

SAIMON FILIPE COVRE DA SILVA

**FORMAÇÃO DE NANOESTRUTURAS EM SUBSTRATOS MODIFICADOS: O
CRESCIMENTO SOBRE NANOMEMBRANAS E BURACOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

**Viçosa-MG
Minas Gerais - Brasil
2016**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S586f
2016

Silva, Saimon Filipe Covre da, 1987-
Formação de nanoestruturas em substratos
modificados : o crescimento sobre nanomembranas e
buracos / Saimon Filipe Covre da Silva. - Viçosa, MG, 2016.
xiii,136f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador : Christoph Friedrich Deneke.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.126- 136.

1. Nanoestruturas semicondutoras. 2. Nanoestrutura.
3. Nanotecnologia. 4. Pontos quânticos. 5. Epitaxia por feixe
molecular. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Física. Programa de Pós-graduação em Física. II. Título.

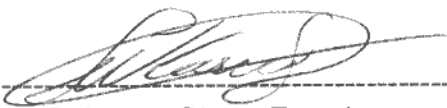
CDD 22 ed. 537.622

SAIMON FILIPE COVRE DA SILVA

**FORMAÇÃO DE NANOESTRUTURAS EM SUBSTRATOS MODIFICADOS: O
CRESCIMENTO SOBRE NANOMEMBRANAS E BURACOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

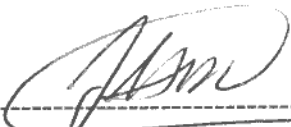
APROVADA: 18 de agosto de 2016.



Sukarno Olavo Ferreira
(Coorientador)



Monica Alonso Cotta



Sérgio Luis de Abreu Mello



Rogério Magalhães Paniago



Christoph Friedrich Deneke
(Orientador)

A minha querida mãe que sempre
sonhou com este momento.

“A gravidade explica os movimentos dos planetas, mas não pode explicar quem colocou os planetas em movimento. Deus governa todas as coisas e sabe tudo que é ou que pode ser feito”

Isaac Newton

Agradecimentos

Deus, obrigado por ter me dado a oportunidade e as condições para concluir mais uma etapa na minha vida, sua presença durante todo o tempo foi essencial.

Agradeço aos meus pais, Adelia Covre da Silva e Nilson Fajolo da Silva. Minha mãe que com todo seu apoio e encorajamento permitiu esta conquista. Mãe foi a sua força e compreensão e ensinamentos que me permitiram ser o homem que sou. A minha madrinha Maria, que mesmo sempre enfrentando diversas dificuldades sempre esteve presente junto a minha família cuidando de mim e nos apoiando. Aos meus queridos irmãos Nilson e Altair (nego) que mesmo me batendo quando eu era criança, sempre me amaram com todo seu coração. Te amo meus irmãos.

Aos meus queridos amigos de infância da galera do “Zé Gatão”. É pessoal vão ter que me chamar de Doutor Saimon agora.

Aos meus verdadeiros amigos feitos na graduação e ao longo da pós-graduação: Brunão (bomba), Bruno (Zé bonitinho), Felipe, Fabiano, Maurício, André (mocotó), Júlio (Brad Pitt do sertão), José Antônio (Big Head), Rodrigo (marreta), Tiagão (tartarugo), Samuel, Anderson (cotonete) e Anderson (companheiro).

Aos meus professores Sukarno e Toninho por sempre estarem a disposição a ensinar. Aos funcionários do departamento de física da UFV, Toninho e Lucia, pelos bons momentos de descontração e aos cafezinhos tomados.

Aos amigos feitos no Laboratório de Ciência de Superfícies, Evandro, Carlos Costa e Ailton. E em outros laboratórios como o de micro fabricação, especialmente ao Angelo Gobbi e a Maria Helena. E aos tantos outros amigos do CNPEM.

Aqueles que contribuíram com o trabalho: Angelo Malachias, Fernando Iikawa, Odilon Couto, Vinicius de Araujo Barbosa, Thayna Mardegan, Suwit. Kiravittaya, Carlos Ospina e Sydnei Ramires.

