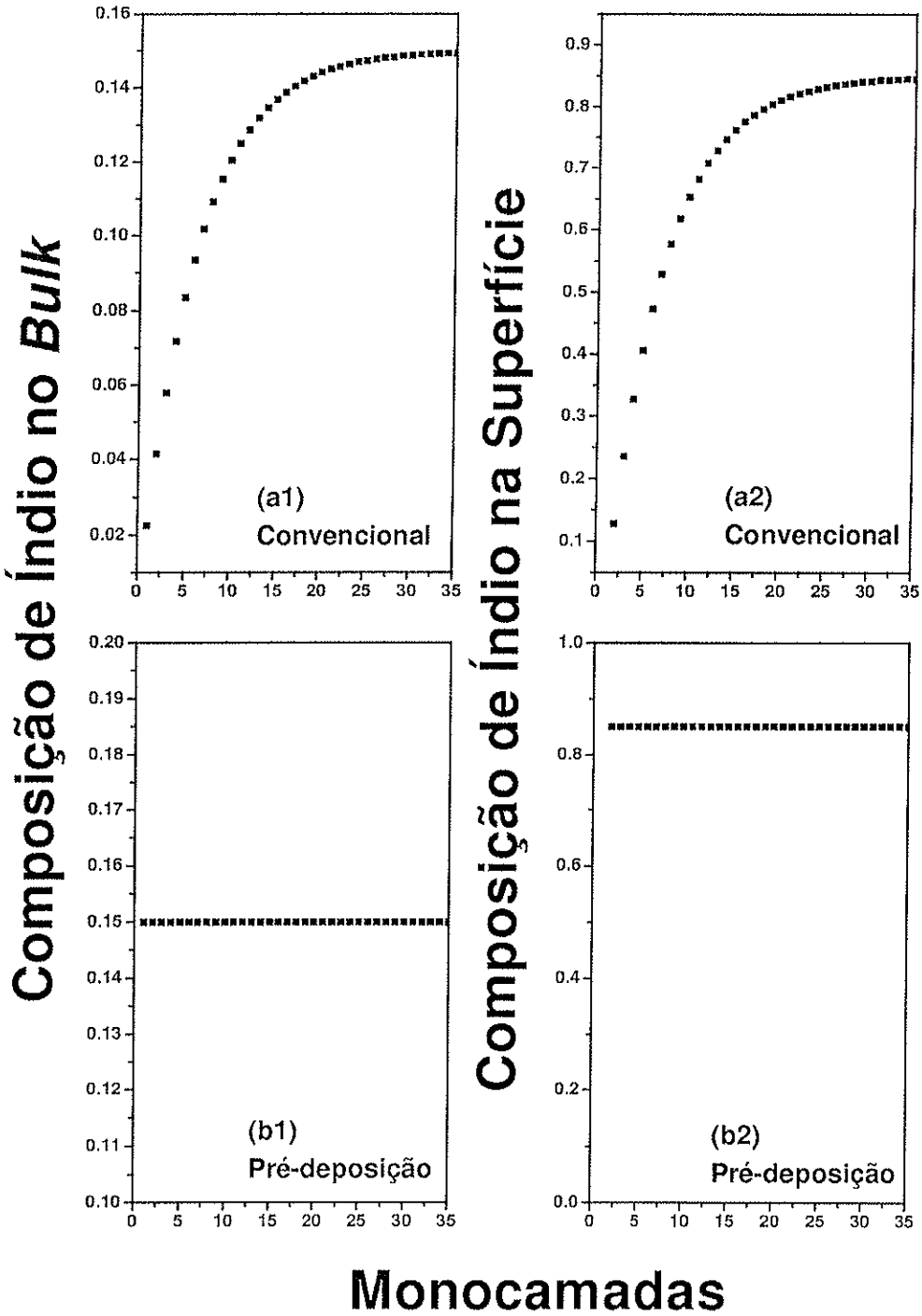


Figura 5.1: Perfis de concentração de índio, no *bulk* ((a1) e (b1)) e na superfície ((a2) e (b2)), obtidos através das equações de Muraki [6] para um poço quântico de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$ com 35 MLs e um coeficiente $R = 0.85$ crescido (a) de modo convencional e (b) com uma pré-deposição de 1 ML de InAs antes do crescimento das camadas de InGaAs.

técnica depende do conhecimento preliminar do coeficiente de segregação para depositar a quantidade certa de índio, o que pode ser feito previamente *in situ* com nossa técnica RHEED.

