UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Crescimento e caracterização de pontos quânticos naturais de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ sobre diferentes orientações cristalográficas do substrato de GaAs

Pedro Pablo González Borrero

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências: Física aplicada

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basmaji

USP/IFSC/SBI
8-2-001211

São Carlos
1998

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

González Borrero, Pedro Pablo
Crescimento e caracterização de pontos quânticos naturais de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ sobre diferentes orientações cristalográficas do do substrato de GaAs/Pedro Pablo González Borrero.--São Carlos, 1998.
168 p.

Tese (Doutorado)--Instituto de Física de São Carlos, 1998.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basmaji

1. Pontos quânticos. 2. Crescimento. 3. Propriedades ópticas I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 274-3444
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE PEDRO PABLO GONZALEZ BORRERO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 31 DE MARÇO DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Pierre Basmaji/IFSC-USP

Prof. Dr. Euclydes Marega Júnior/IFSC/USP

Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho/UNICAMP

Prof. Dr. José Claudio Galzerani/UFSCar

Prof. Dr. Paulo Sérgio Soares Guimarães/UFMG

Dedicatórias

◊ A meus pais, Olga e Pedro, pelo amor e apoio.

◊ A minha esposa, Yohandra, por sua paciência, compreensão, apoio e amor.

◊ A minha filha, Laura, pela alegria no dia-a-dia e amor constante.

◊ A minha filha, Marlen, por seu amor.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Agradecimentos

No decorrer deste trabalho, contei com a ajuda e atenção de diversas pessoas. A todas meu reconhecimento.

- Ao Prof. Dr. P. Basmaji pelo tema de trabalho dado e por sua ajuda.
- Ao Dr. D.I. Lubyshev pelos vastos conhecimentos transmitidos na área de crescimento de semicondutores e por suas valiosas discussões.
- Ao Prof. Dr. F.E.G. Guimarães pelos primeiros conhecimentos na utilização da técnica de Fotoluminescência, sua disposição de ajudar e valiosas discussões.
- Ao Prof. Dr. N. La Scala Jr. por sua disposição de ajudar em todo momento e por sua valiosa orientação na redação e correção deste trabalho.
- Ao Engenheiro H. Arakaki e ao Técnico C.A. de Souza pela convivência alegre no dia-a-dia e por sua disposição de ajudar em todos os momentos.
- A E. Petitprez por sua disposição de ajudar e pelas medidas de Fotoluminescência.
- Ao Prof. Dr. Yu. Pusep por suas valiosas discussões na área de propriedades ópticas.
- Aos Drs. A.I. Toropov e N.T. Moshegov por seus ensinamentos na área de crescimento e valiosas discussões.
- Ao Técnico José Braz Mania e ao Prof. Dr. E. Marega Jr. pelas imagens do RHEED, bem como pelas correções da língua Portuguesa realizadas pelo segundo.
- Aos Drs. A. Mazel e R. Fourmeaux do CEMES/CNRS - Toulouse (França) pelas imagens do TEM.

- Às bibliotecárias pela disposição de cooperar, ajudar e a atenção dispensada.
- Ao Prof. Dr. O. Hipólito pelo convite à realização do doutorado.
- A Wladerez Aparecida G. C. por sua disposição de ajudar em todo momento.
- A meus amigos e companheiros da Faculdade de Física da Universidade da Havana por seu apoio.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....iv

Lista de Tabelas.....vii

Lista de Abreviaturas e siglas.....viii

Lista de Símbolos.....x

Resumo xii

Abstract.....xiii

1. Introdução.....1

2. Epitaxia por feixes moleculares.....5

2.1 Introdução.....5

2.2 Mecanismo de incorporação.....9

2.3 Relações entre o substrato e a camada epitaxial.....11

2.3.1 Espessura crítica.....13

2.3.2 Orientação do substrato 14

2.3.3 Reconstrução da superfície do substrato.....20

2.4 Modos de crescimento.....23

2.5 Preparação dos substratos.....26

2.6 Sistema de crescimento utilizado. Calibração do sistema.....29

3. Técnicas de caracterização.....32

3.1 RHEED.....32

3.1.1 Introdução.....32

3.1.2 Alguns fundamentos da difração de elétrons 34

3.1.3 Informações fornecidas pelo RHEED.....40

3.1.3.1 Estado da superfície.....40

3.1.3.2 Oscilações na intensidade do RHEED.....43

3.1.3.3 Determinação do modo de crescimento.....45

3.1.3.4 Informações obtidas a partir do período da oscilação.....46

3.2 Microscópio por força atômica (AFM).....49

3.2.1 Introdução.....49

3.2.2 Componentes do AFM.....50

3.2.3 Modos de operação.....52

3.3 Fotoluminescência.....57

3.3.1 Introdução.....57

3.3.2 Base do processo de recombinação.....58

3.3.3 Éxcitons livres 60

3.3.4 Forma da linha nas transições excitônicas.....63

3.3.5 Efeitos da temperatura.....68

3.3.6 Intensidade de excitação.....72

3.3.7 Força do oscilador.....73

4. Pontos quânticos naturais.....76

4.1 Introdução.....76

4.2 Condições básicas para a produção de pontos quânticos.....78

4.3 Produção de pontos quânticos.....81

4.3.1Crescimento de ilhas 3D em sistemas com desacordo grande do parâmetro de rede 81

4.3.2 Considerações energéticas do crescimento de ilhas 3D.....83

4.4 Propriedades ópticas.....84

5. Produção de pontos quânticos naturais de In(Ga)As em GaAs.....90

5.1 Crescimento das estruturas. Caracterização por RHEED.....90

6. Caracterização dos pontos quânticos naturais através de microscopia por força atômica 97

6.1 Resultados das observações de microscopia por força atômica 97

7. Estudo de fotoluminescência dos pontos quânticos naturais.....115

7.1 Sistema utilizado.....115

7.2 Fotoluminescência a baixa temperatura.....116

7.3 Fotoluminescência como função da temperatura.....127

7.4 Largura de linha como função da temperatura.....135

7.5 Medidas de polarização na FL.....139

8. Conclusão.....141

9. Referências bibliográficas.....145

10. Apêndice.....152

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Ilustração esquemática do processo de evaporação e deposição durante a epitaxia por feixes moleculares de compostos III-V.....6

Figura 2.2 - Representação esquemática (a) do triângulo unitário estereográfico e (b) da seção transversal do cristal do GaAs vista ao longo da direção $[01\bar{1}]$.....17

Figura 2.3 - Representação esquemática da geometria das ligações superficiais do GaAs para diferentes orientações.....19

Figura 2.4 - Representação esquemática (a) da célula unitária da superfície do GaAs (100) e (b) dos padrões de difração de duas das reconstruções mais importante durante a EFM.....22

Figura 2.5 - Representação esquemática da superfície (311)A reconstruída.....23

Figura 2.6 - Representação esquemática dos modos de crescimento.....24

Figura 2.7 - Representação esquemática do sistema de UAV utilizado na máquina de EFM.....30

Figura 3.1 - Representação esquemática da geometria do RHEED.....33

Figura 3.2 - Reflexão das ondas de elétrons nos planos da rede.....36

Figura 3.3 - Correlação entre a topografia da superfície e o padrão do RHEED.....41

Figura 3.4 - Rede recíproco e construção da esfera de Ewald.....42

Figura 3.5 - Oscilações da intensidade do RHEED (ponto especular) para caso do crescimento de uma camada de GaAs.....44

Figura 3.6 - Constante de absorção do GaAs perto da energia da borda da banda proibida.....61

Figura 3.7 - Parâmetros importantes da linha de emissão do éxciton.....65

Figura 4.1 - Representação esquemática da formação

dos pontos quânticos naturais.....78

Figura 4.2 - Espectros da FL mostrando o efeito da pressão de Arsênio

na formação de pontos de InAs quando o equivalente a 4 MCs é depositado.....86

Figura 4.3 - Níveis eletrônicos para um ponto quântico de InAs

com forma de pirâmide e base com 12 nm de comprimento.....87

Figura 4.4 - Influência da dimensão do ponto de InAs/GaAs na

(a) energia de ligação do éxciton e (b) energia de transição.....88

Figura 5.1 - Representação esquemática das estruturas crescidas.....91

Figura 5.2 - Imagem de TEM (campo escuro) para exemplificar o efeito

da super-rede de GaAs/AlAs no alisamento da superfície para o crescimento.....93

Figura 5.3 - Evolução dos padrões de RHEED para $In_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs$

um substrato de GaAs (100).....95

Figura 6.1 - Imagens de AFM de camadas de InAs crescidas sobre um substrato

de GaAs (100).....99

Figura 6.2 - Imagens de AFM de camadas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ crescidas sobre um

substrato de GaAs (100).....105

Figura 6.3 - Imagens de AFM de camadas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ crescidas sobre

um substrato de GaAs (311)B.....107

Figura 6.4 - Imagens de AFM de camadas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ crescidas sobre

um substrato de GaAs (311)A.....112

Figura 6.5 - Imagens de AFM de camadas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ crescidas sobre

um substrato de GaAs (111)B.....114

Figura 7.1 - Representação esquemática do sistema de fotoluminescência utilizado.....116

Figura 7.2 - Espectros normalizados de FL de QDs de InGaAs crescidos sobre superfícies de GaAs com alto índice.....117

Figura 7.3 - Intensidade integrada da FL como função da densidade de potência de excitação para diferentes orientações.....122

Figura 7.4 - Espectros normalizados de FL de QD de InAs crescidos sobre superfícies de GaAs com alto índice.....125

Figura 7.5 - Dependência com a temperatura da FL de QDs.....128

Figura 7.6 - Dependência com a temperatura da posição do pico do QW de referência e dos QDs de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ no plano (100).....129

Figura 7.7 - Dependência com a temperatura da intensidade integrada da FL.....133

Figura 7.8 - Dependência com a temperatura da FWHM da FL.....136

Figura 7.9 - Dependência com a temperatura da largura de linha para QDs de InAs com 2 MCs de espessura.....138

Figura 7.10 - Dependência angular da intensidade normalizada da FL de QDs de InGaAs.....140

Lista de Tabelas

Tabela 5.1 - Condições de crescimento para a formação dos QDs da série I e II.....91

Tabela 7.1 Deslocamento de energia do QW ΔE_{QW} (= $E_{QW\,(100)}$ - $E_{QW\,(n11)}$) (meV), valores da FWHM (meV) para QWs- e QDs-InGaAs em todas as orientações, e razão da intensidade integrada do QD e QW (RIFL).....119

Tabela 7.2 Valores de α determinados a partir da equação (7.1) e pela figura 7.3 para todos os planos.....122

Tabela 7.3. Energia do pico (E_p em eV), FWHM (meV) e razão I_{QD}/I_{QW} da intensidade integrada da FL (RIFL) para QDs de InAs.....126

Tabela 7.4. Energia térmica de amortecimento (E_Q em meV) e valores de energia ativação (E_A em meV) para emissão elétron-buraco para QDs de InGaAs.....134

Tabela 7.5. Energia térmica de amortecimento (E_Q em meV) e valores de energia ativação (E_A em meV) para emissão elétron-buraco para QDs de InAs.....134

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Lista de Abreviaturas e Siglas

AFM - Microscópio por força atômica ("atomic force microscopy")

BZ - Zona de Brillouin

DI - Deionisada

EFM - Epitaxia por feixes moleculares

EMQP - Espectrometro de massa de quadrupólos

FL - Fotoluminescência

FM - Fotomultiplicadora

FW - Modo de crescimento Frank-van der Merwe

FWHM - Largura de linha ("full width at half-maximum")

IFL - Intensidade integrada do pico de FL

MC - Monocamada

QDs - Pontos quânticos ("quantum dots")

QW - Poço quântico ("quantum well")

RHEED - Difração de elétrons de alta energia por reflexão

("Reflection high-energy electron difraction")

RIFL - Razão da intensidade integrada do QD e QW

SK - Modo de crescimento Stranski-Krastanow

UAV - Ultra-alto vácuo

VW - Modo de crescimento Volmer-Weber

0D - zero dimensão

1D - uma dimensão

2D - duas dimensões

3D - três dimensões

Lista de Símbolos

a_o -	Parâmetro de rede
d -	Distância inter-planar
E_A -	Energia de ativação
E_g -	Energia do "gap"
E_Q -	Energia térmica de amortecimento
$E_{u(l)}$ -	Energia do estado superior u (inferior l)
f -	Força do oscilador
F -	Fator de estrutura
f_n -	Fator de espalhamento atômico
$\vec{g}$ -	Vetor da rede recíproca
I -	Intensidade total da FL
$\vec{k}$ -	Vetor de onda
$\vec{K}$ -	Vetor momento
$m_o(m)$ -	Massa de repouso do elétron
m^* -	Massa efetiva
M -	Elemento de matriz
$P'_{u(l)}$ -	Probabilidade que o estado superior u (inferior l) esteja ocupado (vazio)
R_H -	Rydberg do átomo de Hidrogênio
$R_{sp}(\hbar\omega)$ -	Emissão espontânea

R_x - Rydberg do éxciton

$S(\hbar\omega)$ - Função de forma

T - Período da oscilação

V - Voltagem

x - Fração molar

$\alpha(\hbar\omega)$ - Constante ou coeficiente de absorção

ε - Constante dielétrica estática

ε_r - Constante dielétrica relativa estática

$\varepsilon(\omega)$ - Função dielétrica

γ - Energia interfacial

Γ - Largura de linha

ϑ - Ângulo de Laue

λ - Comprimento de onda

μ - Massa reduzida

θ - Ângulo de Bragg ou Cobrimento da monocamada

σ - Energia superficial

(N11) - Planos com altos índices de Miller

$(S_1/B_1 \times S_2/B_2)\Theta$ - Notação de Wood para a reconstrução superficial

Resumo

Pontos quânticos naturais ou auto-organizados de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ foram produzidos sobre substratos de GaAs com diferentes orientações cristalográficas, utilizando-se a técnica de Epitaxia por Feixes Moleculares. Tais pontos foram caracterizados *in situ* através da Difração de Elétrons de Alta Energia por Reflexão (RHEED). As características do padrão do RHEED permitiram a determinação da espessura crítica para a qual ocorre a transição do modo de crescimento em duas dimensões para o de três dimensões, assim como também os planos perto dos quais, as faces das ilhas se encontram. A verificação dos resultados do RHEED foi feita utilizando Microscopia por Força Atômica. Esta técnica permitiu também determinar tanto a forma, densidade, altura e base das ilhas, como a morfologia da superfície onde os pontos não foram formados. Estudos ópticos das ilhas foram realizados, utilizando a técnica de Fotoluminescência (FL). Os resultados permitiram observar uma grande dependência dos espectros de FL com a orientação do substrato. Tal dependência é constatada na intensidade, forma e posição energética do pico de FL. A existência de um confinamento lateral adicional nestes pontos foi observada na dependência da intensidade do pico de FL com a temperatura. Medidas de polarização mostraram uma grande anisotropia estrutural para os pontos quânticos no plano, em concordância com os resultados do RHEED.

Abstract

Self-assembled or self-organized quantum dots (QDs) of InAs and $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ were produced on different crystallographic oriented GaAs substrates using Molecular Beam Epitaxy. During the growth process the dots were characterized *in situ* by means of Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED). The features of RHEED pattern allowed the determination of the critical thickness, for which the transition 2D-3D occur, as well as the crystallographic planes of island facets. Confirmation of the RHEED observations was done using Atomic Force Microscopy (AFM). This technique allowed also to determine the form and dimensions of each QD as well as the density of islands. Optical study of quantum dots was carried out by Photoluminescence (PL). Such characterization allowed us to observe a high dependence of PL peak intensity, peak form and peak position, and an additional lateral confiment at quantum dots was verified in the temperature dependence of PL peak intensity. Polarization measurements presented a strong anisotropy in-plane for self-assembled quantum dots, in agreement with RHEED observations.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

1. Introdução

O futuro dos dispositivos semicondutores está associado à utilização de estruturas de dimensão (D) inferior a dois, isto é, 1D ou fios quânticos ("quantum wires"), e em particular, 0D ou pontos quânticos (QDs - "quantum dots"). Um ponto quântico semicondutor é uma estrutura, onde os portadores estão confinados nas três direções espaciais, numa dimensão que é tipicamente menor que 1 μm. Devido a tal confinamento dos portadores nas três dimensões, a densidade de estado exibe uma dependência com a energia na forma de uma função delta, que confere aos pontos quânticos propriedades eletrônicas únicas, diferenciando-os das propriedades caraterísticas dos sistemas com dimensões maiores. Por exemplo no caso específico dos lasers de pontos quânticos, o efeito de restrição da função de onda dos portadores nas três dimensões espaciais conduz a um estreitamento do espetro de amplificação da luz, a um aumento do ganho diferencial e, consequentemente, correntes limiares ultra-baixas com estabilidade térmica alta. Além disso, para os pontos quânticos é esperado um aumento da energia de ligação do éxciton e da força do oscilador, assim como também um incremento da não linearidade óptica [1-6]. No entanto, para explorar essas propriedades nos novos dispositivos baseados em efeitos quânticos [7], as dimensões laterais de tais estruturas tem de ser da ordem de, ou

menor que, o comprimento de onda de De Broglie para o elétron (~60 nm no caso do InAs). É importante salientar também que para aplicações práticas em dispositivos semicondutores, é necessário compactar milhões de estruturas quânticas em escala nanométrica (arranjos densos), para obter-se o volume ativo desejado. Isso requer métodos de fabricação mais precisos para assegurar um melhor controle nas dimensões e forma do conjunto de estruturas nanométricas. Se tal tecnologia de fabricação fosse dominada na atualidade, ela permitiria a realização de novos dispositivos de alta velocidade, de interferência quântica, opto-eletrônico e de um único elétron [8, 9]. Também seria esperada uma alta mobilidade eletrônica para temperatura ambiente em super-redes de pontos quânticos, com a escolha apropriada do acoplamento eletrônico, para eliminar o efeito de espalhamento por fônons ópticos[10].

Avanços nas técnicas de crescimento de cristais tais como Epitaxia por Feixes Moleculares (EFM) e Epitaxia por Fase de Vapor Metalorgânico têm permitido a fabricação mais precisa de semicondutores em 2D, isto é, hetero-junções, poços quânticos e super-redes, em escala atômica. Uma redução adicional da dimensão de filmes do semicondutor, tem-se mostrado muito caro e até então pouco eficiente para se obter fios quânticos ou pontos quânticos. Na verdade está se chegando a um limite de diminuição possível utilizando-se técnicas convencionais de litografia. Na década passada, os métodos de fabricação de estruturas com dimensões nanométricas tiveram um avanço contínuo e muitos aspectos fundamentais dos semicondutores de baixa dimensão puderam ser estudados. No entanto, a fabricação com reprodutibilidade de estruturas nanométricas para dispositivos com alta qualidade é ainda um desafio,

fazendo com que a utilização de fios quânticos e pontos quânticos em dispositivos comerciais seja aleatória.

Originalmente, os métodos de fabricação de fios quânticos e pontos quânticos foram baseados no processo litográfico lateral de hetero-estruturas bidimensionais, em combinação com técnicas litográficas e ataque químico. Infelizmente, a "escrita" litográfica sempre introduz irregularidades na forma das estruturas e danos mecânicos nas interfaces, inerentes ao processo[11]. Assim tais processos resultam inevitavelmente numa deterioração da qualidade do cristal. Portanto, as estruturas quânticas mais promissoras tem sido fabricadas utilizando-se técnicas baseadas no crescimento direto do cristal ("in-situ"). Junto com o crescimento seletivo sobre o substrato "pre-escrito" e foto-gravado; a síntese direta de estruturas nanométricas durante o processo de crescimento epitaxial por si mesma (natural), tem se tornado muito importante, devido a sua potencialidade para a criação de estruturas quase livres de defeitos. A auto-organização de ilhas tridimensionais (3D) com dimensões nanométricas, devido a transformação de uma camada pseudomórfica em ilhas, é produto do estresse, e tem emergido como um caminho promissor para a fabricação natural de pontos quânticos.

Considerando os parágrafos anteriores e os resultados publicados na literatura sobre a temática de fabricação "in-situ" de ilhas 3D*, o trabalho realizado foi direcionado ao crescimento e caracterização de pontos quânticos naturais ou auto-organizados do composto binário InAs e da liga ternária $In_{0.5}Ga_{0.5}As$; visando estudar suas propriedades estruturais e propriedades ópticas. Para atingir esses objetivos, foram crescidos QDs através da técnica de EFM, utilizando diferentes orientações

* Vide, por exemplo, as referências citadas neste trabalho.

cristalográficas do substrato de GaAs. A caracterização das estruturas produzidas foi realizada tanto "in-situ" (RHEED) como "ex-situ" (AFM e FL).

No capítulo 2 é apresentada a técnica de crescimento EFM. Nesse capítulo são descritos de uma forma geral, diferentes aspetos do crescimento epitaxial, assim como diferentes fatores que determinam a qualidade do crescimento. As técnicas de caracterização utilizadas (RHEED, AFM e FL) são introduzidas no capítulo 3. A formação e as propriedades estruturais e ópticas de pontos quânticos naturais é apresentada no capítulo 4. A produção dos QDs de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ e as observações dos padrões do RHEED foram descritas no capítulo 5. Nos capítulos 6 e 7 mostramos os resultados experimentais do estudo por AFM e FL, respectivamente.

2. Epitaxia por feixes moleculares

2.1 Introdução

A fabricação controlada de camadas finas de semicondutores de alta perfeição cristalina requer a aplicação de técnicas de crescimento epitaxial, isto é, crescimento de camadas orientadas sobre a superfície bem ordenada de um material cristalino (substrato). O ordenamento da célula unitária na camada que está sendo crescida é predeterminado pela estrutura do substrato. Técnicas de crescimento epitaxial tem sido refinadas nos últimos 20 anos, especialmente para materiais semicondutores III-V, as quais são agora utilizadas na fabricação de dispositivos opto-eletrônicos e dispositivos eletrônicos de alta frequência. Dependendo das aplicações científicas e tecnológicos, um dos três métodos de crescimento é utilizado [12]: epitaxia de fase de vapor, epitaxia de fase líquida ou epitaxia por feixes moleculares.

Epitaxia por feixes moleculares (EFM) é um método para a fabricação de camadas cristalinas extremadamente finas de semicondutores e metais, assim como também de estruturas artificiais formadas por camadas através de feixes moleculares ou atômicos [13, 14]. As vantagens específicas, dessa técnica sofisticada, baseiam-se em que sólidos formados por camadas podem ser crescidos com uma precisão até o

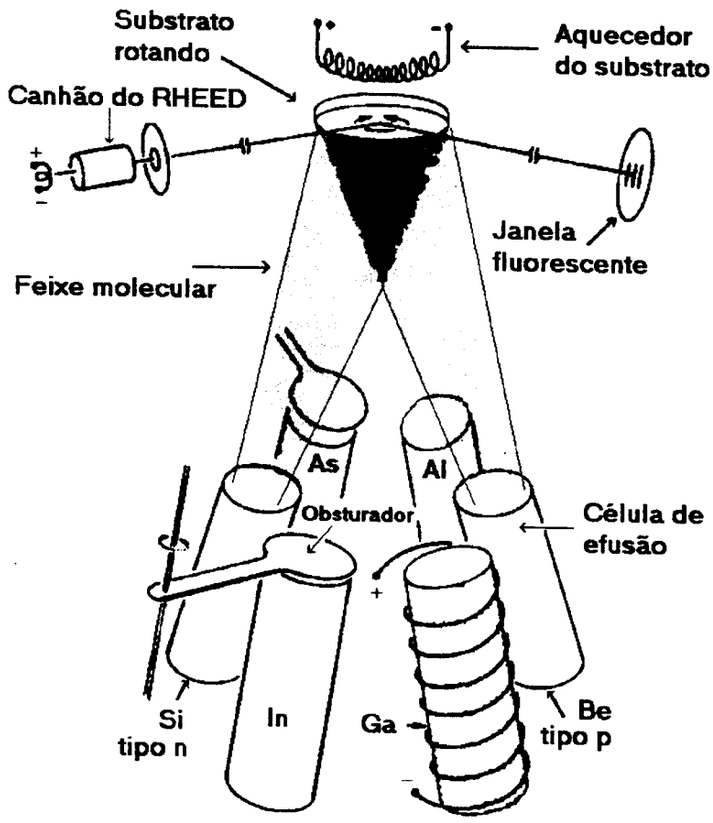


Figura 2.1 - Ilustração esquemática do processo de evaporação e deposição durante a epitaxia por feixes moleculares de compostos III-V. RHEED = "Reflection High Energy Electron Difraction" (vide também sec. 3.1 e fig. 2.4).

nível atômico. Camadas atômicas diferentes de um material podem ser manipuladas uma a uma. A figura 2.1 mostra esquematicamente o princípio básico da epitaxia por feixes moleculares para semicondutores III-V GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}As$ e $In_xAl_{1-x}As$. O processo de crescimento é baseado na reação térmica de feixes moleculares não-ionizados dos elementos constituintes, com um substrato de GaAs orientado, por exemplo, na direção [100]. Este substrato é aquecido a uma temperatura tipicamente entre 500-600 °C. Para esse intervalo de temperatura as espécies que estão chegando dos feixes moleculares podem reagir umas com as

outras, e os átomos podem migrarem suficientemente rápido para seus sítios na rede, minimizando assim a formação de defeitos. Os feixes moleculares são gerados pela evaporação dos elementos Gálio (Ga), Alumínio (Al), Índio (In) e Arsênio (As) em pequenas células de efusão. As impurezas de dopagem são geralmente Berílio (Be) para o tipo p e Silício (Si) para o tipo n, as quais são importante para o ajuste das propriedades elétricas dos semicondutores III-V. Essas impurezas são incorporadas de feixes moleculares separados dentro das camadas que estão sendo crescidas. Obturadores mecânicos são colocados na frente dos orifícios das células de efusão. Eles permitem ligar e desligar os feixes dentro do tempo necessário. Os feixes moleculares são diretamente direcionados ao substrato. Desse modo, estruturas refinadas, formadas por camadas com variação de composição e/ou dopagem num intervalo de somente poucas camadas atômicas, podem ser depositadas sem nenhuma distorção do crescimento cristalino. As propriedades elétricas e ópticas macroscópicas da estrutura podem ser obtidas simplesmente por meio da escolha da composição e espessura correta das camadas constituintes. Em princípio, a epitaxia por feixes moleculares é um processo sintético muito elementar, devido à que átomos estranhos não estão presentes na interface gas-sólido e, produtos secundários não são formados.

Os conceitos básicos do processo de crescimento por EFM foram desenvolvidos primeiramente em meados dos anos 50 nos Laboratórios da *Siemens Research* em Erlangen. Utilizando-se o método das três temperaturas, Günther [15] foi capaz de preparar as primeiras camadas finas estequeométricas de semicondutores III-V de InAs, InSb e GaAs sobre substratos de vidro. A dificuldade específica para conseguir a estequeometria era que os elementos constituintes dos compostos III-V (isto é compostos formados dos grupos principais três e cinco da tabela periódica)

tem pressões de vapor muito diferentes, assim esses compostos mostravam uma decomposição considerável na sua temperatura de evaporação (evaporação incongruente). As primeiras camadas crescidas por Günter foram poly-cristalinas, devido ao fato que foram depositadas sobre substratos amorfos. Além disso, as condições de vácuo de 10^{-3} Pa na câmara de reação, disponível há 40 anos, não eram adequadas para assegurar uma pureza razoável das camadas. A epitaxia por feixes moleculares de camadas cristalinas de semicondutores veio aproximadamente 10 anos depois (em meados dos anos sessentas), quando Arthur [16] e Cho [17] no Laboratório da *Bell* estudaram os aspectos fundamentais da interação de átomos de Ga e moléculas de As com substratos cristalinos de GaAs sob condições de ultra-alto vácuo (UAV) (pressão base 10^{-9} Pa).

A propriedade característica da epitaxia por feixes moleculares é sua baixa velocidade de crescimento, de aproximadamente um plano cristalino ou uma monocamada (isto é uma camada completa de Ga mais uma camada completa de As na superfície (100)) por segundo (~ 0.283 nm/s). A importante consequência desta propriedade é que camadas finas monocristalinas podem ser crescidas átomo por átomo de forma plana a nível atômico. Assim, uma alta perfeição cristalina é também atingida para camadas extremadamente finas.

As características mais importantes que oferece a EFM podem ser resumidas da seguinte forma:

(i) Monocristais puros - crescimento em UAV e alta pureza dos fluxos dos feixes.

(ii) Formação de estruturas finas com mudanças estruturais abruptas nas

interfaces - temperaturas de crescimento relativamente baixa impedindo interdifusão.

(iii) Camadas ultra-finas de espessura controlada - controle preciso dos fluxos dos feixes e velocidades de crescimento relativamente baixas.

(iv) Superfícies lisas para heteroepitaxia - mecanismo de crescimento fora do equilíbrio e baixa velocidade de crescimento.

(v) Superfície e condições de reação desejada- facilidades de análises "in-situ".

2.2 Mecanismos de incorporação

A evaporação dos elementos do grupo III da tabela periódica sob condições de UAV produz espécies atômicas, isto é feixes atômicos emergem das respectivas células de efusão. Por outro lado, a evaporação dos elementos do grupo V produz quase que exclusivamente moléculas tetraméricas (As_4, P_4, Sb_4) por sublimação. Para a preparação dos fosfatos (GaP, InP, etc) e para outras aplicações específicas, moléculas sob a forma de dímeros (As_2, P_2, Sb_2) são requeridas, as quais podem ser produzidas por três métodos diferentes. Primeiro através da evaporação incongruente dos compostos binários III-V, produzindo moléculas em forma de dímeros [18]. Segundo, as espécies dímeras são obtidas pela descomposição térmica dos gases PH_3 ou AsH_3 [19], os quais, no entanto, também produzem uma grande quantidade de hidrogênio no sistema de UAV. Terceiro, dímeros podem ser gerados pelos elementos por meio de uma célula de efusão de duas zonas ("cracker cell") [20]. O fluxo de tetrâmeros é primeiramente formado numa célula de efusão convencional e depois

atravessa por uma zona de alta temperatura, onde a conversão completa para As_2, P_2 ou Sb_2 ocorre acima de 900 °C.

Na continuação desta seção são descritos, de uma forma resumida, o comportamento dos átomos ou moléculas que chegam à superfície do substrato.

O crescimento de semicondutores III-V durante a epitaxia por feixes moleculares é determinada pelo o coeficiente de adesão dos átomos e moléculas que estão chegando na superfície do substrato [18]. A temperatura do substrato é escolhida geralmente abaixo da temperatura de evaporação congruente dos compostos que estão sendo crescidos. O coeficiente de adesão dos elementos do grupo III Al, Ga e In é a unidade sobre os substratos de GaAs ou GaSb, isto é, cada átomo que chega adere. Por outro lado, o coeficiente de adesão dos elementos do grupo V sobre a superfície do substrato limpo é zero na temperatura de crescimento. Sua condensação ocorre somente quando átomos de Al, Ga ou In são depositados previamente sobre a superfície do substrato. A velocidade de crescimento das camadas é, assim, exclusivamente determinada pela taxa de chegada dos elementos do grupo III. A estequeometria da maioria dos semicondutores III-V durante o crescimento por EFM é auto-reguladora enquanto um excesso de moléculas dos elementos do grupo V esteja chegando à superfície da camada que está sendo crescida. Na prática, um excesso duas a dez vezes é utilizado. O excesso das espécies dos elementos do grupo V, não se adere na superfície de crescimento aquecida. Como uma consequência do anterior, o cristal é formado camada por camada, isto é, primeiro uma monocamada de GaAs (ou AlAs, InP, etc) é completada antes que o crescimento da próxima monocamada comece. Os detalhes do mecanismo de crescimento dos semicondutores III-V foram estabelecidos por Foxon e Joyce [21, 22], os quais estudaram os processo

químicos superficiais pela espectroscopia de feixes moleculares modulados. Esse mecanismo tem sido confirmado pela observação das oscilações periódicas do padrão de difração de RHEED (vide sec. 3.1).

Um bom controle da composição das ligas ternárias III-III-V $Al_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}As$, etc.; pode ser conseguido por meio do fornecimento de um excesso de espécies do grupo V e do ajuste da intensidade do fluxo dos feixes dos elementos do grupo III que estão chegando, enquanto a temperatura do substrato é mantida abaixo do limite da evaporação congruente do compostos binário III-V menos estáveis (por exemplo GaAs no caso de $Al_xGa_{1-x}As$ ou InAs no caso de $In_xGa_{1-x}As$) [23]. Na temperatura de crescimento mais alta, no entanto, ocorre desorção preferencial dos elementos do grupo III mais voláteis (isto é Ga de $Al_xGa_{1-x}As$), assim a composição final não é determinada somente pela soma da intensidade dos fluxos, mas também pelas diferenças nas taxas de desorção. A superfície das ligas crescidas a altas temperaturas vai assim ser enriquecida pelo elemento do grupo III, menos volátil. O limite inferior de temperatura do substrato durante o crescimento por EFM foi dado, na maioria dos casos, pela deterioração da qualidade do cristal, possuindo um aumento forte da densidade de defeitos. O anterior ocorre por exemplo para o GaAs para temperatura abaixo de 450 °C.

2.3 Relações entre o substrato e a camada epitaxial

A superfície do substrato tem um papel determinante no processo de crescimento por EFM. Isto é devido à influência direta do ordenamento das espécies atômicas da camada que está sendo crescida, através das interações entre a camada

atômica mais externa da superfície do substrato e os átomos constituintes adsorvidos na camada que está sendo crescida.

Epitaxia é um processo de crescimento de uma camada sólida sobre um substrato cristalino no qual os átomos da camada que está sendo crescida imitam o arranjo dos átomos do substrato. Consequentemente, a camada crescida epitaxialmente deve exibir a mesma estrutura cristalina e a mesma orientação que o substrato. Isto é verdade para camadas epitaxiais e estruturas de sistemas tais como GaAs/AlGaAs ou CdTe/HgCdTe. No entanto, existem muitos casos onde a camada epitaxial tem a orientação diferente daquela do cristal do substrato, ou até mesmo uma estrutura cristalina totalmente diferente, por exemplo: Si(111) "sphalerite" sobre Al_2O_3 hexagonal [24], CdTe(111) blende sobre Al_2O_3 hexagonal [25], ou PbTe(100) "rocksalt" sobre GaAs (100) blende [26]. Além disso, tem sido demonstrado que camadas monocristalinas podem ser crescidas sobre materiais amorfos com uma preparação adequada do substrato. Este tipo de crescimento é conhecido como "grapho-epitaxia" [27].

Três fatores são importante do ponto de vista da relação mútua entre o substrato e a camada epitaxial. O primeiro é o desacordo do parâmetro de rede, o segundo é a orientação cristalográfica do substrato, e o terceiro é a geometria superficial dele ou seja a reconstrução superficial. Alguns aspectos ligados com esses fatores serão apresentados na continuação.

2.3.1 Espessura crítica

O caso mais freqüente de crescimento por EFM é a heteroepitaxia, isto é, o crescimento epitaxial de uma camada com uma composição química e a vezes com parâmetros estruturais diferentes daqueles do substrato. Os problemas mais importantes da heteroepitaxia estão ligados ao desacordo do parâmetro de rede. Quando este desacordo é pequeno, ele é usualmente acomodado por defeitos estruturais na camada ou por deformação ligada a uma energia potencial da interface.

Segundo van der Merwe [28], vamos nos referir ao termo desajuste para o desacordo do arranjo atômico da interface, do substrato e a camada epitaxial que foi crescida sobre ele. Ele pode ser determinado por [29]:

$$\frac{a_c - a_s}{a_s},$$

onde a_c e a_s são os parâmetros de rede do material não tensionado da camada depositada e do substrato, respectivamente. Este desacordo resulta das diferenças de parâmetro atômico e simetria das redes, as quais são características de cada um dos cristais na ausência de interações interfaciais entre eles.

Durante o crescimento heteroepitaxial, se o desajuste entre o substrato e a camada crescida é pequeno, as primeiras camadas atômicas depositadas serão tensionadas, para casar com o parâmetro de rede do substrato, e uma camada epitaxial dita coerente será formada. Para tal estado do sistema "camada epitaxial-substrato" o termo pseudo-mórfico foi introduzido por Finch e Quarrell [30]. Contudo,

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

à medida que a espessura das camadas depositadas for aumentando, a energia da deformação homogênea (energia estática) na interface devido à tensão também aumentará. Este aumento será mantido até certo valor de espessura (espessura crítica). Para camadas com espessuras maiores do que a espessura crítica, a energia elástica não poderá ser mais armazenada e a interface relaxará por meio da formação de deslocações, no caso de desajuste pequeno. Mais detalhes da epitaxia de materiais com desacordo pequeno do parâmetro de rede podem ser encontrada na Ref. [31].

Por outro lado, para desacordo grande do parâmetro de rede (maior que ~ 2-3%), uma vez depositada a espessura crítica, o sistema relaxa por meio da formação de ilhas tridimensionais sobre uma fina camada bidimensional (sec. 2.4 e 4). Ambos casos são energeticamente favoráveis, sendo a deformação total reduzida.

A existência da espessura crítica foi primeiro considerada por estudos teóricos de Frank e van der Merwe [29], depois tratada teoricamente por outros [28, 32, 33] e confirmada por várias observações experimentais [34-36]. A comparação entre a espessura crítica prevista e as observações experimentais foi discutida por Matthews [37]. Para alguns materiais, a espessura na qual a coerência persiste é muito maior do que os valores preditos. Os valores calculados de espessura crítica servem como indicações do limite menor de espessura na qual deslocações são introduzidas.

2.3.2 Orientação do substrato

Muitos resultados experimentais indicam que a orientação cristalográfica do substrato tem um papel muito importante na EFM. Quando compostos III-V são crescidos sob substratos III-V por EFM, a orientação do substrato influência

consideravelmente no processo de incorporação dos dopantes. Isto envolve tanto ao dopantes introduzidos intencionalmente como Silício no GaAs e em heteroestruturas de AlGaAs/GaAs [38-40], assim como também as contaminações incorporadas não intencionalmente como Carbono no GaAs [40, 41].

A orientação da superfície do substrato influencia também as propriedades ópticas e elétricas do GaAs e das heteroestruturas de AlGaAs/GaAs e de InGaAs/GaAs [40, 42-45]. Tais efeitos resultam das diferenças na estrutura de banda para diferentes orientações do substrato [46], e da influência da orientação do substrato na compensação elétrica dos dopantes introduzida dentro da heteroestrutura [39, 47]. Desorientações introduzidas na superfície do substrato provocam degraus, mudando assim os mecanismos de crescimento.

Como outro exemplo da influência na orientação do substrato no crescimento por EFM podem ser considerado os dados experimentais ligados à EFM de materiais polares sobre não-polares [48-50]. Quando um semicondutor (como GaAs) é crescido sobre um substrato semicondutor não-polar de estrutura cristalina similar (como Si ou Ge), novos fenômenos físicos aparecem, os quais não estão presentes no crescimento heteroepitaxial de um composto III-V sobre outro. Estes fenômenos são: (i) desordem da anti-fase no lado do composto da interface [49], (ii) falta de neutralidade elétrica na interface [51] e (iii) "cross-doping" [50, 52].

O material GaAs pertence ao grupo espacial cúbico $F\bar{4}3m$ que carece de centro de simetria, isto é, tem estrutura de blende. Ela é a mesma que da estrutura de diamante, exceto que dois átomos estão presentes: cada átomo de Ga (grupo III) tem quatro átomos de As (grupo V) como vizinhos próximos, e "vice versa". A ligação dos compostos III-V é covalente com orbitais sp^3 hibridizados em ordem tetraédrica,

ligando as duas espécies atômicas. Assim a estrutura cristalina do GaAs pode ser considerada como uma rede de ligações na direção <111>, juntando alternadamente átomos de Ga e As no espaço. Neste trabalho foi adotada a convenção introduzida por Gatos e Lavine [53], a qual designa os átomos do grupo III como átomos A, e átomos do grupo V como átomos B. O arranjo atômico impõem a polaridade (A ou B) na rede em todas as direções cristalográficas, exceto para <100> e <110>.

A identificação cristalográfica das duas superfícies diferentes é uma questão de convenção, por exemplo o lado A pode ser especificado como a superfície (111) e o lado B como a superfície $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, ou "vice versa". No entanto, a maioria dos trabalhos não tem adotado essa convenção para o GaAs, ou de fato para nenhum composto III-V. A maior parte dos autores, incluindo o desta tese, utiliza (111)A ou (111)B como um sistema de identificação adequado, onde A representa o átomo do grupo III e B o átomo do grupo V, apesar que essa convenção é uma utilização incorreta dos símbolos cristalográficos.