Ao meu orientador Christoph Deneke, pela paciência ao longo destes anos e pelo carinho e amizade. A sua esposa Talita, por sempre lembrar de mim quando havia alguma festinha na sua casa.

E por último mais não menos importante à minha maravilhosa e amada esposa Vanessa Suarez Covre, por sempre estar ao meu lado, cuidando de mim com todo seu amor nos últimos anos me apoiando e aguentando minhas chatices. E pelo apoio e pelo futuro que ainda iremos viver na nova etapa das nossas vidas.

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo.....	xi
Abstract	xiii
1 Introdução.....	1
2 Epitaxia	7
2.1 O crescimento de filmes finos.....	7
2.2 Epitaxia por feixe molecular.....	14
2.3 Epitaxia de semicondutores do grupo III-V	22
3 Crescimento epitaxial explorando superfícies modificadas.....	30
3.1 Substratos complacentes – Membranas.....	30
3.2 Crescimento de nanoestruturas usando a técnica de “ <i>Droplet Epitaxy</i> ” e “ <i>Local Droplet Etching</i> ”	36
4 Resultados do processo de limpeza do óxido nativo	40
4.1 Desoxidação assistida por Gálio	40
4.2 Desoxidação por hidrogênio	51
5 Crescimento por MBE sobre substratos complacentes	54
5.1 Metodologia	54
5.2 Resultados e discussão.....	60
5.3 Estudo da deposição de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre membranas parcialmente relaxadas de InGaAs 77	
5.4 Conclusão	80
6 Crescimento de nanoestruturas mesoscópicas de GaAs pela técnica de epitaxia por feixe molecular.....	82
6.1 Metodologia	82
6.2 Resultados e Discussão	87
6.3 Conclusão	110
7 Conclusão geral	112
Apêndice:	115
Artigos Publicados e Patente	123
Referências Bibliográficas	128

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Parâmetro de rede vs. Energia de gap para elementos e compostos semicondutores. Figura extraída de [68].....	8
Figura 2.2 – (a) crescimento homoepitaxial; (b) crescimento pseudomórfico; (c) aparecimento de defeitos após atingir a espessura crítica de crescimento t_c . .	10
Figura 2.3 - Modos de crescimento epitaxial (a) Frank van der Merwe (b) Volmer Weber e (c) Stranski-Krastranov.....	11
Figura 2.4 – Núcleo formado sobre um substrato. A tensão de superfície γ ditará o valor do ângulo de molhamento θ	13
Figura 2.5 - Sistema básico de epitaxia por feixe molecular no qual é possível a identificação dos principais componentes como bombas de vácuo, células de efusão, câmaras: introdução, preparação e crescimento.....	16
Figura 2.6 - (a) desenho esquemático do interior da câmara de MBE, onde podemos ver os principais componentes como RHEED, células e suporte do substrato, distribuídos pelas 3 zonas de crescimento (b) desenho esquemático dos processos de superfície envolvidos durante a formação do filme. Figura cedida por C.Deneke e adaptada de [85].....	17
Figura 2.7 – Crescimento de um filme epitaxial. (a) Filme epitaxial crescido em um substrato plano. (b) filme crescido sobre terraços atômicos. (c) filme crescido com temperatura baixa ao qual representa um baixo coeficiente de difusão para os átomos. Figura extraída de [87]	19
Figura 2.8 - Célula unitária do GaAs, conhecida como estrutura de blenda de zinco.....	23
Figura 2.9 – Desenho esquemático mostrando o sistema RHEED	25
Figura 2.10 - Padrão RHEED para diferentes configurações superficiais. (a) substrato com camada de óxido (b) substrato desoxidado a 580 °C (c) com 10 segundos de crescimento de GaAs (d) 30 segundos. (e) superfície após o crescimento de 5 nm de GaAs. Figura adaptada de [68]	27
Figura 2.11 – Diagrama de reconstrução da superfície do GaAs em função a mudança da temperatura do substrato pela pressão equivalente de As ₄ para uma superfície rica em As. [102].....	28
Figura 2.12 - Padrão RHEED na direção (-110) durante o processo de reconstrução da superfície.	29