O método de pré-deposição é extremamente eficiente para corrigir o perfil de composição na primeira interface, mas não resolve o problema da segunda interface, onde a grande quantidade de índio acumulada sobre as camadas de InGaAs irá incorporar na segunda barreira de GaAs, levando a um alargamento dessa interface. Alguns grupos [21,30] têm sugerido a utilização de uma desadsorção térmica dessa camada de índio adsorvida antes do crescimento da segunda barreira. Esse procedimento remove a quantidade de índio e promove uma interface mais abrupta. A técnica é conhecida na literatura como *flash off* e pode ser realizada através da interrupção de crescimento na interface superior do poço quântico, seguida por um aumento da temperatura do substrato acima de 550 ^{0}C para que os átomos de índio sejam reevaporados da superfície. Obviamente, toda a dificuldade reside na determinação precisa do tempo e da temperatura de desadsorção para evitar que os átomos de In da própria camada de InGaAs sejam também evaporados.

5.2 Detalhes do Crescimento e da Caracterização

Para analisar o efeito da pré-deposição e do *flash off* sobre o perfil de composição das camadas e as propriedades ópticas das amostras, crescemos da maneira convencional um poço quântico de $In_{0.14}Ga_{0.86}As$ de 100 Å de largura a uma temperatura de 520 ^{0}C, com barreiras de 500 Å de GaAs. A primeira barreira foi crescida a 570 ^{0}C, enquanto que os primeiros 100 Å da segunda barreira foram também depositados a 520 ^{0}C (para evitar a reevaporação do índio), e o resto dela a 570 ^{0}C. Em seguida, essa mesma estrutura foi crescida utilizando os métodos de pré-deposição, *flash off* e pré-deposição mais *flash off*. As velocidades de crescimento foram de 0.30 ML/s e 0.26 ML/s para o InGaAs e GaAs, respectivamente. Toda a estrutura foi crescida simultaneamente sobre um substrato de GaAs(001) nominal e desorientado de 6^0 na direção [110] (tipo A), sob um fluxo de arsênio correspondente a uma pressão de 1.0×10^{-5} Torr. Sabendo que o coeficiente de segregação é da ordem de 0.85 para estas condições de crescimento, pré-depositamos na primeira interface do poço quântico uma camada de InAs de 0.93 ML de espessura para propiciar uma liga com uma composição de 14% de índio desde a primeira monocamada do poço. Para a técnica de *flash off*, interrompemos o crescimento na segunda interface do poço quântico, elevamos a temperatura até 560 ^{0}C e em seguida reduzimos novamente para 520 ^{0}C para crescer o resto da estrutura.

5.3 Resultados e Discussões

A Figura 5.2 mostra os resultados das medidas de PL das amostras crescidas (a) pelo modo convencional, (b) com pré-deposição, (c) com *flash off* e (d) com pré-deposição mais *flash off*. Observamos nestes espectros que tanto as energias de transição quanto a FWHM dos espectros são dependentes do tipo de crescimento e substrato utilizados. A FWHM dos poços quânticos crescidos sobre o substrato desorientado é praticamente a mesma (2.2 meV) para os casos (a), (b) e (d), mas apresenta um valor de 3.0 meV para o caso (c). Já para o substrato nominal, as FWHMs são 2.5, 2.6, 3.6 e 3.0 meV para os casos (a), (b), (c) e (d), respectivamente. A redução do valor da FWHM para o substrato desorientado em relação ao nominal é decorrente da mudança no modo de crescimento (da nucleação para o avanço de degraus), como já explicado anteriormente. Para o substrato nominal, notamos que nos casos (a) e (b) a diferença do valor da FWHM é pequena, mas para os casos (c) e (d) comparados com os outros, o aumento do valor da FWHM é mais significativo. Esse aumento deve ser proveniente da utilização da reevaporação de índio na segunda interface, já que para os casos (a) e (b) esse procedimento não foi adotado. Isso parece indicar que a reevaporaçao a 560 ^{0}C, não somente removeu a quantidade de índio adsorvido na superfície, mas também parte do índio incorporado nas últimas camadas de InGaAs, o que pode ter levado a uma interface mais rugosa e a uma maior flutuação da liga que resultam num alargamento do espectro de PL.

Em relação ao valor das energias de transição excitônica, notamos que, para os quatro casos, a energia de transição dos poços quânticos crescidos sobre o substrato desorientado é deslocada para mais alta energia em relação ao mesmo poço crescido sobre um substrato nominal. Este efeito também já foi anteriormente discutido e é devido ao efeito da segregação de índio e da inomogeneidade da tensão elástica nos degraus. Podemos observar também que, tanto para o substrato nominal quanto para o desorientado, os casos (b) e (d) apresentam uma energia de transição mais próxima do valor teórico. Isto quer dizer que a aplicação da pré-deposição (b) e da reevaporação mais pré-deposição (d) foi suficiente para compensar o efeito da segregação. No caso (c), onde somente a técnica de *flash off* foi utilizada, observamos uma diferença maior em relação ao valor teórico. Isso indica que a quantidade de índio evaporado foi maior do que o desejado, chegando a remover parte do índio das camadas do poço quântico, o que equivale a considerar um poço mais estreito ou com uma liga mais pobre em índio. Notamos também que a diferença de energia entre o valor experimental e teórico é menor para os poços crescidos sobre o substrato desorientado do que para o nominal, indicando uma menor segregação de índio para as amostras desorientadas.