Os fatos experimentais mencionados no início desta seção, podem ser analisados pela geometria das ligações químicas na superfície do substrato para diferentes orientações cristalográficas do cristal com a mesma estrutura de volume. Antes de apresentar a geometria das ligações superficiais para algumas orientações do GaAs, vamos observar qual é a posição espacial dos diferentes planos através da projeção estereográfica no caso de um cristal cúbico num triângulo unitário (fig. 2.2a) [54], onde nas quinas do triângulo estão os planos singulares, os quais são planos de alta simetria, isto é, superfícies com baixos índices de Miller que correspondem a um mínimo local de energia superficial. Com o objetivo de ter uma idéia da situação geométrica, a seção transversal do cristal do GaAs vista ao longo da direção $[01\bar{1}]$ é

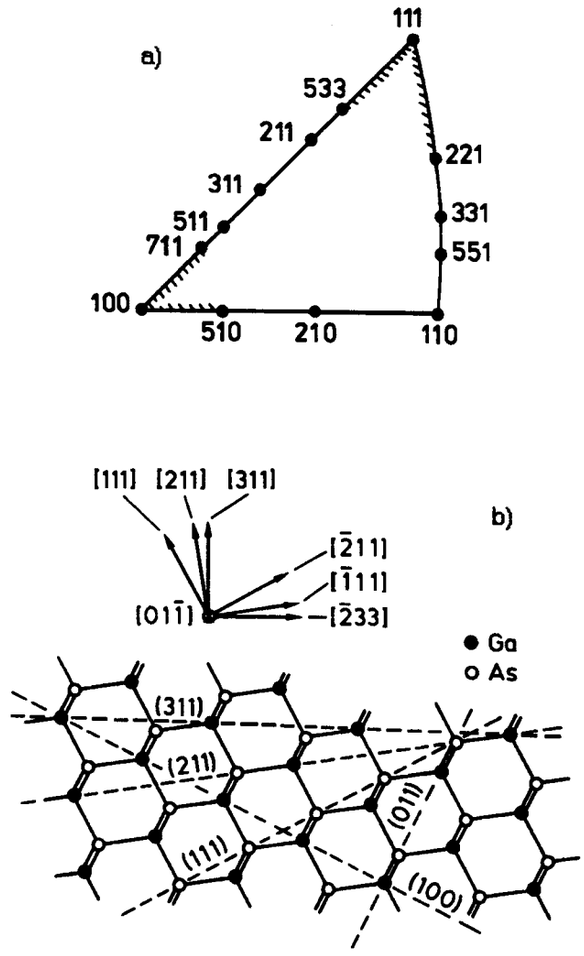


Figura 2.2 - Representação esquemática (a) do triângulo unitário estereográfico e (b) da seção transversal do cristal do GaAs vista ao longo da direção $[01\bar{1}]$. Os planos (100), (111), (011), (211) e (311) estão identificados (fig. 2.2b).

mostrada na figura 2.2b [55].

A figura 2.3 mostra esquematicamente a geometria das ligações superficiais para algumas orientações do GaAs [38, 39, 51, 56]. É bem conhecido que cada átomo da superfície (100) tem uma ligação insaturada dupla e que cada átomo da superfície (111) tem uma ligação insaturada simples. Para orientações entre a (100) e a (111), as

superfícies são compostas de sítios com ligações insaturadas simples e de sítios com ligações insaturadas duplas. Devido a isso, a superfície dessas orientações é parcialmente similar às (100) e (111). No caso da superfície (211) existem duas vezes mais sítios em ligações insaturadas simples que sítios com ligações insaturadas duplas. Portanto, as propriedades superficiais (111) predominam sobre as (100). A superfície (311) consiste de densidades iguais de sítios com ligações simples e duplas. Portanto, as componentes (111) e (100) são igualmente preponderantes. Para a orientação (511) e planos com índices maiores, as ligações insaturadas duplas do tipo (100) superam as ligações insaturadas simples do tipo (111). Assim as propriedades superficiais (100) predominam nestas superfícies.

O crescimento por EFM na orientação (100) ocorre principalmente por meio de nucleações em duas dimensões e propagação de degraus, e é aceito que o mecanismo de crescimento borda-terraço-degrau pode descrever muito bem o crescimento do cristal. Para qualquer outra orientação entre (100) e (111), a superfície vai exibir terraços (100) e rampas (111) (átomos de borda no degrau).

Para compostos semicondutores III-V, o átomo do grupo III da borda no degrau na superfície (N11)A, tem uma afinidade muito baixa para impurezas e para incorporação de defeitos, pois sua ligação insaturada está desocupada. No entanto, se o átomo da borda no degrau fosse um átomo do grupo V na superfície (N11)B, tal como As, os dois elétrons de valência não ligados estarão salientes com um par único, tornando-se muito reativos. Este par tem uma alta afinidade para certas impurezas e defeitos [56].

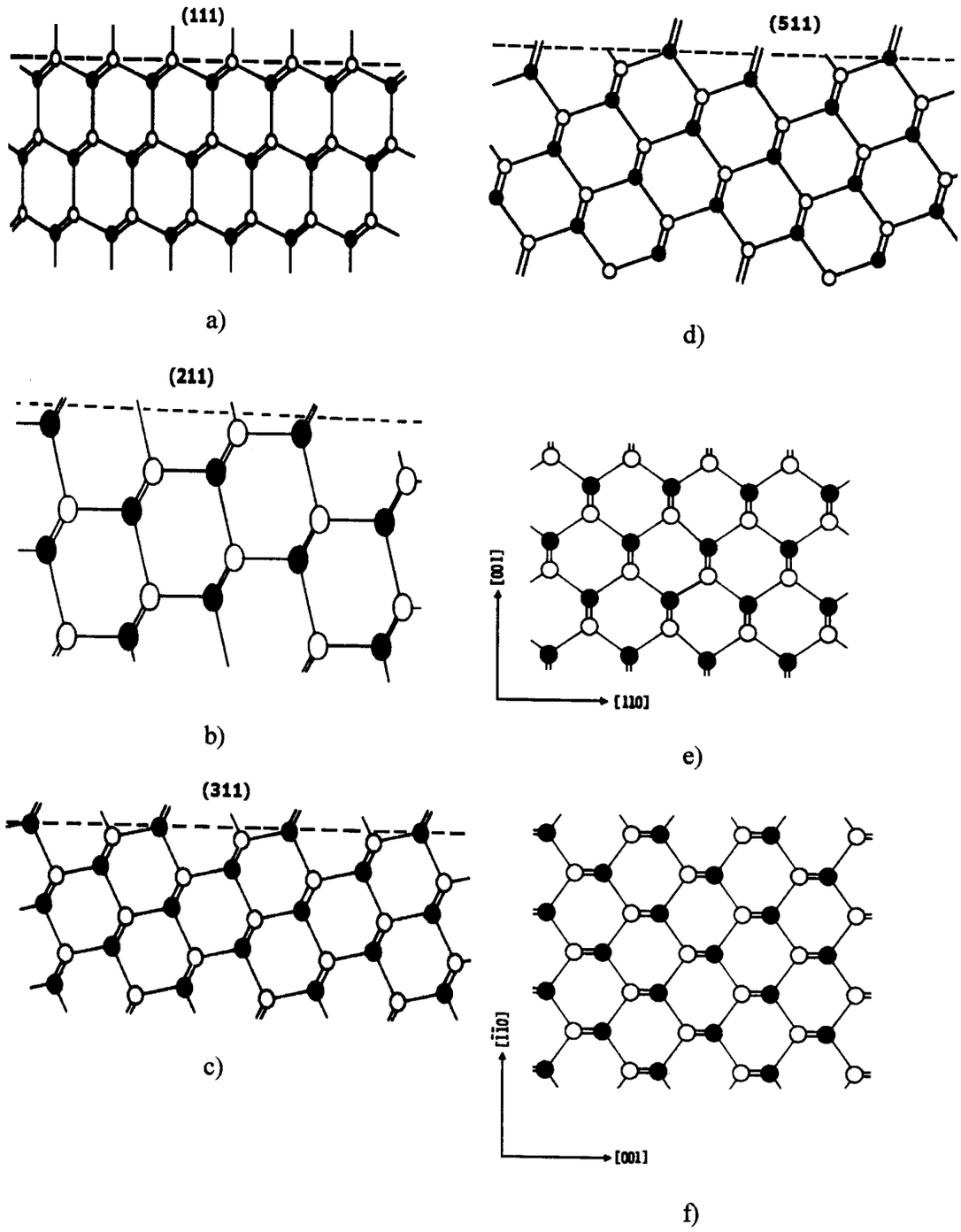


Figura 2.3 - Representação esquemática da geometria das ligações superficiais do GaAs para diferentes orientações. O átomo branco representa o Ga e o átomo preto o As. Planos (111) e (311) são vistos ao longo da $[01\bar{1}]$, enquanto os planos (211) e (511) ao longo de $[0\bar{1}1]$.

2.3.3 Reconstrução da superfície do substrato

A reconstrução superficial do substrato tem um grande significado para o processo de crescimento devido a sua influência na morfologia superficial, a estequeometria e outras propriedade das camadas crescidas por EFM.

Devido às ligações insaturadas na superfície, o parâmetro de rede na superfície e perto dela não é mais idêntico ao do volume. As posições na superfície podem ser simplesmente relaxadas daquelas do volume, sem quebrar a simetria inicial do mesmo, preservando assim as dimensões e simetrias da célula unitária. Este caso geralmente é observado em metais. Para materiais com ligações altamente localizadas, a re-hibridização ocorre devido às ligações insaturadas na superfície: os deslocamentos atômicos são importantes e mudam as dimensões da célula unitária e geralmente também a simetria da superfície.

Para indicar a reconstrução da superfície a notação de Wood [57] é geralmente usada, sendo expressa como:

$$(S_1/B_1 \times S_2/B_2)\Theta,$$

onde S_1, S_2 e B_1, B_2 são respectivamente os módulos dos vetores que definem a rede da superfície e do volume, e Θ é o ângulo entre os vetores $\vec{S}$ e $\vec{B}$. Quando a rede e a superfície estão centradas, o prefixo C é colocado na frente desta expressão.

O resultado da reconstrução da superfície pode ser observado por características adicionais no padrão de difração RHEED (sec. 3.1). O efeito é visto como um aumento no número de raias de difração (em adição àqueles do volume). Estas são sempre fracionais em relação às do volume, uma vez que a célula unitária

reconstruída é maior (menor no espaço recíproco) do que aquela do volume. Este re-arranjo na superfície resulta da re-hibridação dos orbitais de ligação para minimizar a energia livre da superfície.

A superfície (100) dos semicondutores III-V exibe um número de reconstruções diferentes durante o crescimento por EFM, as quais são ligadas diretamente à estequiometria da superfície. Por outro lado, a composição da superfície depende decisivamente das condições de crescimento (temperatura do substrato, razão dos feixes moleculares, etc) (sec. 2.2). Da existência de reconstruções superficiais específicas, identificadas pelo padrão de difração, podem-se extrair as condições de reação reais e se fosse necessário, modificá-las. O acompanhamento do padrão de RHEED é de extrema importância no começo do crescimento epitaxial no substrato, bem como durante a preparação de interfaces abruptas de materiais.

A superfície do GaAs (100) se caracteriza por um grande número de reconstruções que ela adota, segundo as condições estabilizadas em Gálio ou Arsênio. Entre as principais reconstruções observadas encontram-se: (4x2), (2x4), C(4x4) e (3x1), duas delas são mostradas na figura 2.4. O primeiro número corresponde à ordem de simetria existente segundo o eixo $[01\bar{1}]$ e o segundo corresponde à ordem de simetria existente segundo o eixo $[011]$.

No caso de superfícies de GaAs diferentes da (100), os planos mostram diferentes características durante a reconstrução superficial [55]. No caso específico do plano (311)A, a superfície exibe uma corrugação natural com facetas $\{331\}$, a qual é mostrada esquematicamente na figura 2.5 [58, 59, 44].

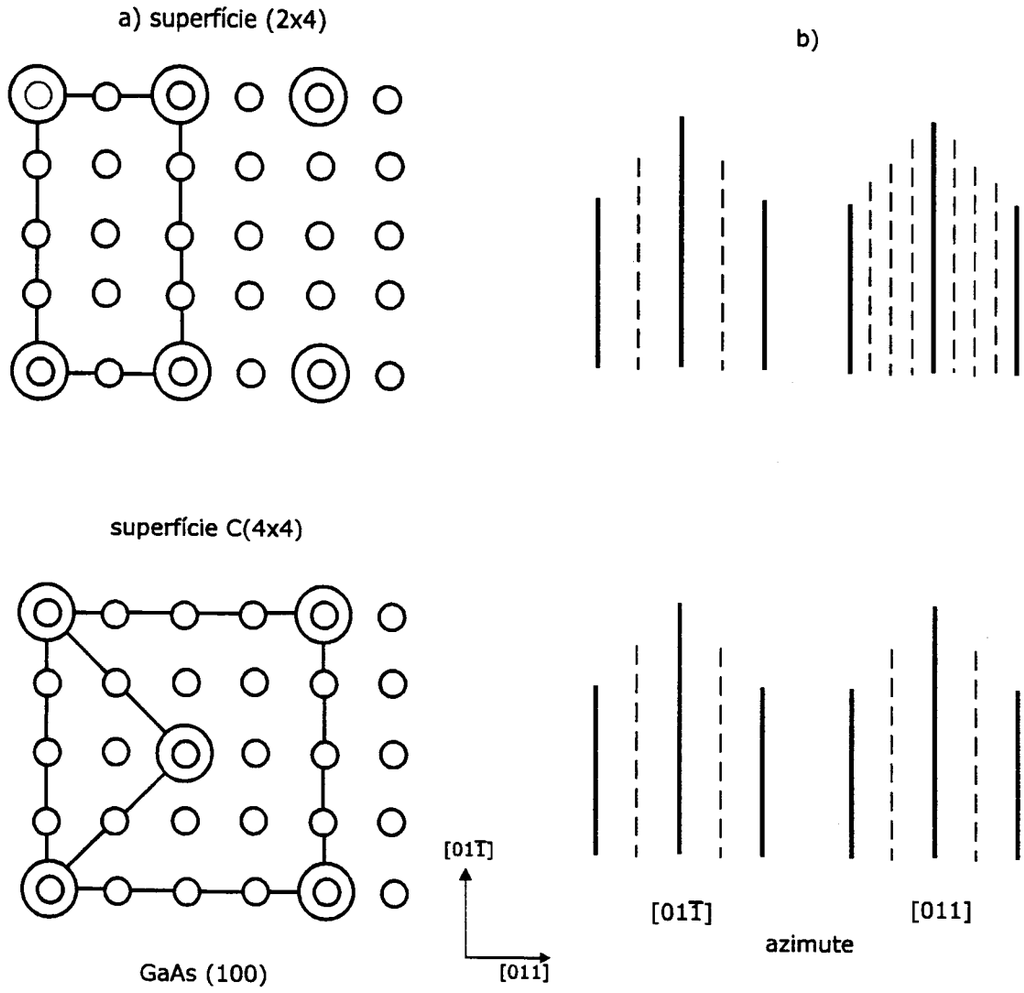


Figura 2.4 - Representação esquemática (a) da célula unitária da superfície do GaAs (100) e (b) dos padrões de difração de duas das reconstruções mais importante durante a EFM.

A reconstrução superficial sugere a presença de um arranjo periódico de potenciais locais e de distribuições de carga associadas com sítios não equivalentes. Consequentemente, as velocidades cinéticas superficiais, de migração, desorção e reação molecular dissociativa podem variar periodicamente de um sítio para outro. Além disso, as velocidades de duas espécies podem ser diferentes. Por tudo isso, é esperado que a natureza da reconstrução superficial durante o crescimento e sua

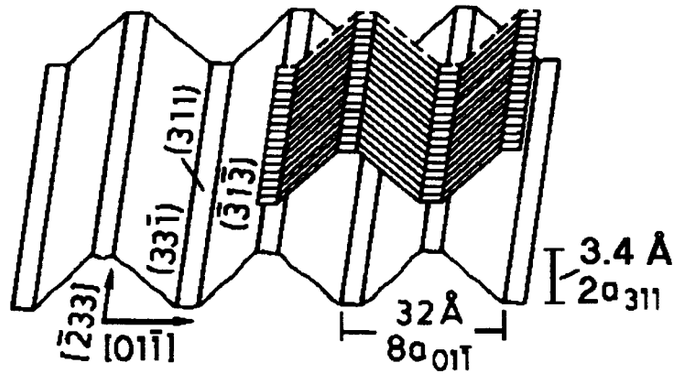


Figura 2.5 - Representação esquemática da superfície (311)A reconstruída. A figura mostra a presença de facetas periódicas ao longo de $[01\bar{1}]$ na superfície.

restauração lateral e vertical (direção do crescimento) tenham um papel significativo na determinação do resultado do material crescido.

2.4 Modos de crescimentos

É aceito que existam três modos possíveis de crescimento de cristal na superfície, sendo tais modos ilustrados na figura 2.6. No modo de crescimento em ilhas (3D) ou modo Volmer-Weber (VW) [60], grupos pequenos estão nucleando diretamente sobre a superfície do substrato e logo crescem em ilhas na fase condensada. Isto ocorre quando os átomos, ou moléculas, do material a ser crescido estão mais fortemente ligados uns com outros do que com o substrato. Este modo é observado em muitos sistemas de metais crescidos sobre isolantes, por exemplo Au/MoS_2 ("molyddenite") [61].

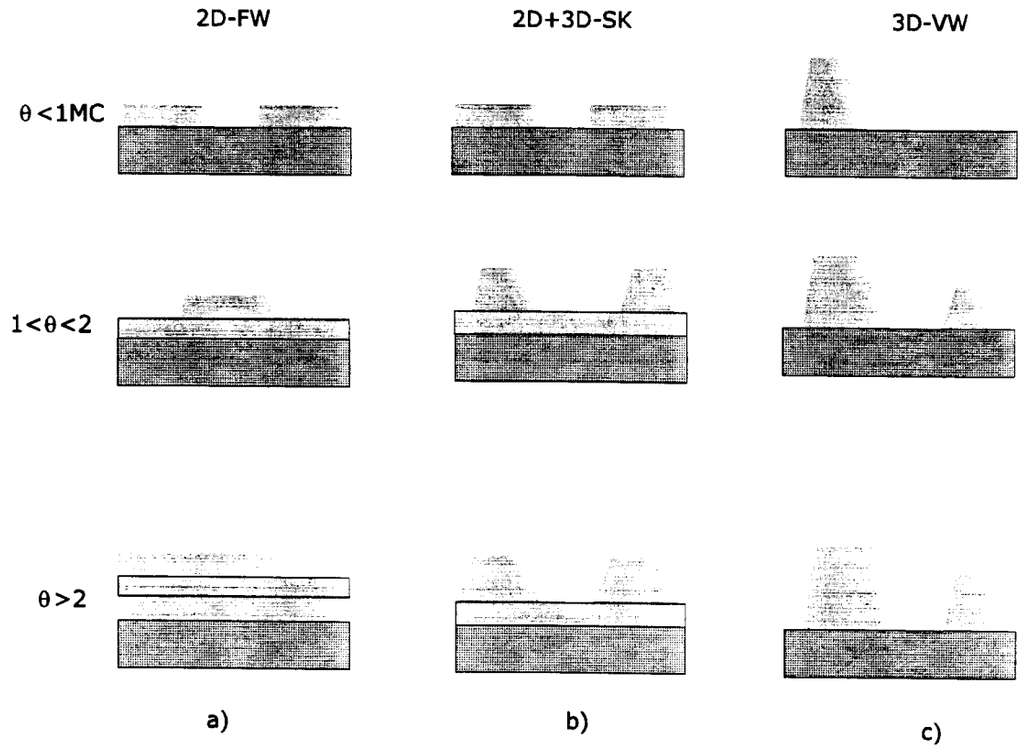


Figura 2.6 - Representação esquemática dos modos de crescimento: (a) em duas dimensões, (b) em duas + três dimensões e (c) em três dimensões (vide texto).

No modo camada por camada (2D) ou modo Frank-van der Merwe (FW) [29], o crescimento exibe uma característica oposta. Devido a que os átomos estão mais fortemente ligados ao substrato que entre eles, os átomos primeiro condensam para formar uma monocamada (MC) completa sobre a superfície do substrato. Esta camada posteriormente fica coberta com uma segunda camada menos ligada. Desta forma obtém-se uma diminuição monotônica na ligação entre os átomos que estão chegando e o substrato, na direção ao valor do volume do cristal depositado. Este comportamento permite a obtenção do modo de crescimento camada por camada. Tal modo é observado no caso de gases adsorvidos, tais como alguns gases raros sobre

grafite e sobre metais, no crescimento de semicondutores sobre semicondutores e em alguns sistemas metal-metal, por exemplo Au/Ag [62].

O modo de crescimento camada mais ilhas (2D+3D) ou Stranski-Krastanow (SK) [63] é um caso intermediário. Depois de formada a primeira ou algumas monocamadas, o crescimento de camada subsequente não é favorável e ilhas são formadas no topo desta camada intermediária, por exemplo InAs/GaAs [64].

O modo de crescimento, que vai experimentar um sistema determinado, vai depender do termo da energia livre interfacial e do desacordo do parâmetro de rede[65]. Nos sistemas com casamento do parâmetro de rede, a formação de ilhas é conduzida pela alta energia interfacial γ_{12} e pela alta energia superficial da camada epitaxial σ_2. Ilhas se formam sob a condição de que $\sigma_2 + \gamma_{12} > \sigma_1$ (energia superficial do substrato). Mudanças em $\sigma_2 + \gamma_{12}$ podem somente conduzir a uma transição do modo de crescimento 2D para 3D. A camada epitaxial "molha" o substrato ou não o "molha". Para uma camada epitaxial deformada, existe uma possibilidade adicional, a formação de ilhas pode permitir ao sistema introduzir deslocações (produto do descasamento) embaixo das ilhas, para relaxar a deformação da camada epitaxial. Para tal sistema com energia interfacial pequena mas com desacordo grande do parâmetro de rede, o crescimento inicial é camada por camada, mas a partir de certa espessura (crítica), a camada tem uma energia grande de deformação e pode diminuir sua energia total por meio da formação de ilhas isoladas, nas quais a deformação é relaxada por deslocações interfaciais devido ao descasamento do parâmetro de rede. Assim, o crescimento Stranski-Krastanow ocorre em sistemas deformados [65]. É importante salientar que tais condições elementares da energia livre implicam que a força primária condutora para a formação de ilhas no modo de crescimento Stranski-

Krastanow tem que ser capaz de introduzir deslocações nas ilhas. Se as energias livres superficiais favorecem a formação de ilhas, então, o sistema pode crescer no modo 3D.

Nos últimos anos tem-se utilizado o modo de crescimento 2D+3D em sistemas com descordo do parâmetro de rede muito grande (maior que ~ 2-3%), para a obtenção de ilhas livre de defeitos (crescimento coerente), visando sua possível aplicação como pontos quânticos (vide sec. 4). Tal modo de crescimento foi utilizado, neste trabalho para a produção dos pontos quânticos naturais de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$.

2.5 Preparação dos substratos

A preparação dos substratos é uma etapa importante no processo de crescimento por EFM. Ela influencia a qualidade das camadas epitaxiais numa grande extensão. A densidade de defeitos é crítica na realização de um processo de crescimento completo com qualidade, portanto ela deve ser reduzida por todos os meios. Minimizar a densidade de defeitos exige iniciar o crescimento por EFM sobre uma superfície limpa e estequeometricamente perfeita.

A preparação dos substratos consiste fundamentalmente em duas etapas, as quais são realizadas através de um tratamento "ex-situ" e outro "in-situ". O primeiro utiliza um ataque químico (vide abaixo), para produzir uma superfície livre de impurezas metálicas e orgânicas, e para a proteger das contaminações atmosféricas através de uma camada fina de óxido (~10 Å). Uma vez finalizada essa etapa, os substratos são imediatamente colocados na câmara de introdução do sistema de EFM para a segunda etapa de limpeza (sec. 5). Neste estágio, o substrato é aquecido para

desorção do óxido da superfície. Esta etapa é crítica, já que a camada de óxido é muito fina e a estequeometria superficial tem que ser preservada enquanto a desorção do óxido está sendo realizada. Tem sido mostrado que a desorção térmica pode gerar defeitos superficiais que tem efeitos de deterioração sobre as camadas depositadas posteriormente [66, 67].

Substratos de GaAs orientados na direção [100] tem sido os mais utilizados no crescimento por EFM, já que o plano (100) possui duas faces ortogonais de clivagem, o que conduz a uma boa morfologia da camada, além de ser uma das faces mais fáceis para se limpar quimicamente.

O procedimento utilizado para a limpeza química dos substratos de GaAs (100) semi-isolante, usado neste trabalho, envolve as seguintes etapas:

I- Desgorduramento: Esta etapa consiste nos seguintes passos:

a) Lavagem em tricloroetileno em ebulição

b) Lavagem em acetona em ebulição

c) Lavagem em água deionisada (DI)

II- Ataque químico

a) ataque químico em ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado

b) ataque químico com a solução H_2SO_4:H_2O_2:H_2O (15:1:1)

c) Lavagem com água DI

d) Secagem com acetona em ebulição

A realização da etapa I depende da qualidade do substrato utilizado. Os produtos químicos utilizados para a limpeza são da MERCK e a água deionisada tem 18 MΩ de resistência.

Inicialmente acreditava-se que o óxido do substrato, que o protege de contaminações de Carbono até o processo de crescimento (sec. 5), era formado durante a etapa II(b, c) [68], mais foi mostrado que em realidade o óxido do GaAs forma-se durante o manejo do substrato no ar depois de completada a etapa II, principalmente durante o estágio de aquecimento para fixa-lo com Índio no bloco de Molibdênio (sec. 5) [69].

Para as superfícies de GaAs com orientações diferentes da (100), como (n11)A/B e (211)B, onde n = 1, 3, 5 e 7, foi realizado de uma forma geral o mesmo procedimento mencionado anteriormente. Já para superfície (211)A foi utilizada a solução química $NH_4OH:H_2O_2:H_2O$ (2.5:2.5:95).

Com o objetivo de determinar a polaridade (A ou B) (sec. 2.3.2) das superfícies de GaAs, referidas previamente, foi usada a solução $HNO_3:H_2O_2$ (1:1). O resultado deste tratamento químico mostra uma superfície espelhada para a polaridade B, e uma não-espelhada para A [70].

A etapa seguinte da preparação do substrato, como foi dito acima, é realizada "in-situ" dentro da câmara de crescimento, sendo explicada com mais detalhe na seção 5.

2.6 Sistema de crescimento utilizado. Calibração do sistema

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram produzidas a partir da técnica de EFM. O equipamento de EFM que utilizamos é um modelo MECA 2000, que pertence ao Instituto de Física de São Carlos-USP, o qual é composto basicamente de duas câmaras (uma de crescimento e outra de introdução) e um sistema de produção de ultra-alto vácuo (UAV) (figura 2.7). Tal modelo oferece também a possibilidade duas técnicas de caraterização "in-situ" (RHEED e EMQP).

A câmara de introdução tem um carrossel que permite a colocação de quatro blocos de Molibdênio com substratos, possibilitando assim realizar quatro crescimentos sem ter que abrir a câmara novamente. Esta câmara possui também uma bomba iônica (120 l/s) que permite alcançar condições de alto-vácuo ($\sim 10^{-6}$ Pa). A câmara de crescimento é composta de uma bomba iônica (400 l/s) e outra de sublimação para manter as condições de UAV, sendo que a pressão base alcança o valor de $\sim 10^{-8}$ Pa. Além disso, ela tem também seis células do tipo Knudsen para o crescimento das estruturas desejadas, sendo duas de Arsênio, uma de Gálio, Alumínio e Índio e a última de Silício, geralmente utilizada para a dopagem tipo n.

Para o estudo da composição residual de gases (e a determinação das pressões parciais deles e a pressão total) dentro da câmara de crescimento, é utilizado um espectrometro de massa de quadrupólos (EMQP). Esta câmara possui também a técnica RHEED para caracterizar a qualidade do substrato, determinar o tipo de crescimento e calibrar as células (sec. 3.1.3). Foram utilizados dois canhões de RHEED, que operam a uma voltagem de até 15 kV e 30 kV, respectivamente.

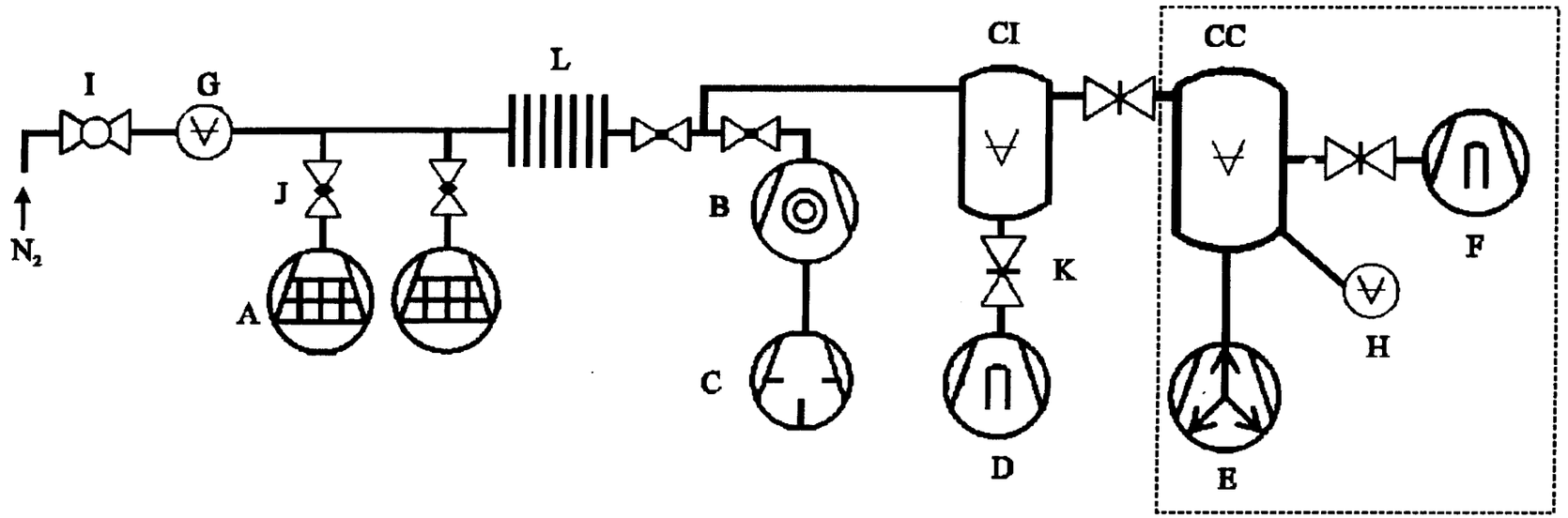


Figura 2.7 - Representação esquemática do sistema de UAV utilizado na máquina de EFM, utilizando os símbolos padrões de vácuo. Aqui, A representa a bomba de absorção; B é a bomba turbo-molecular; C é a bomba mecânica; D representa a bomba iônica de 120 l/s; E é a bomba de sublimação; F é a bomba iônica de 400 l/s; G é um medidor de vácuo Pirani; H representa um medidor de vácuo Bayard-Alpert; I é a válvula de entrada do nitrogênio seco; J é a válvula do tipo agulha; K é a válvula gaveta; L é uma conexão flexível (velo); CI representa a câmara de introdução, e CC a câmara de crescimento. A região fechada com as linhas tracejadas tem que ser aquecida até uma temperatura de 200 °C para obter UAV (vide texto).

Calibração do sistema

Para um ótimo aproveitamento do equipamento descrito acima, é necessário utilizar materiais de alto grau de pureza durante o crescimento. Esses elementos são tratados quimicamente antes de ser colocados na célula de Knudsen apropriada. Devido a que durante essa operação a câmara de crescimento está em contato com o meio ambiente (ar), é obrigatório a realização de um aquecimento dessa câmara para minimizar os gases residuais, principalmente o vapor de água (vide fig. 2.7). Esse aquecimento é realizado a 200 °C. A etapa seguinte consiste em desgasificar as células para diminuir o conteúdo de gases residuais que ainda existe nelas. A evolução dos gases como vapor de água, CO, CO_2 e também AsO (óxido de Arsênio) é monitorada através do espectrômetro de massa.

Uma vez que o equipamento atinge as condições de vácuo requeridas, os substratos de GaAs são introduzidos, os quais foram previamente limpos quimicamente (vide sec. 2.5). A calibração das células de Gálio, Alumínio e Índio é realizada por meio das oscilações de RHEED (sec. 3.1.3), depositando os elementos para diferentes temperaturas das células.

A concentração de impurezas residuais na EFM deve ser menor que 10^{15} cm^{-3} e ela é determinada numa camada "buffer" de GaAs usando o efeito Hall pelo método de Van der Pauw [71]. Utilizando o mesmo método foi calibrada a célula de Silício, para determinar a concentração de portadores livres.

Detalhes da calibração pelas oscilações de RHEED e pelo método de Van der Pauw podem ser encontradas nas Dissertações de Mestrado e Teses de Doutorado defendidas no grupo de Semicondutores do IFSC-USP [72-74].

3. Técnicas de caracterização

3.1 RHEED

3.1.1 Introdução

O aparato experimental da EFM é único entre os métodos de preparação de finas camadas epitaxiais, no sentido de que torna possível estudar e controlar o processo de crescimento "in-situ" de formas diferentes, como já foi dito na seção 2.1. Em particular a difração de elétrons de alta energia por reflexão (RHEED) (padrão RHEED) permite medir diretamente as estruturas da superfície do substrato e da camada epitaxial já crescida. Esta técnica possibilita também a observação da dinâmica do crescimento por EFM. A geometria de espalhamento da superfície é apropriada para EFM devido ao fato que o feixe de elétrons incide de forma rasante (figura 3.1), ao passo que os feixes moleculares chegam quase normalmente ao substrato. Desta forma a técnica RHEED pode ser denominada de uma técnica de análise superficial.

A geometria experimental do RHEED é ilustrada na figura 3.1. Elétrons com energia de tipicamente 5-40 keV incidem sobre o substrato com um ângulo oblíquo variável ($1^{o} \leq \theta \leq 5^{o}$). A difração do feixe primário de chegada conduz ao

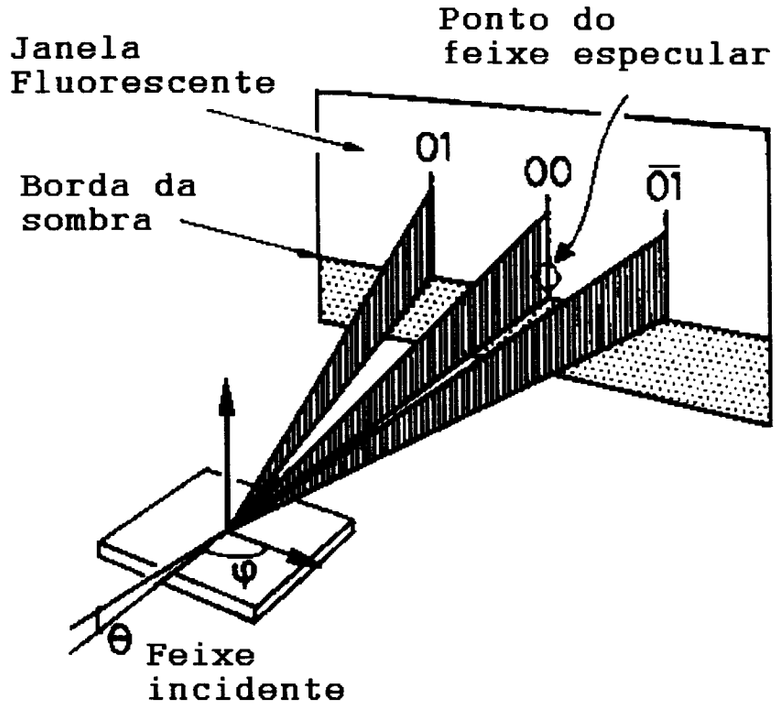


Figura 3.1 - Representação esquemática da geometria do RHEED.

aparecimento de padrões de "linhas" de intensidade modulada normal à borda da sombra. Esta difração está superposta a um fundo bastante uniforme o qual é uma conseqüência dos elétrons espalhados inelasticamente.

Levando-se em conta a energia dos elétrons, o comprimento de onda de De Broglie (intervalo de ~ 0.17-0.06 Å) e a penetração do feixe na superfície, a análise restringe-se apenas às camadas mais externas. Geralmente, o comprimento de onda λ correspondente a uma voltagem de aceleração V (expressada em Volts), é dado com uma boa aproximação por:

$$\lambda \approx 12.25 \Big/ \sqrt{\left(V\left(1+10^{-6}\,V\right)\right)} \quad [\text{Å}].$$

A maioria dos aspectos geométricos do padrão de difração podem ser interpretados na base de um modelo de espalhamento de penetração limitado, isto é, um modelo o qual é cinético no sentido da difração. Uma análise detalhada da intensidade do feixe difratado, particularmente a forma na qual ela muda com o ângulo incidente (θ em figura 3.1), poderia em princípio permitir uma determinação exata da estrutura completa da célula unitária superficial. No entanto, tem sido demonstrado por muitos experimentos que o feixe incidente penetra mais no sólido e consequentemente, efeitos de espalhamento múltiplos muitos fortes dominam o processo de difração (efeitos dinâmicos no sentido da difração). Esses processos dinâmicos transferem intensidade espalhada entre os feixes, isto é, entre o feixe de ordem fracionária e o feixe especular, ou entre as ressonâncias superficiais e o feixe especular. Isto significa que deve-se ter cuidado quando se interpreta a intensidade e a largura aparente das características difratadas.

3.1.2 Alguns fundamentos da difração de elétrons

A difração de elétrons num sólido é determinada principalmente pelas duas propriedades: a periodicidade da rede do cristal e o comportamento do espalhamento dos centros de espalhamento nos sítios da rede. A influência da periodicidade do cristal na difração pode ser descrita de um modo conveniente pelo conceito de ondas de Bloch, as quais são soluções estacionárias da equação de Schrödinger para potenciais periódicos [75]. O comportamento do espalhamento pode ser analisado com base nas seções transversais, e no comportamento do caminho livre médio da teoria de espalhamento de partículas [75, 76]. A correlação entre esses fenômenos pode ser

descrita começando com um evento de espalhamento único e coletando todas as ondas de partículas numa maneira correta (teoria cinemática), ou por meio do cálculo do campo de onda de Bloch, pelo qual a forma particular do potencial do cristal periódico é modificado a um evento de espalhamento único (teoria dinâmica).

A teoria dinâmica das interferências de elétrons é a melhor aproximação da descrição matemática do problema de difração, porque o cristal é considerado como um corpo de espalhamento completo. Ela pode explicar o número e a posição das reflexões de Bragg, a ocorrência das bandas e linhas de Kikuchi e sua intensidade para amostras com espessuras e orientações arbitrárias.

A teoria cinemática é uma aproximação de primeira ordem da teoria dinâmica quando a função de onda é expandida numa série de ondas secundárias, além da onda primária. A teoria cinemática é aplicável só para cristais finos para os quais as intensidades da reflexões são pequenas e a diminuição delas no feixe primário pode ser ignorada. A validade da teoria cinemática pode ser estendida se aproximações de ordem superior são realizadas.

A teoria geométrica da difração de elétrons é uma aproximação mais restrita. Ela permite só o cálculo do ordenamento geométrico dos padrões de difração incluindo os diagramas de linha-K. Ela é baseada nos conceitos da rede recíproca e a esfera de reflexão (esfera de Ewald).

Teoria geométrica: O modelo mais simples para entender interferências de elétrons é aquele no qual o cristal é formado como uma família de planos [77]. Eles são definidos por uma distância interplanar *d* e são estendidos através dos átomos da rede (vide fig. 3.2). Os planos também refletem as ondas de elétron como se fossem espelhos de

planos. A diferença de caminho tem que ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ para obter-se máximos de difração. Isto leva à relação de Bragg:

$$2\, d\, sen\theta = n\, \lambda\,, \tag{1}$$

fundamental para os ângulos de difração possíveis (ângulos de Laue) $\vartheta = 2\ \theta$ entre a direção do feixe de elétron incidente $\vec{k}_o$ e a direção do feixe refletido $\vec{k}$. O ângulo θ é chamado de ângulo de Bragg e o inteiro n denota a ordem da difração.

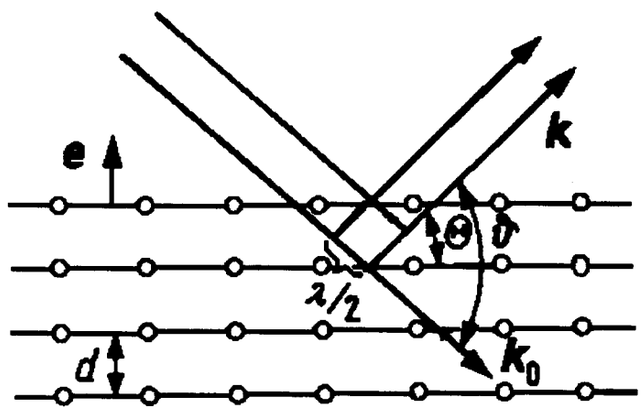


Figura 3.2 - Reflexão das ondas de elétrons nos planos da rede.