Figura 3.1 – Gráfico da dependência da espessura crítica de crescimento de um filme fino em função da espessura do substrato utilizado. [34] 31

Figura 3.2 – Estudos baseados nos últimos anos explorando a manipulação de nanomembranas semicondutoras. 32

Figura 3.3 – (a) heteroestrutura crescida no topo do substrato de GaAs. (b) Padrão circular feito pela técnica de fotolitografia ótica. (c) Topo da estrutura após o ataque químico para criação das trincheiras. (d) vista lateral da estrutura formada após ataque químico. (e) processo de relaxamento através do ataque químico com solução de HF. (f) membrana parcialmente relaxada. 34

Figura 3.4 - Princípio da técnica Droplet Epitaxy para formação de estruturas com diferentes formatos. (a) o primeiro passo é a deposição de Ga, com consequente formação de gotas/bolhas de Ga metálico na superfície (b); (c) As é suprido, ocorrendo a cristalização do GaAs metálico. (d) formação de nanoestruturas que podem ter diferentes morfologias dependendo das condições de crescimento. 37

Figura 3.5 - Processo de etching da superfície de GaAs. (a) o Ga depositado na superfície do GaAs cresce no modo Volmer-Weber como forma de minimização da energia de superfície. (b) uma vez que o As é fornecido ao sistema começa o processo de formação do buraco. (c) esse processo somente cessará após o consumo total da gota de Ga sobre a forma de cristalização em GaAs, formando assim os morros. Figura adaptada de [6]. .. 39

Figure 4.1 – Resultados experimentais feitos por AFM obtidos por Wasilewski. (a) Substrato epi-ready (b) Superfície após o processo de desoxidação térmica. (c) Superfície no qual 70% do óxido nativo foi removido pelo processo. (d) Superfície com 90% removido pelo processo e 10% termicamente. (e) Superfície com excesso de Ga necessário para a remoção do óxido nativo. .. 42

Figura 4.2 - Processo de desoxidação assistida por Ga: (a) GaAs com óxido nativo; (b-f) início do processo de deposição de Ga e desprendimento da camada mais volátil do óxido. (g) se a quantidade de Ga for excedida durante o processo, teremos uma camada de Ga na superfície. (h-i) devido ao processo de difusão de Ga na superfície irá surgir gotas metálicas de Ga, como forma de minimização da energia de superfície, se essa gotas forem submetidas a uma pressão baixa de As, elas se transformam em buracos na superfície do GaAs. 44

Figura 4.3 – Processo de desoxidação por aquecimento. (a) 400 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C e (d) 550 °C. 46

Figura 4.4 - Figuras feitas por AFM do processo de desoxidação assistida por Ga, no qual foram depositadas diferentes quantidades de Ga. (a-b) 5ML de Ga, (c-d) 6ML, (e-f) 7ML, (g-h) 10 ML 49

Figure 4.5 - Membranas de InGaAs parcialmente relaxadas. (a) membranas após ataque químico com HF. (b) Membrana após a limpeza com hidrogênio.53

Figura 5.1 - Ilustração esquemática do processo de fabricação da amostra: (a) heteroestrutura de AlAs/InGaAs usada para fabricação das amostras (b) padrão circular de 150 μm de diâmetro definido no topo da heteroestrutura crescida (c) membrana de InGaAs parcialmente relaxada após ataque químico por HF (d) imagem ótica da máscara usada para a definição dos círculos (e) imagem ampliada de uma estrutura circular mostrando a região analisada por AFM de 80 μm x 10 μm mostrada na figura 6.2 (f) AFM da parte não relaxada após o ataque químico com HF e limpeza de hidrogênio..... 55