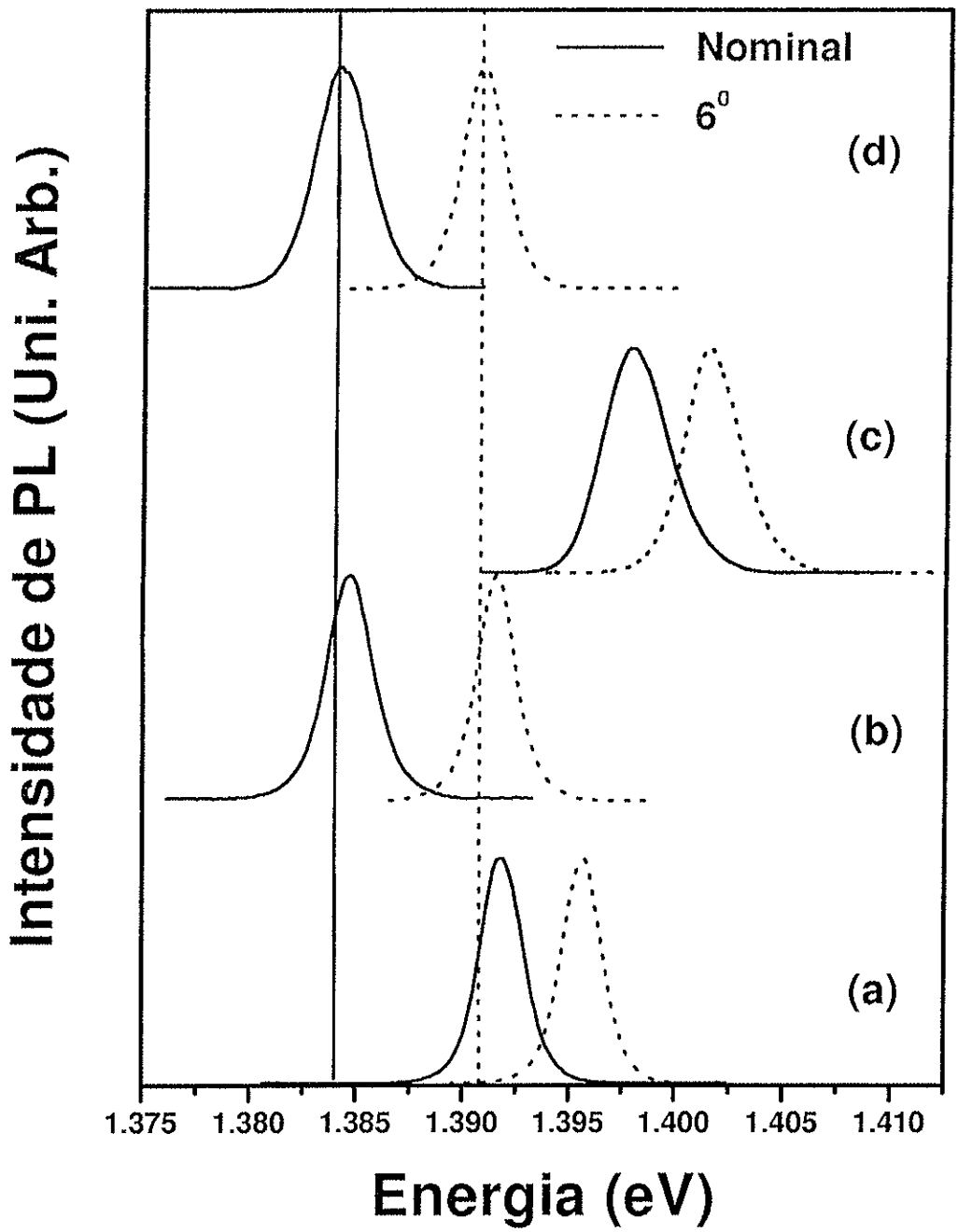


Figura 5.2: Espectros de PL de um poço quântico de $In_{0.14}Ga_{0.86}As$ de 100 Å crescido sobre um substrato nominal (linha contínua) e desorientado de 6^0 (linha pontilhada), utilizando (a) o modo convencional, (b) a pré-deposição de InAs na primeira interface, (c) a reevaporação do excesso de índio na segunda interface (*flash off*) e (d) a pré-deposição de InAs na primeira interface e o *flash off* na segunda. As linhas verticais sólida e pontilhada indicam a posição dos valores teóricos das energias de transição excitônica dos poços crescidos sobre o substrato nominal (1.384 eV) e desorientado (1.391 eV), respectivamente, sem levar a segregação em conta.