As direções dos feixes $\vec{k}_o$ e $\vec{k}$ podem ser consideradas como os vetores de ondas, assim $k = k_o = 1/\lambda$. Fazendo uso do conceito de rede recíproca, a equação de Bragg (eq. (1)) pode ser transformada na equação de Laue:

$$\vec{k} - \vec{k}_o = \vec{g}\,, \tag{2}$$

onde $\vec{g}$ é um vetor arbitrário da rede recíproca. Essa equação vetorial é equivalente às três condições escalares que representam o cristal tridimensional. Reduzindo a simetria translacional da rede para duas (ou uma dimensão), isto é, a difração em planos ou em fios, respectivamente, tendo que ser satisfeitas somente duas (ou uma condição escalar) da equação de Laue (eq. (2)).

Qualquer redução de simetria da periodicidade do cristal conduz a modificações de sua rede recíproca. Por exemplo, para uma rede recíproca de duas dimensões, um terceiro vetor arbitrário é fixo perpendicular à superfície, a rede recíproca de estruturas superficiais de duas dimensões pode ser considerada como um contínuo de "linhas" perpendiculares à superfície.

Teoria cinemática: A teoria cinemática consiste na descrição dos seguintes processos fundamentais: (i) espalhamento atômico e (ii) interferência da rede.

(i) Espalhamento atômico: O espalhamento elástico dos elétrons nos átomos é determinado principalmente por sua interação com o potencial de Coulomb dos núcleos, o qual é blindado pelo potencial Coulombico dos elétrons atômicos. Espalhamento inelástico é associado com as perdas de energia devido a excitação de estados de energia dos átomos, onde excitações inter- e intra-banda e ionizações dentro das camadas atômicas internas representam os processos principais.

(ii) Interferências da rede: Se consideramos que N átomos são ordenados na célula unitária nos lugares r_n, onde cada átomo espalha com uma amplitude f_n (fator de espalhamento atômico), e que o cristal é um paralelepípedo de lados com comprimentos $L_i = M_i(\vec{a}_i)$ paralelos às translações $\vec{a}_i$ da rede, todas as ondas dos centros de espalhamento podem ser superpostas como:

$$\psi_s \propto F,$$

onde F é o fator de estrutura, e expressa a amplitude e fase da onda resultante das ondas espalhadas pelos átomos individuais. A expressão de F é dada por:

$$F = \sum_{n=1}^{N} f_n \exp[-2\pi i(\vec{k} - \vec{k}_o)\vec{r}_n], \tag{3}$$

onde o valor absoluto $|F|$ dá a amplitude da onda resultante em termos da amplitude da onda espalhada por um único elétron. A intensidade do feixe difratado por todos os átomos é dada por $I_s = |\psi_s|^2 \propto |F|^2$.

O fator de estrutura (eq. (3)) é a generalização direta da amplitude de espalhamento atômico para a célula unitária, isto é, a transformada de Fourier do potencial de espalhamento. Nos lugares de reflexões $\vec{k} - \vec{k}_o = \vec{g}$ ($F = F_g$) essa expressão mostra a simetria completa do grupo espacial da rede e o fator de estrutura carateriza as intensidade das reflexões. Algumas reflexões dos valores F_g somem de acordo com as regras de seleção dos grupos espaciais. Tais reflexões são excluídas no padrão de difração, isto é, elas são cinematicamente proibidas. Isto é muito importante para determinar uma estrutura cristalina particular. Por exemplo, vejamos o caso da estrutura cristalina blende. Para facilitar o uso da equação (3), vamos a escreve-la como função dos índices do plano de reflexão (*hkl*) e das coordenadas do átomo (*uvw*),

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^{N} f_n \exp[2\pi i\,(hu_n + kv_n + lw_n)$$

No caso de um composto binário *AB* (com estrutura de blende) obtemos:

$$F_{hkl} = \left[1 + \exp\left[\pi i(k+l)\right] + \exp\left[\pi i(h+l)\right] + \exp\left[\pi i(h+k)\right]\right] \; x$$
$$\left[\, f_A + f_B \exp\left[\frac{\pi i}{2}(n+k+l)\right]\right. \quad , \qquad (4)$$

onde f_A e f_B representam o fator de espalhamento atômico ou fator de forma do átomo *A* e *B*, respectivamente.

Se *h*, *k* e *l* não estão misturados (par ou ímpar), então as três somas *(h+k)*, *(h+l)* e *(k+l)* são pares inteiros, e cada termo do primeiro colchete da equação (4) tem o valor de *1*. Agora, se *h*, *k* e *l* estão misturados, então a soma das três exponenciais é *-1*, quando dois índices são ímpares e um par, ou dois índices são pares e um ímpar, resultando em zero a soma dentro do primeiro colchete. Consequentemente o fator de estrutura *F* tem o valor de zero, assim pontos de reflexão não ocorrem para esses planos.

Desta forma a reflexão só será possível para planos como (111), (200), e (220), mais não para (100), (210), (112), etc. No caso do plano (200), o fator de estrutura tem o valor de $F_{200} = 4\,(f_A - f_B)$, e a sua intensidade é proporcional a $|F_{200}|^2 = 16\,(f_A - f_B)^2$.

Teoria dinâmica: a teoria dinâmica é baseada na suposição de ondas planas interagentes com todo o cristal, e considerando um potencial periódico na equação de Shrödinger, gerando soluções estacionárias [75, 77, 78].

3.1.3 Informações fornecidas pelo RHEED

É possível explorar as dinâmicas de crescimento da EFM através do controle das variações temporais na intensidade das várias características no padrão de RHEED. Quando o crescimento por EFM é iniciado, a intensidade das características do RHEED mostra um comportamento oscilatório, o qual está direitamente relacionado à velocidade de crescimento [79]. Isto tem-se tornado rotina para calibrar fluxos de feixe e controlar a composição da liga e a espessura dos poços quânticos e das camadas das super-redes. Dados relacionados à difusão superficial, mecanismo de crescimento de cristais e incorporação de dopante tem sido obtidos através dos estudos das oscilações da intensidade do RHEED.

3.1.3.1 Estado da superfície

Como já foi dito na seção 2, a reconstrução superficial do substrato pode ter um papel significativo na determinação do resultado do material crescido. Tal reconstrução é observada no padrão de difração do RHEED. Esta técnica permite a análise da superfície do substrato ou da camada crescida (sec. 3.1.1), devido a isto, a morfologia superficial do cristal determina as características principais do padrão do RHEED. Uma superfície rugosa determina um padrão de pontos mostrado através do

feixe difractado pela superfície. Padrões de anéis são observados se a espécie consiste de um número grande de cristais orientados aleatoriamente. As orientações preferenciais destes cristais conduzem à padrões de arcos. No caso de padrões de superfícies lisas, onde os efeitos de transmissão podem ser ignorados, o padrão do RHEED deve consistir de reflexões de linhas (vide fig. 3.3). A forma deste padrão pode ser entendida fazendo uso da teoria geométrica por meio da esfera de Ewald (esfera de reflexão) (sec. 3.1.2), como explicaremos na continuação.

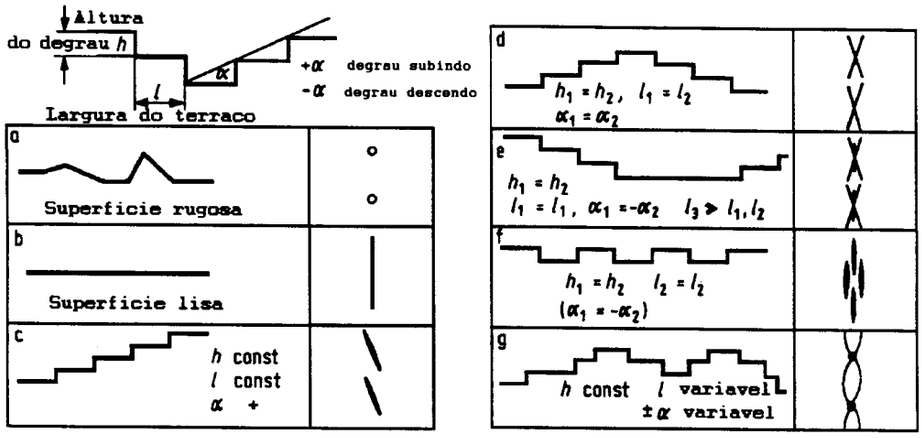


Figura 3.3 - Correlação entre a topografia da superfície e o padrão do RHEED [80].

A equação de Laue (eq. (2)) oferece um modelo geométrico do fenômeno de difração. Primeiro, como o vector $\vec{k}-\vec{k}_o$ é igual a $\vec{g}$, os ângulos rasantes de incidência e espalhamento relativos ao plano da rede tem que ser iguais. Segundo, a construção da figura 3.4 resulta diretamente da equação 2. A esfera de Ewald com raio $|\vec{k}_o| = 1/\lambda$ é construída perto do ponto de excitação M de $\vec{k}$, se o vetor de onda incidente $\vec{k}_o$ termina num ponto da rede recíproca de origem O. Todos os pontos da rede recíproca G intersetado pela esfera de Ewald são possíveis reflexões e, $\vec{k} = M\vec{G}$

são os vetores de onda correspondentes para o espalhamento. Em outras palavras, a onda refletida com vetor $\vec{k}$ deve existir, se o vetor de onda incidente $\vec{k}_o$ termina na fronteira da zona de Brillouin (BZ).

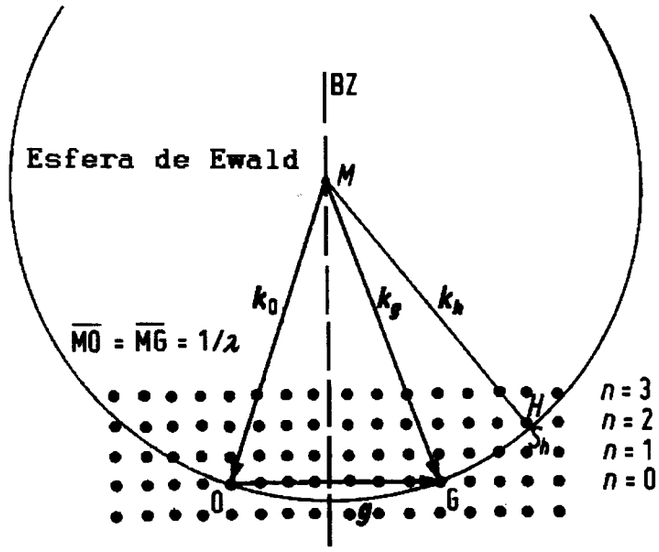


Figura 3.4 - Rede recíproca e construção da esfera de Ewald.

Como o recíproco do comprimento de onda $1/\lambda$ é muito maior que as distâncias da rede recíprocas para energias de elétron de 5 keV a 1 MeV ($k/g \approx 30$ a 500), a esfera de Ewald pode ser aproximada por um plano normal a $\vec{k}_o$ na vizinhança da origem O. O padrão de difração é portanto uma seção quase plana através da rede recíproca. A seção da origem produz um disco circular no padrão de difração, o qual é chamado de zona de Laue zero ($n = 0$). Com o aumento da distância desde a origem O, uma rede de planos paralelos são intersetados pela esfera de Ewald. As reflexões resultantes destas seções formam anéis circulares concêntricos e são chamados de zonas de Laue de ordem primeiro ($n = 1$), segundo ($n = 2$), etc.

3.1.3.2 Oscilações na intensidade do RHEED

O estudo direito "in-situ" da dinâmica do crescimento camada por camada (ou em duas dimensões - 2D) foi possível com a descoberta e desenvolvimento da técnica das oscilações de RHEED. A observação principal do RHEED é que oscilações ocorrem em todas as características do padrão do RHEED (especialmente no feixe especular) imediatamente depois de começar o crescimento. O período da oscilação corresponde ao crescimento de uma monocamada [81], isto é, por exemplo para o caso do GaAs, uma camada completa de átomos de Ga + As, que equivale a $a_o/2$ na direção [100], onde a_o é o parâmetro de rede. Para o GaAs e o InAs uma monocamada tem um valor de aproximadamente 0.283nm e 0.303nm, respectivamente.

A característica comum destas oscilações é que elas ocorrem como um resultado direito das mudanças da topografia superficial relacionadas com o modo de crescimento camada por camada. Tais oscilações são independentes do azimute do feixe incidente e das características de difração particular que estão sendo medidas. No entanto, a amplitude é fortemente dependente desses dois parâmetros [82].

Para explicar estas oscilações podemos considerar em primeira aproximação que a amplitude da oscilação alcança seu máximo quando a monocamada é completada (refletividade máxima, $\theta = 0$ ou $\theta = 1$) que corresponde, por exemplo, à posição a na oscilação da intensidade do RHEED da figura 3.5. A formação dos planos seguintes da rede começam com ilhas (2D) distribuídas aleatoriamente, as quais tem, por exemplo, uma altura de uma monocamada de GaAs. A intensidade do feixe de elétron difratado (ou refletido) diminui com o aumento da dimensão da ilha.

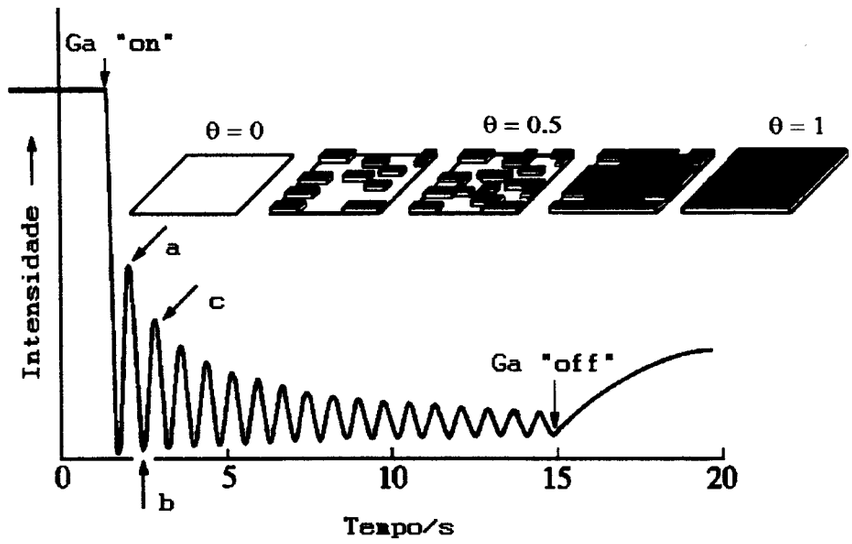


Figura 3.5 - Oscilações da intensidade do RHEED (ponto especular) para o caso do crescimento de uma camada de GaAs. O "inset" mostra o preenchimento θ da monocamada durante o crescimento camada por camada (vide texto).

A refletividade mínima ocorre para 50 % da monocamada (θ = 0.5) (posição *b* na intensidade). Quando o preenchimento é incrementado, as ilhas coalescem mais e mais, e a refletividade alcança finalmente de novo o máximo para θ = 1 (posição *c* na intensidade) (vide fig. 3.5). A existência de oscilações periódicas na intensidade do padrão do RHEED é uma confirmação conclusiva da suposição que os cristais são formados realmente num modo de crescimento camada por camada durante a EFM.

Levando-se em conta que as mudanças na intensidade do RHEED observadas durante o crescimento tem sido associada às mudanças na densidade de degraus nas bordas, o amortecimento das oscilações pode ser interpretado como uma consequência de um equilíbrio na densidade de degraus. Isto significa que um equilíbrio do comprimento do "terraço" é alcançado. Este comprimento vai governar o comprimento de difusão superficial sobre as condições de crescimento existentes.

Geralmente o amortecimento é mais rápido para temperaturas do substrato altas, para as quais o equilíbrio no comprimento do "terraço" vai ser alcançado mais rapidamente. Existem outros fatores que afetam o amortecimento, o mais importante deles é a variação da velocidade de crescimento através da parte do substrato na qual está incidindo o feixe do RHEED.

Existe outra característica das oscilações do RHEED que é o efeito de recuperação da amplitude da oscilação. Tal efeito é observado quando o obturador da célula do grupo III é fechado (vide fig. 3.5). A partir desse momento a intensidade do feixe especular do RHEED recupera o valor original que ele tinha antes do crescimento. Este efeito tem sido interpretado como um alisamento da superfície quando o crescimento é interrompido. Tal efeito deu lugar ao conceito de "interrupção do crescimento", o qual permite melhorar a qualidade interfacial das estruturas [83, 84]. O período de recuperação não é simples, e pode ser separado em processos rápidos e lentos. O processo rápido é interpretado como um rápido alisamento do perfil da superfície de crescimento e o processo lento como uma recuperação da ordem de longo alcance. Tem sido mostrado também que o comportamento da recuperação depende do ponto da oscilação da intensidade, no qual o crescimento foi terminado.

3.1.3.3 Determinação do modo de crescimento

O comportamento da intensidade (ou amplitude) do feixe especular é associado ao modo de crescimento que está ocorrendo na superfície da amostra. Já vimos na sec. 3.1.3.2 que a forma oscilatória da intensidade está relacionada a um

crescimento por nucleação bidimensional. As oscilações de intensidade do feixe especular são resultado da variação da densidade de ilhas presentes no processo de nucleação.

O desaparecimento das oscilações, observado acima para uma temperatura crítica, sugere o trânsito do modo de crescimento por nucleação para o modo de crescimento por avanço de degraus, que em princípio não dá lugar a nenhuma variação da densidade de degraus. Este desaparecimento tem sido utilizado também para obter uma medida do comprimento de difusão superficial do Gálio sobre "terraços" da superfície reconstruída de GaAs (100)-(2x4) [85].

O sumiço das oscilações pode ser devido também a uma transição do modo de crescimento 2D ao 3D. No padrão de RHEED é observado com a mudança de um padrão de "raias" para um de pontos. Esses pontos são conhecidos como pontos de Bragg e são característicos de um modo de crescimento 3D.

3.1.3.4 Informações obtidas a partir do período da oscilação

Na sec. 3.1.3.2 vimos que o período das oscilações T corresponde ao tempo de crescimento de uma monocamada (MC), por exemplo, de um semicondutor III-V, o que quer dizer, uma espessura de $a_o/2$ na direção [100], onde a_o é o parâmetro de rede do semicondutor considerado. A velocidade de crescimento v_g é dada pela expressão:

$$v_g = 1/T; \qquad [v_g] = \text{MC/s} \qquad \text{ou}$$

$$v_g = (a_o/2)/T; \qquad [v_g] = \text{nm/s}$$

A composição x de uma liga ternária $D_xC_{1-x}As$ é obtida a partir das velocidades de crescimento de dois dos compostos CAs, $D_xC_{1-x}As$ ou DAs. A fração molar x pode ser calculada por:

$$x = \frac{v_g(D_xC_{1-x}As) - v_g(CAs)}{v_g(D_xC_{1-x}As)},$$

onde $v_g(D_xC_{1-x}As)$ e $v_g(CAs)$ são as velocidades de crescimento da liga ternária $D_xC_{1-x}As$ e do composto binário CAs respectivamente.

Conhecidos os períodos das oscilações T_1, T_2 e T_3 durante o crescimento dos compostos CAs, $D_xC_{1-x}As$ e DAs respectivamente; obtemos as seguintes expressões para a composição x:

$$x = \frac{T_2}{T_3} = \frac{T_1}{(T_1 + T_3)} = 1 - \left(T_2 / T_1 \right)$$

Essa expressão só é valida na zona da temperatura de crescimento T_s onde os coeficientes de incorporação dos elementos As, D e C são iguais a 1, e os parâmetros de rede são muito similares.

A velocidade de crescimento é uma função somente das temperaturas das células dos elementos, se a temperatura do substrato e a pressão de As são constantes. O fluxo de átomos incorporados pode ser determinado em função da temperatura da célula através de medida do período T das oscilações do RHEED do binário III-As relativo à célula considerada. No caso da direção [100], onde a densidade de átomos é $2/a_o^2$, o fluxo de átomos incorporados é dado pela expressão:

$$\phi(III) = 2/Ta_o^2 \qquad [\phi] = \text{átomos cm}^{-2}\ \text{s}^{-1},$$

onde T é dado em s e a_o é o parâmetro de rede em cm.

Por outro lado, o fluxo emitido devido ao aquecimento das células a uma temperatura T_{ce} (em K) segue a lei de Arrhenius:

$$\phi(III) = A\exp\left(-E_a/kT_{ce}\right),$$

onde E_a representa a energia de ativação de evaporação dos elementos III considerados. O valor de E_a pode então ser deduzido das medidas das oscilações do RHEED.

3.2 Microscópio por força atômica (AFM)

3.2.1 Introdução

O microscópio por força atômica ou AFM ("atomic force microscopy") pertence a uma família de instrumentos, conhecidos como microscópios de varredura por ponta de prova ou SPMs ("scanning probe microscopes"), que são utilizados para medir propriedades das superfícies. Na atualidade, os SPMs são as ferramentas mais poderosas para a metrologia de superfície, já que eles medem características superficiais com dimensões no intervalo de décimos de milímetros até distâncias inter-atômicas.

O antepassado de todos os SPMs é o microscópio de varredura por tunelamento (STM - "scanning tunneling microscope"), inventado por Binning [86] na *IBM Zurich Research Laboratory*. No STM, uma ponta de prova fina é colocada muito perto da superfície de uma amostra condutora a fim de que tunelamento de elétrons entre os dois seja possível. A corrente de tunelamento, como função da posição da ponta de prova através da amostra, oferece uma imagem que reflete a estrutura eletrônica e topográfica dos átomos mais externos na superfície da amostra. O STM abriu uma nova área para as técnicas de análises em ciência das superfícies. No entanto, a aplicação desta técnica está limitada às amostras condutoras, sendo esta limitação a restrição principal do STM.

A restrição anterior foi superada também por Binning *et al.* [87] através da criação do primeiro microscópio por força atômica, o qual detecta força entre a amostra e a ponta de prova numa escala atômica. Tal microscópio pode gerar imagens

de amostras condutoras e não-condutoras. O conceito de utilizar a força para criar imagens da superfície é geral e pode ser aplicável tanto a forças magnéticas e eletrostática assim como a interação entre a ponta de prova e a amostra. Na atualidade existem comercialmente disponíveis uma grande variedade de SPMs tais como: AFM, MFM ("magnetic force microscopy"), EFM ("electric force microscopy"), SCM ("scanning capacitance microscopy"), SThM ("scanning thermal microscopy"), etc. Essas técnicas estão sendo utilizadas numa variedade ampla de áreas de aplicação tais como: biologia, cerâmicas, semicondutores, polímeros, óptica integrada, medidas de forças entre partículas e superfícies, etc. Tais aplicações são realizadas em diferentes condições ambientais tais como: ar, vácuo e líquido. Pela forma de detecção, tais microscópios são conhecidos também como microscópios de varredura por força ou SFM ("scanning force microscopy").

3.2.2 Componentes do AFM

Qualquer que fosse o origem das forças, todos os microscópios por força tem cinco componentes essenciais:

a) uma ponta de prova fina montada num "cantilever" (avalanca) flexível

b) um modo de detectar as deflexões do "cantilever"

c) um sistema de retro-alimentação ("feedback system") para monitorar e controlar a deflexão (e daí a força de interação)

d) um sistema de varredura mecânico (usualmente piezoeléctrico) que move a amostra com respeito a ponta de prova num padrão de "raster"

e) um sistema eletrônico que converte os dados medidos em imagens

Os sistemas de varreduras, retroalimentação e eletrônico são muito similares a aqueles utilizados para o STM.

Embora os elementos básicos de todos os microscópios por força sejam similares, os detalhes da implementação variam. Por exemplo, o primeiro AFM utilizou um "cantilever", feito manualmente, formado por uma peça de folha de ouro de aproximadamente 1 mm de comprimento, e uma pequena agulha de diamante colada a folha, serviu como ponta de prova. Na atualidade, a maioria dos "cantilevers" para AFM são microfabricados de silício, óxido de silício ou nitrato de silício, utilizando técnicas de fotolitografia [88]. Dimensões laterais típicas são da ordem de 100 mícrons com espessuras da ordem de 1 mícron. Os "cantilevers" podem ser fabricados com pontas de provas integradas, ou pequenos "chips" de diamante podem ser colados manualmente.

O outro componente crítico do AFM é o sensor que detecta as deflexões do "cantilever". O sensor deve ter uma sensibilidade da ordem de sub-angstrons e deve exercer uma força desprezível sobre o "cantilever". Existem quatro sistemas de detecção: tunelamento eletrônico [87], capacitância [89, 90], interferômetria [91] e deflexão do feixe [92, 93]. Os dois últimos sistemas ópticos são os mais utilizados, sendo capazes de medir deflexões do "cantilever" da ordem de 0.1 Å. Num AFM com sistema de deflexão de feixe, a luz de um laser de diodo é refletida especularmente desde a superfície especular do "cantilever". As variações nas direções do feixe de luz refletida são analisada por um fotodetector sensível à posição. Já os sistemas que utilizam interferômetros tem formas diferentes e os novos métodos são simples de implementar como um sistema de deflexão do feixe [94, 95]. Uma das principais vantagens da interferometria é que ela pode ser utilizada com "cantilever" que não tenha superfície

especular refletora. Isso é especialmente importante para produzir imagens magnéticas e eletrostáticas, as quais utilizam frequentemente um "cantilever" de fios finos.

As principais vantagens do AFM são sua alta resolução espacial (~ 0.1 nm) e forças ultra-baixas exercidas sobre a superfície (tipicamente no intervalo de 10^{-6} N a 10^{-12} N).

3.2.3 Modos de operação

Existem fundamentalmente três modos de operação do "cantilever" conhecidos como: modo de contacto, modo de não-contacto e modo intermitente ("tapping mode").

Modo de não-contacto

No modo de não-contacto [91], o "cantilever" oscila próximo à superfície da amostra. O espaçamento entre a ponta de prova e a amostra é da ordem de 10-100 nm. Tal modo de operação é desejável devido ao fato de fornecer um meio para a medição de topografia com pouco ou nenhum contacto entre a ponta e a amostra. Devido ao modo de operação, forças de longo alcance se tornam acessíveis, sendo elas as forças eletrostática, a magnetostática e a atrativa de van der Waals.

Neste modo, o sistema faz vibrar o cantilever perto de sua frequência de ressonância (tipicamente entre 100 kHz a 400 kHz), com uma amplitude de algumas dezenas à centésimos de angstrons. A razão destas amplitudes pequenas estão na

dureza do "cantilever" (maior que do utilizado no modo de contacto (vide abaixo)) e a pequena força que está presente (da ordem de 10^{-12} N). Tal força é vantajosa para estudar amostras suaves e elásticas. "Cantilevers" suaves não são utilizados já que eles podem ser colocados em contacto com a superfície da amostra. Neste modo, em vez de medir deflexões estáticas do "cantilever", como no modo de contacto (vide baixo), é detectado mudanças na amplitude da vibração ou principalmente, na frequência de ressonância. O anterior é por causa de que a ponta de prova oscila com uma amplitude pequena, existindo assim somente uma região onde a amplitude de oscilação é afetada pela interação de van der Waals de curto alcance, antes da ponta ser capturada abruptamente pela superfície da camada de líquido (vide baixo). Uma vez que é capturada, ela tem que ser liberada para completar a oscilação livre tal que o sistema de retro-alimentação possa responder corretamente as variações na topografia da superfície.

Modo de contacto

Nesse modo de operação a ponta de prova está perto da superfície (contacto físico) em nível atômico, sendo possível obter-se resolução atômica [96]. Devido à distância que existe entre a ponta de prova e a amostra, a interação é dominada por forças inter-atômicas de curto alcance. Por causa desta força de van der Waals repulsiva, este modo de operação é conhecido também como modo repulsivo.

Uma vez detectada a deflexão do cantilever (por um dos métodos da seção 3.2.2), ela pode gerar um conjunto de dados topográficos pela operação dos modos: modo de altura constante ou modo de força constante. No modo de altura constante a

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

variação espacial da deflexão do "cantilever" pode ser utilizada diretamente para gerar o conjunto de dados topográficos, mantendo-se sua altura fixa. No modo força constante, a deflexão do "cantilever" pode ser utilizada como entrada do circuito de retro-alimentação que move a ponta para cima e para baixo na direção *z*, respondendo à topografia por manter a deflexão do "cantilever" constante. Com a deflexão do "cantilever" mantida constante, a força total aplicada à amostra é constante.

O modo de contacto permitiu realizar muitas aplicações primárias do AFM e foi responsável pelo crescimento rápido no interesse pelo instrumento. No entanto, este modo apresenta três desvantagens que o impedem de ter uma área maior de aplicações. A primeira consiste em que nem sempre é possível evitar a danificação da superfície da amostra, produto do contacto. A segunda está relacionada com a carência do controle da força. Esta razão é devida ao fato que para as medidas realizadas em meio ambiente, a superfície da amostra está sempre coberta de 10 a 30 monocamadas de gases adsorvidos, principalmente vapor de água. Esses gases tem associado uma tensão superficial que provoca uma força atrativa que mantém a ponta de prova em contacto com a superfície. Portanto, no modo contacto, a amostra experimenta duas forças, uma compressiva, originada do contacto ponta-amostra, e outra de cisalhamento que é atribuída ao movimento lateral da ponta. Essas duas forças podem induzir deformações elásticas ou plásticas na amostra. Outro problema que aparece com o modo contacto ocorre quando é desejado analisar partículas, as quais estão fracamente ligadas ao substrato. Neste caso, a ponta de prova empurra essas partículas sobre o substrato ou completamente fora do área que está sendo analisada.

Modo intermitente ou "tapping mode"

As desvantagens do modo de contacto e não-contacto são todas superadas pela operação no modo intermitente [97]. Neste modo, o "cantilever", no qual a ponta de prova está mantida, oscila a uma frequência perto da sua ressonância, enquanto está separado da superfície da amostra. A oscilação é conduzida por uma força condutora constante e a amplitude da sua oscilação é monitorada. Tal amplitude é tipicamente da ordem de 20 nm a 200 nm, muito maior que aquela do modo não-contacto. Este modo intermitente depende da mudança da amplitude da oscilação devido à aproximação da superfície, e não do deslocamento da frequência como é realizado no modo não-contacto.

Para realização das medidas a ponta de prova é levada acima da superfície da amostra até que ela comece a tocar a superfície, o que reduz a amplitude da oscilação. O circuito de retro-alimentação do sistema então, mantém essa nova amplitude constante enquanto a ponta de prova oscilando, percorre a superfície. O anterior é realizado pela componente *z* do eixo piezoeléctrico, mudando a altura da ponta de prova para ajustar exatamente as variações de altura da superfície, enquanto a ponta de prova varre através da superfície da amostra. Devido que a ponta de prova se move através da superfície a uma taxa relativamente lenta, por exemplo 1 s/linha de varredura, enquanto oscila a uma da frequência, por exemplo 300 kHz, não há forças laterais ou de cisalhamento exercidas através da superfície. O anterior também é devido a que a força produzida pela oscilação, isto é, a força de contacto exercida pela ponta de prova sobre a superfície durante o batimento em cada ciclo, é muito

pequena, sendo aproximadamente de 0.2 nN a 0.5 nN. Ela é bem menor que no modo de contato.

A utilização do modo intermitente tem possibilitado obter imagens de interações de proteínas com DNA no ar, medir a morfologia superficial real da superfície do substrato de silício polido ou epitaxial, e medir partículas muito pequenas (~5 nm) sobre a superfície.

Este modo de operação do AFM foi utilizado neste trabalho, para a caracterização dos pontos quânticos naturais de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, crescidos por EFM sobre diferentes orientações cristalográficas do substrato de GaAs. O equipamento utilizado e os resultados experimentais são apresentados na seção 6.

3.3 Fotoluminescência

3.3.1 Introdução

A fotoluminescência (FL) é uma das técnicas mais poderosas e difundidas para a caracterização de propriedades eletrônicas dos materiais. A fotoluminescência é uma técnica de caracterização não destrutiva na avaliação da qualidade óptica dos semicondutores.

A fotoluminescência analisa a radiação emitida por um cristal depois de uma excitação óptica. Em particular, ela considera os caminhos de recombinação radiativos dos pares elétron-buraco foto-excitados. Através da análise do espectro de luminescência como função de diferentes parâmetros (temperatura, energia de excitação, campos externos, etc.) podem ser obtidas informações gerais sobre a qualidade do material. Isto motiva a difusão desta técnica no campo da ciência dos materiais e na física do estado sólido.

As principais vantagens da fotoluminescência podem ser resumidas como:

(i) técnica não destrutiva.

(ii) informações sobre propriedades dos portadores minoritários, sendo assim um complemento das técnicas elétricas.

(iii) simplicidade porque não requer uma preparação particular da amostra.

(iv) sensibilidade às espécies químicas de impurezas, as quais podem ser detectadas inclusive com densidades muitos baixas.

(v) técnica de espectroscopica óptica, ou seja, revela informações resolvidas

energeticamente.

No entanto, a fotoluminescência também tem algumas desvantagens tais como:

(i) dificuldade de se obter informações quantitativas sobre densidades de dopagem.

(ii) informações diretas sobre transições radiativas. Processos de recombinação não radiativos só podem ser estudados indiretamente. Este estudo é feito principalmente por meio da eficiência quântica.

(iii) não possibilita caracterizar um volume grande. Com ela só pode ser investigada uma região fina perto da superfície, sendo esta definida aproximadamente como a maior entre a profundidade de penetração da luz e o comprimento de difusão dos portadores minoritários.

3.3.2 Base do processo de recombinação

Para uma discussão mais detalhada da base teórica da FL vide seção II da Ref. [98]. Neste trabalho somente vamos apresentar alguns resultados importantes. A intensidade da fotoluminêscencia dentro de um intervalo espectral estreito $\left[\hbar\omega, \hbar\omega + d(\hbar\omega)\right]$ está direitamente relacionada à taxa de emissão espontânea $R_{sp}(\hbar\omega)$. Em geral, a taxa para a qual as transições ópticas ocorrem, é a probabilidade por unidade de tempo para que ocorram transições desde estados ocupados para estados vazios, vezes a probabilidade de que o estado inicial esteja

ocupado e o estado final vazio. Assim, a taxa de emissão espontânea pode ser escrita como [98]:

$$R_{sp}(\hbar\omega)\, d(\hbar\omega) \propto \sum_{u,l} |M|^2\, P_u\, P_l'\, \delta(E_{ul} - \hbar\omega)\, d(\hbar\omega), \qquad (1)$$

onde P_u é a probabilidade que o estado superior u, esteja ocupado, P_l' é a probabilidade que o estado inferior l, esteja vazio, M é o elemento de matriz do operador momentum entre o estado superior a uma energia E_u e o estado inferior a uma energia E_l, e $E_{ul} = E_u - E_l$. M determina a força do oscilador da transição (vide sec. 3.3.7). A soma é realizada sobre todos os estados iniciais e finais.

Introduzindo os vetores de onda $\vec{k}_e$ e $\vec{k}_h$ para elétrons e buracos na equação (1), e considerando recombinações diretas banda-banda, o cálculo do elemento de matriz do momento mostra que o elemento de matriz é zero a menos que $\vec{k}_e = \vec{k}_h + \vec{k}$, onde $\vec{k}$ é o vetor de onda do fóton. Desprezando o pequeno vetor de onda do fóton, obtemos $\vec{k}_e = \vec{k}_h$. Assim, as duas somas sobre $\vec{k}_e$ e sobre $\vec{k}_h$ se reduzem a uma integração simples sobre $\vec{k}$. Se a relação entre $\vec{k}$ e $E(\vec{k})$ é conhecida como no caso de bandas parabólicas, a taxa de emissão é dada por [98]:

$$R_{sp}(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - E_g)}{kT}\right], \qquad (2)$$

onde E_g representa a energia do "gap" do semicondutor. Na equação (2) é incluída somente a contribuição das bandas de buracos leves e pesados altamente degenerados. Realmente, em compostos III-V, a banda "split-off" não tem nenhum papel em

$R_{sp}(\hbar\omega)$ porque o desdobramento spin-órbita é alto ($\Delta > 0.1$ eV) e a contribuição da banda "split-off" ao espectro de recombinação é reduzida drasticamente.

O espectro de emissão pode ser também calculado a partir do espectro de absorção utilizando a relação de van Roosbroeck-Shockley, que diz [98]:

$$R_{sp}(\hbar\omega) = \frac{8\pi n^2}{h^3 c^2} \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp\left[\frac{(\hbar\omega - \Delta E_F)}{kT}\right] - 1} \alpha(\hbar\omega), \qquad (3)$$

onde $\alpha(\hbar\omega)$ é o coeficiente ou constante de absorção para energia $\hbar\omega$, n é o índice de refração real, e $\Delta E_F = E_F^e - E_F^h$ é a diferença de energia entre os quase-níveis de Fermi para elétrons e buracos, E_F^e e E_F^h, respectivamente.

3.3.3 Éxcitons livres

Éxcitons livres podem ser encontrados como estruturas bem definidas em espectros ópticos de semicondutores a baixas temperaturas, e abaixo da energia do "gap" E_g [99] (vide fig. 3.6). Tais estruturas têm propriedades diferentes das outras transições (como por exemplo transições envolvendo banda-banda, ou com a participação de estados doadores e aceitores). Essas estruturas têm sua origem em excitações elementares conhecidas como Éxcitons [100, 101]. Estados excitônicos são de importância básica na Física dos semicondutores e têm um papel muito importante em seus processos ópticos.

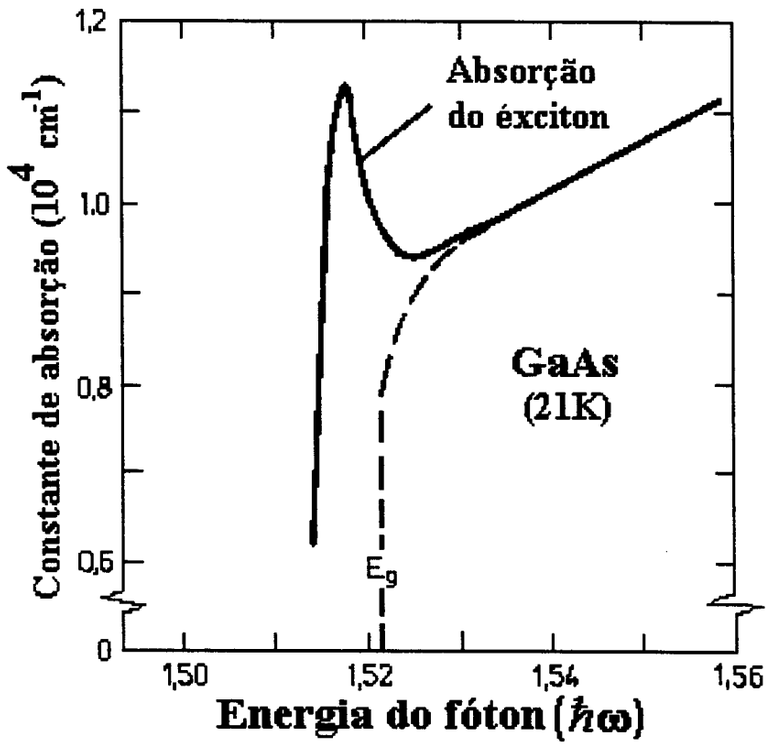


Figura 3.6 - Constante de absorção do GaAs perto da energia E_g da borda da banda proibida. A linha tracejada representa o comportamento da constante sem a presença de éxcitons.

Um buraco livre e um elétron livre formam um par de cargas opostas podem experimentar uma atração Coulombiana, sendo possível que as duas partículas formem um estado ligado. Esse estado ligado é conhecido como Éxciton. Se o éxciton tem habilidade de mover-se através do cristal, então ele é conhecido como éxciton livre. Essa característica, isto é, o novo grau de liberdade, tem uma influência nos espectros de emissão e absorção dos éxcitons livres.

Os estados ligados do éxciton tem uma energia de ligação dada por:

$$E_n = \frac{1}{n^2}\frac{\mu e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2} = \frac{R_x}{n^2} = \frac{1}{n^2}\frac{\mu}{m_o}\frac{1}{\varepsilon_r^2}R_H \tag{4}$$

Na equação (4), R_x é o Rydberg do éxciton, n é o número quântico principal do éxciton, R_H é a constante de Rydberg do átomo de Hidrogênio, ε $(=\varepsilon_o\varepsilon_r)$ é a constante dielétrica estática ou permissividade do dielétrico, ε_r é a constante dielétrica relativa estática, m_o é a massa de repouso do elétron, e

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$$

é a massa reduzida do éxciton.

Devido à existência de éxcitons, a emissão desde estados discretos ocorre abaixo da energia da banda proibida E_g, a uma energia:

$$E_{ex}^n(\vec{K}) = E_g - \frac{R_x}{n^2} + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2(m_e + m_h)}, \tag{5}$$

onde $\vec{K}$ é vetor momento ligado ao movimento do centro de gravidade do éxciton. O segundo fator representa a energia de interação Coulombiana (eq. (4)) e para $n = 1$ é conhecido como a energia de ligação do éxciton E_{ex}. O terceiro fator em (5) é a energia cinética do centro de gravidade do éxciton. A adição desta energia significa que os níveis do éxciton são alargados levemente na direção das bandas.