Figura 5.2 - (a) imagem de MEV da região da borda da parte relaxada e não relaxada. (b) imagem ampliada da região das rugas. 61

Figura 5.3 - (a) Visão geral de uma imagem de AFM 80 μm x 10 μm correspondente a área marcada na figura 6.1 (e), ilustrando o imenso caminho de migração do InAs, da área ainda presa ao substrato para a área aonde aconteceu o relaxamento do filme e a formação das estruturas rugosas. (b) Imagem de AFM 10 μm x 10 μm da amostra com 0 ML de InAs depositado. (c) Imagem de AFM 10 μm x 10 μm , mostrando a região de fronteira que separa a parte relaxada da presa ao substrato para a amostra de 2 ML. (d) Imagem de AFM da superfície da membrana no topo da parte não relaxada..... 61

Figura 5.4 - (a) Amostra de referência ao qual foi depositado 2 ML de InAs. Após o crescimento, foi feito um annealing de 5 minutos, na qual podemos ver grandes clusters de InAs que se formaram com suas facetas características. (b) Imagem de AFM de 1 μm x 1 μm , que mostra a superfície da amostra de referência. Uma formação com alta densidade de ilhas de InAs é observada. 64

Figura 5.5 - (a) Imagem de topografia feita por AFM na região de fronteira entre a parte relaxada e não relaxada, da amostra resfriada imediatamente após a deposição de 2 ML. (b) Imagem tratada com a ferramenta Slope Plot do gwyddion, no qual podemos identificar as estruturas formadas no topo das rugas. (c) Área plana da região próxima da borda onde houve o relaxamento da camada, para a amostra onde foi depositado InAs e resfriada imediatamente após o crescimento. Somente um pequeno número de ilhas diminutas pode ser identificado. (d) Área plana distante 12 μm da área relaxada da membrana [escala adaptada para comparação com a figura (c)]. O grande número de ilhas de InAs, indica que parte da migração dos átomos ocorre durante o processo de annealing, porém a maior parte deste processo de migração ocorre realmente durante o crescimento do InAs..... 65

Figura 5.6 - Relação da variação do parâmetro de rede de uma superfície submetida a uma tensão. 68

Figura 5.7 - (a) Perfil de linha traçado, obtido por AFM, através da região relaxada e não relaxada. As 3 regiões, com diferentes padrões de rede estão

assinaladas: (i) não relaxada; (ii) relaxada, plana; (iii) relaxada, ruga. (b) Cálculo do parâmetro de rede no plano para as 3 diferentes regiões. (c) Cálculo da diferença do padrão de rede (misfit strain) em relação ao bulk de InAs para as diferentes regiões da amostra. 71

Figura 5.8 - (a) Ilustração esquemática da membrana auto suportada. (b) Imagem de AFM 5 μm x 5 μm , mostrando uma visão geral da membrana auto suportada perto da borda que separa a área relaxada da parte não relaxada. (c) Imagem de topografia feita por AFM. (d) Surface slope da região da figura c. A mudança no ângulo na imagem permite a identificação das ilhas. 74

Figura 5.9 - (a) Varredura longitudinal (GIXRD) em torno da reflexão GaAs (220). A varredura exibe o pico do substrato GaAs, um grande gradiente epitaxial aparece, relacionado ao estado de tensão de parte da membrana e um extenso pico atribuído ao InAs depositado (b) Mapa de espaço de rede recíproco em torno da reflexão (220) 76

Figura 5.10 - Efeito da variação da concentração de In no crescimento de terraços atômicos. 77

Figura 6.1 - Figura esquemática descrevendo o processo de preenchimento dos buracos. (a) 5 nm de Ga (equivalência em GaAs) foi depositado após a formação dos buracos (b) estudo de deposição da barreira de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.77}\text{As}$ (c) estudo de deposição do GaAs, (d) deposição da segunda camada da barreira, (e) deposição do cap de GaAs, (f) estrutura formada após o processo $\text{AlGaAs/GaAs/AlGaAs/GaAs}$ 85