Conclusões

Na primeira parte deste trabalho, investigamos as propriedades ópticas de poços quânticos de InGaAs crescidos epitaxialmente por feixe molecular sobre vários substratos de GaAs(001) desorientados de alguns graus na direção [110]. A energia de transição óptica de todas as estruturas crescidas sobre os substratos vicinais apresentou um *blueshift* em relação à amostra de referência crescida sobre um substrato de GaAs(001) nominal. Este efeito foi atribuído à modulação da tensão elástica causada pela presença da alta densidade de terraços monoatômicos sobre as superfícies desorientadas. A largura à meia altura dos espectros de PL das estruturas depositadas sobre os substratos desorientados ficou geralmente menor que para o caso nominal, fato que foi relacionado com a melhor qualidade das interfaces em razão do modo de crescimento por avanço de degraus neste tipo de superfície. Comparando o valor experimental das transições excitônicas dos poços quânticos com o valor teórico proveniente de um cálculo levando em conta a tensão das camadas de InGaAs e a influência dos degraus, fomos capazes de evidenciar uma leve diminuição do efeito de segregação dos átomos de In durante o crescimento das camadas de InGaAs sobre os substratos desorientados. Estes resultados contradizem a tendência da literatura, que costuma considerar a segregação independente da desorientação dos substratos, mas foram confirmados por medidas de outra natureza no decorrer da tese. A explicação está relacionada com a presença do grande número de degraus que limitam sensivelmente a difusão dos átomos do grupo III adsorvidos na superfície, levando assim a uma leve redução da segregação.

Medidas de fotoluminescência em função da temperatura e da potência de excitação revelaram que, em baixa temperatura, a eficiência óptica das estruturas crescidas sobre substratos desorientados era geralmente maior que no caso nominal em razão da melhor qualidade das interfaces. Todavia, em mais alta temperatura, ela se torna menor porque a presença do potencial lateral gerado pela inomogeneidade da tensão nos degraus torna os poços mais rasos e facilita o escape dos portadores para a barreira de GaAs. Evidenciamos também, por medidas de PL e TEM, que o modo de crescimento por avanço de degraus, geralmente presente no caso de substratos vicinais, podia se tornar instável em função das condições de deposição dos filmes. Observamos a presença de agrupamentos de degraus

(*step bunches*) que modificaram drasticamente as propriedades ópticas e morfológicas das camadas. Estes resultados ópticos demonstram que o uso de substratos desorientados é válido enquanto os portadores estiverem confinados dentro do poço quântico. Isto pode ser realizado em alta temperatura se a barreira de GaAs for substituída por uma de AlGaAs, uma vez que esta propicia um maior potencial de confinamento.

Na segunda parte do trabalho, utilizamos as técnicas *in situ* de RHEED e *ex situ* de raios X para estudar a segregação dos átomos de índio nas camadas de InGaAs. Um estudo sistemático do amortecimento das oscilações do RHEED em função das condições de crescimento revelou que ele dependia dos principais parâmetros experimentais (temperatura do substrato, taxa de crescimento, pressão de arsênio) da mesma maneira que a segregação dos átomos de índio. Ajustamos a queda de intensidade das oscilações com uma equação que revelou uma relação direta entre o amortecimento do sinal do RHEED e o coeficiente de segregação R nas camadas de InGaAs. Este novo método possibilita assim a determinação *in situ* e em tempo real do perfil de composição das camadas de InGaAs durante o crescimento. Ele confirma também que a segregação tem como principal conseqüência, além da mudança do perfil de composição, a acumulação de uma população de átomos de In na superfície da amostra. Portanto, a partir de agora, as teorias destinadas a interpretar e simular as medidas de RHEED deverão também levar em conta o espalhamento do feixe eletrônico pelos átomos adsorvidos na superfície. As medidas de raios X confirmaram os valores do coeficiente de segregação obtidos nas experiências de difração de elétrons e de fotoluminescência. Todavia, devido à presença da segregação nas camadas, foi necessário simular as curvas experimentais usando uma nova aproximação do problema. Cada monocamada atômica da estrutura foi simulada separadamente, sendo que agora o parâmetro principal do ajuste foi o coeficiente de segregação R, de tal maneira que ele fornecesse a concentração correta de In em cada monocamada que possibilitasse o melhor ajuste das curvas experimentais.