Devido à energia cinética do movimento do centro de gravidade, a energia total do éxciton (eq. (5)) é uma superposição de estados contínuos (espalhamento em

K). Em contrapartida, transições diretas do éxciton formam um espetro discreto de linhas bem definidas devido à regra de seleção em $\vec{K}$ [101]. A conservação de $\vec{K}$ impõe a condição que só transições para $\vec{K} \approx \vec{0}$ ($\vec{k}_e \approx -\vec{k}_h$) podem acontecer, isto é, só éxcitons com energias cinéticas que se anulam desintegram-se em fótons. Assim, elétrons e buracos que permanecem perto (do mesmo valor de k), terão incrementada a probabilidade de transição.

Considerando o modelo do átomo de Bohr, podemos estimar o raio do éxciton, levando em conta que e^2 é substituído por e^2/ε_r:

$$r = \left(\frac{\hbar^2 \varepsilon_r}{\mu e^2}\right) n^2 \ .$$

Em semicondutores, a constante dielétrica relativa estática ε_r é da ordem de 10, daí que os éxcitons possuam uma função de onda espacial muito estendida. Para GaAs, considerando $\vec{K} = \vec{0}$ e $n = 1$, a energia de ligação do éxciton $E_{ex} = 5.4$ meV e o raio de $r = 13$ nm. Isso significa que $r >> a_o$, onde a_o é o parâmetro de rede, assim o par elétron-buraco está fracamente ligado. Este tipo de éxciton é conhecido como Mott-Wannier.

3.3.4 Forma da linha nas transições excitônicas

Vamos discutir brevemente a forma de linha da recombinação excitônica considerando o caso de éxcitons diretos (éxcitons ligados a "gaps" diretos). O valor pequeno da energia de ligação do éxciton dificulta, em geral, observar a recombinação

excitônica de estados excitados ($n > 1$). A baixas temperaturas, a recombinação excitônica para $n = 1$ domina o espectro de luminescência da banda proibida e a altas temperaturas, os estados contínuos contribuem para o espectro de recombinação.

A forma espectral da absorção (recombinação) do éxciton é ainda um problema em aberto. Empiricamente, o espectro FL pode ser deduzido a partir do coeficiente de absorção fazendo uso da relação de van Roosbroeck and Shockley (eq. 3). Descrevendo a absorção do éxciton através de uma função conveniente $S(\hbar\omega_q)$, a qual dá a forma do pico de absorção, a equação (3) transforma-se em:

$$R_{sp}(\hbar\omega) \propto \frac{S(\hbar\omega)}{\exp\left[\left(\hbar\omega - \Delta E_F\right)/kT\right] - 1}. \tag{6}$$

Devido ao fato que recombinações excitônicas diretas ocorrem perto de $\vec{K} \approx \vec{0}$ e que a densidade de estados excitônicos nesse intervalo do espaço K dependem fracamente dos valores de K, a função de forma $S(\hbar\omega_q)$ pode ser representada por uma função simétrica [96]. Para este caso específico a intensidade total é dada por:

$$I = \int R_{sp}\,(\hbar\omega - E_{ex}(0))\; d(\hbar\omega) = \int S(\hbar\omega - E_{ex}(0))\, d(\hbar\omega).$$

A largura de linha Γ e a posição energética $E_{ex}(0)$ (eq. 5) são parâmetros da linha de emissão excitônica (vide fig. 3.7). A intensidade total I depende essencialmente da densidade de éxcitons. A largura de linha Γ das emissões excitônicas pode ser descomposta em duas componentes, uma homogênea e outra inomogênea. A natureza de ambas componentes têm suas origens em diferentes mecanismos, como vai ser discutido na continuação.

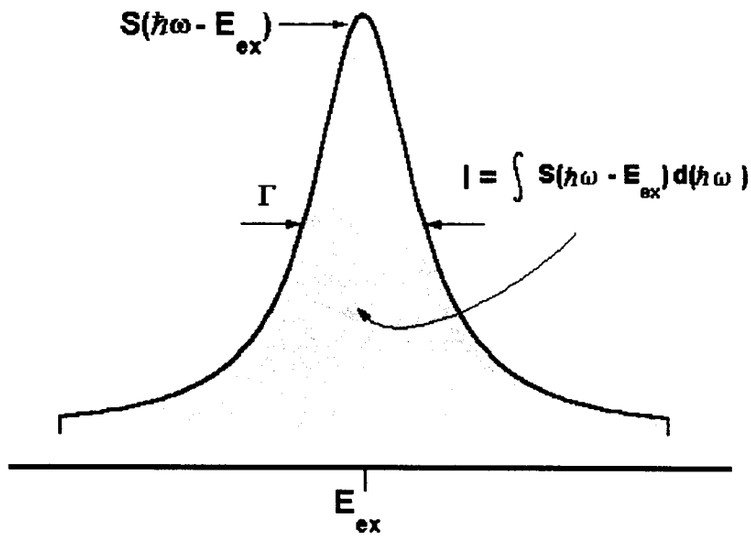


Figura 3.7 - Parâmetros importantes da linha de emissão do éxciton.

A largura de linha homogênea é essencialmente determinada pelo tempo de vida τ dos éxcitons para $\vec{K} \approx \vec{0}$ antes que eles sejam espalhados por fônons para outros estados com momento $\vec{K} \neq \vec{0}$. É conhecido que o estado próprio pode ser bem definido, se seu tempo de vida é infinito. Se seu tempo de vida é finito então, de acordo com o princípio de incerteza $\Delta E \, \Delta\tau > \hbar$, alguma incerteza na sua energia vai existir. Desta forma, a largura de linha do éxciton $S(\hbar\omega_q)$ é determinada em parte por

todos os processos que limitam o tempo durante o qual o éxciton fica no estado $\vec{K} \approx \vec{0}$. Esses processos são a recombinação dos éxcitons por emissão espontânea e a dissociação do éxciton por meio do espalhamento por fônons. Devido que o tempo de vida para recombinações excitônicas (~ 10^{-9} s) é maior que aquele para a dissociação dele (~ 10^{-12} s), a largura de linha homogênea é determinada principalmente pela interação éxciton-fônon.

Para absorção e recombinação de éxciton direta, desprezando efeitos de polarons, a função de forma ($S(\hbar\omega_q)$) mostra dois casos limites [102]. O primeiro é para acoplamento fraco de fônons, onde a forma da linha para a distribuição homogênea é dada por uma função Lorentziana:

$$S(\hbar\omega) = L(\hbar\omega) = \frac{\hbar\Gamma_{\text{hom}}/2\pi}{(\hbar\omega - E_{ex})^2 + \left(\hbar\Gamma_{\text{hom}}/2\pi\right)^2}, \tag{7}$$

onde Γ_{hom} é largura de linha homogênea (inverso do tempo de vida τ^{-1}) e E_{ex} a energia do nível do éxciton (para $\vec{K} \approx \vec{0}$).

Para acoplamento fônon-éxciton forte, a função de forma que se obtém é Gaussiana:

$$S(\hbar\omega) = G(\hbar\omega) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - E_{ex})^2}{2\sigma^2}\right], \tag{8}$$

onde $\sigma \approx 0.425\ \Gamma_{ino}$. Esta distribuição representa o caso do alargamento inomogêneo Γ_{ino}. Existem diferentes causas que contribuem para este tipo de alargamento tais como: impurezas, desordem nas interfaces, desordem das ligas, deformação, etc. Essas causas provocam variações locais nas propriedades eletrônicas através da amostra. As diferentes posições no cristal contribuem com transições excitônicas com energias diferentes. Por exemplo, para ligas de semicondutores existe um alargamento inomogêneo intrínseco, que contribui para a largura de linha das linhas de absorção e luminescência. Esse efeito é conhecido como alargamento da liga, devido à desordem presente na liga. A desordem poderia ser na composição, por exemplo para uma liga ternária $B_xC_{1-x}As$, isto seria, a distribuição aleatória dos átomos B e C nos sítios do grupo III, os quais mudam o valor de energia da banda proibida. A desordem poderia ser também na posição devido à transferência de carga entre as ligações locais de BAs e CAs com distorções locais da rede devido a cargas eletrônicas não balanceadas. As flutuações estatísticas da composição, em volta do valor médio x, conduzem a flutuações espaciais nas energias da banda de valência e condução e assim, determinam o alargamento de todos os processos de recombinação.

Em compostos III-V predomina o acoplamento fraco fônon-éxciton. O alargamento inomogêneo adicional é causado por imperfeições do cristal, deformação e impurezas, o que resulta em uma forma Gaussiana da linha do éxciton, como já foi dito acima.

Assim, a forma total da linha de uma transição, envolvendo o alargamento homogêneo e inomogêneo da linha, é a convolução das formas de linhas individuais, isto é, pela convolução das funções Lorentzianas e Gaussianas:

$$f(\hbar\omega)=\int_0^{\infty} L[(\hbar\omega)'] \; G[(\hbar\omega-(\hbar\omega)']\, d(\hbar\omega)' \,, \tag{9}$$

onde $L(\hbar\omega)$ e $G(\hbar\omega)$ estão dadas pelas equações (7) e (8), respectivamente.

3.3.5 Efeitos da temperatura

A temperatura, como uma perturbação externa aplicada, afeta os níveis de energia dos semicondutores e consequentemente suas propriedades ópticas. O efeito dominante da temperatura é variar exponencialmente a população de estado, como pode ser visto pela seguinte equação:

$$n_i^2 = N_C\, N_V \exp\left(-\frac{E_g(T)}{kT}\right) \tag{10}$$

onde n_i, N_C, e N_V são a concentração de portadores intrínsecos, e a população da banda de condução e valência, respectivamente. Essas populações de elétrons na banda de condução e de buracos na banda de valência podem ser também variadas por excitação óptica. Quando uma concentração grande de portadores livres é introduzida no semicondutor, resulta numa interação Coulombiana de blindagem entre os portadores. O anterior afeta as bordas das bandas, provocando uma cauda dos estados da banda dentro da energia do "gap".

Na continuação serão discutidos de uma forma resumida a influência da temperatura na energia do "gap" e no alargamento da sinal de luminescência.

Energia do "gap"

Quando a temperatura de um semicondutor aumenta, a rede se expande e as oscilações dos átomos aumentam em torno de seus pontos de equilíbrio na rede. A dilatação ou expansão térmica da rede produz uma mudança na energia do "gap", geralmente uma diminuição. Junto com os deslocamento das bandas existe um aumento do movimento dos átomos que alarga os níveis de energia.

A interação elétron-rede depende também fortemente da temperatura. Em geral o aumento da temperatura abaixa a energia do mínimo da banda de condução, enquanto sobe o máximo da banda de valência devido a interação elétron-fônon (éxciton-fônon) [103]. Essa diminuição da energia do "gap" é linear com a temperatura, para temperaturas perto ou maiores que a temperatura de Debye*. A baixa temperatura a taxa de variação da energia do "gap" diminui com a temperatura.

Os resultados experimentais mostram que para temperaturas menores que a temperatura de Debye, a energia do "gap" varia proporcionalmente com o quadrado da temperatura, enquanto acima da temperatura de Debye a energia do "gap" varia linearmente com a temperatura. Essa dependência é fundamentalmente por causa da expansão térmica da rede. Para muitos semicondutores, a dependência com a temperatura da energia do "gap" tem sido ajustada pela relação semi-empírica de Varshni [104]:

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \qquad (11)$$

* Na maioria dos sólidos a temperatura de Debye é da ordem da temperatura ambiente.

onde $E_g(0)$ é o valor da energia do "gap" a 0K, e, α e β são constantes.

Largura de linha

Na seção 3.3.4 vimos que a largura de linha Γ das emissões excitônicas pode ser descomposta em duas componentes, uma homogênea e outra inomogênea. Na continuação, vamos a discutir o efeito da temperatura nessas duas componentes.

De todos os alargamentos inomogêneos, somente o alargamento devido às impurezas é dependente da temperatura. Tal alargamento causado pela interação das impurezas doadoras ou aceitoras com os éxcitons. Este é proporcional ao número de centros de espalhamento e tem a forma [105]:

$$\Gamma_{imp}(T) = \Gamma_{imp}(\infty)\exp\left(-\frac{\langle E_B \rangle}{kT}\right) \tag{12}$$

onde $\Gamma_{imp}(T)$ é a contribuição das impurezas na largura de linha da transição excitônica na temperatura T, $\Gamma_{imp}(\infty)$ é uma constante, e $\langle E_B \rangle$ é a energia de ligação média das impurezas.

Como foi descrito na seção anterior, o alargamento homogêneo é devido principalmente à interação éxciton-fônon. Tanto os fônons acústicos como os fônons ópticos estão presentes nesse processo. A contribuição de fônons à largura de linha é proporcional a densidade da população de fônons. No caso dos fônons acústicos, tal densidade aumenta linearmente com a temperatura. Por outro lado, os fônons ópticos têm uma frequência relativamente fixa. O número de fônons excitados termicamente

obedece à estatística de Bose-Einstein. A expressão da largura de linha homogênea pode ser escrita como:

$$\Gamma_{\text{hom}}(T) = \alpha T + \frac{\Gamma_{op}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{kT}\right) - 1}, \tag{13}$$

onde o primeiro fator representa a contribuição dos fônons acústicos com constante de proporcionalidade α, e o segundo fator representa a contribuição dos fônons ópticos. Γ_{op} é uma constante de alargamento dos fônons ópticos e ω_{LO} a frequência dos fônons ópticos longitudinais. Tem sido mostrado [105] que para altas temperaturas, a contribuição dos fônons acústicos é sempre muito menor que a dos fônons ópticos. O anterior simplifica a expressão (13) para a largura de linha homogênea em:

$$\Gamma_{\text{hom}}(T) = \frac{\Gamma_{op}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{kT}\right) - 1} \tag{14}$$

Como já foi dito, em adição ao alargamento devido a fônons (alargamento homogêneo), existem alargamentos dependentes da temperatura da emissão excitônica, induzidos pelas imperfeições do cristal, de deformações, impurezas, etc. O anterior foi considerado como alargamento inomogêneo (sec. 3.3.4). Daí, a largura total da linha torna-se:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{hom}} + \Gamma_{ino} \tag{15}$$

Quando a largura devido as imperfeições torna-se maior que o alargamento devido a fônons, a linha de emissão torna-se Gaussiana, inclusive quando prevalece um acoplamento éxciton-fônon fraco. Se as imperfeições do cristal provocam um deslocamento do pico de energia da linha de emissão, e os deslocamentos variam de ponto para ponto no cristal, a emissão observada é uma superposição de um número de linhas, por exemplo, Lorentzianas com ressonâncias ligeiramente diferentes. A linha composta é assim alargada inomogeneamente, e é ajustada frequentemente por uma Gaussiana.

Existe outro processo que contribui ao alargamento da linha de emissão do éxciton: a dissociação de um éxciton livre. Éxcitons são dissociados quando a energia térmica (ou energia cinética) excede a energia de ligação do éxciton ($kT > E_{ex}$). Daí, quando éxcitons são formados a temperaturas $T \geq E_{ex}/kT$ seus tempos de vida são reduzidos e sua energia alarga por meio do princípio de incerteza: $\Delta E \geq \hbar/\Delta\tau$, onde $\Delta\tau$ é o tempo de vida do éxciton.

3.3.6 Intensidade de Excitação

Quando o espectro de FL de um semicondutor apresenta estruturas perto da região da banda proibida, a dependência com a intensidade (ou densidade) de excitação da força das diferentes transições pode ser utilizada para identificar os correspondentes processos de recombinação.

A dependência da intensidade da linha de luminescência pode ser descrita de uma forma geral pela lei exponencial: $I \propto P^{\alpha}$, onde I é a intensidade e P a densidade de excitação. O coeficiente α pode depender de P, se a intensidade de excitação varia

num intervalo maior que duas ordens de magnitude. Os valores experimentais de α encontram-se no intervalo de alguns décimos até dois.

Em geral, os cálculos da dependência da intensidade de FL com a densidade de excitação são baseados nas equações de taxa para os diferentes processos de recombinação: éxcitons livres, éxcitons ligados a doadores e aceitores, etc. Para obter a solução analítica do sistema, as equações de taxa são escritas realizando considerações dos canais de recombinação e das conexões entre eles. Uma parte crucial é como incluir nas equações os caminhos de recombinações não-radiativos que podem ter um papel importante no processo de recombinação.

Na continuação vamos apresentar as conclusões da Ref. [106], sem entrar em detalhes das diferentes aproximações presentes na literatura:

(i) Para emissões de éxcitons livres e ligados, quando $\hbar\omega_{exc} > E_g$, o expoente α está no intervalo $1 < \alpha < 2$. Quando $\hbar\omega_{exc} \sim E_g$, o expoente α torna-se igual a unidade. Para P baixa, pode ser assumido que os efeitos de foto-neutralização são fracos, (isto é, a concentração de doadores e aceitores não depende de P). Assim, o expoente α é o mesmo para éxcitons livres e ligados.

(ii) Para recombinações de pares éxcitons livres e éxcitons ligados, e doadores-aceitores, o expoente α é menor que a unidade.

3.3.7 Força do oscilador

Na seção 3.3.2 vimos que a taxa de emissão espontânea é uma função do elemento de matriz M. Tal elemento é proporcional a:

$$M \sim \left|\left\langle \Psi_f \middle| H_{\text{int}} \middle| \Psi_i \right\rangle\right|,$$

onde Ψ_i e Ψ_f representam a função de onda do estado inicial e do estado final com energia E_i e E_f, respectivamente. H_{int} é o Hamiltoniano de interação, o qual é representado por $-e\,\vec{r} \bullet \vec{E}$ na aproximação de dipolo elétrico.

Uma propriedade útil para caracterizar a intensidade da transição óptica é a força do oscilador, que é definida como [107]:

$$f = \frac{2m\omega}{\hbar}\left|\left\langle \Psi_f \middle| H_{\text{int}} \middle| \Psi_i \right\rangle\right|^2 \sim |M|^2 \tag{16}$$

No caso da aproximação de dipolo elétrico, a equação (16) transforma-se em:

$$f = \frac{2}{m\hbar\omega}\left|\left\langle \Psi_f \middle| \vec{\eta} \bullet \vec{p} \middle| \Psi_i \right\rangle\right|^2 = \frac{2m\omega}{\hbar}\left|\left\langle \Psi_f \middle| \vec{\eta} \bullet \vec{r} \middle| \Psi_i \right\rangle\right|^2 \tag{17}$$

onde m é a massa livre do elétron, $\vec{\eta}$ é o vetor de polarização da luz, e Ψ_i e Ψ_f representam a função de onda do estado inicial e do estado final, como foi dito acima.

A força do oscilador pode ser utilizada em muitos sistemas físicos, tais como átomos, moléculas ou sólidos, devido a que ela está relacionada de uma forma simples com muitas magnitudes, como por exemplo a função dielétrica [103, 107]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{4\pi e^2}{m} \frac{f_j}{\left(\omega_j^2 - \omega^2\right) - i\gamma_j\omega}, \tag{18}$$

onde a soma é realizada sobre todas as transições j, e γ_j é uma constante fenomelógica de amortecimento.

A força do oscilador é comparável no sistema tridimensional (3D) e bidimensional (2D) [108]. Na realidade, a baixa dimensionalidade dos poços quânticos não aumenta a força do oscilador do par elétron-buraco. No entanto, quando se compara os sistemas 3D e 2D, o confinamento dos poços quânticos conduz a um melhor acoplamento (casamento) das funções de onda dos elétrons e buracos na direção de confinamento, por exemplo na direção z. Numa mesma sub-banda quantizada, todos os elétrons e buracos têm o mesmo vetor de onda k_z, o qual concentra a força do oscilador quando é comparado com o caso 3D. O anterior torna-se mais claro e importante quando a dimensionalidade é ainda mais baixa, casos 1D e 0D. Devido ao fato que existe uma transição das restrições progressivas dos estados permitidos, que dispersam sobre as bandas E(k), para níveis únicos de energia mais concentrados dos pontos quânticos.

A importância de tratar com níveis de energia isolados pode ser visto na equação (18). Tendo níveis semelhantes aos dos átomos, existe uma grande definição do comportamento ressonante e portanto da seletividade da energia. Ao lado de todos os efeitos ressonantes, uma propriedade importante é a dispersão baixa das propriedades ópticas sobre os estados k. Isso é devido à regra de seleção em k, que exige que somente transições verticais são permitidas na representação E(k) dos estados quânticos (transições conservando k). Daí, o efeito principal da redução da dimensionalidade é concentrar a força do oscilador desde bandas largas até bandas mais estreitas.

4. Pontos quânticos naturais

Este capítulo tem como objetivo mostrar uma visão geral e resumida de alguns aspectos fundamentais relacionados aos pontos quânticos naturais. Na literatura citada com referência neste capítulo, pode-se encontrar informações mais detalhadas sobre esta temática.

4.1 Introdução

A formação de ilhas durante o crescimento hetero-epitaxial de sistemas com grande desajuste do parâmetro de rede (maior que ~ 2-3%), no modo de crescimento Stranski-Krastanow, tem retomado a atenção como um método alternativo para produção de pontos quânticos. Os modos de crescimentos epitaxiais têm sido classificados em três: 1) crescimento camada por camada (2D) em sistemas com parâmetro de rede similar (Frank-van der Merwe), 2) modo de crescimento de ilhas (3D) (Volmer-Weber), e 3) modo de crescimento camada mais ilhas (2D+3D) (Stranski-Krastanow) em sistemas com parâmetro de rede diferentes (sec. 2.4). Os três modos de crescimentos têm sido observados experimentalmente dependendo da energia livre da interface e do desacordo do parâmetro de rede na epitaxia de metais e semicondutores. No crescimento de camadas tensionadas de semicondutores, que vai

ser discutido nesta tese, o modo de crescimento Stranski-Krastanow (SK) tem sido mais utilizado.

Entre as combinações diferentes de semicondutores III-V baseados em compostos de Fósforo (P) [109] ou Antimônio (Sb) [110], e ligas de Si-GeSi [111], o sistema de materiais tensionados do tipo $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ [112, 113] tem sido o mais estudado. Neste sistema o desajuste de parâmetro de rede entre $In_xGa_{1-x}As$ e GaAs varia entre 0% e 7.2% (x=0 e 1). O crescimento do $In_xGa_{1-x}As$ ($x \geq 30\%$) começa em duas dimensões (camada pseudo-mórfica), mas depois de alcançado uma certa espessura crítica (L_C), ilhas são formadas espontaneamente sobre uma fina camada de $In_xGa_{1-x}As$, conhecida como camada "wetting" ("wetting layer")*. Nas primeiras etapas de formação das ilhas, elas podem estar quase livre de defeitos (crescimento coerente) antes que sejam introduzidos como produto do crescimento adicional. Para o sistema InAs/GaAs, L_C é o equivalente a ~(1.5-1.7) monocamadas (MCs), em dependência das condições de crescimento. Já para a liga ternária $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, L_C fica em torno de 5 a 7 MCs. Uma monocamada representa uma camada de In mais uma camada de As para o caso de InAs, sendo que na orientação (100) tem o valor de ~3Å. A espessura de uma monocamada para cristais com estrutura blende na direção [100] é dada por $1MC=a_o/2$, onde a_o é o parâmetro de rede. Já para orientações diferentes da (100), a espessura de uma monocamada é determinada por:

$$d = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

* Ao longo desta Tese será utilizada a terminologia camada "wetting" para identificar a camada bidimensional fina que fica após a formação das ilhas tridimensionais. Isto é devido à que não foi encontrado um termo adequado na língua portuguesa para representar a palavra "wetting". Assim para evitar uma má compressão ou interpretação errônea, adotaremos a convenção anterior.

onde *h*, *k* e *l* são os índices de Miller do plano.

A figura 4.1 representa esquematicamente a formação das ilhas de InAs, que podem ser utilizadas como pontos quânticos (QDs) quando crescem sobre elas uma barreira de, por exemplo, GaAs. A formação de tais ilhas é quase livre de deslocações e é auto-organizada ("self-organized" ou "self-assembled"). A forma das ilhas e portanto suas propriedades eletrônicas dependem das condições do crescimento. Pontos quânticos em forma de pirâmide [114], disco [115] e lente [116] tem sido observados.

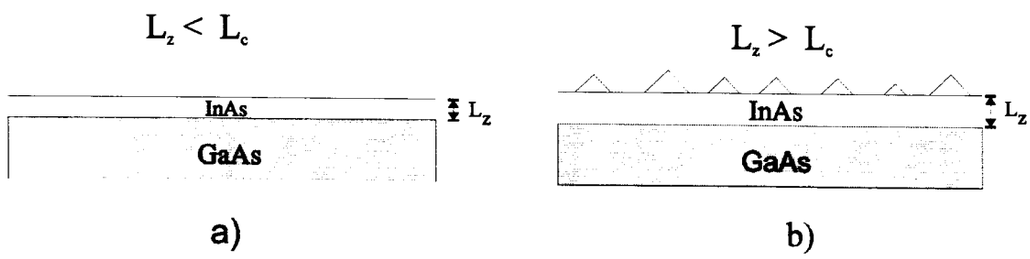


Figura 4.1 - Representação esquemática da formação dos pontos quânticos naturais. (a) Espessura da camada de InAs (L_Z) menor que a espessura crítica do InAs (~1.7MCs) e (b) $L_Z > L_C$. (vide texto).

4.2 Condições básicas para produção de pontos quânticos

Na continuação descreveremos, de uma forma geral, algumas das condições básicas que tem que ser satisfeitas para a obtenção de os pontos quânticos, e sua utilização em dispositivos. Os valores citados aqui como exemplo, representam somente um caso muito simples. Para considerações mais detalhadas necessitam-se incluir formas mais reais dos QDs (por ex. pirâmidal), a não parabolicidade da banda

de condução e de valência, deformação, e efeito piezoeléctrico. (Veja por exemplo referências [117-119]).

Dimensão mínima possível

O limite menor das dimensões dos QDs é definido pela dimensão onde pelo menos um nível eletrônico no ponto quântico está disponível. Essa dimensão crítica (D_{min}) está fortemente ligada com a descontinuidade da banda de condução (ΔE_C) no sistema de materiais utilizado. Para um ponto quântico com simetria esférica, existe um nível eletrônico se ΔE_C é maior que o valor [120]:

$$\Delta E_C^* = \frac{\hbar^2}{2m_e^*}\left(\frac{\pi}{D_{\min}}\right)^2 = \Delta E_1^{QW},$$

onde m_e^* é a massa efetiva do elétron, e ΔE_1^{QW} é o estado fundamental da energia de um poço quântico (QW) retangular com barreiras infinitas.

Considerando uma descontinuidade da banda de condução de ~0.9 eV [117] para poços quânticos de InAs-GaAs, isto vai significar que o diâmetro do QD não deve ser menor que ~ 40Å. Esse valor é o limite inferior da dimensão do QD devido a que para QDs com essa dimensão ou inclusive um poço maior, a separação entre o nível do elétron e a energia do contínuo na barreira é muito pequena, e a temperatura finita, a termo-ativação de portadores desde os QDs resultaria na sua depleção.

Para o sistema GaAs-$Al_{0.4}Ga_{0.6}As$, a descontinuidade da banda de condução é muito menor (~0.3 eV), enquanto a massa efetiva do elétron é aproximadamente três

vezes maior, assim o produto ΔE_C x m_e^* é comparável ao do sistema InAs-GaAs, e a dimensão crítica é similar (40Å).

Dimensão máxima do QD

Se a separação entre os níveis de energia torna-se comparável à energia térmica (kT), a população dos níveis excitados não pode ser desprezada. Para pontos quânticos a condição para evitar a população de níveis excitados pode ser descrita como [120]:

$$(E_2^{QD} - E_1^{QD}) \geq 3\ kT,$$

onde E_2^{QD}, E_1^{QD} são as energias do primeiro e segundo nível de energia no QD, respectivamente. Isto significa que para cada uma das dimensões do QD com simetria esférica ou de caixa, a vantagem total de quantização pode ser realizada, se [120]:

$$E_1^{QW} \geq kT.$$

Essa equação estabelece que o limite superior para QDs de InAs-GaAs é ~250Å, e de ~150Å para QDs de GaAs-AlGaAs, devido a maior m_e^* no último caso. No caso de buracos um confinamento eficiente requer dimensões menores, no entanto, se o elemento de matriz das transições ópticas entre o estado fundamental do elétron e estados excitados dos buracos é pequeno, a população dos sub-níveis de buracos excitados não vai resultar em um alargamento significativo dos espectros de ganho.

Qualidade estrutural, densidade e uniformidade

Para aplicações ópticas os QDs e as regiões na suas vizinhanças devem ser livres de deslocações e defeitos, sendo que todas as interfaces devem exibir velocidades de recombinação superficial baixa. A afirmação anterior sugere a utilização de métodos diretos de crescimento. Arranjos densos (10^{11} cm^{-2}) de QDs são necessários para alcançar altos ganhos nos modos. As vantagens dos QDs na maioria das aplicações pode somente ser realizada, se os pontos são muito uniformes em dimensão e em forma. Ordenamento lateral dos pontos também é muito desejado.

4.3 Produção de Pontos Quânticos

4.3.1 Crescimento de ilhas 3D em sistemas com desacordo grande do parâmetro de rede

Diferentes tentativas para a fabricação "in-situ" de QDs foram realizadas até agora: crescimento em substratos não-planares padronizados [121], crescimento em substratos planares mascarados [122] e crescimento de super-redes corrugadas em superfícies com facetas ordenadas microscopicamente de forma auto-organizada [123]. No entanto, não houve êxitos na fabricação deles para satisfazer todos os requerimentos da seção 4.2, e na compatibilidade com as técnicas modernas de semicondutores.

É conhecido que o desacordo de parâmetros de rede entre uma camada fina e o substrato é geralmente acomodado por um dos seguintes modos:

(i) para um desacordo pequeno, quando é excedida uma espessura crítica, a camada mantém uma morfologia superficial em duas dimensões (superfície plana), enquanto alivia a tensão através da formação de deslocações por causa do desacordo de parâmetro de rede.

(ii) para um grande desacordo, quando a espessura crítica é ultrapassada, a camada adquire uma morfologia superficial com ilhas 3D durante o processo de crescimento. Neste caso, inicialmente as ilhas 3D são coerentes com as interfaces, mas além de certa espessura de deposição, incoerência inicia-se através da formação de deslocações produto do estresse.

A utilização do modo (ii) o qual foi usualmente considerado não-desejado pelos crescedores de cristais, oferece a solução para fabricação de QDs que satisfaçam as condições anteriores (sec. 4.2). O efeito que provoca a formação de ilhas 3D de forma natural, é causado pela redução na energia elástica, pois o material no topo da ilha pode relaxar elasticamente, ao contrário do caso da camada estressada. Esse efeito foi proposto para a fabricação de QDs, já em 1985 [124], pelo crescimento de InAs sobre substrato de GaAs, mas não chamou muita atenção, provavelmente porque se acreditava que a não-uniformidade das dimensões e a formação de grandes aglomerados com deslocações, era inevitável.

4.3.2 Considerações energéticas do crescimento de ilhas 3D

O crescimento coerente Stranski-Krastanow é usualmente explicado em função de uma deformação elástica nos arredores das ilhas [125] ou por rugosidade superficial provocada pela deformação, que é cineticamente controlada. O segundo conduz a uma espessura crítica cineticamente controlada [126, 127]. Neste caso, o aumento da difusão superficial facilita uma rugosidade superficial, enquanto para sistemas não deformados, provoca o efeito contrário, isto é, suaviza a superfície que está crescendo.

A formação de ilhas tridimensionais sobre substratos com parâmetros de rede diferentes, resulta numa redução da energia de deformação devido a relaxação elástica das ilhas, e num aumento da energia superficial devido ao incremento da área superficial, quando comparado com o caso plano (ou 2D):

- se o termo da energia superficial for dominante, a formação de ilhas é suprimida, e o crescimento em duas dimensões é mantido até que deslocações são formadas.
- se o termo da relaxação elástica for significativo (energia de deformação alta), ilhas são formadas na superfície, quando a espessura crítica é excedida.

É geralmente assumido que se o crescimento é interrompido, um crescimento adicional das ilhas maiores ocorre devido à "evaporação" das ilhas menores, assim, as ilhas experimentam um "Ostwald-ripening".

Em muitos casos também existe uma distribuição estreita de tamanho das ilhas 3D. Tais casos não são um efeito do modo de crescimento SK ou VW por si mesmo.

Por exemplo, na referência [128] foi publicado que ilhas coerentes de InAs formam, sob certas condições, uma rede quadrada quase-periódica na superfície do GaAs (100). A periodicidade e a dimensão das ilhas não muda com o tempo. Tal classe de nano-estrutura é conhecida como arranjo ordenado de ilhas 3D coerentes deformadas.

4.4 Propriedades ópticas

Devido à quantização nas três dimensões espaciais, um espectro discreto é esperado para cada ponto individual. A densidade de estados num ponto individual tem a forma de uma função Delta para cada nível quantizado. Alargamento do espectro de um ponto quântico individual é introduzido pelo tempo de vida finito (o tempo de vida dos portadores medido, é de τ = 340 ps, o qual impõe um limite inferior de largura de linha de 0.012 meV) [129], pelo acoplamento eletrônico finito entre vizinhos, e pelas forças Coulombianas devido a flutuações da população ou cargas nos arredores dos pontos. Todos esses efeitos no entanto são muito pequenos, deixando assim a função de alargamento Lorentziana $S(E-\hbar\omega)$ de um ponto individual, descrito por uma largura Γ muito fina (vide sec. 3.3).

Devido às flutuações nas dimensões, forma, composição ou tensão nos pontos, os níveis de energia dos pontos diferentes vão variar. As inomogeneidades são caraterizadas por uma função de alargamento $B(E)$, com desvio padrão σ. Usualmente σ é maior que Γ, assim o espectro médio do conjunto de pontos $R(\hbar\omega)$ vai ser dado pela função de alargamento inomogêneo (sec. 3.3):

$$R(\hbar\omega) = \int B(E)S(E-\hbar\omega)\,dE \sim B(\hbar\omega)$$

Usualmente é introduzida uma função Gaussiana para descrever o alargamento devido às flutuações nas dimensões.

As distribuições de tamanhos, uniformidade e densidade de ocupação da superfície das ilhas são dependentes das condições de crescimento. Resultados experimentais recentes mostram que as ilhas de InAs têm forma de, por exemplo, pirâmide, com base de comprimento entre aproximadamente (100 -300) Å e uma altura entre ~(5 - 60) Å. Estudos ópticos revelam uma alta eficiência de recombinação radiativa nas ilhas de In(Ga)As, mostrando uma banda com largura de linha (FWHM) no intervalo entre 50 e 130 meV e uma energia do pico da fotoluminescência (FL) entre $\hbar\omega \approx 1.1 - 1.3\,eV$ ($\lambda \approx 1.3$-1.6 μm). É bom lembrar novamente, que a forma e os intervalos mencionados acima dependem das condições de crescimento (como temperatura de crescimento, pressão de Arsênio e tempo de interrupção) (sec. 4.1). O caso específico da influência no espectro da FL da pressão de Arsênio é mostrado para formação de QDs de InAs com 4 MCs de espessura nominal na figura 4.2 [117].

A figura 4.3 exibe esquematicamente os potências de confinamento para elétrons e buracos nos QDs e na camada "wetting" (CW) [117]. Os valores mostrados são para QDs com forma de pirâmide e base quadrada de 12 nm de comprimento. Os zeros das escalas de energias para os elétrons e buracos são considerados a partir das bandas de condução e valência não tensionadas do GaAs, respetivamente. Para as dimensões dos QDs de InAs obtidas usualmente pela epitaxia, somente existe um nível de energia eletrônico ligado. Estados superiores hibridizam com a camada "wetting". Contudo, diferentes níveis de buracos estão presentes nos QDs [117].

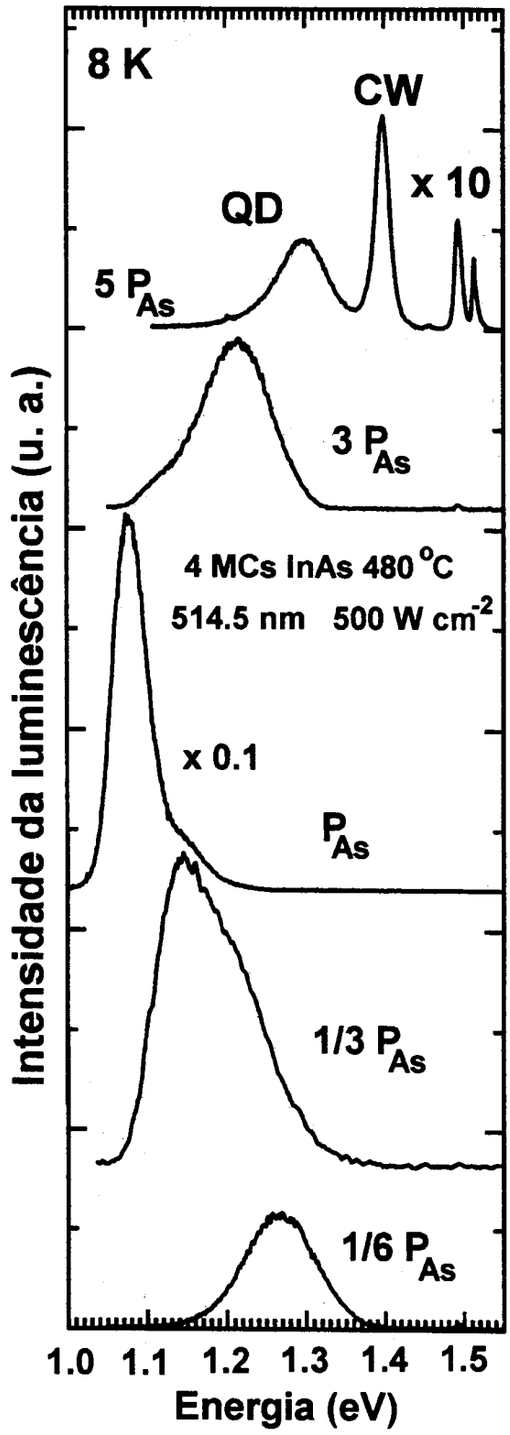


Figura 4.2 - Espectros da FL mostrando o efeito da pressão de Arsênio na formação de pontos de InAs quando o equivalente a 4 MCs é depositado. Na figura QD e CW representam ponto quântico e camada "wetting", respetivamente. (P_{As}~2 x 10^{-6} Torr).

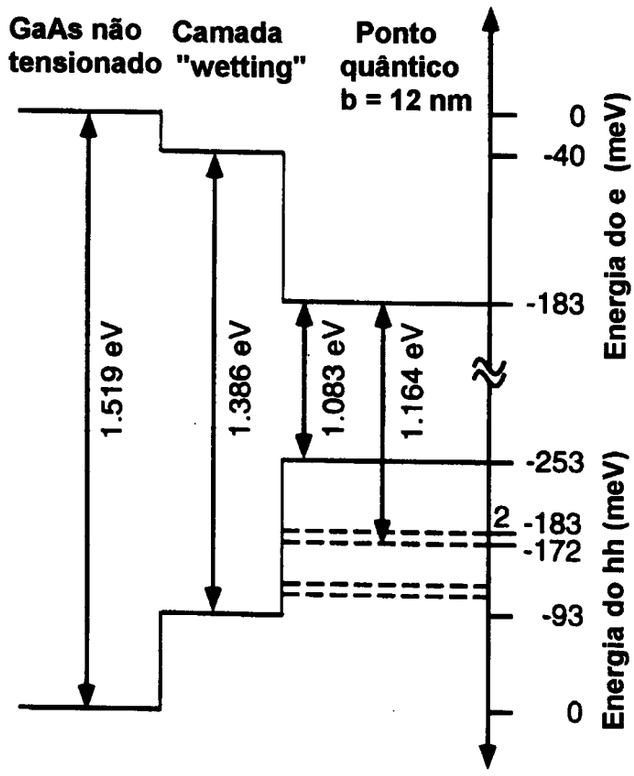


Figura 4.3 - Níveis eletrônicos para um ponto quântico de InAs com forma de pirâmide e base com 12 nm de comprimento, confinados num poço quântico de GaAs de 12 nm de comprimento. A camada "wetting" tem uma espessura de 1.7 MCs.

As energias de transição óptica permitidas, levando em conta a energia de ligação do éxciton (vide fig. 4.4(a)), são mostradas como função do comprimento da base da pirâmide na figura 4.4(b) [117].