Este trabalho mostra claramente que o efeito de segregação de índio não pode ser totalmente eliminado por uma simples variação das condições de crescimento. Porém, ele pode ser compensado nas amostras pelo uso de técnicas específicas como por exemplo a pré-deposição de InAs e a revaporação.

Bibliografia

[1] M. A. Hermman e H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy-Fundamentals and Current Status* (Springer, 1996).

[2] A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.* **42**, 2074 (1971).

[3] G. C. Osbourn, R. M. Biefeld e P. L. Gourley, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 172 (1982).

[4] J. Massies, F. Turco, A. Salletes e J. P. Contour, *J. Cryst. Growth* **80**, 307 (1987).

[5] J. M. Moison, C. Guille, F. Houzay, F. Barhte e M. V. Rompay, *Phys. Rev.* **B40**, 6149 (1989).

[6] K. Muraki, S. Fukatsu e Y. Shiraki, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 557 (1992).

[7] J. Nagle, J. P. Landesman, M. Larive, C. Mottet e P. Bois, *J. Cryst. Growth* **127**, 550 (1993).

[8] J. F. Zheng, J. D. Walker, M. B. Salmeron e E. R. Weber, *Phys. Phys. Lett.* **72**, 2414 (1994).

[9] H. Yu, C. Roberts e R. Murray, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2253 (1995).

[10] P. B. Kirby, J. A. Constable, e R. S. Smith, *Phys. Rev.* **B40**, 3013 (1989).

[11] K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki e R. Ito, *Surf. Sci.* **267**, 107 (1992).

[12] A. Patanè, A. Polimeni, M. Capizzi e F. Martelli, *Phys. Rev.* **B52**, 2784 (1995).

[13] T. G. Andersson, Z. G. Chen, V. D. Kulakovskii, A. Uddin e J. T. Vallin, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 752 (1987).

[14] N. G. Anderson, W. D. Laidig, R. M. Kolbas e Y. C. Lo, *J. Appl. Phys.* **60**, 2361 (1986).

[15] J. P. Reithmaier, H. Cerva e R. Lösch, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 48 (1989).

[16] J. Pamulapati, J. Oh, N. Debbar e P. Bhattacharya, *J. Appl. Phys.* **65**, 1361 (1989).

[17] R. Droopad, D. Gerber, C. Choi e G. Maracas, *J. Cryst. Growth* **127**, 606 (1993).

[18] M. Larive, J. Nagle, J. P. Landesman, X. Marcadet, C. Mottet e P. Bois, *J. Vac. Sci. Technol.* **B11**, 1413 (1993).

[19] J.-M. Gerard e J.-Y. Marzin, *Phys. Rev.* **B45**, 6313 (1992).

[20] H. Toyoshima, T. Niwa, J. Yamazaki e A. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 821 (1993).

[21] Y. C. Kao, F. G. Celli e H. Y. Liu, *J. Vac. Sci. Technol.* **B11**, 1023 (1993).

[22] R. Arès, C. A. Tran e S. P. Watkins, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1576 (1995).

[23] G. Grenet, E. Bergignat, M. Gendry, M. Lapeyrade e G. Hollinger, *Surf. Sci.* **352/354**, 734 (1996).

[24] A. Bosacchi, S. Franchi, P. Pascarella, P. Allegri e V. Avanzini, *Mater. Sci. Eng.* **B28**, 469 (1994).

[25] K. Radhakrishnan, S. F. Yoon, R. Gopalakrishnan e K. L. Tan, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**, 1124 (1994).

[26] J. P. McCaffrey, Z. R. Wasilewski, M. D. Robertson e J. M. Corbett, *Philosophical Magazine* **A75**, 803 (1997).

[27] K. Tillmann, A. Thust, M. Lentzen, P. Swiatek, A. Förster, K. Urban, W. Laufs, D. Gerthsen, T. Remmele e A. Rosenauer, *Philosophical Magazine Letters* **74**, 309 (1996).

[28] A. Höpner, H. Seitz, I. Rechenberg, F. Bugge, M. Procop, K. Scheerscmidt e H. J. Queisser, *Phys. Stat. Sol. (a)* **150**, 427 (1995).

[29] P. Yashar, M. R. Pillai, J. Mirecki-Millunchick e S. A. Barnett, *J. Appl. Phys.* **83**, 2010 (1998).

[30] K. Chattopadhyay, J. Aubel, S. Sundaram, J. E. Ehret, R. Kaspi e K. R. Evans, *J. Appl. Phys.* **81**, 3601 (1997).

[31] C. Monier, J. Leymarie, A. M. Ceschin, N. Grandjean, A.Vasson, A. M. Vasson, M. Leroux e J. Massies, *Journal de Physique IV* **3**, 295 (1993).

[32] A. L. Sperandio, *Crescimento Epitaxial por Feixe Molecular de Camadas para Aplicações em Dispositivos*, Dissertação de mestrado, IFUSP, São Paulo (1997).

[33] E. H. C. Parker, *The Techonlogy and Physics of Molecular Beam Epitaxy* (Plenum, 1985).

[34] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Éditions de Physique, 1992).

[35] M. A. Herman, D. Bimberg e J. Christen, *J. Appl. Phys.* **70**, R1 (1991).

[36] A. Levin, *Propriedades Ópticas de Estruturas Semiconduroras com Dopagem Planar do Tipo n ou p*, Tese de doutorado, IFUSP, São Paulo (1998).

[37] V. C. Montanher, *Propriedades Ópticas de Heteroestruturas Semicondutoras de GaAs/AlGaAs*, Dissertação de mestrado, IFUSP, São Paulo (1996).

[38] M. M. Woolfson, *An Introduction to X-Ray Crystallography* (Cambridge University Press, 1997).

[39] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, 1976).

[40] J. A. Porto e J. Sánchez-Dehesa, *Phys. Rev.* **B51**, 14352 (1995).

[41] M. Leroux, N. Grandjean, C. Deparis, J. Massies, C. López, R. Mayoral e F. Meseguer, *Jpn. J. Appl. Phys. Part1* **34**, 3437 (1995).

[42] F. Meseguer, N. Mestres, J. S.-D. C. Deparis, G. Neu e J. Massies, *Phys. Rev.* **B45**, 6942 (1992).

[43] B. Chastaingt, M. Leroux, G. Neu, N. Grandjean, C. Deparis e J. Massies, *Phys. Rev.* **B47**, 1292 (1993).

[44] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (Wiley International Edition, 1970).

[45] C. G. V. de Walle, *Phys. Rev.* **B39**, 1871 (1989).

[46] C. G. V. de Walle e R. M. Martin, *Phys. Rev.* **B35**, 8154 (1987).

[47] L. C. Andreani, D. D. Nova, S. D. Lernia, M. Geddo, G. Guizzetti e M. Patrini, *J. Appl. Phys.* **78**, 6745 (1995).

[48] J. Leymarie, C. Monier, A. Vasson, A.-M. Vasson, M. Leroux, B. Courboulès, N. Grandjean, C. Deparis e J. Massies, *Phys. Rev.* **B51**, 13274 (1995).

[49] C. López, R. Mayoral, F. Meseguer, J. A. Porto, J. Sánchez-Dehesa, M. Leroux, N. Grandjean, C. Deparis e J. Massies, *J. Appl. Phys.* **81**, 3281 (1997).

[50] F. V. de Sales, M. A. G. Soler, D. Ugarte, A. A. Quivy, S. W. da Silva, S. Martini e P. C. Morais, *Phys. Stat. Sol. (a)* **187**, 253 (2001).

[51] A. S. Brown, U. K. Mishra, J. A. Henige e M. J. Delaney, *J. Appl. Phys.* **64**, 3476 (1988).

[52] D. J. Arent, S. Nilsson, Y. D. Galeuchet, H. P. Meier e W. Walter, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2611 (1989).

[53] J. H. Neave, P. J. Dobson, B. A. Joyce e J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 100 (1985).

[54] M. D. Pashley, K. W. Haberern e J. M. Gaines, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 406 (1991).

[55] P. R. Pukite, G. S. Petrich, S. Batra e P. I. Cohen, *J. Cryst. Growth* **95**, 269 (1989).

[56] J. Singh e K. K. Bajaj, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 1057 (1984).

[57] J. M. García, J. P. Silveira e F. Briones, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 409 (2000).

[58] R. Kaspi e K. R. Evans, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 819 (1995).

[59] P. N. Fawcett, B. A. Joyce, X. Zhang e D. W. Pashley, *J. Cryst. Growth* **116**, 81 (1992).

[60] O. Dehaese, X. Wallart, e F. Mollat, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 52 (1995).

[61] T. Shitara, J. Zhang, J. H. Neave e B. Joyce, *J. Appl. Phys.* **71**, 4299 (1992).

[62] T. Shitara, D. D. Vvedensky, M. R. Wilby, J. Zhang, J. H. Neave e B. Joyce, *Phys. Rev.* **B46**, 6825 (1992).

[63] C. López, R. Mayoral, F. Meseguer, J. A. Porto, J. Sánchez-Dehesa, N. Grandjean, C. Deparis e J. Massies, *Superlattices and Microstruct.* **15**, 155 (1994).