Devido que as dimensões dos QDs são muito menores na direção de crescimento que nas suas dimensões laterais, o nível de energia do estado fundamental e dos estados excitados são determinados, respectivamente, pelas dimensões da altura e laterais da ilha que formam os QDs. Além disso, pequenas flutuações nas dimensões laterais induzem mudanças menores nas energias de transição dos sub-níveis, enquanto flutuações grandes podem mudar drasticamente o número de estados

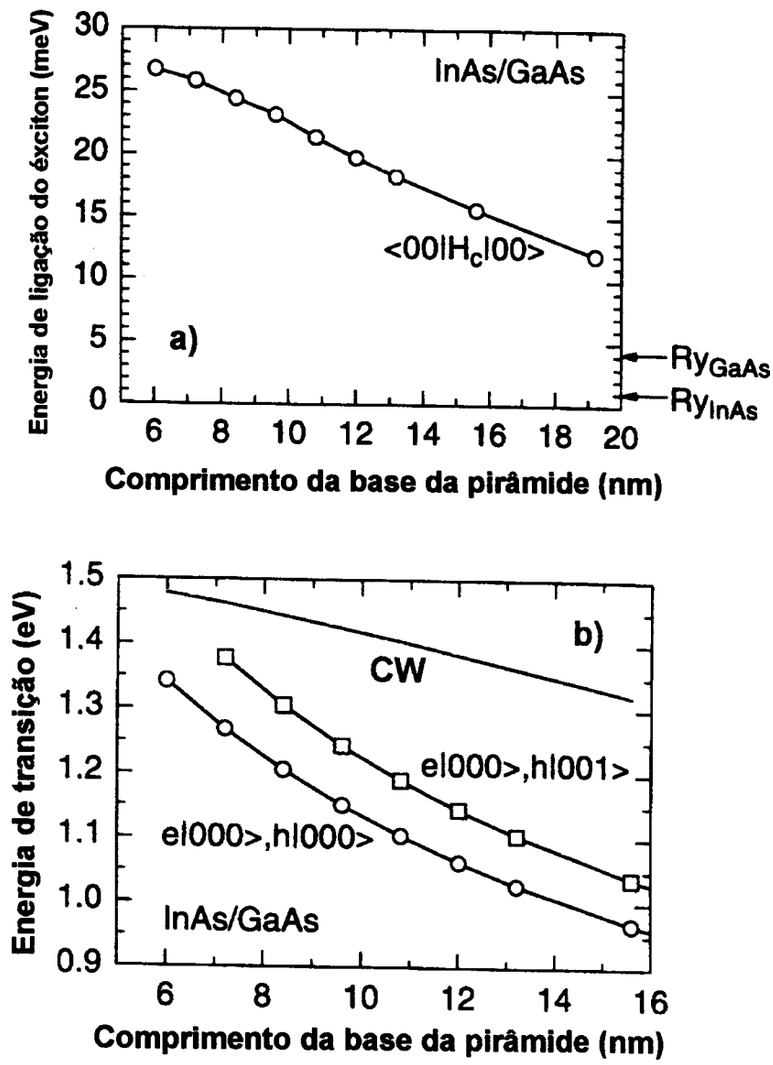


Figura 4.4 - Influência da dimensão do ponto de InAs/GaAs na (a) energia de ligação do éxciton e (b) energia de transição entre o estado fundamental do elétron no QD e o estado fundamental dos buracos $|hh_{000}\rangle$ e o terceiro estado excitado $|hh_{001}\rangle$. A curva sólida em (a) corresponde as transições na camada "wetting" (CW) H_C é o termo do Hamiltoniano que inclui à interação Coulombiana do par elétron-buraco. Ry_{GaAs} e Ry_{InAs} indicam o valor do Rydberg do GaAs e do InAs, respetivamente (vide sec. 3.3.3 eq. (4)).

confinados de elétrons e buracos. Pequenas variações nas alturas dos QDs introduzem uma mudança rápida em seu nível de energia do estado fundamental.

Quando se compara as energias de FL do estado fundamental para QDs de InAs [130] e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ [131] crescidos por EFM, e com aproximadamente as mesmas dimensões, diferenças pequenas são observadas no seus valores (~1.1 eV). Esses resultados sugerem que a redistribuição de Índio é importante durante a formação de QDs. De fato, a redistribuição do Índio entre a composição da camada "wetting" e a composição de Índio nos QDs já tem sido reportada [132]. Os QDs aparentam ser enriquecidos com Índio comparados com a camada "wetting". Assim, acredita-se que QDs de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ têm uma composição e altura perto daquela dos QDs de InAs.

5. Produção de Pontos Quânticos naturais de In(Ga)As em GaAs

5.1 Crescimento das estruturas. Caracterização por RHEED

Foram realizados basicamente dois tipos de crescimento que denotaremos por **I** e **II** . O crescimento identificado como **I** foi realizado para observações através da microscopia por força atômica (sec. 3.2), isto é, a estrutura não apresenta a camada tampão. O objetivo deste crescimento é verificar a formação dos pontos quânticos naturais através da técnica de microscopia, e estudar o efeito do número de monocamadas (MCs) de $In_xGa_{1-x}As$ (x = 0.5 e 1.0) na superfície do substrato bem como o efeito da orientação do substrato na formação dos QDs. As espessuras nominais de In(Ga)As são apresentadas como o equivalente em monocamadas para o crescimento camada por camada no plano (100).

Nas estruturas identificadas como **II** a quantidade nominal de monocamadas depositadas foi constante, sendo utilizadas diferentes orientações do substrato de GaAs, para pesquisar o efeito das superfícies não planares na formação dos pontos quânticos naturais através de suas propriedades ópticas.

Na continuação será descrito de uma forma geral o procedimento utilizado para a realização dos crescimentos **I** e **II**. Ambos apresentam a mesma estrutura até a camada "buffer". As condições de crescimento estão resumidas na Tabela 5.1. A figura 5.1 mostra uma representação esquemática das estruturas crescidas.

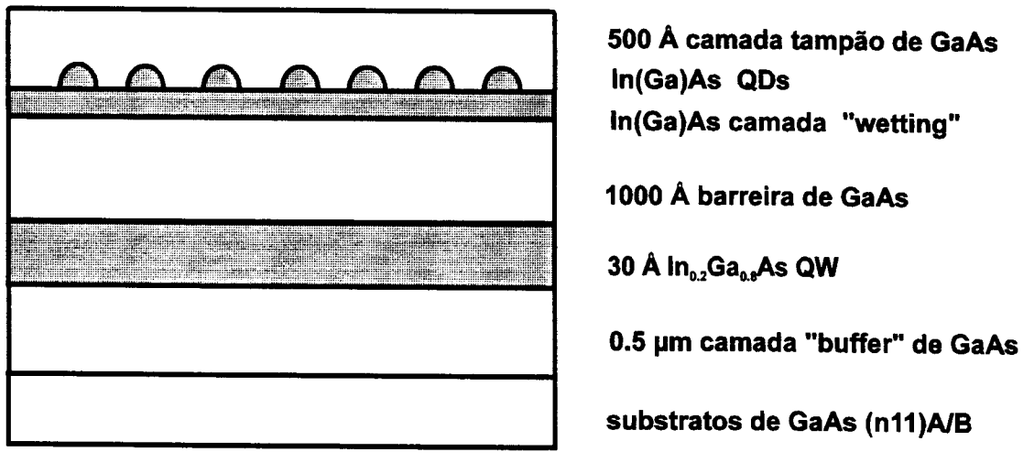


Figura 5.1 - Representação esquemática das estruturas crescidas (vide texto).

Tabela 5.1 - Condições de crescimento para a formação dos QDs da série **I** e **II**.

Parâmetros	Série I	Série II
Temperatura de crescimento	500 °C	500 °C
Velocidade de crescimento - InAs - $In_{0.5}Ga_{0.5}As$	 - 0.06 nm/s - 0.11 nm/s	 - 0.06 nm/s - 0.11 nm/s
Pressão residual de As_4	9×10^{-6} Pa	9×10^{-6} Pa
Interrupção do crescimento	-	180 s
Número de monocamadas - InAs - $In_{0.5}Ga_{0.5}As$	 - 1, 2, 2.5 e 3MCs - 4, 5 e 7 MCs	 - 6 MCs - 15 MCs

Primeiramente os substratos sofreram uma limpeza orgânica e atacados quimicamente "ex-situ" (sec. 2.5). Depois foram colados com Índio sobre um bloco de Molibdênio e imediatamente transferidos à câmara de introdução do sistema de EFM. Após alcançado o vácuo desejado nesta câmara (~10^{-6} Pa), o bloco é introduzido na câmara de crescimento, onde o óxido superficial que protege a superfície do GaAs é desorvido termicamente através do aquecimento do substrato (bloco) a uma temperatura nominal de ~580 °C sob um fluxo de arsênio. As medidas de temperatura foram realizadas por meio de um termo-par de Tungstenio-Rhenio. A pressão residual ou de fundo de As_4 utilizada durante o crescimento da estrutura foi de 9 x 10^{-6} Pa. Após esta etapa inicial de desoxidação, a temperatura do substrato T_s foi aumentada a 620 °C, e as amostras foram desgaseificadas durante 5 min. Somente após essas duas etapas iniciais, a temperatura T_s foi reduzida a 600 °C e uma super-rede de GaAs/AlAs (2nm/2nm) com espessura de 80 nm foi crescida, seguida de uma camada "buffer" de GaAs de 0.5 μm de espessura. O objetivo do crescimento dessas camadas é evitar que defeitos residuais provenientes da superfície do substrato propaguem-se para a superfície do filme crescido [133]. A figura 5.2 mostra uma imagem de microscopia eletrônica por transmissão (TEM - "transmission electron microscopy") da seção transversal de uma amostra na direção [011]. A caracterização foi realizada com um sistema Philips-CM30 (operado a 300 kV) do *Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales*, na cidade de Toulouse-França. Na figura 5.2 pode-se observar o efeito de uma super-rede de GaAs/AlAs (2nm/2nm) com período 12. Um alisamento da superfície de crescimento rugosa começa imediatamente quando a super-rede é introduzida. Na figura 5.2 existem defeitos menores, identificados como *A*, *B* e *C*, e um defeito maior, indicado como *D*.

SC-USP

A rugosidade da superfície do substrato nesta amostra, provocada pelos defeitos menores, tem uma profundidade de aproximadamente 4 nm (*A* e *C*) e 8 nm (*B*), e uma extensão de 38 nm, 68 nm e 45 nm para os defeitos *A*, *B* e *C*, respectivamente. Já o defeito nomeado com *D*, tem uma extensão e profundidade de 189 nm e 26 nm, respectivamente. Desta forma a ação de alisamento da super-rede para os defeitos menores ocorre dentro dos primeiros 5 períodos. Resultados similares para uma super-rede de GaAs/AlAs (32Å/32Å) tem sido reportados [133]. No entanto para o defeito *D*, o alisamento só vai ser atingido durante o crescimento da camada "buffer".

Figura 5.2 - Imagem de TEM (campo escuro) para exemplificar o efeito da super-rede de GaAs/AlAs no alisamento da superfície para o crescimento. As linhas brilhantes correspondem as camadas de AlAs. A reflexão de Bragg utilizada foi a (200). As setas *A*, *B*, *C* e *D* indicam a rugosidade da superfície do substrato e da super-rede (vide texto).

Depois de crescida esta camada, a temperatura T_s foi reduzida até 500 °C e após alguns minutos foi observada a transição da superestrutura (2x4) para c(4x4) (sec. 2). Esta reconstrução da superfície foi sempre considerada como referência para o início da deposição do $In_xGa_{1-x}As$ (x = 0.5 e 1).

Para a estrutura **I** diferentes valores nominais de InAs (1, 2, 2.5 e 3 MCs) e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ (4, 5 e 7 MCs) foram depositados. No caso da liga ternária InGaAs foram utilizadas além da orientação (100) do GaAs também as orientações (311)A/B e (111)B. Após depositado o número de monocamadas desejado, a temperatura do substrato foi reduzida sob o mesmo fluxo de arsênio utilizado durante o crescimento.

No caso da estrutura **II**, uma vez obtida a reconstrução c(4x4) foi crescido um poço quântico de $In_{0.2}Ga_{0.8}As$ de 3 nm de espessura. O objetivo deste QW é servir como referência ao estudo das propriedades ópticas dos QDs naturais de $In_xGa_{1-x}As$ (x=0.5 e 1), os quais estão separado dele por uma camada de GaAs com espessura de 100 nm. Para completar a estrutura (e formar os QDs naturais), uma camada tampão de GaAs de 50 nm de espessura foi crescida. Os primeiros 3 nm de GaAs são depositados a mesma temperatura do $In_xGa_{1-x}As$. Depois, o crescimento foi interrompido para aumentar a temperatura do substrato até 580 °C, e crescer o restante da camada tampão. Antes do crescimento desta camada, foi realizada também uma interrupção do crescimento por 180 s.

A velocidade de crescimento do GaAs e do $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ (InAs), determinadas pelo método das oscilações de RHEED (sec. 3.1.3.2) no plano (100), foram 0.23nm/s e 0.11 nm/s (0.06 nm/s), respectivamente. Como a temperatura do substrato está abaixo da temperatura crítica (~550 °C) para o começo da re-evaporação do Índio[134], foram consideradas essas velocidades, como as mesmas para todas as orientações. A nucleação dos QDs foi observada diretamente por meio do RHEED na superfície (100), quando o padrão muda de "linhas" para "pontos". Para o caso da liga ternária $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, a formação do padrão de pontos foi observada após a deposição de ~6MCs, o que concorda com o valor reportado na Ref. [135]. No caso do composto

do composto binário InAs a mudança do padrão RHEED foi observada após a deposição de ~1.7MCs. A figura 5.3a mostra o padrão de RHEED do GaAs(100)-c(4x4) no azimute $[0\bar{1}1]$, antes do começo do crescimento do $In_{0.5}Ga_{0.5}As$. Durante a deposição das primeiras monocamadas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, as características de ordem fracional, associadas com a reconstrução, se tornam muito fraca, e a intensidade de fundo aumenta, indicando uma grande quantidade de desordem superficial (fig. 5.3b).

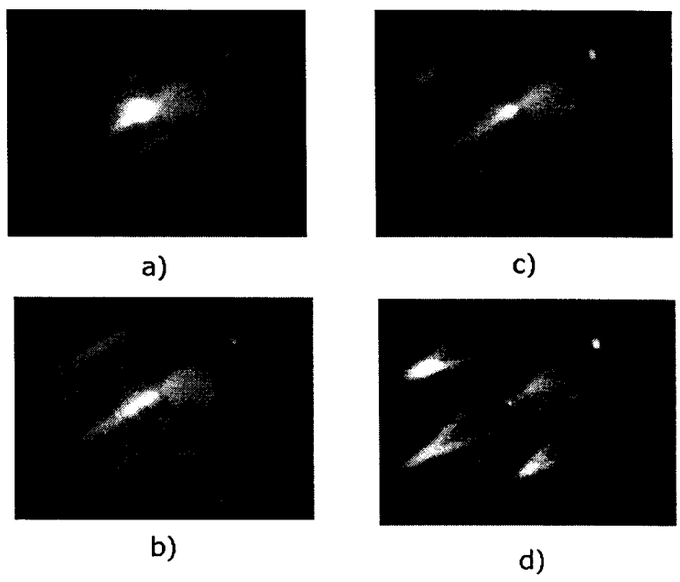


Figura 5.3 - Evolução dos padrões de RHEED (25 kV) para $In_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs$ sobre um substrato de GaAs (100). Os padrões foram observados ao longo do azimute $[0\bar{1}1]$: (a) antes do começo da deposição do $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, depois de depositado (b) 1.6 MCs, (c) 6.6 MCs e (d) 9.2 MCs. Fig. 5.3c) mostra o começo do aparecimento das facetas perto dos planos {511} (vide texto).

Depois do crescimento de ~6MCs, o padrão de RHEED muda rapidamente para um padrão de pontos no azimute [011] (não mostrado aqui), o qual é uma indicação de

crescimento 3D. Ao longo do azimute $[0\bar{1}1]$, a superfície (100) mostra o desenvolvimento de facetas (fig. 5.3c, d), devido à presença de características do padrão de RHEED em forma de setas, perto dos planos {511}. Esses planos foram determinados a partir do ângulo (~16 °) entre as linhas do padrão de RHEED e a normal à superfície [134]. Tais planos para as facetas já tem sido reportado para QDs de InAs em Ref. [112]. Outros planos também tem sido reportados, tais como: {110}[128], {113} [137, 138], {320} [139], para as facetas dos pontos quânticos de In(Ga)As. É importante notar que a formação de facetas é observada somente num azimute ($[0\bar{1}1]$), assim as ilhas não têm forma simétrica, isto é, duas facetas são bem definidas cristalograficamente, por exemplo (115) e $(\bar{1}\bar{1}5)$, mas o par ortogonal não tem tal definição. No caso dos QDs de InAs, o padrão de RHEED mostra também a presença de facetas ao longo do azimute $[0\bar{1}1]$.

Em busca de confirmar a formação dos pontos quânticos de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, realizamos estudos da morfologia das estruturas sem camada tampão (série I) por meio da técnica de AFM. Os resultados destes estudos são apresentados no próximo capítulo.

6. Caracterização dos pontos quânticos através de microscopia por força atômica

Para a caracterização com microscopia por força atômica (AFM) foram utilizadas as amostras da série **I** (sec. 5), sendo a superfície das amostras estudadas em condições ambientais. Tais condições produzem uma fina camada de óxido (~10Å), a qual não afeta as medidas de AFM [114]. Um sistema *Nanoscope* IIIa da *Digital Instruments* foi utilizado para estudar a superfície. Este estudo foi realizado utilizando uma ponta de silício com um cantilever de 125 μm de comprimento no modo intermitente (sec. 3.2). As imagens de AFM mostradas aqui foram tratadas (suavizadas) com um programa do *Nanoscope* IIIa.

6.1 Resultados das observações de microscopia por força atômica

Primeiramente serão apresentados os resultados relacionados ao composto binário InAs e em seguida os da liga ternária de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$. Os valores das dimensões e densidades vinculados às imagens de AFM representam a média deles. As espessuras são expressas em monocamadas indicando valores nominais na orientação (100).

InAs

Imagens de AFM para diferentes espessuras de InAs são mostradas na figura 6.1. Para o caso de 1 MC de InAs a superfície é lisa na escala atômica mostrando degraus atômicos da ordem de 0.5 nm (vide fig. 6.1(a, b)). Quando 2 MCs de InAs são depositadas, a presença de ilhas ("dots") isoladas de InAs (pontos brilhantes) é detectada na superfície da amostra (fig. 6.1(c, d)). Esta característica sugere que a formação de pontos quânticos de InAs acontece para uma espessura menor que 2MCs na orientação (100). Este resultado está de acordo com nossas observações de RHEED (sec. 5). Tais pontos têm densidade, diâmetro e altura de $\sim 1 \times 10^{10}$pontos/cm^2, 30 nm e 3.0 nm, respectivamente. As ilhas de InAs aparecem como pirâmides ou pequenos cones de base aproximadamente retangular e de ponta arredonda (fig. 6.1(d)). Os resultados das observações de RHEED (sec. 5), isto é, a presença de facetas nos QDs, sugerem que a forma é piramidal. Para esta espessura (2 MCs) a formação de pontos isolados predomina durante o mecanismo de crescimento Stranski-Krastanow, e a densidade é definida pelo comprimento de difusão superficial médio [140].

No caso de 2.5 MCs, um grande aumento na densidade de pontos é observado (fig. 6.1(e, f)). A cobertura da superfície pelas ilhas é bem maior que no caso de 2MCs, sendo que a densidade alcança um valor de $\sim 7 \times 10^{10}$ pontos/cm^2. Os pontos tem uma altura e um diâmetro de 4.3 nm e 35 nm, respectivamente. O crescimento entra num novo modo, onde as ilhas (ou pontos) começam a coalescer, isto é, pontos isolados juntam-se em pontos com dimensões maiores.

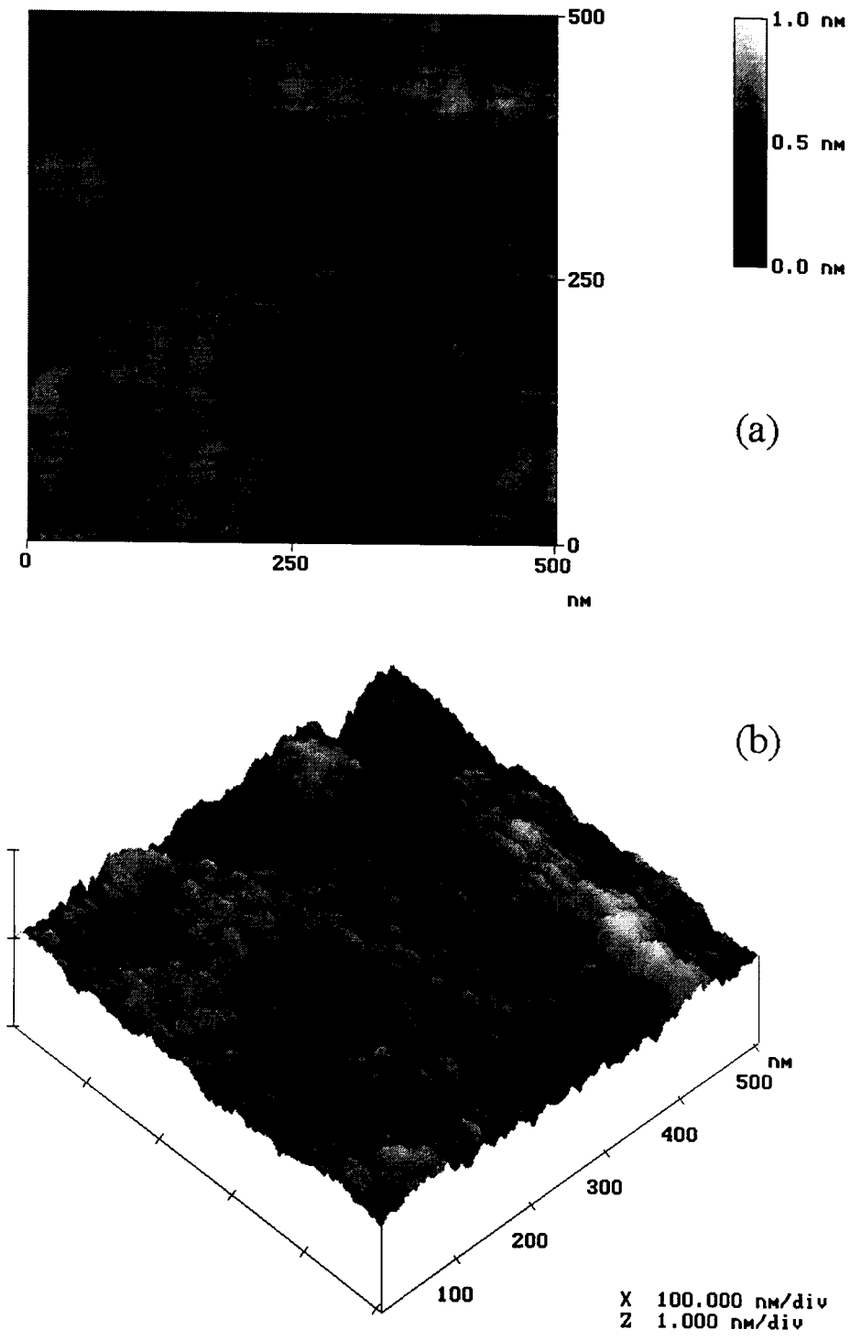
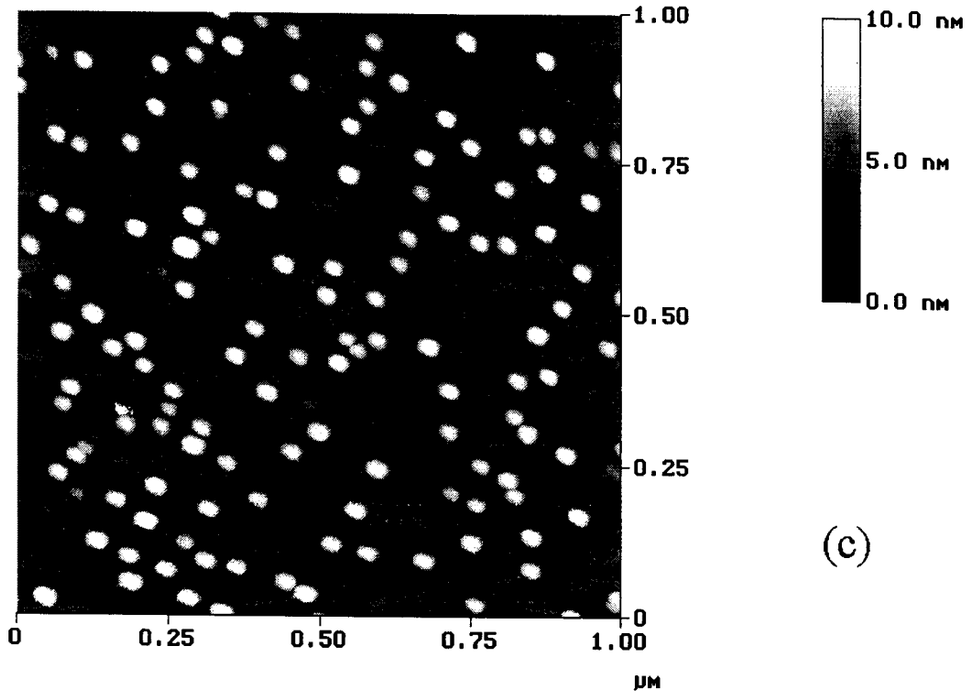


Figura 6.1 - Imagens de AFM de camadas de InAs crescidas sobre um substrato de GaAs (100). As espessuras das camadas são: 1 MC (a, b), 2 MCs (c, d), 2.5 MCs (e, f), e 3 MCs (g, h). A distância vertical nas imagens bidimensionais corresponde à barra de contraste ao lado de cada imagem. (vide texto).



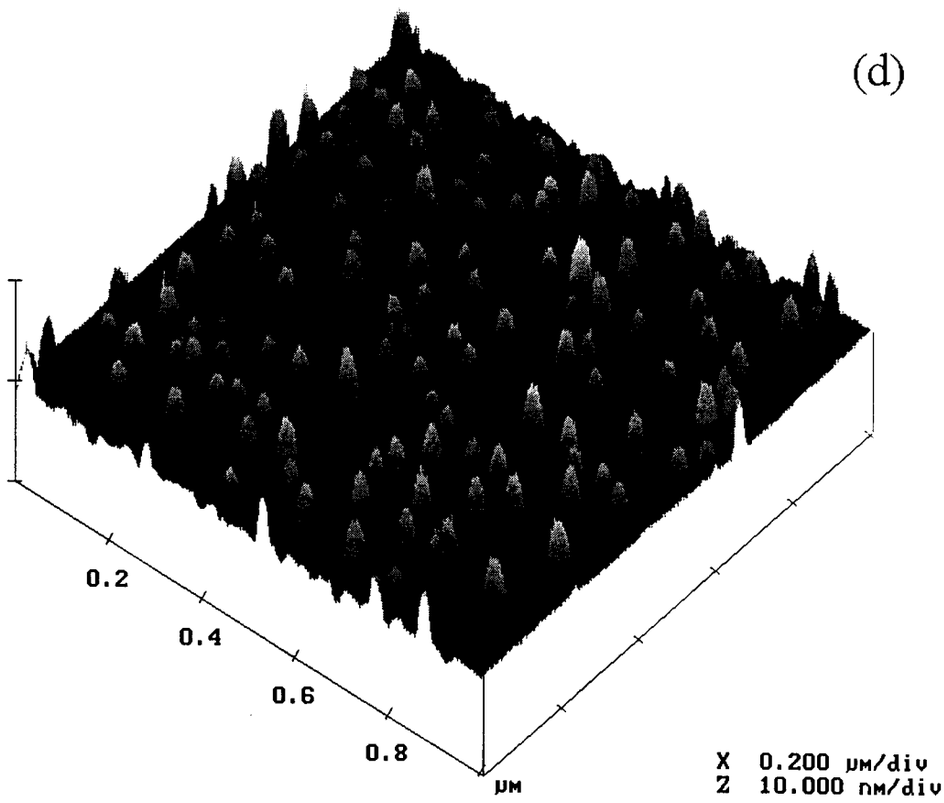
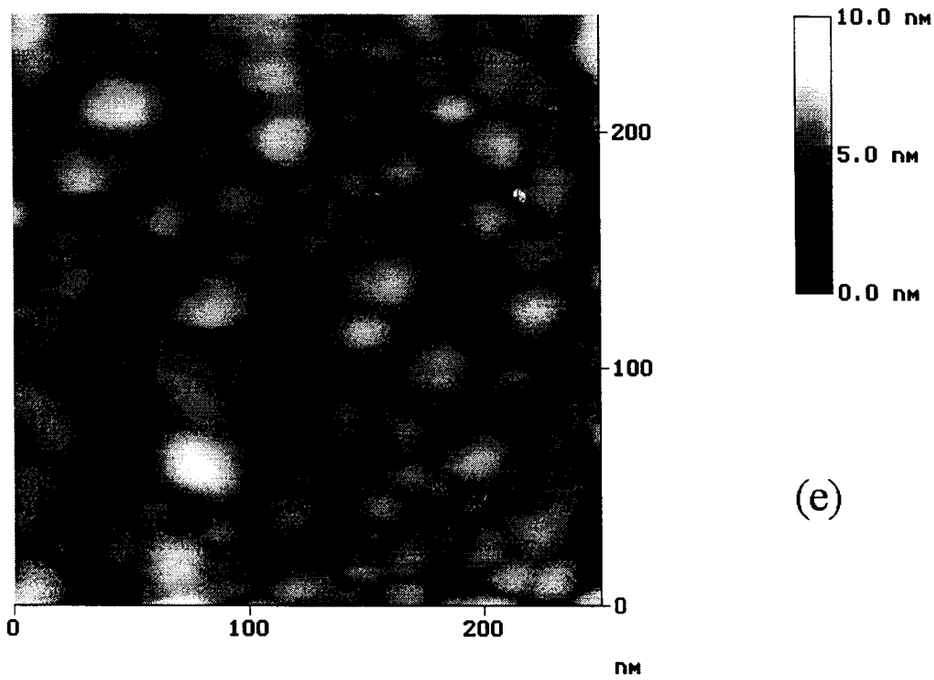


Figura 6.1 continuação - 2 MCs (c, d). (vide texto).



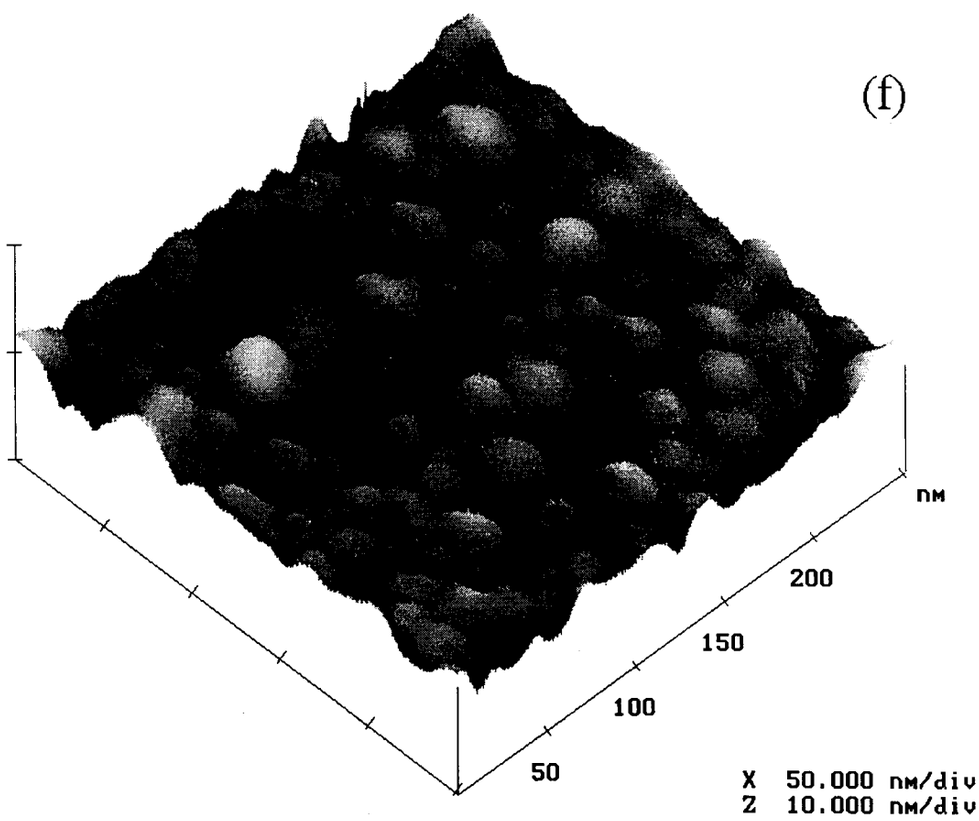
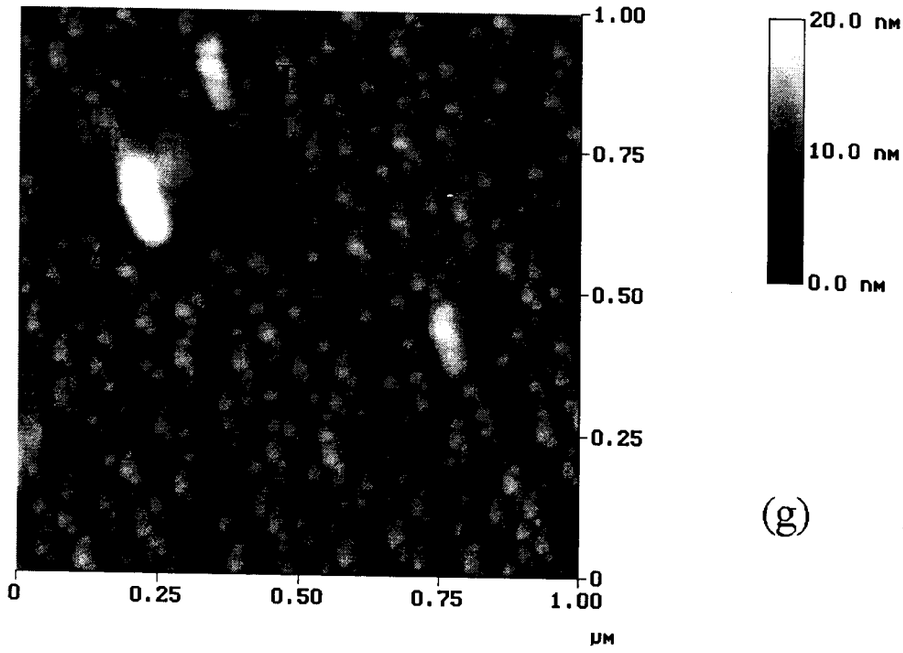
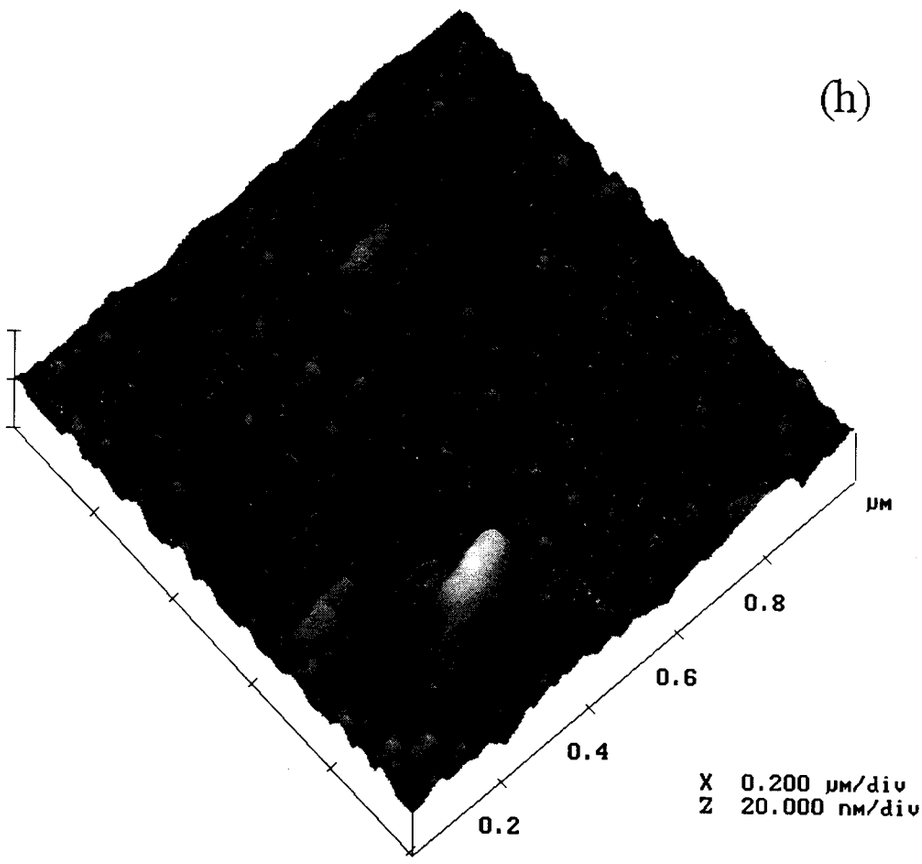


Figura 6.1 continuação - 2.5 MCs (e, f). (vide texto).



(g)



(h)

Figura 6.1 continuação - 3 MCs (g, h). (vide texto).

Imagens de AFM para 3 MCs de InAs são mostradas nas figuras 6.1(g, h). A cobertura da superfície para esta espessura é menor do que no caso de 2.5 MCs, sendo que a densidade é ~ 4 x 10^{10} pontos/cm^2 e o modo de coalescimento é predominante (fig. 6.1(g, h)). Devido a que as ilhas coalescem, mais átomos adsorvidos alcançam as ilhas porque sua área superficial aumenta, mudando assim a taxa de crescimento. Na figura 6.1(g, h) é possível observar uma estrutura que se repete. Tais estruturas exibem um alinhamento ou ordenamento numa direção. Tem sido sugerido que o ordenamento dos pontos ao longo das direções [001] e [010] poderia ser esperado, devido a que essas direções correspondem as direções de menor dureza do cristal, o que conduz a um mínimo de energia nessas direções [141]. As estruturas da figura 6.1(g, h) consistem da união de blocos de 3 ou 4 ilhas com 146nm de comprimento e 44 nm de largura. As dimensões das ilhas que formam as estruturas variam de 1 nm a 5.5 nm na altura, e de 20 nm a 52 nm no diâmetro. As estruturas identificadas com A, B e C nas figuras 6.1(g, h) exibem as maiores alturas, sendo essas de 18 nm para A e de 11 nm para B e C.

É importante salientar que a forma dos pontos assim como suas dimensões observada por AFM, é diferente daquela que existe nas estruturas crescidas para os estudos de FL (sec. 5 e 7). A principal causa desta diferença, em nossas amostras é a segregação do Índio na direção de crescimento que ocorre durante a deposição da camada tampão [142]. Tem sido reportado também que ilhas de InAs aglomeram-se sob pressão de As depois de parado o crescimento [143]. Este último efeito influencia também a forma e dimensões das ilhas.

$In_{0.5}Ga_{0.5}As$

A Figura 6.2 mostra as imagens de AFM para a liga ternária $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, depositadas com diferentes espessuras na orientação (100). Até o equivalente a ~5MCs as amostras exibem uma superfície plana na escala atômica com degraus da ordem de 0.2 nm (fig. 6.2 (a, b)). Para 7 MCs de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ é possível observar a formação de pontos. A densidade, altura e dimensão lateral dos pontos são de ~$5x10^{10}$ cm^{-2}, 4.8 nm e 38 nm, respectivamente (fig. 6.2 (c, d)). Estes resultados indicam que a formação das ilhas acontece para uma espessura menor que 7 MCs, concordando com nossas observações do padrão de RHEED (sec. 5). A formação dos pontos ocorre de uma forma isolada e o coalescimento de ilhas não é observado para tal espessura.