[64] J. Martinez-Pastor, F. Agullo-Rueda, A. Vinattieri, F. Meseguer, J. Sánchez-Dehesa, M. Colocci, R. Mayoral, A. M. Ceschin, N. Grandjean e J. Massies, *Superlattices and Microstruct.* **14**, 39 (1993).

[65] G. Bacquet, F. Hanssen, N. Lauret, J. Barrau, A. M. Ceschin, N. Grandjean e J. Massies, *Superlattices and Microstruct.* **14**, 117 (1993).

[66] F. Meseguer, F. Agullo-Rueda, C. López, J. Sánchez-Dehesa, J. Massies e A. M. Ceschin, *Phys. Rev.* **B47**, 13880 (1993).

[67] M. C. Wu, N. A. Olsson, D. Sivco e A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 221 (1990).

[68] J. D. Lambkin, D. J. Dunstan, K. P. Homewood, L. K. Howard e M. T. Emeny, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1986 (1990).

[69] M. Vening, D. J. Dustan e K. P. Howmewood, *Phys. Rev.* **B48**, 2412 (1993).

[70] J. R. Botha e A. W. R. Leitch, *Phys. Rev.* **B50**, 18147 (1994).

[71] G. Bacher, H. Schweizer, J. Kovac, A. Forchel, H. Nickel, W. Schlapp e R. Lösch, *Phys. Rev.* **B43**, 9312 (1991).

[72] G. Bacher, C. Hartmann, H. Schweizer, T. Held, G. Mahler e H. Nickel, *Phys. Rev.* **B47**, 9545 (1993).

[73] K. F. Huang, K. Tai, S. N. G. Chu e A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2026 (1989).

[74] S. Jin, Y. Zheng e A. Li, *J. Appl. Phys.* **82**, 3870 (1997).

[75] R. Droopad, R. A. Puichrer, K. T. Shiralagi, K. Y. Choi e G. N. Maracos, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1777 (1991).

[76] Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).

[77] L. Viña, S. Logothetidis e M. Cardona, *Phys. Rev.* **B30**, 1979 (1984).

[78] R. Pässler, *Phys. Status Solidi* **B200**, 155 (1997).

[79] S. Biernacki, U. Scherz e B. K. Meyer, *Phys. Rev.* **B49**, 4501 (1994).

[80] R. Pässler e G. Oelgart, *J. Appl. Phys.* **82**, 2611 (1997).

[81] G. S. Bales e A. Zangwill, *Phys. Rev.* **B41**, 5500 (1990).

[82] G. Ehrlich e F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **44**, 1039 (1966).

[83] R. L. Schwoebel e E. J. Shepsey, *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966).

[84] C. Duport, P. Nozières e J. Villain, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 134 (1995).

[85] W. Barvosa-Carter, M. J. Aziz, L. J. Gray e T. Kaplan, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1445 (1998).

[86] J. Tersoff, Y. H. Phang, Z. Zhang e M. G. Legally, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2730 (1995).

[87] F. Liu, J. Tersoff e M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1268 (1998).

[88] A. Bhattacharya, L. J. Mawst, S. Nayaka, J. Li e T. F. Kuech, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2240 (1996).

[89] L. J. Mawst, A. Bhattacharya, M. Nesnidal, J. Lopez, D. Botez, J. A. Morris e P. Zory, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2901 (1995).

[90] G. Patriarch, A. Ougazzaden e F. Glas, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 306 (2000).

[91] J. R. Botha e A. W. Leitch, *J. Crystal Growth* **169**, 629 (1996).

[92] K. Hiramoto, T. Tsuchiya, M. Sagawa e K. Uomi, *J. Crystal Growth* **145**, 133 (1994).

[93] R. Nötzel, Z. Niu, M. Ramsteiner, H. P. Scönhere, A. Tranpert, L. Däweritz e K. H. Ploog, *Nature* **392**, 56 (1998).

[94] H. Asahi, T. Hisaka, S. G. Kim, T. Kaneko, S. J. Yu, Y. Okuno e G. Gonda, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1054 (1992).

[95] N. Grandjean, J. Massies, M. Leroux, J. Leymarie, A. Vasson e A. M. Vasson, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2664 (1994).

[96] P. Politi, G. Grente, A. Marty, A. Ponchet e J. Villan, *Physics Reports* **324**, 2711 (2000).

[97] J. J. Harris, B. A. Joyce e P. J. Dobson, *Surf. Sci.* **108**, L444 (1981).

[98] C. S. Lent e P. I. Cohen, *Surf. Sci.* **139**, 121 (1984).

[99] P. I. Cohen, P. R. Pukite, J. M. V. Hove e C. S. Lent, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 1251 (1984).

[100] J. J. Harris, B. A. Joyce e P. J. Dobson, *Surf. Sci.* **103**, L90 (1981).

[101] L. M. Peng e M. J. Whelan, *Surf. Sci.* **238**, L446 (1990).

[102] Y. Horio e A. Ichimiya, *Surf. Sci.* **298**, 261 (1993).

[103] B. A. Joyce, P. J. Dobson e J. H. Neave, *Surface Sci.* **178**, 110 (1986).

[104] M. Mesrine, J. Massies, C. Deparis, N. Grandjean e E. Vanelle, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3579 (1996).

[105] C. W. Snyder, B. G. Orr, D. Kessler e L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3032 (1991).

[106] J. E. Cunningham, R. N. Pathak e W. Y. Jan, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 394 (1996).

[107] J. M. Gerard, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2096 (1992).

[108] J. H. Owen, W. Barvosa-Carter e J. J. Zinck, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3070 (2000).

[109] M. Ilg e K. H. Ploog, *Phys. Rev.* **B48**, 11512 (1993).

[110] H. Toyoshima, T. Niwa, J. Yamazaki e A. Okamoto, *J. Appl. Phys.* **75**, 3909 (1994).

[111] M. Mesrine, J. Massies, C. Deparis, N. Grandjean, E. Vanelle e M. Leroux, *J. Crystal Growth* **175/176**, 1242 (1997).

[112] E. Vanelle, M. Mesrine, N. Grandjean, C. Deparis e J. Massies, *Jpn. J. Appl. Phys. Part1* **37**, 15 (1998).

[113] D. Y. Lin, Y. S. Huang, K. K. Tiong, F. H. Pollak e K. R. Evans, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 103 (1999).

[114] S. Martini, A. A. Quivy, A. Tabata e J. R. Leite, *J. Vac. Sci. Technol.* **B18**, 1991 (2000).

[115] K. R. Evans, R. Kaspi, J. E. Ehret, M. Skowronski e C. R. Jones, *J. Vac. Sci. Technol.* **B13**, 1820 (1995).

[116] J. Sudijono, M. D. Johnson, M. B. Elowitz, C. W. Snyder e B. G. Orr, *Surf. Sci.* **280**, 247 (1993).

[117] P. J. Dobson, B. A. Joyce, J. H. Neave e J. Zhang, *J. Cryst. Growth* **81**, 1 (1987).

[118] S. Tagaki, *Acta Crystallogr.* **15**, 1311 (1962).

[119] D. Taupin, *Bull. Soc. Fran. Miner. Cryst.* **87**, 469 (1964).

Lista de Artigos Publicados

1. A. Tabata, S. Martini, A.A. Quivy, A.M. Ceschin and J.R. Leite, *Carriers escape mechanisms in shallow InGaAs/GaAs quantum wells*, Superlattices and Microstructures **25(1/2)**, 405 (1999).

2. S. Martini, A. Tabata, A.A. Quivy and J.R. Leite, *Reduction of indium segregation in InGaAs/GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy on vicinal GaAs(001) substrates*, Journal of Vacuum Science and Techology B **18**, 1991 (2000).

3. S. Martini, A. A. Quivy, D. Ugarte, C. Lange, W. Richter, and V. E. Tokranov, *Step bunching in InGaAs/GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy on GaAs(001) vicinal surfaces*, Journal of Crystal Growth **227/228**, 46 (2001).

4. S. Martini, A.A. Quivy, A. Tabata, and J.R. Leite, *Influence of the temperature and excitation power on the optical properties of InGaAs/GaAs quantum wells grown on vicinal GaAs(001) surfaces*, Journal of Applied Physics **90**, 2280 (2001).

5. F.V. de Sales, M.G.A. Soler, D. Ugarte, A.A. Quivy, S.W. da Silva, S. Martini and P.C. Morais, *Step-bunching evidence in strained $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ quantum wells grown on vicinal (001) substrates*, Physica Status Solid A **187**, 253 (2001).

6. S. Martini and A. A. Quivy, *In-situ determination of indium segregation in InGaAs/GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy*, aceito para publicação no Brazilian Journal of Physics.

7. F.V. de Sales, M.G.A. Soler, D. Ugarte, E. Abramof, A.A. Quivy, S.W. da Silva, S. Martini and P.C. Morais, *Investigation of optical and structural properties of $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ quantum wells grown on vicinal GaAs(001) substrates*, aceito para publicação no Physica B.

8. S. Martini, A.A. Quivy, E.C.F. da Silva, and J.R. Leite, *Real-time determination of the segregation strength of indium atoms in InGaAs layers grown by molecular beam epitaxy*, submetido ao Applied Physics Letters.