As imagens de AFM para a liga ternária $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ na superfície (311)B estão mostradas na figura 6.3. No caso da deposição de 4 MCs, a superfície é lisa na escala atômica, como na orientação (100) (fig. 6.3 (a, b)). As figuras 6.3(c, d) mostram as imagens de AFM para o caso de 5 MCs. Pode-se observar a partir dessas imagens a presença de pontos com altura e dimensão lateral da ordem de 2.5 nm e 45nm, respectivamente. A densidade é de ~ 3×10^{10} pontos/cm^2. A presença de ilhas, e sua alta densidade, indicam que a formação de pontos quânticos na superfície (311)B começa para uma espessura menor que ~5MCs, significando que em nossas amostras os QDs de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ formam-se primeiro no plano (311)B e depois no (100). Essa formação é antecipada provavelmente devido as propriedades da superfície (311)B. Ao lado do efeito da deformação durante a formação de QDs da liga $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, está também presente o fenômeno intrínseco da segregação do

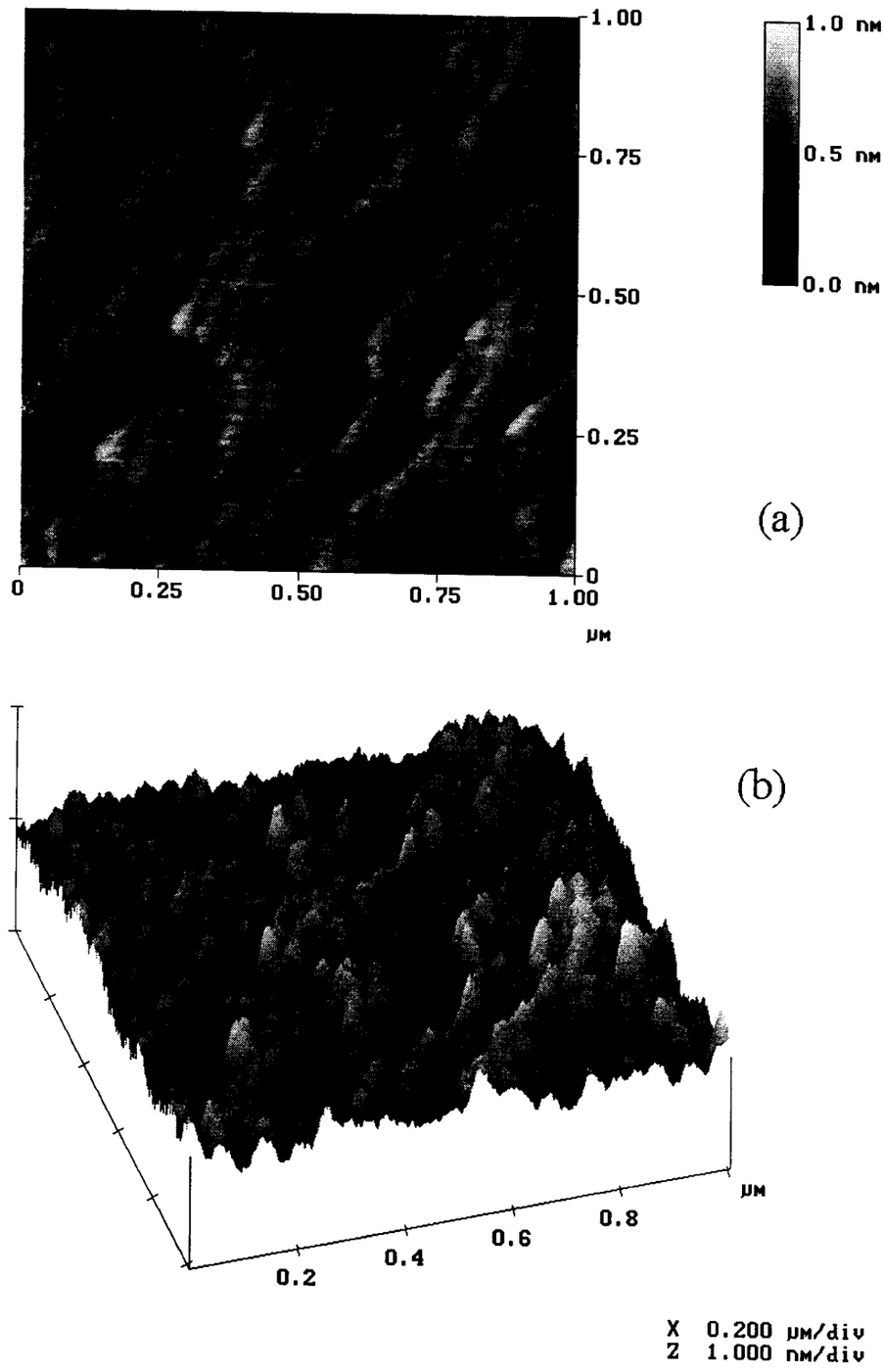


Figura 6.2 - Imagens de AFM de camadas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ crescidas sobre um substrato de GaAs (100). As espessuras das camadas são: 5 MC (a, b) e 7 MCs (c, d). A distância vertical nas imagens bidimensionais corresponde à barra de contraste ao lado de cada imagem. (vide texto).

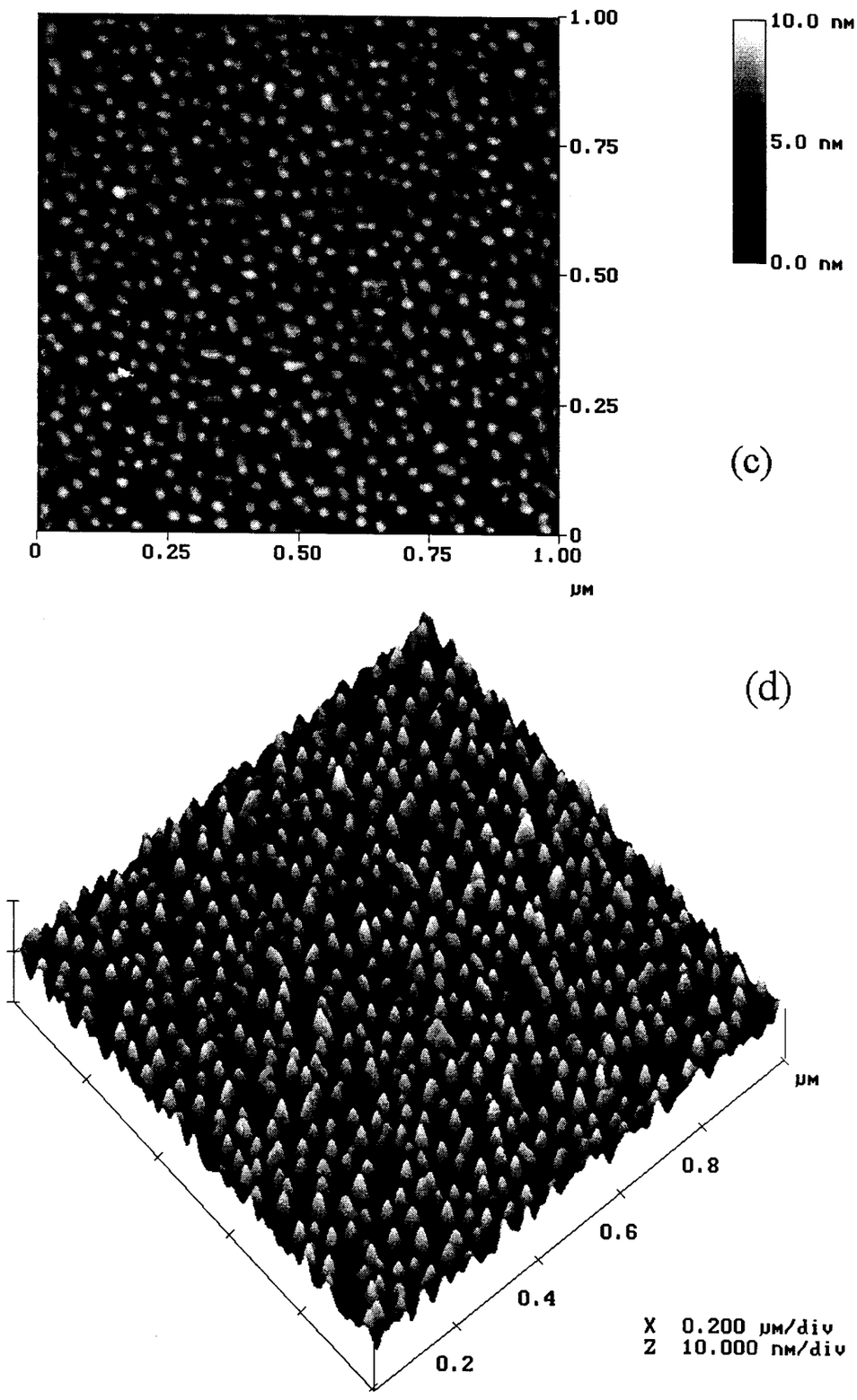


Figura 6.2 continuação - 7 MCs (c, d). (vide texto).

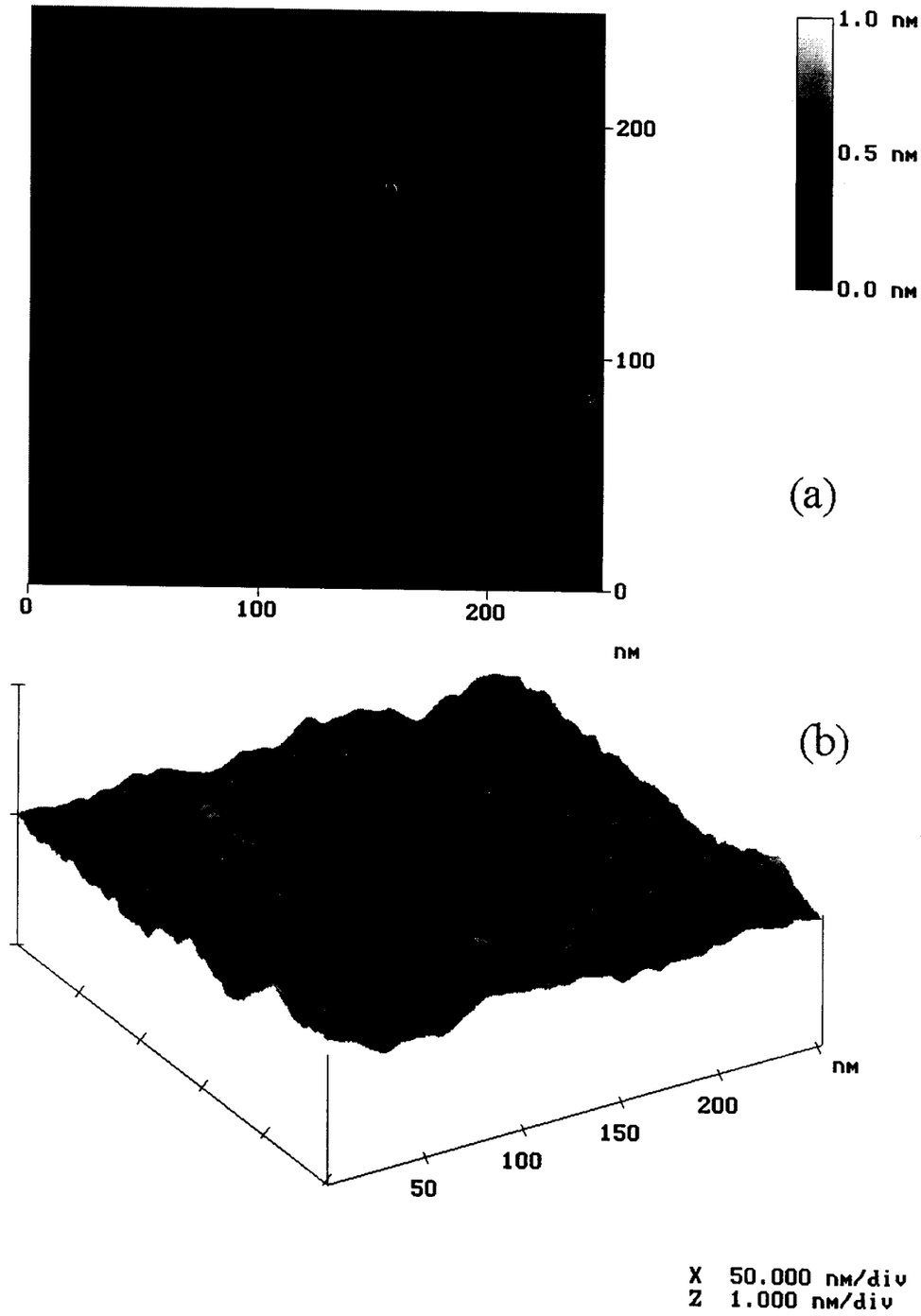


Figura 6.3 - Imagens de AFM de camadas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ crescidas sobre um substrato de GaAs (311)B. As espessuras das camadas são: 4 MC (a, b), 5 MCs (c, d) e 7 MCs (e, f). A distância vertical nas imagens bidimensionais corresponde à barra de contraste ao lado de cada imagem. (vide texto).

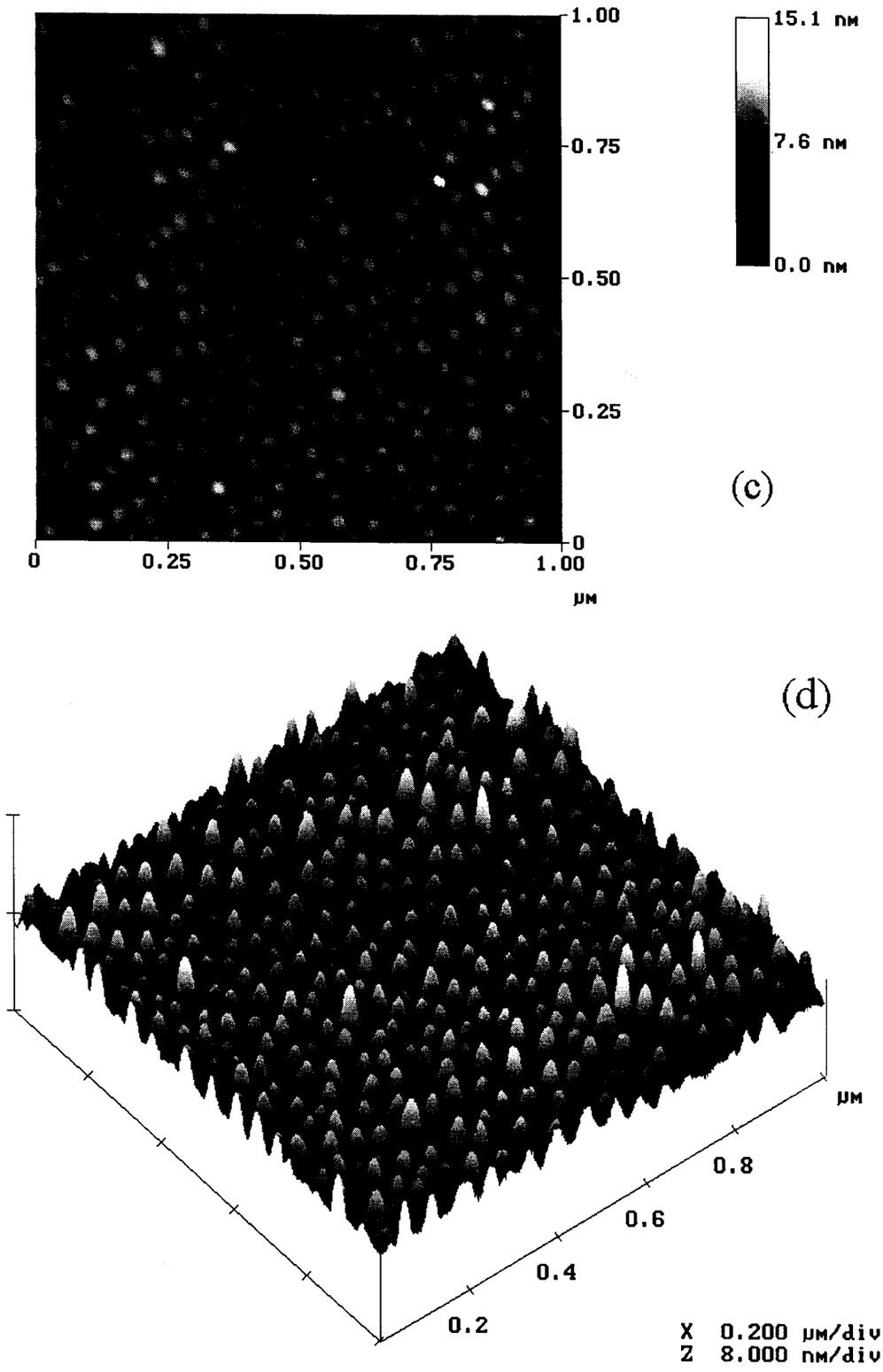


Figura 6.3 continuação - 5 MCs (c, d). (vide texto).

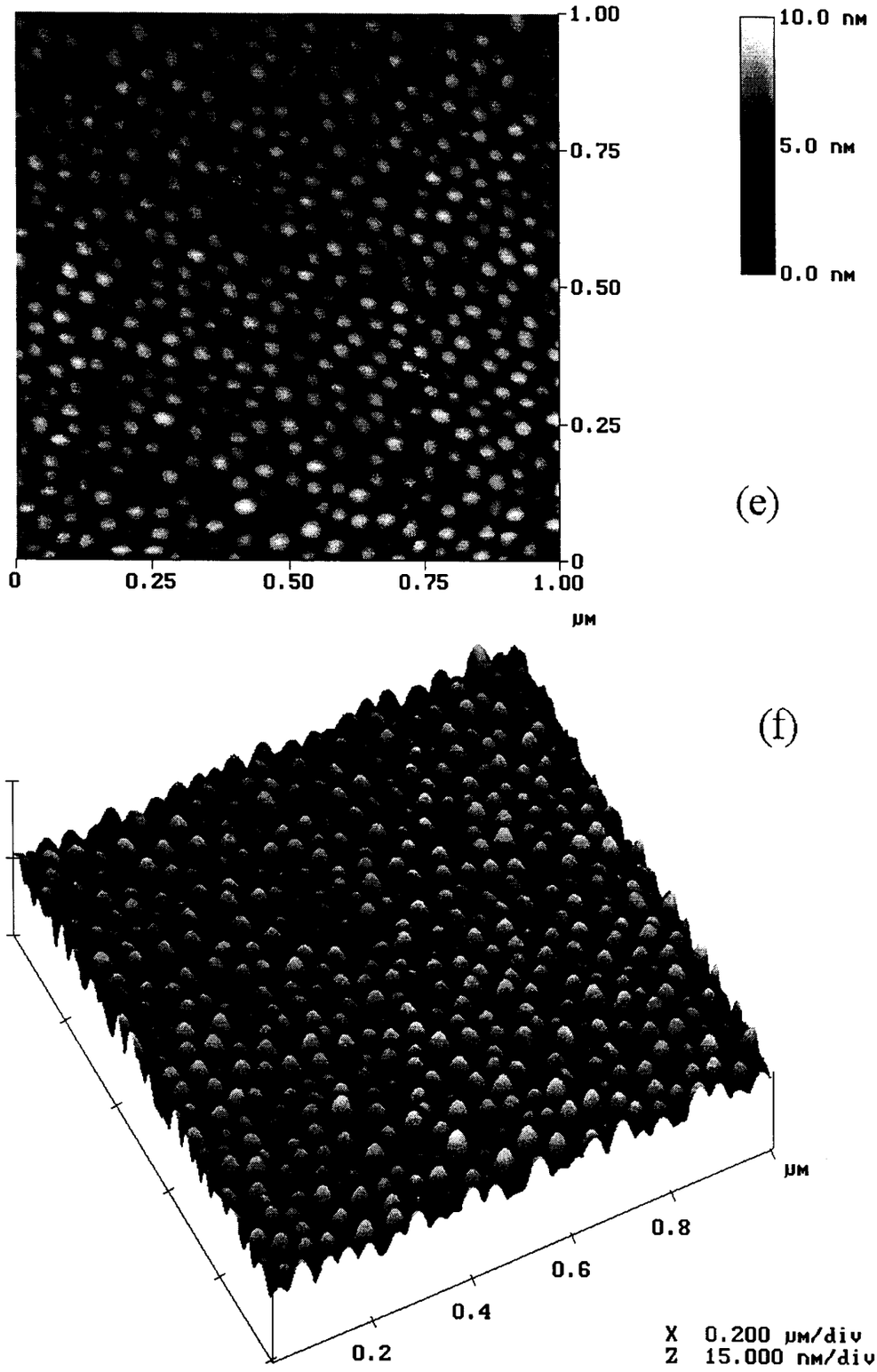


Figura 6.3 continuação - 7 MCs (e, f). (vide texto).

Índio. Tem sido sugerido que o plano (311)B pode favorecer a redução da segregação devido à alta densidade de degraus presentes em sua superfície [144]. Essa redução poderia aumentar a deformação na superfície, permitindo assim o começo da formação de QDs para uma espessura menor que ~5MCs. Na referência [145] foi observada uma maior densidade de QDs de InAs crescidos na orientação (311)B (quase uma ordem de magnitude maior que dos QDs de InAs crescidos na (100)), e foi explicado em termos de um comprimento de migração limitado dos átomos adsorvidos de Índio na superfície (311)B.

Para 7 MCs da liga $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, a densidade aumenta até aproximadamente 6×10^{10} pontos/cm^2 e ilhas com alturas diferentes foram detectadas (fig. 6.3 (e, f)). As menores tem uma altura de 1.8 nm e uma dimensão lateral de 37 nm, enquanto que as maiores têm altura e dimensão lateral de 4.2 nm e 52 nm, respectivamente. Apesar da alta densidade de ilhas presente nesta amostra, os pontos estão isolados, indicando a não presença de coalescimento de ilhas.

No caso da deposição de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ sobre a superfície (111)B e (311)A, os resultados foram diferentes daqueles dos planos (100) e (311)B. Enquanto a orientação (311)A exibe corrugação da superfície (fig. 6.4) (sec. 2.3), a (111)B mostra um modo de crescimento de degraus de uma monocamada (fig. 6.5). A superfície (111)B apresenta ondulações com largura de 54 nm e altura de 0.6 nm.

A orientação (311)A, no caso da deposição de 4 MCs, mostra corrugações com períodos curtos de 15 nm e altura de 0.2 nm (fig. 6.4 (a)). Enquanto a camada de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ torna-se espessa, a corrugação da superfície aumenta seu período e sua altura para 34 nm e 0.4 nm, respectivamente (fig. 6.4 (b)). A corrugação da superfície (311)A mostra uma forma bem definida para uma espessura de 7 MCs de

$In_{0.5}Ga_{0.5}As$ (fig. 6.4 (c, d)). Para tal espessura, existe um aumento na densidade da corrugação, e enquanto seu período diminui para 27 nm, sua altura aumenta para 1.3 nm. A direção da corrugação e dos "fios" de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ é $[01\bar{1}]$ e $[\bar{2}33]$, respectivamente (sec. 2.3).

No entanto, nossos estudos ópticos indicam a formação de pontos quânticos naturais de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ nessas superfícies ((111)B e (311)A) para espessuras maiores que 7 MCs (vide sec. 7 e Ref. [146]). Além disso, ilhas tridimensionais de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ sobre o plano (311)A, foram somente observadas por AFM depois de depositada 8MCs de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ [133].

Nossos resultados, relacionados às dimensões dos pontos e sua forma, diferem dos dados em QDs de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ reportados, por exemplo, nas referências [114, 135, 147-149]. Acreditamos que tais diferenças vêm das condições de crescimento diferentes (taxa de deposição, velocidade de resfriamento até temperatura ambiente, temperatura do substrato, pressão de Arsênio, interrupção intencional do crescimento).

As imagens de AFM apresentada nesta seção, mostram que para o composto binário InAs e a liga ternária $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, a espessura crítica para a formação das ilhas na superfície (100) ocorre para um valor menor que 2MCs e 7MCs, respectivamente. Tais resultados estão de acordo com nossas observações do padrão de RHEED. Contrariamente, no caso do $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ sobre o plano (311)B, a transição ocorre para uma espessura menor que 5 MCs, o que sugere que as propriedades da superfície (311)B antecipem a formação das ilhas nela. Para as superfícies (111)B e (311)A não foi possível observar a formação dos pontos, sugerindo que o valor de espessura crítica é maior que 7 MCs. A orientação (311)A

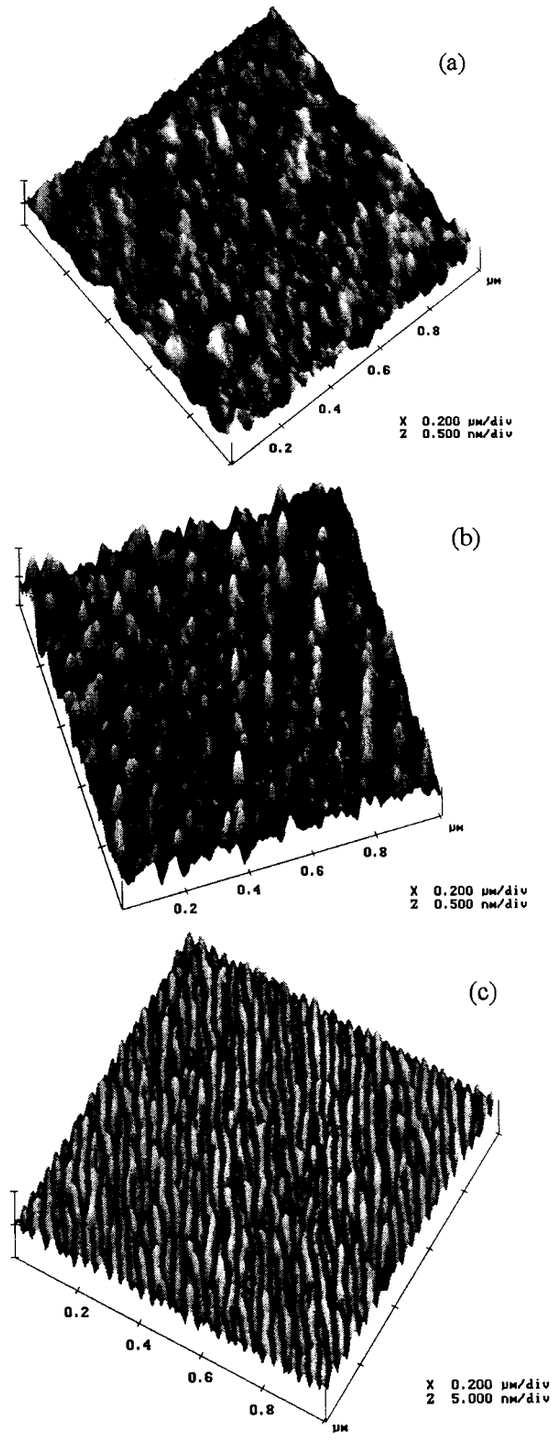


Figura 6.4 - Imagens de AFM de camadas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ crescidas sobre um substrato de GaAs (311)A. As espessuras das camadas são: 4 MC (a), 5 MCs (b) e 7 MCs (c, d). (vide texto).

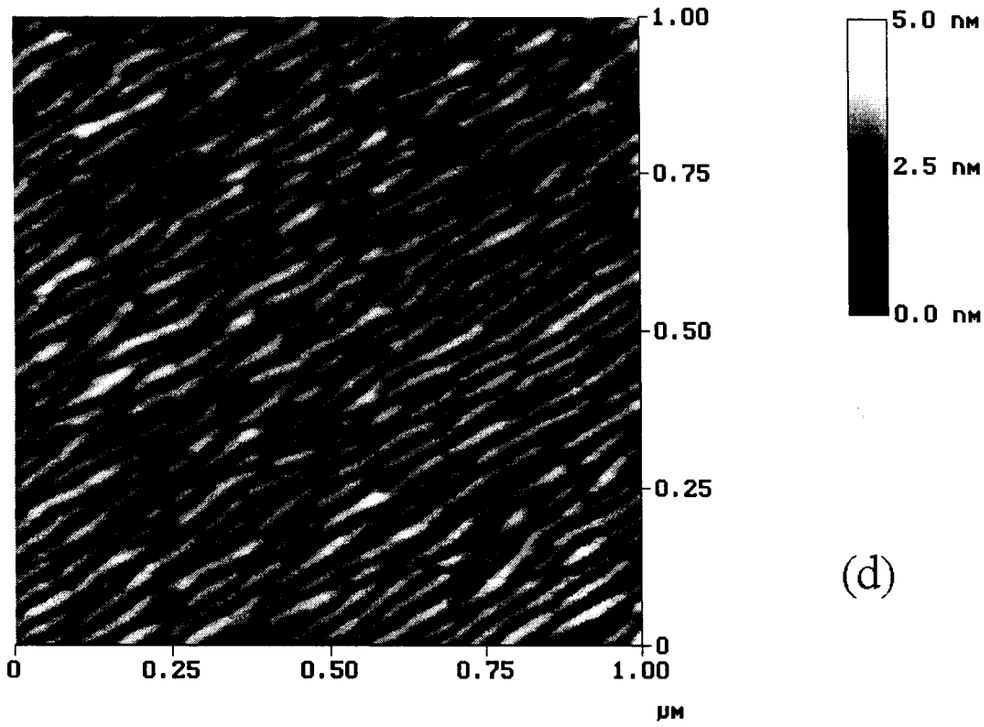


Figura 6.4 continuação - 7 MCs (d). A distância vertical na imagem (c) corresponde à barra de contraste ao lado da imagem. (vide texto).

exibe as corrugações características da superfície reconstruída, sendo bem definidas para 7 MCs de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$.

Para estudar as propriedades ópticas e conseguir informações adicionais sobre o comportamento dos pontos quânticos naturais, realizamos medidas de fotoluminescência, a serem apresentadas no próximo capítulo.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

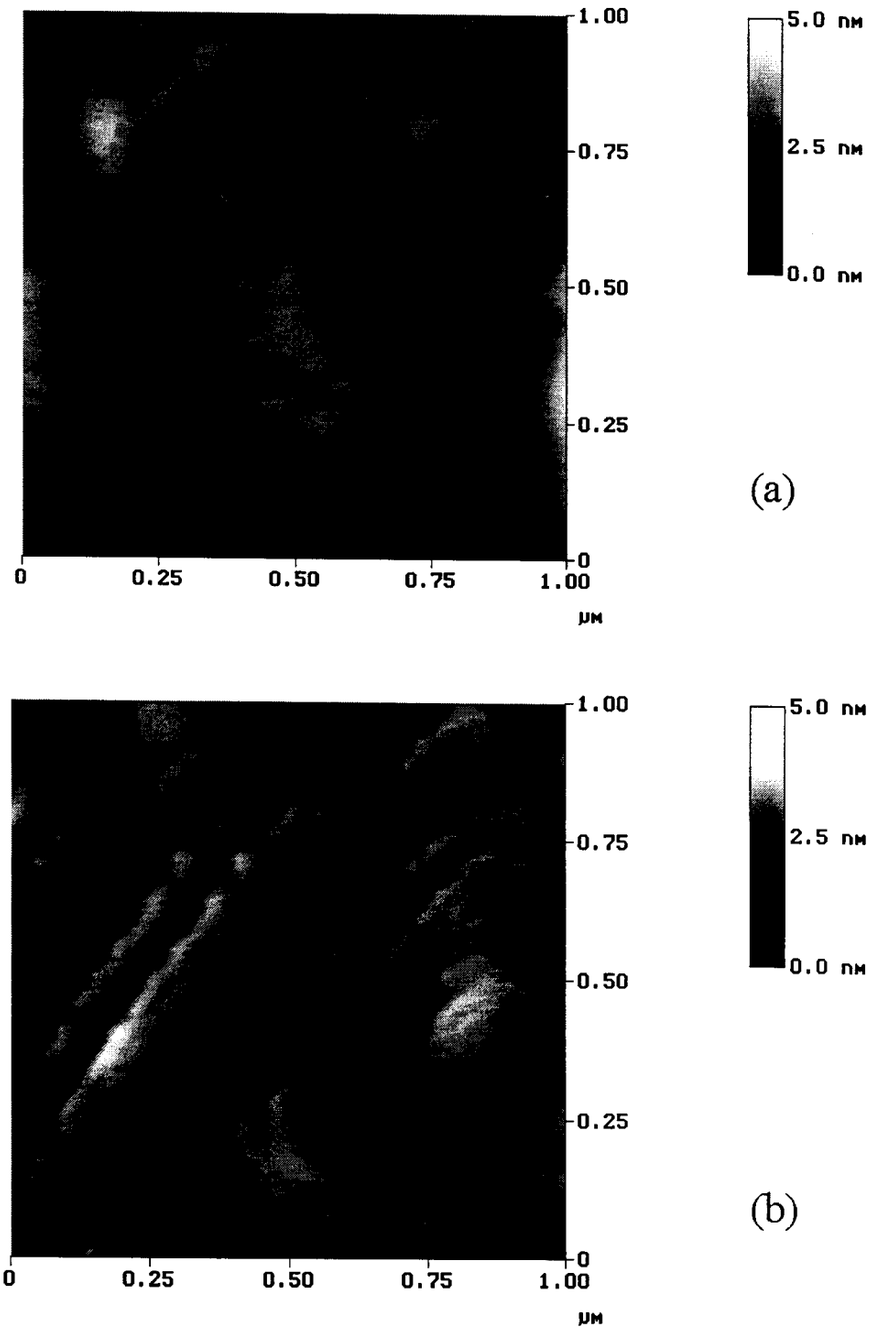


Figura 6.5 - Imagens de AFM de camadas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ crescidas sobre um substrato de GaAs (111)B. As espessuras das camadas são: 4 MC (a) e 7 MCs (b). A distância vertical nas imagens corresponde à barra de contraste ao lado de cada imagem. (vide texto).

7. Estudo de fotoluminescência dos pontos quânticos naturais

7.1 Sistema utilizado

Uma das técnicas aplicadas na caracterização das amostras crescidas foi a técnica de fotoluminescência (FL). O sistema utilizado está representado esquematicamente na figura 7.1. As amostras foram colocadas num criostato de circuito fechado de He da *Cryo Instruments* (~15-300K), e excitadas com a linha verde (514.5 nm) do laser de Argônio Ar^+, e com uma densidade de excitação média de 150 W/cm^2. A luz emitida pela amostra foi focalizada na fenda de entrada de um monocromador SPEX de 0,5 m, que tem somente uma grade de difração, e analisada através de uma fotomultiplicadora (FM) *Hamamatzu* tipo S1, cuja região de trabalho situa-se entre 400 nm e 1200 nm [150], e utilizando-se um sistema de detecção síncrona ("lock-in EG & G Princeton Applied Research", modelo 5209).

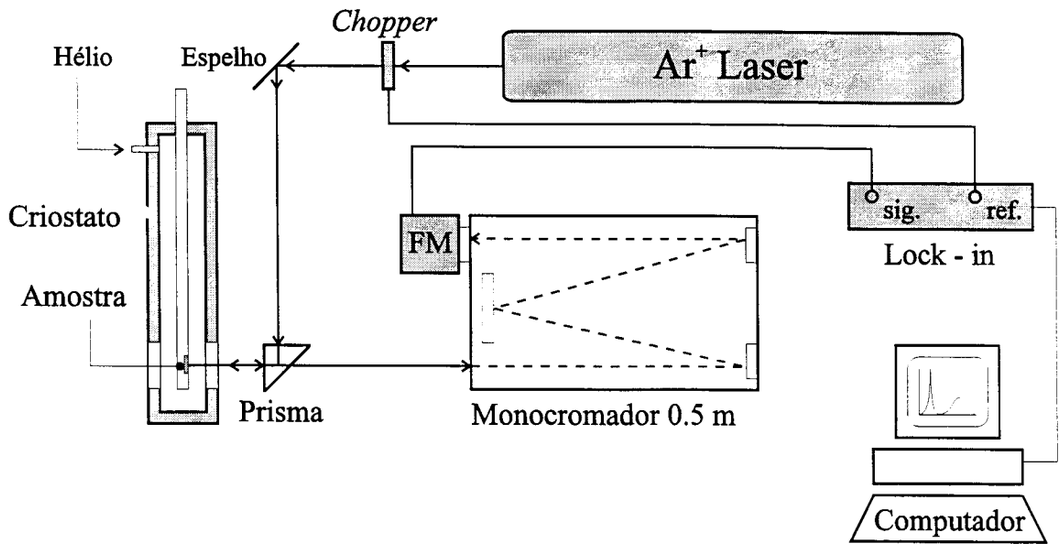


Figura 7.1 - Representação esquemática do sistema de fotoluminescência utilizado para a caracterização óptica dos pontos quânticos naturais de In(Ga)As. Para a medidas de polarização (sec. 7.5), um polarizador linear foi colocado na frente da entrada do monocromador.

7.2 Fotoluminescência a baixa temperatura

Nano-estruturas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$

A figura 7.2 apresenta os espectros normalizados de FL (linhas tracejadas), obtidos para as estruturas da série **II** com a liga ternária $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ (sec. 5), a 22 K. Nesta figura dois picos de FL são visíveis para cada orientação. Os picos perto de 1.45 eV e de 1.30 eV são associados, respetivamente, à luminescência proveniente do QW de referência e às de nano-estruturas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ presentes na amostra. Considerando-se a posição do pico e a largura de linha da sinal de FL, assim como as

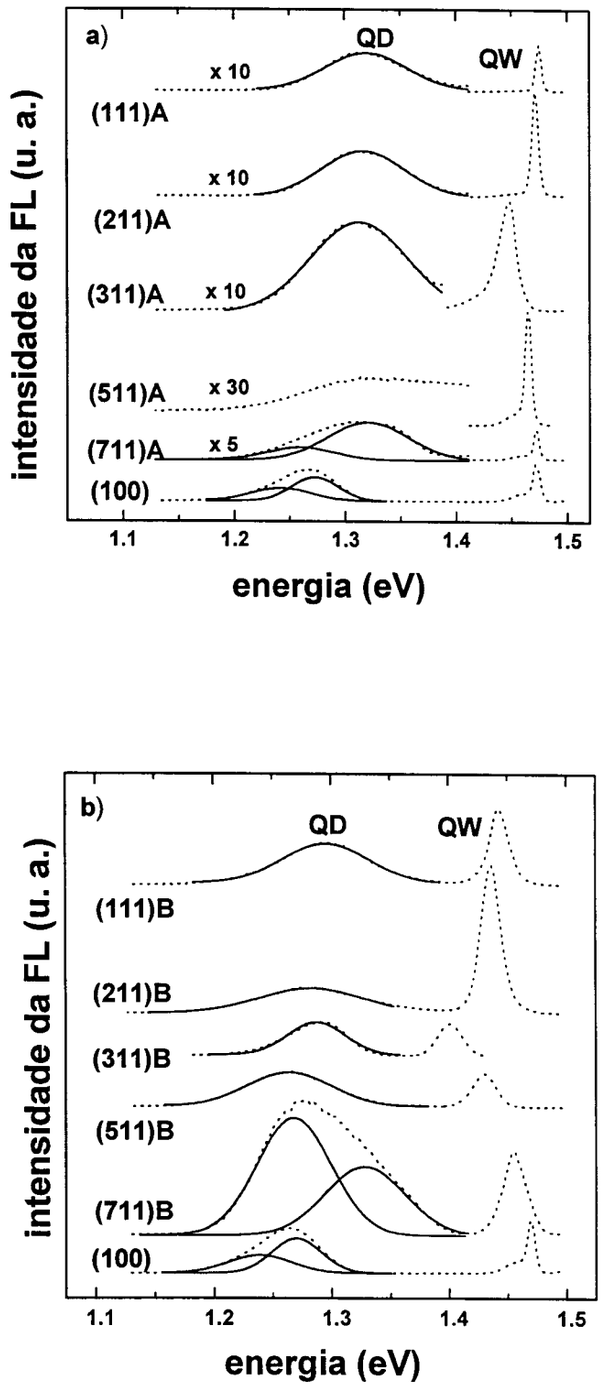


Figura 7.2 - Espectros normalizados de FL de QDs de InGaAs crescidos sobre superfícies de GaAs com alto índice (a) (n11)A e (b) (n11)B (linhas tracejadas) e ajuste Gaussiano para QDs (linhas solidas). (T = 22 K).

condições de crescimento utilizadas, isto é, temperatura do substrato, pressão de Arsênio e tempo de interrupção (vide sec. 4.4 e 5), associamos tais nano-estruturas à formação de ilhas ou pontos quânticos (QDs - "quantum dots") em cada orientação. No entanto, o pico originado na camada "wetting" (vide sec. 4) não foi detectado nessas amostras. A causa disso está relacionada provavelmente à interrupção do crescimento, antes da deposição da camada tampão, o que permite que uma boa parte do Índio migre para os pontos que estão sendo formados, deixando assim uma camada "wetting" fina. Nesse caso, os portadores gerados na camada "wetting" transferem-se rapidamente (tempo da ordem de ps) aos pontos de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, onde recombinam-se radiativamente.

Com relação à posição do pico de FL associado ao QW, foi observado um deslocamento para o vermelho nas amostras com planos cristalográficos de alto índice (vide Tabela 7.1). Outra característica apresentada na fig. 7.2 é a dependência com a orientação cristalográfica da posição do pico de FL associado ao QW. Enquanto uma diminuição é observada na posição do pico de FL do QW das superfícies (100) a (311)A/B, um aumento é detectado dos planos (311)A/B a (111)A/B. Acreditamos que tal comportamento pode estar relacionado com diferentes fatores, tais como: efeito piezoeléctrico [151], anisotropia da banda de valência [152], e segregação do Índio[153]. Considerando-se somente os efeitos de anisotropia da massa e do campo piezoeléctrico, deveríamos esperar um deslocamento monotônico ao vermelho da posição do pico do QW com a modificação das direções cristalográficas. Tal deslocamento deveria diminuir a energia do pico de FL do QW quando a orientação vai de (100) à (111)A/B. Contudo, o deslocamento maior da posição do pico foi obtida para a superfície (311), a qual tem densidade maior de degraus [154].

Tabela 7.1 Deslocamento de energia do QW ΔE_{QW} (= $E_{QW\,(100)}$ - $E_{QW\,(n11)}$) (meV), valores da FWHM (meV) para QWs- e QDs-InGaAs em todas as orientações, e razão da intensidade integrada do QD e QW (RIFL). $E_{QW(100)}$ = 1.470 eV.

Orientação	FWHM		ΔE_{QW}	RIFL
	QW	QD		
(100)	7.7	64	-	5.9
(711)A	6.1	103	0	2.6
(711)B	22.1	108	13	10.5
(511)A	6.4	-	7	-
(511)B	23.6	80	39	3.2
(311)A	19.2	98	24	0.2
(311)B	23.6	55	68	3.5
(211)A	6.8	83	0	0.3
(211)B	19.2	96	33	0.9
(111)A	4.6	83	-3	0.5
(111)B	19.2	85	26	2.4

Um deslocamento ao vermelho no plano (311) tem sido também reportado para QW de InAs [155]. Ambos resultados sustentam que um aumento dos degraus atômicos pode favorecer a redução da segregação [144]. Portanto, vamos supor que a segregação do Índio possa ser um dos fatores, responsável pelo comportamento do pico de FL do QW. Outra explicação possível poderia estar vinculada às rugosidades na interface. Se ilhas são formadas durante o crescimento das camadas do QW, o pico de FL vai mostrar um deslocamento ao vermelho devido ao fato que éxcitons migram para

sítios onde a camada de $In_{0.2}Ga_{0.8}As$ é mais espessa (e portanto menor energia de transição) antes que a recombinação ocorra. Além disso, uma largura de linha grande é esperada quando se tem uma distribuição de ilhas com dimensões diferentes, podendo-se ver que o deslocamento ao vermelho é aproximadamente proporcional à FWHM para a superfície A/B (vide Tabela 7.1). Um feito adicional que contribui ao aumento da largura de linha do sinal de luminescência é devido à desordem presente na liga (sec. 3.3.4). Durante o crescimento por EFM, a ocupação aleatória dos sítios dos cátions na rede provoca flutuações locais na liga, resultando em campos com tensões locais altas e distorção das ligações, mudando assim o balanço energético local. Essa desordem aumenta com a densidade de degraus superficiais. QWs crescidos nas superfícies (n11)A exibem uma FWHM menor do que as dos planos (n11)B. Acreditamos que esse comportamento está relacionado com a estrutura da densidade de degraus superficiais, já que espera-se que as orientações (n11)A minimizem a incorporação de impurezas e defeitos, devido à presença de uma ligação insaturada do átomo do grupo III presente na borda do degrau [56] (sec. 2.3.2).

O outro pico de FL localizado em ~1.30 eV é atribuído a formação de nano-estruturas (ou QDs), sendo observado para todas as orientações, exceto para o plano (511)A, onde não foi possível detectar um sinal melhor nessa região espectral. A posição do pico da nano-estrutura tem um deslocamento para o azul quando a superfície muda da orientação (100) para (111)A/B. A largura de linha do sinal de FL dos QDs varia entre 55 meV e 108 meV. Este valor tão grande comparado com o do QW, se deve fundamentalmente à dispersão de tamanhos dos pontos (ou ilhas) (sec. 4.4). Uma característica também interessante na figura 7.2 é que a maioria dos picos das nano-estruturas (linhas tracejadas) foram ajustados por uma única curva

Gaussiana, enquanto que, para as superfícies (100) e (711)A/B o ajuste foi feito com duas Gaussianas, sugerindo uma grande dispersão de tamanho das ilhas ou a presença de duas dimensões predominantes. No entanto essa última sugestão requer estudos por TEM para sua confirmação. Essas duas componentes são estáveis quando a densidade de potência aumenta (vide fig. 7.3 "inset" no plano (100)). Na figura 7.3 é mostrado o valor integrado da intensidade do pico de FL (IFL) como função da densidade de potência de excitação (P) num gráfico log-log. A dependência é linear num intervalo de aproximadamente três ordens de magnitude. Tal dependência sugere que a densidade de deslocações e defeitos é baixa na interface das nano-estruturas[156]. A dependência linear na figura 7.3 indica também que os valores experimentais podem ser descritos com boa aproximação através de uma dependência exponencial da forma

$$IFL \propto P^{\alpha} \qquad (1)$$

dentro do intervalo de excitação analisado (sec. 3.3.6). O expoente α na equação (1) descreve o grau de não-linearidade, e depende do mecanismo de recombinação. Para recombinações envolvendo éxcitons e portadores livres, α tem o valor de 1 e 2, respectivamente. Quando a transição da luminescência está associada a ambos os processos, o expoente α encontra-se entre os dois valores (vide sec. 3.3.6) [157, 158]. Na Tabela 7.2 estão resumidos os valores de α para as orientações mostradas na figura 7.3. Os valores ficam perto de 1.2, e sugerem que os picos de FL estão relacionados principalmente com recombinações de éxcitons livres (α=1). O desvio da unidade está provavelmente ligado à dissociação térmica de éxcitons em portadores livres.

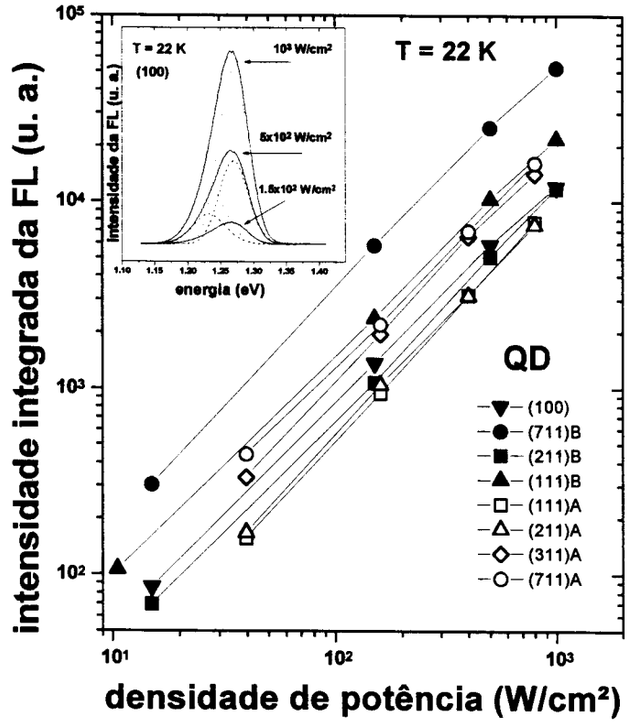


Figura 7.3 - Intensidade integrada da FL como função da densidade de potência de excitação para diferentes orientações. Para maior clareza os pontos experimentais foram unidos por linhas.

Tabela 7.2 Valores de α determinados a partir da equação (7.1) e pela figura 7.3 para todos os planos.

plano	(100)	(711) B	(211) B	(111) B	(711) A	(311) A	(211) A	(111) A
α	1.18	1.23	1.22	1.17	1.20	1.25	1.26	1.30

Nano-estruturas formadas nas orientações (n11)A mostram usualmente uma largura de linha menor que as formadas nas superfícies (n11)B (vide Tabela 7.1), evidenciando uma uniformidade superior nas dimensões, sendo a melhor encontrada para a superfície (311)B. Tal característica sugere um alto grau de ordem no plano

(311)B quando comparado com outras orientações. Esse resultado está de acordo com a homogeneidade da dimensão dos QDs de InGaAs no plano (311)B obtida por MOCVD [115, 159]. A Tabela 7.1 mostra também que para superfícies (n11)A, a intensidade integrada da FL correspondente às nano-estruturas é menor que a do QW, exceto para o plano (711)A, cujo valor é duas vezes maior que do QW. Além disso, embora os QDs cubram somente uma fração da superfície (sec. 4), é possível ver que a IFL deles nas orientações (n11)B é comparável a do QW, e para o plano (711)B o valor é uma ordem de magnitude maior a baixa temperatura (vide Tabela 7.1). Esta alta IFL das superfícies (n11)B revela uma maior qualidade das interfaces dos QDs. A razão entre a intensidade integrada do QD e do QW aumenta para altas temperaturas, uma característica que será discutida na próxima seção. Evidências da presença de poucos defeitos nas nano-estruturas são obtidas a partir da eficiência do sinal de FL (principalmente para as superfícies (n11)B (vide fig. 7.2)), assim como também na resposta linear da intensidade integrada da FL com a densidade de excitação do laser num intervalo de três ordem de magnitude (vide fig. 7.3). No entanto, para fazer esta suposição conclusiva, medidas de TEM nas amostras são necessárias.

Nano-estruturas de InAs

A figura 7.4 mostra os espectros normalizados de FL das amostras que contém o composto binário InAs, para algumas orientações, a 16 K. A respeito do sinal de FL do QW de referência, foi observado também que a posição do pico de FL e a FWHM dependem da orientação cristalográfica, como foi mencionado e

explicado no começo desta seção. Para as superfícies (100), (n11)B, (211)A e (111)A, um pico adicional foi detectado entorno de 1.36 eV. Esse pico foi atribuído à formação de nano-estruturas (ou QDs) de InAs em cada orientação. Foi obtida uma alta eficiência da FL para as nano-estruturas crescidas nas superfícies (100) e (711)B, onde a razão da intensidade integrada da FL entre QD e QW (I_{QD}/I_{QW}) é 3.2 e 1.9, respectivamente. Nos outros planos, essa razão foi uma ordem de magnitude menor. As posições dos picos, FWHM e razões da luminescência integrada entre QD e QW são exibidas na Tabela 7.3 para as amostras que contém o composto binário InAs.

Para cada orientação, o pico localizado em 1.36 eV foi ajustado por uma única Gaussiana (linha sólida). No caso do plano (511)B, o ajuste mostra um pico com alta energia que atribuímos como contribuição da camada "wetting" no sinal de FL. Na figura 7.4a, cada espectro exibe um pico, indicado com uma seta perto de 1.43 eV. Considerando a largura do QW (3 nm), o conteúdo de índio (20 %) e a orientação do substrato, assim como a dependência com a temperatura da posição do pico não identificado e da sua intensidade, atribuímos esse pico a um sinal de FL da camada "wetting" nesses planos. Para as superfícies (100) e (711)B, esse sinal não foi detectado devido à alta eficiência da FL nas nano-estruturas.

Medidas da dependência da densidade de excitação da FL para as nano-estruturas foram também realizadas no intervalo de $10\text{-}10^3$ W/cm^2 (T=16 K) para ter uma estimativa da presença de defeitos ligados ao estresse nas nano-estruturas. O resultado exibe uma dependência linear similar àquela obtida para as nano-estruturas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, sugerindo uma densidade baixa de defeitos nas interfaces dos QDs de InAs. O valor da inclinação dessa dependência linear (α) fica entre 1.1 e 1.2, indicando que a maior contribuição na FL das nano-estruturas é devida à éxcitons

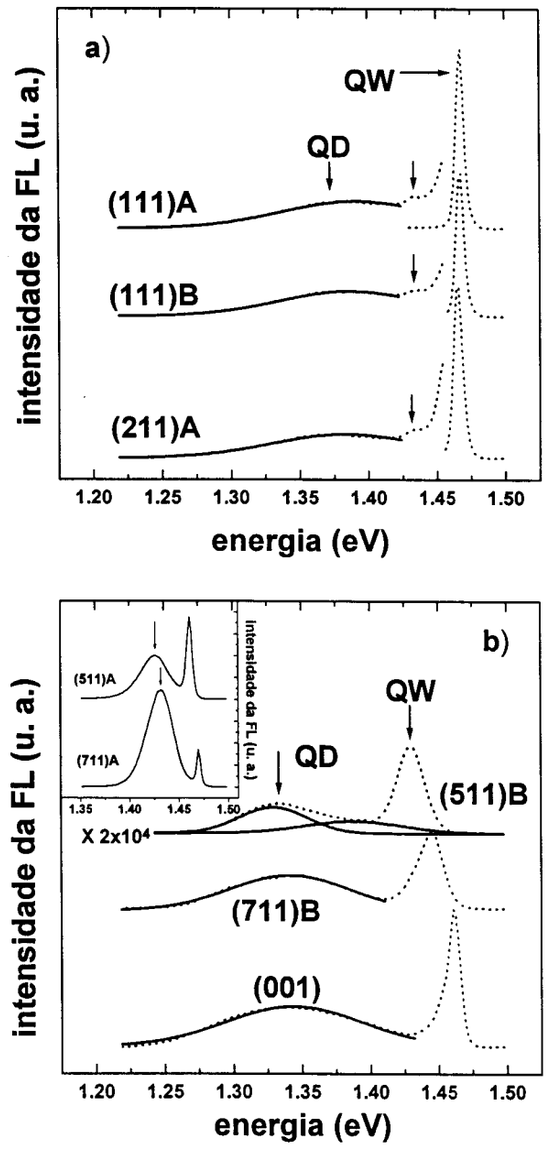


Figura 7.4 - Espectros normalizados de FL de QDs de InAs crescidos sobre superfícies de GaAs com alto índice (a) (211)A, (111)A/B e (b) (100), (711)B e (511)B (linhas tracejadas). O "inset" da Fig. 7.4b mostra os espectros de FL da superfícies (511)A e (711)A, onde a estrutura crescida não exibe formação de QDs. Os picos não identificados em (a) foram atribuídos a uma sinal de FL da camada "wetting". (T=16K).

Tabela 7.3. Energia do pico (E_p em eV), FWHM (meV) e razão I_{QD}/I_{QW} da intensidade integrada da FL (RIFL) para QDs de InAs.

	Ponto	Quântico	Poço	Quântico	
Orientação	E_P	FWHM	E_P	FWHM	RIFL
(100)	1.338	123	1.461	12	3.2
(711)B	1.344	102	1.444	23	1.9
(511)B	1.330	58	1.430	24	0.1
(211)A	1.381	128	1.466	7	0.1
(111)A	1.392	136	1.468	6	0.1
(111)B	1.387	132	1.468	6	0.2

livres.

O "inset" da figura 7.4b exibe os espectros de FL para os planos (511)A e (711)A. As setas indicam picos não esperados, correspondentes a estruturas adicionais com posição energética maior que a das nano-estruturas. Acreditamos que essa caraterística da FL está relacionada a uma camada bidimensional (QW) formada após a relaxação, devido ao estresse da camada crítica de InAs. Um incremento da FWHM deste sinal é observado em comparação com o QW de referência. Esse aumento é provavelmente causado pela formação de deslocações ou defeitos, como resultado da relaxação devido ao estresse.

7.3 Fotoluminescência como função da temperatura

Para obter informações adicionais sobre as propriedades das nano-estruturas, medidas da dependência do sinal de FL com a temperatura foram realizadas. Os casos particulares dos espectros de FL das orientações (711)B e (511)B para as nano-estruturas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ e InAs, respectivamente, são mostradas na figura 7.5. Essa dependência mostra a persistência do sinal de FL das nano-estruturas para altas temperaturas (~130 K), enquanto a intensidade da FL do QW diminui drasticamente quando a temperatura varia de 16 K a 70 K. Tal persistência a alta temperatura está relacionada a um aumento da força do oscilador, devido a um confinamento lateral adicional [4, 5] (sec. 3.3.7). O "inset" da figura 7.5b exibe a dependência com a temperatura do sinal de FL para a superfície (511)A. O comportamento da estrutura adicional, indicada com seta, difere evidentemente daquele das nano-estruturas na amostra (511)B. Tal comportamento também sugere a existência de defeitos relacionados ao estresse e falta de vínculo entre esse pico e a formação de nano-estruturas.

Posição do pico de FL

Um grande deslocamento em direção ao vermelho para a posição do pico das nano-estruturas (~0.1eV) é observado quando a temperatura ultrapassa ~45 K para todas as orientações (vide fig. 7.6 para o caso específico da superfície (100)).

A taxa de diminuição energética com a temperatura é aproximadamente de duas a três vezes maior que a taxa de diminuição da energia do "gap" do InAs

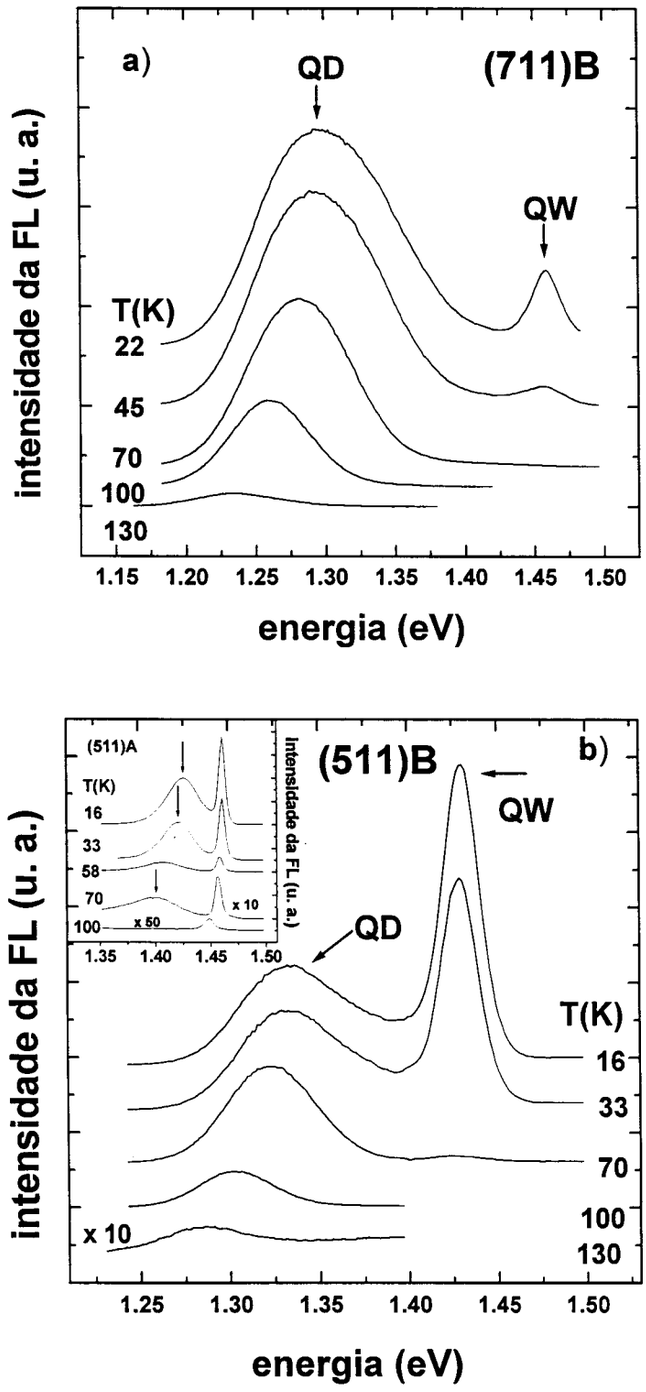


Figura 7.5 - Dependência com a temperatura da FL de QDs de (a) InGaAs crescidos sobre (711)B e (b) InAs crescidos sobre (511)B e (511)A ("inset"). A seta no "inset" indica a presença de um pico não esperado (vide texto).

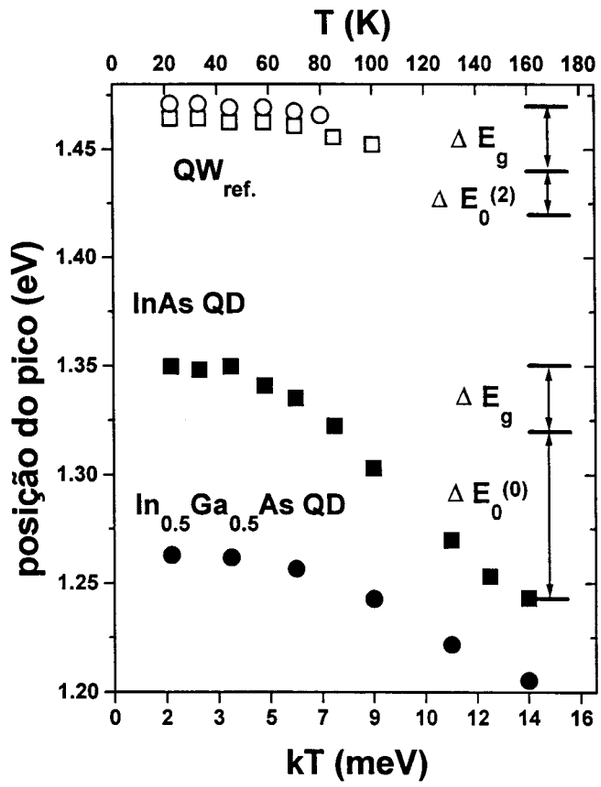


Figura 7.6 - Dependência com a temperatura da posição do pico do QW de referência e dos QDs de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ no plano (100). ΔE_g e $\Delta E_0^{(2,\ 0)}$ representam os valores calculados do deslocamento da energia com a temperatura (vide texto).

(sec.3.3.5). Para explicar este rápido deslocamento ao vermelho, e a redução da largura de linha com o aumento da temperatura (vide sec. 7.4), um modelo envolvendo recombinações excitônicas, ativação térmica e processos de transferência térmico foi recentemente proposto [160]. No entanto, em nosso caso, esse modelo não descreve completamente nossos resultados experimentais porque a forma Gaussiana do pico de FL das nano-estruturas é mantida quando a temperatura aumenta [161].

Um modelo qualitativo para explicar esse rápido deslocamento ao vermelho tem sido também proposto na literatura [162]. Neste modelo, a altura finita da barreira

e a não-parabolicidade das bandas não são consideradas. Na realidade, elas são muito importante para as nano-estruturas consideradas aqui. No entanto, a idéia principal deste modelo é explicar qualitativamente o comportamento diferente com a temperatura das posições do pico de FL no QD e no QW. Essas simplificações permitem-nos obter fatores que determinam o deslocamento com a temperatura em ambos sistemas (QW e QD) a partir da comparação direta das energias de quantização correspondentes.

Como é bem conhecido (vide por exemplo referência [7]), a energia do estado fundamental de um par elétron-buraco num poço quadrado infinito é dada por:

$$E_0^{(2)} = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{\pi}{L_Z}\right)^2, \tag{2}$$

onde m^* é a massa reduzida ($m_e\, m_h/(m_e + m_h)$), m_e (m_h) é massa efetiva do elétron (buraco) e L_Z representa a largura do poço quântico (QW).

No caso de um QW com simetria esférica, o estado fundamental do par elétron-buraco é dado por [163]:

$$E_0^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{\pi}{R}\right)^2, \tag{3}$$

onde R é o raio do poço.

Assim a energia de quantização do par elétron-buraco no QD é maior por aproximadamente um fator de 4 que no QW ($R=L_Z/2$), causando uma grande mudança na energia de quantização dos QDs relativa a do QW, quando as massas efetivas (m_e e m_h) variam.

De acordo com a referência [164], a massa efetiva dos elétrons no InAs não varia com a temperatura até aproximadamente 80 K ($m_e = 0.023\ m_o$), aumentando depois até $m_e = 0.027\ m_o$ a T = 300 K, enquanto a massa efetiva para os buracos (m_h) permanece constante neste intervalo de temperatura. Tal aumento na massa efetiva provoca uma diminuição na energia de quantização e consequentemente, a diminuição da energia de recombinação mostrada na FL, a qual é bem diferente no QW e no QD.

Os deslocamentos com a temperatura da energia do pico de FL no QW e no QD foram estimados, considerando as dependências com a temperatura da energia do "gap" direto (E_g) e das massas efetivas, a partir de:

$$\Delta E_{ex}^{(2,0)} = \Delta E_g + \Delta E_0^{(2,0)} + \Delta E_{e-h}^{(2,0)} \qquad (4)$$

onde $\Delta E_{e-h}^{(2,0)}$ é o deslocamento da energia devido a interação Coulombiana elétron buraco, o qual é bem menor comparado com o $\Delta E_0^{(2,0)}$ [164]. Foram obtidos $\Delta E_g \approx 30$ meV com o aumento da temperatura de 20 K para 160 K. Com o objetivo de explicar o deslocamento com a temperatura encontrado nos QDs de InAs, a massa efetiva do elétron deve ter variado de $0.023m_o$ a 80 K para $0.025m_o$ a 160 K (essa variação de massa efetiva resulta nos valores de $\Delta E_0^{(0)}$ (80 meV) e $\Delta E_0^{(2)}$ (21 meV) mostrados na figura 7.6). É importante salientar que tal variação com a temperatura obtida da massa efetiva do elétron está muito próxima da publicada na referência [164].

Além disso, o deslocamento com a temperatura da energia do pico de FL medido nos QDs formados na camada de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, foi menor que aquele nos QDs de InAs. Isso pode ser explicado através da menor variação com a temperatura da massa efetiva do elétron na liga $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ comparado com aquela no InAs.

Intensidade integrada da FL

A dependência com a temperatura da intensidade integrada da FL (como função do comprimento de onda) também foi calculada para todas as amostras analisadas para o QW e para o QD (vide figura 7.7). Em todas as orientações, a intensidade da FL das nano-estruturas apresenta uma menor diminuição que a dos QWs para alta temperatura, como já foi dito anteriormente. A partir desses gráficos foram extraídos os valores da energia térmica de amortecimento ("quenching") (E_Q), em média 3 e 2.5 vezes menores para os QWs que para as nano-estruturas de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$, respectivamente. Utilizando a lei de dependência [165, 166]:

$$I = C\, exp(E_A/kT), \qquad (5)$$

extraímos os valores de energia de ativação térmica (E_A) correspondentes à região de altas temperaturas do gráfico tipo Arrhenius (IFL vs. 1/kT), onde o amortecimento térmico observado na FL está ligado principalmente ao processo de escape dos éxcitons dissociados (pares elétron-buraco) na barreira de energia da camada "wetting". Na equação (5), I e C representam a intensidade do sinal de FL e uma constante, respectivamente. E_A representa a energia de ativação do processo térmico, e, k e T são a constante de Boltzman e a temperatura, respectivamente. As Tabelas 7.4 e 7.5 mostram os valores de E_Q e E_A para algumas orientações. Valores obtidos de E_A para QDs de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ são, respectivamente, de 1.4 a 2.4 vezes e de 2 a 5 vezes maior que para QWs, evidenciando uma supressão menor da emissão de elétron-buraco nas nano-estruturas comparado com a emissão de FL nos QW, devido ao aumento da energia de ligação (vide fig. 4.4(a)).

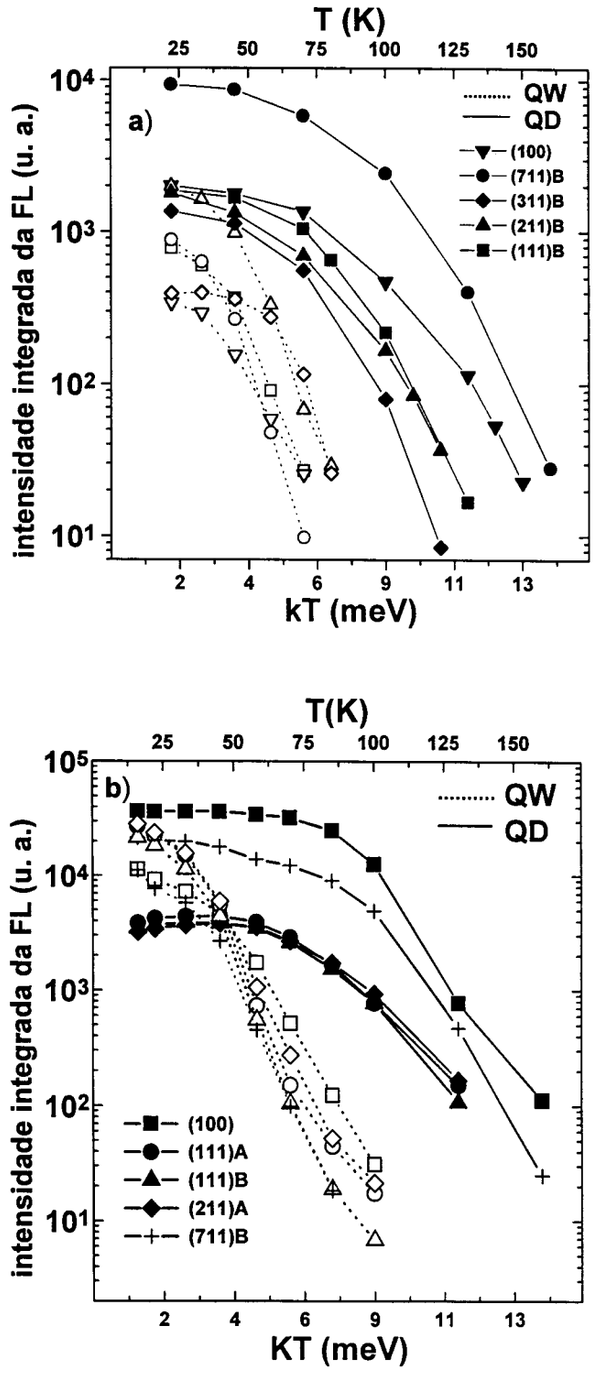


Figura 7.7 - Dependência com a temperatura da intensidade integrada da FL para QW (símbolos aberto) e QDs (símbolos fechados) de (a) InGaAs e (b) InAs em algumas orientações.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Tabela 7.4. Energia térmica de amortecimento (E_Q em meV) e valores de energia ativação (E_A em meV) para a emissão elétron-buraco em QDs de InGaAs.

Orientação	E_Q(QW)	E_Q(QD)	E_A(QW)	E_A(QD)
(100)	2	5	24	135
(711)B	2	5	46	159
(311)B	4	4	31	50
(211)B	2	3	44	78
(111)B	2	5	35	96

Tabela 7.5. Energia térmica de amortecimento (E_Q em meV) e valores de energia ativação (E_A em meV) para a emissão elétron-buraco em QDs de InAs.

Orientação	E_Q-QD	E_Q-QW	E_A-QD	E_A-QW
(001)	6	2	47	24
(711)B	4	1.5	52	22
(511)B	6	2	40	28
(211)A	6	2	28	20
(111)A	6	2	27	19
(111)B	6	2	32	23

7.4 Largura de linha como função da temperatura

Um efeito não comum foi constatado na dependência da largura de linha como função da temperatura (vide figura 7.8). Enquanto para o QW foi observado o aumento usual da largura de linha com a temperatura (sec. 3.3.5), no caso das nano-estruturas de InAs, uma diminuição anormal da FWHM foi detectada para sinais de FL desde 16 K até ~130 K.

Um comportamento similar com a temperatura da emissão de éxcitons em estruturas de QDs de ZnSe/ZnS foi também observado, e atribuído ao envolvimento de estados de defeitos [167]. Recentemente, Z. Y. Xu et al. [160, 168] reportou o mesmo efeito para a largura de linha e o rápido deslocamento do pico de FL ao vermelho em QDs de InAs. Para explicar tal fenômeno, eles consideram tanto um sistema acoplado[168], onde as funções de onda dos portadores nos pontos individuais podem penetrar dentro dos pontos vizinhos, como um sistema onde não existe acoplamento[160]. Para este último, eles tem proposto um modelo envolvendo recombinação de éxcitons, ativação térmica e processos de transferência térmica. A energia de ativação térmica difere de ponto para ponto, por causa da distribuição de tamanhos dos QDs, desta forma éxcitons localizados em mínimo de potenciais rasos (ilhas menores) podem ser facilmente ativados termicamente fora da barreira de energia produzida pela camada "wetting", e depois recombinar-se, e/ou transferir e relaxar-se em estados energéticos que se encontram mais profundos (ilhas maiores), ocorrendo uma transferência dos elétrons para QDs de tamanhos maiores. Consequentemente, as componentes de alta energia no espectro de FL reduzem-se mais rapidamente que as componentes de baixa energia, resultando em um rápido

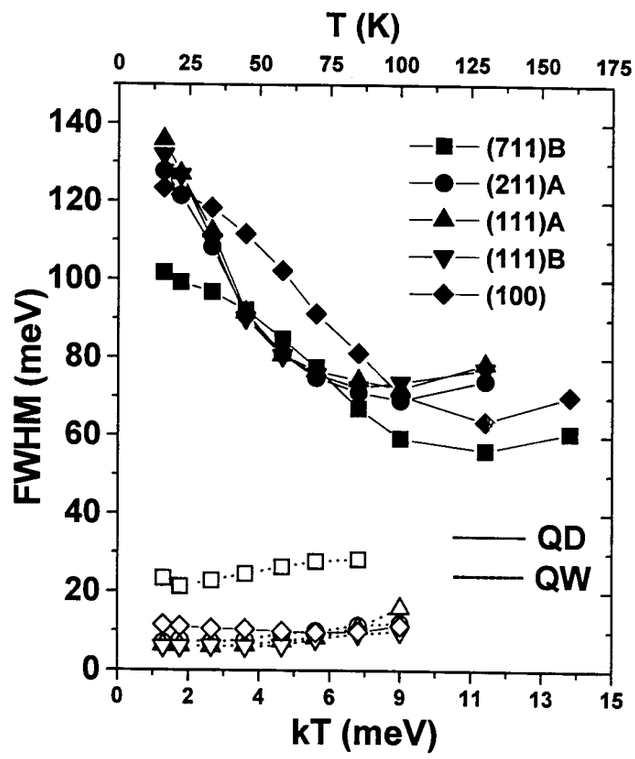


Figura 7.8 - Dependência com a temperatura da FWHM da FL para QDs de InAs (símbolos fechados) e QW (símbolos abertos).

deslocamento da energia do pico de FL e uma redução da FWHM.

Outro modelo, para tentar explicar a redução da largura de linha e o deslocamento da posição do pico com a temperatura, tem sido recentemente também proposto [169]. Ele baseia-se na interação de estados localizados, os quais são formados com maior probabilidade pelas flutuações da espessura da camada "wetting" ou pelas flutuações da interface provocadas pela segregação do Índio durante o crescimento da camada tampão.

No caso do QDs de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ o efeito da redução da FWHM com a temperatura nem sempre foi observado em nossas amostras quando a quantidade nominal de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ é variada. Além disso, tal redução não foi tão pronunciada

como nos QDs de InAs. Acredito que a dependência da FWHM com a temperatura é um comportamento intrínseco dos pontos quânticos auto-organizados, especificamente dos formados com composto binário InAs.

O estudo da morfologia apresentado na seção 6 mostra que a partir de aproximadamente 2.5 MCs, as ilhas de InAs encontram-se bem próximas umas de outras, ou juntas, o que sugere que para grandes densidades de ilhas, um sistema acoplado predomine para tal espessura ou maiores que ela. Assim, os resultados de microscopia por força atômica vem somente confirmar a suposta interação entre QDs próximos, seja por processos de termo-ativação ou tunelamento [161].

Acredito que dos processos anteriores, o processo de termo-ativação é o predominante, isto é, o que sempre está presente independentemente da espessura nominal depositada ou da qualidade da camada "wetting". No caso do processo do tunelamento, uma alta densidade de ilhas seria necessária para que os pontos estivessem uns perto dos outros. A figura 7.9 (retirada da referência [160]), mostra a dependência da largura de linha para QDs de InAs de 2 MCs de espessura nominal como função da temperatura. A linha continua mostra os valores obtidos utilizando o modelo de termo-ativação. A discrepância no ajuste se deve por não se ter considerado o alargamento devido à interação éxciton-fônon. Já o comportamento da posição do pico do sinal da FL para os QDs com a temperatura, é bem reproduzido por esse modelo [160].

Para altas temperaturas ($T \geq 130$ K), a largura de linha dos pontos quânticos naturais aumenta (vide fig. 7.8), já que o alargamento devido tanto à interação elétron-fônon, como à função de distribuição dos portadores, torna-se importante [170] (sec. 3.3.5).

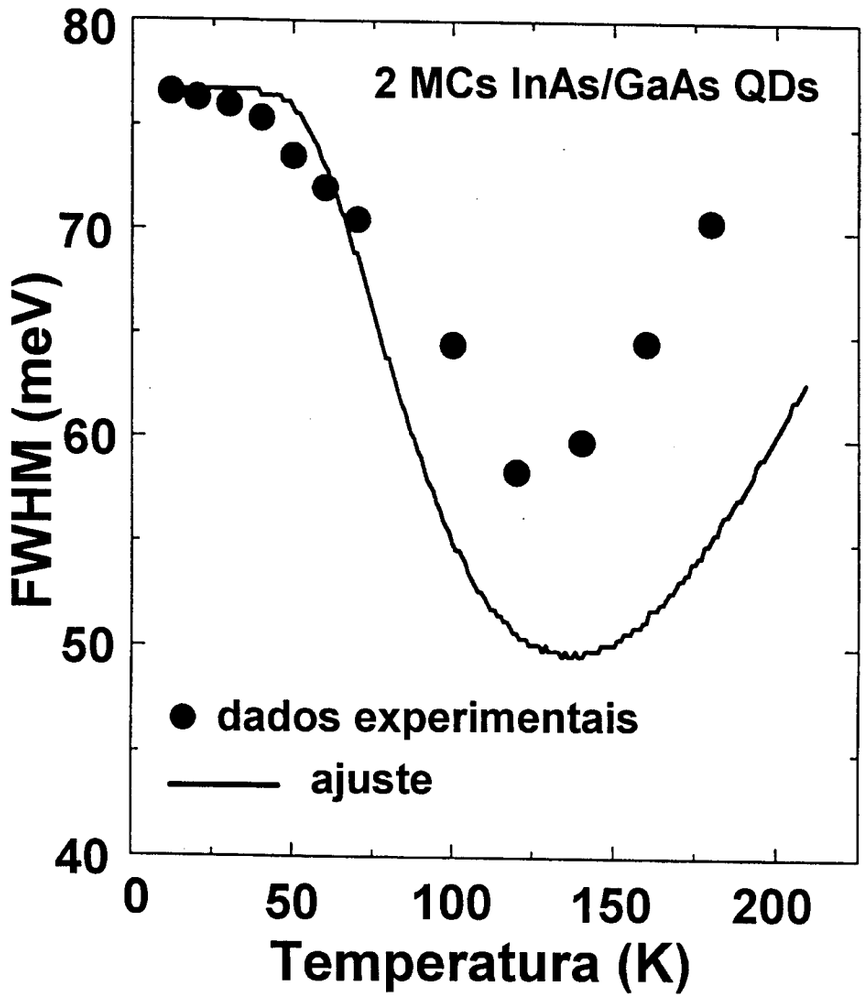


Figura 7.9 - Dependência com a temperatura da largura de linha (círculos sólidos) para QDs de InAs com 2 MCs de espessura. A linha sólida mostra o ajuste do modelo de termo-ativação.

Considerando a posição do pico de FL, a alta intensidade integrada do sinal do pico da FL, a dependência linear da IFL com a potência de excitação, a dependência com a temperatura da taxa de deslocamento da energia do pico da FL e da largura linha, considero que as nano-estruturas formadas nas diferentes superfícies de GaAs com alto índice correspondem a pontos quânticos naturais ou auto-

organizados.

7.5 Medidas de polarização na FL

Na seção 5 foi mostrado que os QDs de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ formados na superfície (100) tem facetas bem definidas no azimute $[0\bar{1}1]$. Essa conclusão foi baseada nas observações do padrão de RHEED com a configuração de Chevron. Para consolidar tal afirmação, medidas da dependência da polarização na FL de QDs foram também realizadas para determinar prováveis anisotropias estruturais dos QDs no plano. Com o objetivo de eliminar efeitos de polarização do arranjo experimental (grade do monocromador), o sistema foi calibrado com uma luz branca não polarizada (vide fig. 7.1).

A figura 7.10 mostra a dependência angular da intensidade normalizada do pico de FL de QDs de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ para algumas orientações da superfície B. Quase todas as amostras exibem um forte efeito de polarização no plano. O máximo da intensidade foi observado para a componente da FL quando o ângulo de polarização é zero. Essa observação ocorre quando a polarização é paralela às seguintes direções cristalográficas: $[0\bar{1}1]$ para o plano (100), $[\bar{2}11]$ para (111)B e $[\bar{2}77]$ para (711)B, respetivamente. Tal fenômeno foi também reportado por Y. Nabetany *et al.* [137] em microfacetas de InAs crescidas no plano (100). Baseado nos resultados experimentais, acreditamos que os QDs de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ formados sobre os planos (100), (111)B e (711)B tem configurações com microfacetas bem definidas. Observe na figura 7.9 que para tais orientações, existe um mínimo na intensidade para

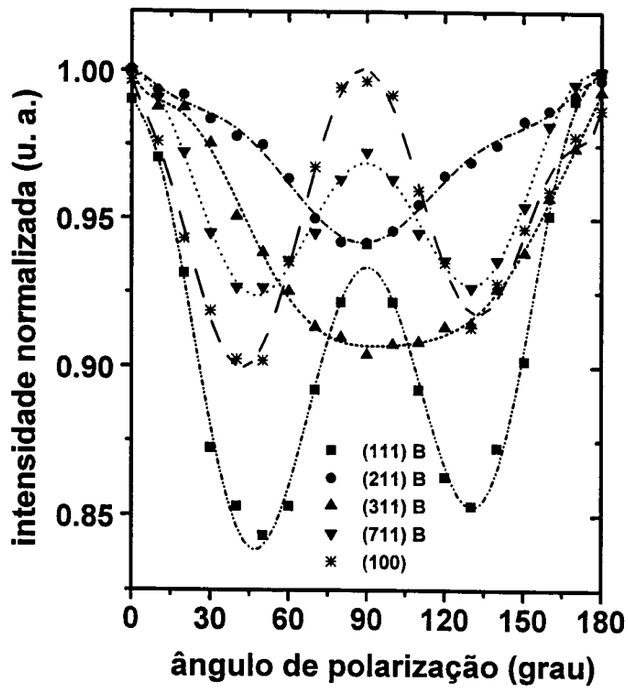


Figura 7.10 - Dependência angular da intensidade normalizada da FL de QDs de InGaAs em amostras com diferentes orientações. Para maior clareza os pontos experimentais estão unidos por linhas não-contínuas.

aproximadamente 45° e 135°. Esses mínimos são associado à "borda" ou fronteira entre as duas facetas perpendiculares, por exemplo no caso da orientação (100) seria um dos planos {115} e seu ortogonal (sec. 5). Para os casos de QDs de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ crescidos sobre as superfícies (211)B e (311)B não foi observado o mesmo comportamento. Ilhas de InAs exibem a mesma anisotropia estrutural no plano [171].

8. Conclusões

Podemos dizer que os objetivos propostos por este trabalho foram atingidos: Crescimento e caracterização de pontos quânticos naturais de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ sobre diferentes orientações cristalográficas do substrato de GaAs.

Os pontos quânticos naturais foram produzidos pela técnica de crescimento denominada Epitaxia por Feixes Moleculares. A facilidade de caracterização "in-situ" (RHEED) que oferece esta técnica permitiu determinar a espessura crítica a partir da qual as ilhas ou pontos quânticos naturais de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ foram formados. Com ajuda a da técnica RHEED, foi também possível constatar a presença de facetas perto dos planos {511} ao longo do azimute $[0\bar{1}1]$ na superfície (100). Contrariamente, ao longo do azimute [011] somente foi observado a transição de um padrão RHEED de "linhas" para um padrão de pontos, característica da transição do modo 2D-3D. As duas observações anteriores permitem concluir que as ilhas não tem forma simétrica, isto é, duas faces são bem definidas cristalograficamente, mas o par ortogonal não tem tal definição.

Para a caracterização morfológica dos pontos quânticos foi utilizada a técnica de AFM. As imagens de AFM permitiram confirmar a espessura crítica, obtida pelo RHEED, para a transição do modo de crescimento Frank-van der Merwe (2D) para o modo Stranski-Krastanow (2D+3D). No caso do composto binário InAs, tal

espessura tem um valor menor que 2 MCs, enquanto que para a liga ternária $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ o valor é ~6 MCs. No caso dos QDs de InAs, foi observado que a partir de ~3 MCs, as ilhas começam a coalescer, diminuindo assim a cobertura da superfície e a densidade de pontos. Para a liga ternária $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ foram utilizadas diferentes orientações cristalográficas do substrato de GaAs para o estudo por AFM. No caso da superfície (311)B, foi detectada a presença de pontos já para uma espessura de 5 MCs, indicando que em nossas amostras as ilhas de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ formam-se primeiro no plano (311)B e depois no (100). Essa formação é antecipada provavelmente devido às propriedades da superfície (311)B que podem reduzir os efeitos de segregação do Índio, assim como também limitar o comprimento de migração dos átomos adsorvidos de Índio na superfície. A orientação (311)A exibe sua corrugação característica, sendo bem definida para uma espessura de 7 MCs. No caso da orientação (111)B, a superfície mostra ondulações ou terraços. Os resultados anteriores indicam que para essas superfícies ((311)A e (111)B), a formação de ilhas acontece para uma espessura maior que 7 MCs de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ (sob nossas condições de crescimento).

A caracterização óptica dos pontos quânticos naturais de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ foi realizada através da técnica de Fotoluminescência (FL). Os espectros de FL indicam uma grande dependência com a orientação do substrato. Esta é observada na forma do pico, na largura de linha e na intensidade integrada do pico de FL. No caso dos pontos de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ crescidos na superfície (711)B, foi observada uma maior eficiência quântica, obtendo-se uma razão de 10 para a intensidade integrada do QD e QW. Para todos os planos, a dependência com a temperatura da intensidade de FL dos QDs mostra uma diminuição menor que no caso do QW, devido a um

confinamento lateral adicional. Os resultados indicam também um aumento da energia térmica de amortecimento por um fator 2.5 para todas as orientações, com um valor da energia de ativação térmica para QDs de 2 a 5 vezes maior que para QWs, evidenciando uma supressão menor da emissão de elétron-buraco nas nano-estruturas comparado-a com a emissão de FL nos QWs, devido ao aumento da energia de ligação. Para QDs de InAs foram obtidas dependências similares aos QDs de $In_{0.5}Ga_{0.5}As$. Enquanto a energia térmica de amortecimento para QDs é 3 vezes maior que para QWs, a energia de ativação térmica é de 1.4 a 2.4 vezes maior que para QWs. Para os planos (511)A e (711)A não foi observada a formação de pontos quânticos de InAs. A característica de FL detectada para essas superfícies está relacionada a uma camada bidimensional formada depois da relaxação, devido ao estresse da camada crítica de InAs. Tais resultados indicam que outro mecanismo de crescimento é predominante nesses planos.

Evidências da presença de poucos defeitos nas nano-estruturas de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ foram obtidas a partir da eficiência do sinal de FL, assim como também na resposta linear da intensidade integrada da FL com a densidade de excitação do laser. No entanto, para fazer esta suposição conclusiva, medidas de TEM nas amostras são necessárias.

Outro ponto deste trabalho revelou resultados interessantes foi a dependência obtida entre a largura de linha do pico de FL dos QDs com a temperatura. Uma diminuição anômala da FWHM foi detectada para os sinais de FL desde ~16K até ~ 130K. A explicação para este comportamento está relacionado fundamentalmente a processos de termo-ativação.

Medidas de polarização do sinal de FL mostram anisotropia estrutural dos

QDs no plano, em correspondência com os resultados obtidos através do RHEED.

Baseando-se nos resultados do estudo óptico apresentado nesta tese, estes sugerem que a superfície (100) exibe as melhores características para a formação dos pontos quânticos naturais em comparação com os outros planos cristalográficos. No entanto a utilização de condições de crescimentos ótimas para cada superfície seriam necessárias para fazer tal hipótese conclusiva.

Perspectivas e futuros estudos

Realizar um estudo mais detalhado por AFM da formação dos pontos quânticos nas diferentes orientações cristalográficas do substrato de GaAs. Para esse estudo seriam utilizadas diferentes condições de crescimento visando obter-se os parâmetros ideais.

Considerando os resultados obtidos neste trabalho, foi iniciado o crescimento de pontos quânticos naturais de InAs e $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ empilhados verticalmente, sobre diferentes orientações cristalográficas do substrato de GaAs. Tais pontos estão sendo estudados através da FL e TEM. Como foi visto neste trabalho, os espectros de FL dessas amostras apresentam uma largura de linha muito grande, provocada principalmente pela dispersão de tamanho (e de composição) dos QDs. Visando estudar pontos quânticos individuais, pretende-se utilizar a FL com resolução microscópica, que permite identificar as propriedades fundamentais de sistemas de baixa dimensão, isto é, estruturas quânticas individuais. Tais dimensões são de grande interesse científico e tecnológico no momento, devido a que oferecem uma informação mais detalhada das hetero-estruturas semicondutoras de baixa dimensão, permitindo assim, compreender melhor os processos de formação das interfaces nessas estruturas.

9. Referências bibliográficas

[1] Arakawa, Y.; Sakaki, H. *Appl. Phys. Lett.*, v. 40, p. 939, 1982.
[2] Arakawa, Y.; Yariv, A. *IEEE J. Quantum Electron.*, v. QE-22, p. 1887, 1986.
[3] Asada, M.; Miyamoto, Y.; Suematsu, Y. *IEEE J. Quantum Electron.*, v. QE-22, p. 1915, 1986.
[4] Bryant, G. W. *Phys. Rev. B*, v. 37, p. 8763, 1998.
[5] Sugarawa, M.; Okazaki, N.; Fujii, T.; Yamazaki, S. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 8848, 1993.
[6] Schmitt-Rink, S.; Chemla, D. S.; Miller, D. A. B. *Adv. Phys.*, v. 38, p. 89, 1989.
[7] Weisbuch, C.; Vinter, B. *Quantum Semiconductor Heterostructures*, Boston Academic, 1991.
[8] Solo, F.; Macucci, M.; Raviole, U.; Hess, K. *Appl. Phys. Lett.*, v. 54, p. 350, 1989.
[9] Johnson, A. T.; Kouwenhoven, L. P.; de Jong, W.; van der Vaart, N. C.; M. Harms, C. J. P.; Foxon, C. T. *Phys. Rev. Lett.*, v. 69, p. 1592, 1992.
[10] Sakaki, H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 28, p. L314, 1989.
[11] Isaacson, M.; Murray, A. *J. Vac. Sci. Technol.*, v. 19, p. 1117, 1981.
[12] Mathews, J.W. (ed.) *Epitaxial Growth*. Academic Press, New York, 1975.
[13] Cho, A.Y.; Arthur, J.R. *Prog. Solid State Chem.*, v. 10, p. 157, 1975.
[14] Ploog, K.: em Freyhardt, H.C. (ed.) *Crystal, Growth, Properties and Applications*. Springer, Berlin, 1980, p. 73.
[15] Günther, K.G. *Z. Naturforsh. A*, v. 13, p. 1081, 1958.
[16] Arthur, J.R. *J. Appl. Phys.*, v. 39, p. 4032, 1968.
[17] Cho, A.Y. *J. Appl. Phys.*, v. 41, p. 2780, 1970.
[18] Foxon, C.T.; Joyce, B.A. em Kaldis, E. (ed.) *Current Physics in Materials Science*. North-Holland, Amsterdam, 1981, v. 7, p. 1.
[19] Panish, M.B. *J. Electrochem. Soc.*, v. 127, p. 2729, 1980.
[20] Künzel, H.; Knecht, J.; Jung, H.; Wünstel, K.; Ploog, K. *Appl. Phys. A*, v. 28, p. 167, 1982.
[21] Foxon, C.T.; Joyce, B.A. *Surface Science*, v. 50, p. 434, 1975.
[22] Foxon, C.T.; Joyce, B.A. *Surface Science*, v. 64, p. 293, 1997.
[23] Foxon, C.T.; Joyce, B.A. *J. Cryst. Growth*, v. 44, p. 75, 1978.
[24] Cullen, G. W.; Wang, C.C. (ed.) *Heteroepitaxial Semiconductors for Electronic Devices*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1978, Chap. 2.
[25] Myers, T.H.; Cheng, Y.; Bicknell, R.N.; Schetzina, J.F. *Appl. Phys. Lett.*, v. 42, p. 247, 1983.

[26] Yoshino, J.; Munekata, H.; Chang, L.L.
J. Vac. Sci. Technol. B, v. 5, p. 683, 1987.
[27] Geis, M.W.; Tsauer, B.Y.; Flanders, D.C. *Appl. Phys. Lett.*, v. 41, p. 526, 1982.
[28] van der Merwe, J.H. *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, v. 7, p. 209, 1978.
[29] Franck, F.C.; van der Merwe, J.H.
Proc. R. Soc. London A, v. 198, p. 205 e p. 216, 1949.
[30] Finch, A.I.; Quarrell, A.G. *Proc. Phys. Soc. London A*, v. 48, p. 148, 1934.
[31] Ceschin, A.M. São Carlos, 1992. 109p. *Tese* (Doutorado). IFQSC, Universidade de São Paulo.
[32] Nabarro, F.R.N. *Theory of Crystal Dislocations*. Claredon, Oxford, 1967.
[33] Jesser, W.A.; Kehlmann-Wilsdorf, D. *Phys. Status Solidi*, v. 19, p. 95, 1967.
[34] Matthews, J.W., Blakeslee, A.e. *J. Cryst. Growth*, v. 27, p. 118, 1974.
[35] Kobayashi, M.; Konagai, M.; Takahashi, K.; Urabe, K.
J. Appl. Phys., v. 61, p. 1015, 1987.
[36] Kasper, E.; Herzog, H.J.; Jorke, H.; Abstreiter, G.
Superlatices. & Microst., v. 3, p. 141, 1982.
[37] Matthews, J.W. em *Epitaxial Growth*, Part B, ed. by J.W. Matthews. Academic, New York, 1975. Cap. 8.
[38] Wang, W.I.; Mendez, E.E.; Kuan, T.S.; Esaki, L.
Appl. Phys. Lett., v. 47, p. 826, 1985.
[39] Subbana, S.; Kroemer, H.; Merz, J.L. *J. Appl. Phys.*, v. 59, p. 488, 1986.
[40] Uppal, P.N.; Ahearn, J.S.; Musser, D.P. *J. Appl. Phys.*, v. 62, p. 3766, 1987.
[41] Wang, W. T.; Marks, R.F.; Vina, L. *J. Appl. Phys.*, v. 59, p. 937, 1986.
[42] Takamori, T.; Fukunaga, T.; Kobayashi, J.; Ishida, K.; Nakashima, H.
Jpn. J. Appl. Phys., v. 26, p. 1097, 1987.
[43] Takahashi, M.; Vaccaro, P.; Fujita, K.; Watanabe, T.
Appl. Phys. Lett., v. 66, p. 93, 1995.
[44] Da Silva, S.W.; Pusep, Yu.A.; Galzerani, J.C.; Pimenta, M.A.; Lubyshev, D.I.; González Borrero, P.P.; Basmaji, P. *Phys. Rev. B*, v. 53, p. 1927, 1996.
[45] Pusep, Yu.A.; Da Silva, S.W.; Galzerani, J.C.; Lubyshev, D.I.; González-Borrero, P.P.; Marega Jr., E.; Petitprez, E.; La Scala Jr., N.; Basmaji, P. *Phys. Stat. Sol. (a)*, v. 164, p. 455, 1997
[46] Vina, L.; Wang, W.I. *Appl. Phys. Lett.*, v. 41, p. 947, 1982.
[47] Ballingall, J.M.; Wood, C.E.C. *Appl. Phys. Lett.*, v. 41, p. 947, 1982.
[48] Kroemer, H. *Surface Science*, v. 132, p. 543, 1983.
[49] Kroemer, H. *J. Cryst. Growth*, v. 81, p. 193, 1987.
[50] Uppal, P.N.; Kroemer, H. *J. Appl. Phys.*, v. 58, p. 2195, 1985.
[51] Harrison, W.A.; Kraut, E.A.; Waldrop, J.R.; Grant, R.W.
Phys. Rev. B, v. 18, p. 4402, 1978.
[52] Wrigth, S.L.; Kroemer, H.; Inada, M. *J. Appl. Phys.*, v. 55, p. 2916, 1984.
[53] Gatos, H.C.; Lavine, M.C. *J. Electrochem. Soc.*, v. 107, 1960.
[54] Olshanetsky, B.Z.; Mashanov, V.I. *Surface Science*, v. 111, p. 414, 1981
[55] Nötzel, R.; Däweritz, L.; Ploog, K. *Phys. Rev. B*, v. 46, p. 4736, 1992.
[56] Tao, I.W.; Schwartz, C.; Wang, W.I. *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 10, p. 838, 1992.
[57] Wood, E.A. *J. Appl. Phys.*, v. 35, p. 1306, 1964.
[58] Nötzel, R.; Ledentsov, N.N.; Däweritz, L.; Hohenstein, M.; Ploog, K.
Phys. Rev. Lett., v. 67, p. 3812, 1991.
[59] Wassermeier, M.; Sudijomo, J.; Johson, M.D.; Leung, K.T.; Orr, B.G.;

Däweritz, L.; Ploog, K. *J. Cryst. Growth*, v. 150, p. 425, 1995.
[60] Volmer, M.; Weber, A. *Z. Phys. Chem.*, v. 119, p. 277, 1926.
[61] Pashley, D.W.; Stowell, M.J.; Jacobs, M.H.; Law, T.J. *Philos. Mag.*, v. 10, p. 127, 1964.
[62] Matthews, J.W. *Philos. Mag.*, v. 13, p. 1207, 1966.
[63] Stranski, I.N.; Krastanow, V.L. *Akad. Wiss. Lit. Mainz Math.-Natur. Kl. IIb*, v. 146, p. 797, 1939.
[64] Elman, B.; Koteles, E.S.;Melman, P.; Jagannath, C.; Lee, J.; Dugger, D. *Appl. Phys. Lett.*, v. 55, p. 1659, 1989.
[65] Bauer, E. *Z. Kristallogr.*, v. 110, p. 372, 1958.
[66] Massies, J.; Rochette, J.F.; Etienne, P.; Delescluse, P.; Huber, A.M.; Chevrier, J. *J. Cryst. Growth*, v. 64, p. 101, 1983.
[67] Genova, F.; Papuzza, C.; Rigo, C.; Stano, A. *J. Cryst. Growth,* v. 69, p. 635, 1984.
[68] Cho, A.Y.; Tracy Jr., J.C. *United States Patent*. Int. Cl^2H01L 21/203. US 3,969,164. July 13, 1976.
[69] Massies, J.; Contour, J.P. *J. Appl. Phys.*, v. 58, p. 806, 1985.
[70] Lubyshev, D.I.; González-Borrero; Marega Jr., E.; Basmaji, P. (unpublished).
[71] Putley, E.H. *The Hall effect and related phenomena*. Butterworth, London, 1960.
[72] Notari, A.C. São Carlos, 1993. 94p. *Tese* (Doutorado). IFQSC, Universidade de São Paulo.
[73] Rossi, J.C. São Carlos, 1993. 182p. *Tese* (Doutorado). IFQSC, Universidade de São Paulo.
[74] Sisniega-Charcape, G.E. São Carlos, 1997. 80p. *Dissertação* (Mestrado). IFSC, Universidade de São Paulo.
[75] Howie, A. em: *Diffraction and Imaging Techniques in Materials Sciences*. Eds. Amelinck, R. Gevers, v. Landuyt, J. Amsterdam, North-Holland Publ. Co., 1978, p. 457.
[76] Inokuti, M. *Rev. Mod. Phys.*, v. 43, p. 297, 1071.
[77] Pinsker, Z.G. *Electron Difraction*. London: Botterworths, 1953.
[78] Reimer, L. *Transmission Electron Microscopy*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1984.
[79] Harris, J.J.; Joyce, B.A.; Dobson, P.J. Surface Science, v. 103, p. L90, 1981.
[80] Däweritz, L. *Proc. Summer School Physical and Technical Basics of the Molecular Epitaxy*. Eberwald, 1979, p. 33.
[81] Neave, J.H.; Joyce, B.A.; Dobson, P.J.; Larsen, P.K.; Norton, N. *Appl. Phys. A*, v. 31, p. 1, 1983.
[82] Joyce, B.A.; Dobson, P.J.; Neave, J.H.; Woodbridge, K.; Zhang, J.; Larsen, P.K.; Bôlger, B. *Surface Science*, v. 168, p. 423, 1982.
[83] Sakaki, H.; Tanaka, M.; Yoshino, J. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 24, p. L2417, 1985.
[84] Zhang, J.; Neave, J.H.; Joyce, B.A.; Dobson, P.J.; Fawcett, *Surface Science*, v. 231, p. 379, 1990.
[85] Neave, J.H.; Dobson, P.J.; Joyce, B.A.; Zhang, J. *Appl. Phys. Lett.*, v. 147, p. 100, 1985.
[86] Binnig, G.; Roher, H.; Gerber, Ch.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.*, v. 49, p. 57, 1982.
[87] Binnig, G.; Quate, C.F.; Gerber, Ch. *Phys. Rev. Lett.*, v. 56, p. 930, 1986.

[88] Albrecht, T.R.; Quate, C.F. *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 6, p. 271, 1988.
[89] Goddenhenrich, T.; Lemke, H.; Hartmann, U.; Heiden, C. *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 8, p. 383, 1990.
[90] Neubauer, G.; Cohen, S.R.; McClelland, G.M.; Horn, D.E.; Mate, C.M. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 61, p. 2296, 1990.
[91] Martin, Y.; Williams, C.C.; Wickramsingh, H.K. *J. Appl. Phys.*, v. 61, p. 4723, 1987.
[92] Meyer, G.; Amer, N. *Appl. Phys. Lett.*, v. 53, p. 1045, 1988.
[93] Alexander, S.; Hellemans, L.; Marti, O.; Schneir, J.; Elings, V.; Hansma, P.K.; Longmire, M.; Gurley, J. *J. Appl. Phys.*, v. 65, p. 164, 1989.
[94] Sarid, D.; Iams, D.; Weissenberger, V. *Opt. Lett.*, v. 13, p. 1057, 1988.
[95] Schnonenberger, C.; Alvarado, S.F. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 60, p. 313, 1989.
[96] Binnig, G.; Gerber, Ch.; Stoll, E.; Albrecht, T.R.; Quate, C.F. *Europhys. Lett.*, v. 3, p.1281, 1987.
[97] Zhong, Q.; Innis, D.; Kjoller, K.; Elings, V.B. *Surface Science Letters*, v. 290, p. L688, 1993.
[98] William, E.W.; Bebb, H.B. *Semiconductors and Semimetals*, eds R.K. Willardson and A.C. Beer, (Academic, New York, 1972), v. 8, p. 181.
[99] Sturge, M.D. *Phys. Rev.*, v. 127, p. 768, 1962.
[100] Cho, K. *Excitons, Topics in Current Physics*. Springer, Berlin, 1979. v. 14
[101] Rashba, E.I. and Sturge, E.I. (eds.) *Excitons, Modern Problem in Condensed Matter Science*. North-Holland, Amsterdam, 1982. v. 2.
[102] Toyozawa, Y. *Progr. Theor. Phys.*, v. 20, p. 53, 1958.
[103] Cardona, M. *Solid State Physics*, supplement 11. Academic, New York, 1969.
[104] Varshni, Y.P. *Physica*, v. 34, p. 149, 1967.
[105] Lee, J.; Koteles, S.; Vassell, M.O. *Phys. Rev. B*, v. 33, p. 5512, 1986.
[106] Schmidt, T.; Lischka, K.; Zulehner, W. *Phys. Rev. B*, v. 45, p. 8989, 1992.
[107] Kelly, M.J. *Low-dimensional Semiconductors: Materials, Physics, Technology and Devices*, Eds. H. Kamimura, R.J. Nicholas and R.H. Williams. Claredon, Oxoford, 1995.
[108] Aspnes, D.E.; Bottka, N. *Semiconductors and Semimetals*, eds R.K. Willardson and A.C. Beer. Academic, New York, 1972. v. 9.
[109] Sopanen, M.; Lipsanem, H.; Ahopelto, J. *Appl. Phys. Lett.*, v. 67, p. 3768, 1995.
[110] Bennett, B.R.; Magno, R.; Shanabrook, B.V. *Appl. Phys. Lett.*, v. 68, p. 505, 1996.
[111] Chen, K.H.; Jesson, D.E.; Pennycook, S.J.; Thundat, T.; Warmarck, R.J. *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 14, p. 2199, 1996.
[112] Leonard, D.; Krishnamurthy, M.; Reaves, C.M.; Denbaars, S.P.; Petroff, P.M., *Appl. Phys. Lett.*, v. 63, p. 3203, 1993.
[113] Madhukar, A.; Xie, Q.; Chen, P.; Konkar, A. *Appl. Phys. Lett.* , v. 64, p. 2727, 1994
[114] Moison, J.M.; Houzay, F.; Barthe, F.; Leprince, L.; André, E.; Vatel, O. *Appl. Phys. Lett.*, v. 64, p. 196, 1994.
[115] Nötzel, R.; Temmyo, J.; Tamamura, T. *Nature*, v. 369, p. 131, 1994.
[116] Leon, R.; Fafard, S.; Leonard, D.; Merz, J.L.; Petroff, P.M. *Appl. Phys. Lett.*, v. 67, p. 521, 1995.
[117] Grundmann, M.; Stier, O.; Bimberg, D. *Phys. Rev. B*, v. 52, p. 11969, 1995.

[118] Cusack, M.A.; Briddon, P.R.; Jaros, M. *Phys. Rev. B*, v. 54, p. 2300, 1996.
[119] Cusack, M.A.; Briddon, P.R.; Jaros, M. *Phys. Rev. B*, v. 56, p. 4047, 1997.
[120] Vahala, K.J., *IEEE J. Quantum Electr.*, v. QE-24, p. 523, 1988.
[121] Madhukar, A., *Thin Solid Films*, v. 231, p. 8, 1993.
[122] Lebens, J.A.; Tsai, C.S.; Vahala, K.J.; Kuech, T.K., *Appl. Phys. Lett.*, v. 56, p. 2642, 1990.
[123] Nötzel, R.; Ledentsov, N.N., Daweritz, L.; Ploog, K. *Phys. Rev. B*, v. 45, p. 3507, 1992.
[124] Goldstein, L.; Glas, F.; Marzin, J.Y.; Charase, M.N.; Le Roux, G. *Appl. Phys. Lett.*, v. 47, p. 1099, 1985.
[125] Eagleshman, D.J.; Cerullo, M. *Phys. Rev. Lett.*, v. 64, p. 1943, 1990.
[126] Snyder, C.W.; Mansfield, J.F.; Orr, B.G. *Phys. Rev. B*, v. 46, p. 9551, 1992.
[127] Orr, B.G., Kessler, D.; Snyder, C.W.; Sander, L. *Europhys. Lett.*, v. 19, p. 33, 1992.
[128] Ruvimov, S.; Werner, P.; Scheerschmidt, K.; Gösele, U.; Heydenreich, J.; Richter, U.; Ledentsov, N.N.; Grundmann, M.; Bimberg, D.; Ustinov, V.M.; Egorov, A.Yu.; Kop`ev, P.S.; Alferov, Zh.I. *Phys. Rev. B*, v. 51, p. 54766, 1995.
[129] Grundmann, M.; Christen, J.; Ledentsov, N.N.; Böhrer, J.; Bimberg, D.; Ruvimov, S.S.; Werner, P.; Richter, U.; Gösele, U.; Heydenreich, J.; Ustinov, V.M.; Egorov, A.Yu.; Zhukov, A.E.; Kop`ev, P.S.; Alferov, Zh.I. *Phys. Rev. Lett.*, v. 74, p. 4043, 1995.
[130] Schmidt, K.H.; Medeiros-Ribeiro, G.; Oestreich, M.; Döhler, G.H.; Petroff, P.M. *Phys. Rev. B*, v. 54, p. 11346, 1996.
[131] Wang, G.; Fafard, S.; Leonard, D.; Bowers, J.E.; Merz, J.L.; Petroff, P.M., *Appl. Phys. Lett.*, v. 64, p. 2815, 1994.
[132] Soji, H.; Mukai, K.; Ohtsuka, N.; Sugawara, H.; Sugiyama, Y. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, v. 7, p. 1385, 1995.
[133] Petroff, P.M.; Miller, R.C.; Gossard, A.C.; Weigmann, W. *Appl. Phys. Lett.*, v. 44, p. 217, 1983.
[134] Huraki, K.; Fukatsu; S.; Shiraki, Y.; Ito, R. *J. Cryst. Growth*, v. 127, p. 247, 1993.
[135] Vaccaro, P.O.; Fujita, K.; Watanabe, T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 36, p. 1948, 1997.
[136] Joyce, B.A.; Neave, J.H.; Dobson, P.J.; Larsen, P.K. *Phys. Rev. B*, v. 29, p. 814, 1984.
[137] Nabetani, Y.; Ishikawa, T.; Noda, S.; Sasaki, A. *J. Appl. Phys.*, v. 76, p. 347, 1994.
[138] Mirin, R.P.; Ibbetson, J.P.; Nishi, K.; Gossard, A.C.; Bowers, J.E. *Appl. Phys. Lett.*, v. 67, p. 3795, 1995.
[139] Grundmann, M.; Ledentsov, N.N.; Heitz, R.; Eckey, L.; Christen, J.; Böhrer, J.; Bimberg, D.; Ruvimov, S.S.; Werner, P.; Richter, U.; Heydenreich, J.; Ustinov, V.M.; Egorov, A.Yu.; Zhukov, A.E.; Kopev, P.S.; Alferov, Zh.I. *phys. Stat. Sol. (b)*, v. 188, p. 249, 1995.
[140] Solomon, G.S.; Trezza, J.A.; Harris, J.S. *Appl. Phys. Lett.*, v. 66, p. 991, 1995.
[141] Cirlin, G.E.; Guryanov, G.M.; Golubok, A.O.; Tipissev, S.Ya.; Ledentsov, N.N. Kop`ev, P.S.; Grundmann, M.; Bimberg, D. *Appl. Phys. Lett.*, v. 67, p. 97, 1995.

[142] Grandjean, N.; Massies, J.; Totterean, O. *Phys. Rev. B*, v. 55, p. R10189, 1997.
[143] Kitabayashi, H.; Waho, T. *J. Crsyt. Growth*, v. 150, p. 152, 1995.
[144] Guimarães, F.E.; Lubyshev, D.; Chitta, V.A.; Basmaji, P. *Superlattices & Microstruct.*, v. 15, p. 361, 1994.
[145] Guo, S.P.; Ohno, H.; Shen, A.; Ohno, Y. (to be published).
[146] Lubyshev, D.I.; González-Borrero, P.P.; Marega Jr., E.; Petitprez, E.; Basmaji, P. *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 14, p. 2212, 1996.
[147] Leonard, D.; Pond, K.; Petroff, P.M. *Phys. Rev. B*, v. 50, p.11687, 1994.
[148] Solomon, G.S.; Trezza, J.A.; Harris, J.S. *Appl. Phys. Lett.*, v. 66, p. 3161, 1995.
[149] Oshinowo, J.; Nishioka, M.; Ishida, S.; Arakawa, Y. *App. Phys. Lett.*, v. 65, p. 1421, 1994.
[150] Catálogo da Hamamatsu. *Photomultiplier Tubes*.
[151] Smith, D.L.; Mailhiot, C. *J. Appl. Phys.*, v. 63, p. 2717, 1988.
[152] Xia, J.B. *Phys. Rev. B*, v. 43, p. 9856, 1991.
[153] Moison, J.M.; Houzay, C. F.; Barthe, F.; Rompay,Van *Phys. Rev. B*, v. 40, p. 6149, 1989.
[154] Sangster, R.C.; em Willardson, R.K., Goering, H.L. (eds.). *Compound Semiconductors*, Reinhold, London, 1962, v. 1, p. 241.
[155] Ilg, M.; Alonso, M.I.; Lehnmann, A.; Ploog, K.H., Hohenstein, M. *J. Appl. Phys.*, v. 74, p. 7188, 1993.
[156] Fafard, G. S.; Leonard, D.; Bowers, J. E.; Merz, J.L.; Petroff, P.M. *Appl. Phys. Lett.*, v. 64, p. 2815, 1994.
[157] Zhonggying, X.; Jizong, X.; Weikun, G.; Baozhen, Z.; Junying, X.; Yuzhang, L. *Sol. State Comm.*, v. 61, p. 707, 1987.
[158] Chiari, A.; Colocci, M.; Fermi, F.; Li, Y.; Querzoli, R.; Vinattieri, A.; Zhuang, W. *phys. Stat. Sol. (b)*, v. 147, p. 421, 1988.
[159] Nötzel, R.; Fukui, T.; Hasegawa, H.; Temmyo, J.; Tamamura,T. *Appl. Phys. Lett.*, v. 65, p. 2854, 1994.
[160] Xu, Z.Y.; Lu, Z.D.; Yuan, Z.L.; Yang, X.P.; Zheng, B.Z.; Xu, J.Z.; Ge, W.K.; Wang,Y.; Chang, L.L. *Superlattices and Microstruture*, v. 23, p. 381, 1998.
[161] Lubyshev, D.I.; González-Borrero, P.P.; Marega Jr., E.; Petitprez, E.; La Scala Jr., N.; Basmaji, P. *Appl. Phys. Lett.*, v. 68, p. 205, 1996.
[162] Lubyshev, D.I.; Pusep, Yu.A.; González-Borrero, P.P.; Marega Jr., E.; Petitprez,E.; La Scala Jr., N.; Basmaji, P. *Braz. J. Phys.*, v. 27, p. 11, 1997.
[163] Hang, H.; Koch, S.W.; Quantum Theory of the Optical and Electronic *Properties of Semiconductors*, World Scientific Publishing Co, 1990.
[164] Landolt-Börnstein New Series, , eds O. Madelung and H. Schulz. Springer, Berlin, 1987, v. 17.
[165] Lambkin, J.D.; Dunstan, D.J.; Homewood, K.P.; Howaed, L.K.; Emeny, M.T. *Appl. Phys. Lett.*, v. 57, p. 1986, 1990.
[166] Bacher, G.; Hartmann, C.; Scweizer, H.; Held, T.; Mahler, G.; Nickel, H. *Phys. Rev. B*, v. 47, p. 9545, 1993.
[167] Wu, Y.; Arai, K.; Yao, T. *Phys. Rev. B*, v. 53, p. R10485, 1996.
[168] Xu, Z.Y.; Lu, Z.D.; Yang, X.P.; Yuan, Z.L.; Zheng, B.Z.; Xu, J.Z.; Ge, W.K.; Wang, Y.; Wang, J.; Chang, L.L. *Phys. Rev. B*, v. 54, p. 11528, 1996.
[169] Ploog, K.H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 36, p. 4025, 1997.
[170] Gammon, D.; Rudin, S.; Reinecke, T.L.; Katzer, D.S.; Kyono, C.S.

Phys. Rev. B, v. 51, p. 16785, 1995.
[171] González-Borrero, P.P.; Marega Jr., E.; Lubyshev, D.I.; Petitprez, E.; Basmaji, P. *J. Cryst. Growth*, v. 175/176, p. 765, 1997.

10. Apêndice

I) Apresentação de trabalhos em congressos

1. F. E. G. Guimarães, **P. P. González-Borrero**, D. I. Lubyshev, and P. Basmaji, "Influence of surface structure on segregation and alloy properties in (100)- and (311)-oriented InGaAs/GaAs heterostructures", *Seventh international conference on modulated semiconductor structure*, july 10-14, Madrid, Spain, 1995.

2. D. I. Lubyshev, **P. P. González-Borrero**, E. Marega Jr., E. Petitprez, and P. Basmaji, "High index orientation effects of strained self-assembled InGaAs quantum dots", *Fifteenth annual north american conference on molecular beam epitaxy*, september 17-20, Maryland, USA, 1995.

3. **P. P. González-Borrero**, E. Marega Jr., D. I. Lubyshev, E. Petitprez, and P. Basmaji, "Optical properties of self-assembled InAs quantum dots on high-index GaAs substrates", *Ninth international conference on superlattices, microstructures and microdevices*, july 14-19, Liège, Belgium, 1996.

4. **P. P. González-Borrero**, D. I. Lubyshev, E. Marega Jr., E. Petitprez, and P. Basmaji, "Optical properties of vertically aligned self-assembled InGaAs quantum dot layers on (311)A/B and (100) GaAs substrates", *Ninth international conference on superlattices, microstructures and microdevices*, july 14-19, Liège, Belgium, 1996.

5. **P. P. González-Borrero**, E. Marega Jr., D. I. Lubyshev, E. Petitprez, and P. Basmaji, "Molecular-beam epitaxy of self-assembled InAs quantum dots on high-index oriented GaAs", *23rd International conference on the physics of semiconductors*, july 21-26, Berlin, Germany, 1996.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

6. Yu. A. Pusep, J. C. Galzerani, S. W. da Silva, D. I. Lubyshev, **P. P. González-Borrero**, and P. Basmaji, "Photoluminescence of spin-orbit-split exciton in the self-assembled InAs and $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ quantum dots", *23rd International conference on the physics of semiconductors*, july 21-26, Berlin, Germany, 1996.

7. **P. P. González-Borrero**, E. Marega Jr., D. I. Lubyshev, E. Petitprez, and P. Basmaji, "Molecular-beam epitaxy of self-assembled InAs quantum dots on non-(100) oriented GaAs", *Ninth international conference on molecular beam epitaxy*, august 5-9, Malibu, California, USA, 1996.

8. **P. P. González-Borrero**, D. I. Lubyshev, E. Marega Jr., E. Petitprez, and P. Basmaji, "Vertically aligned self-assembled InGaAs qauntum dots layers on (311)A/B and (100) GaAs substrates", *Ninth international conference on molecular beam epitaxy*, august 5-9, Malibu, California, USA, 1996.

9. E. Petitprez, **P. P. González-Borrero**, D. I. Lubyshev, E. Marega Jr., and P. Basmaji, "Optical properties of vertically stacked InAs island layers grown on (311)A/B and (001) GaAs substrates", *The second international conference on low dimensional structures & microdevices*, may 19-21, Lisbon, Portugal, 1997.

10. Yu. A. Pusep, S. W. da Silva, J. C. Galzerani, D. I. Lubyshev, **P. P. González-Borrero**, E. Marega Jr., E. Petitprez, N. La Scala Jr., and P. Basmaji, "Photoluminescence of excitons in the differently oriented self-assembled InAs quantum dots", *5th International meeting on optics of excitons in confined systems*, august 11-14, Göttingen, Germany, 1997.

II) Publicações em revistas e "proceedings"

1. F. E. G. Guimarães, **P. P. González-Borrero**, D. Lubyshev, and P. Basmaji, "Influence of surface structure on segregation and alloy properties in (100)- and (311)-oriented InGaAs/GaAs heterostructure", *Solid-State Electron.* **40**, 659 (1996).

2. D. I. Lubyshev, **P. P. González-Borrero**, E. Marega Jr., E. Petitprez, N. La Scala Jr., and P. Basmaji, "Exciton localization and temperature stability in self-organized InAs quantum dots", *Appl. Phys. Lett.* **68**, 205 (1996).

3. D. I. Lubyshev, **P. P. González-Borrero**, E. Marega Jr., E. Petitprez, and P. Basmaji, "High index orientation effects of strained self-assembled InGaAs quantum dots", *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2212 (1996).

4. **P. P. González-Borrero**, D. I. Lubyshev, E. Marega Jr., E. Petitprez, and P. Basmaji, "Self-organized InGaAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy on (100), (711)A/B, (511)A/B, (311)A/B, (211)A/B and (111)A/B oriented GaAs", *J. Cryst. Growth* **169**, 424 (1996).

5. **P. P. González-Borrero**, E. Marega Jr., D. I. Lubyshev, E. Petitprez, and P. Basmaji, "Molecular-beam epitaxy of self-assembled InAs quantum dots on high-index oriented GaAs", *Proceedings of 23rd International conference on the physics of semiconductors*, **vol. 2**, pp. 1329, Ed. M. Sheffler and R. Zimmermann, World Scientific Publishining Co. Pte. Ltd., 1996.

6. Yu. A. Pusep, J. C. Galzerani, S. W. da Silva, D. I. Lubyshev, **P. P. González-Borrero**, and P. Basmaji, "Photoluminescence of spin-orbit-split exciton in the self-assembled InAs and $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ quantum dots", *Proceedings of 23rd International conference on the physics of semiconductors*, **vol. 2**, pp. 1405, Ed. M. Sheffler and R. Zimmermann, World Scientific Publishining Co. Pte. Ltd., 1996.

7. **P. P. González-Borrero**, E. Marega Jr., D. I. Lubyshev, E. Petitprez, and P. Basmaji, "Optical properties of self-assembled InAs quantum dots on high-index GaAs substrates", *Superlattices Microstruct.* **22**, 85 (1997).

8. S. W. da Silva, Yu. A. Pusep, J. C. Galzerani, D. I. Lubyshev, **P. P. González-Borrero**, and P. Basmaji, "Photoluminescence study of spin-orbit-split bound electron states in self-assembled InAs and $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ quantum dots", *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, L13 (1997).

9. D. I. Lubyshev, Yu. A. Pusep, **P. P. González-Borrero**, E. Marega Jr., E. Petitprez, N. La Scala Jr., and P. Basmaji, "Temperature dependence of the quantization energy in self-assembled InGaAs quantum dots", *Brazil. J. Phys.* **27**, 11 (1997).

10. **P. P. González-Borrero**, D. I. Lubyshev, E. Petitprez, N. La Scala Jr., E. Marega Jr., and P. Basmaji, "Optical properties of natural $In_xGa_{1-x}As$ quantum dots grown on high-index GaAs substrates", *Brazil. J. Phys.* **27**, 65 (1997).

11. **P. P. González-Borrero**, E. Marega Jr., D. I. Lubyshev, E. Petitprez, and P. Basmaji, "Molecular-beam epitaxy of self-assembled InAs quantum dots on non-(100) oriented GaAs", *J. Cryst. Growth* **175**, 765 (1997).

12. **P. P. González-Borrero**, E. Petitprez, D. I. Lubyshev, E. Marega Jr., and P. Basmaji, "Vertically stacked self-assembled InGaAs quantum dot layers grown on (311)A/B and (001) GaAs orientations", *Brazil. J. Phys.* **27/A**, 101 (1997).

13. Yu. A. Pusep, S. W. da Silva, J. C. Galzerani, D. I. Lubyshev, **P. P. González-Borrero**, E. Marega Jr., E. Petitprez, N. La Scala Jr., and P. Basmaji, "Photoluminescence of excitons in the differently oriented self-assembled InAs quantum dots", *Physica Status Solidi (a)* **164**, 455 (1997).

14. **P. P. González-Borrero**, D. I. Lubyshev, E. Marega Jr., E. Petitprez, and P. Basmaji, "Optical properties of vertically aligned self-assembled InGaAs quantum dot layers on (311)A/B and (100) GaAs substrates", *Superlattices Microstruct.* **23**, 365 (1998).

15. E. Petitprez, **P. P. González-Borrero**, D. I. Lubyshev, E. Marega Jr., and P. Basmaji, "Optical properties of vertically stacked InAs island layers grown on (311)A/B and (001) GaAs substrates", *Microelectronic Engineering* (1998).