Figura 6.2 – (a) Buraco típico feito pela técnica local droplet etching + desoxidação assistida por Ga (b) Buracos com montes alongados na direção [1-10] após a deposição do equivalente a 5 nm de Ga. 87

Figura 6.3 - Imagens de AFM no qual vemos o buraco inicial e a evolução durante o preenchimento com a deposição de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$. (a) Imagem mostrando a formação inicial do buraco. O buraco é ladeado por uma estrutura em forma de monte alongado na direção [1-10]. A figura inserida na parte de baixo a direita, mostra uma amplificação onde podemos ver a dimensão da estrutura formada, com comprimento de 780 nm. (b-d) Imagens de AFM da estrutura formada (buraco + monte) após a deposição de 5 nm, 20 nm e 40 nm de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$. A figura inserida na parte direita abaixo de (d), mostra que a estrutura alongada na direção [1-10] é preservada durante a deposição de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$. (e) Estudo morfológico da profundidade e da razão de aspecto em função da espessura de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$. A figura inserida mostra o perfil do buraco no qual podemos ver a definição de profundidade e largura dos parâmetros usados na análise estatística 89

Figura 6.4 - Visão geral de imagem feita por AFM (5 μm x 5 μm), após a deposição do GaAs na amostra de 20nm de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ usada como modelo para o preenchimento dos buracos. (a-d) Imagens de AFM de deposição 1nm,

2nm, 5nm e 10 nm de GaAs. Após a deposição, foi obtido estruturas alongadas (MGS) com a direção [1-10]. As imagens inseridas em (a) e (d) mostram a ampliação da estrutura mesoscópicas. (e) Estudo morfológico das estruturas mesoscópicas em função da espessura do GaAs..... 94

Figura 6.5 - (a) Desenho esquemático da secção transversal da estrutura inicial e final crescida com uma barreira de 20 nm de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$, feita através da imagem de AFM. (b) Imagem de HAAD-STEM (cor falsa para realçar a estrutura crescida) da amostra com 5 nm de GaAs. Podemos identificar as barreiras de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ pelo contraste do material e também a estrutura mesocópica pela variação da espessura da camada de GaAs entre as barreiras de AlGaAs. (c) Imagem de HAAD-STEM para a amostra de 5 nm feita na direção [1-10]. O corte não está exatamente centralizado. 98

Figura 6.6 - (a) – (d) Medidas de μ -PL feitas a temperatura ambiente para amostras com diferentes quantidades de GaAs depositadas durante o preenchimento dos buracos, 10 nm, 5 nm, 2 nm e 1 nm de espessura. 101

Figura 6.7 - (a) Espectro de μ -PL obtido com a objetiva de 100x (spot de 1 μm). (b) Mapa de intensidade feita com um spot de 5 μm variando com passos de 20 μm , ao longo de uma linha reta arbitraria na amostra com 1 nm de GaAs, a uma temperatura de 10K..... 103

Figura 6.8 - (a) μ -PL espectro obtido de uma única estrutura na faixa de energia da parte alongada das estruturas (1,7 eV a 1,5 eV) em 10K. Três picos diferentes são claramente distinguíveis e marcados como pico 1, 2 e 3. O comprimento da meia altura para o pico 1 é de 379 μeV . A imagem inserida, mostra o cálculo da potência integrada em função da potência do laser. (b) Mapa de intensidade em função da dependência da potência do laser para os picos mostrados em (a), o pico central aumenta intensidade até a saturação. Os picos marcados como pico 2 e 3, ficam mais intensos. Na potência máxima usada pelo laser (20 μW), pico 1 e pico 2 saturam e o ombro no entorno fica dominante. (c) Mapa de PL para a dependência em função da temperatura. Podemos seguir a mudança de posição do pico do poço quântico, o sinal da MGS-S e da MGS-D. A linha marca a mudança da posição do gap em função da formula de Varshni, com parâmetro ajustados para o GaAs. 106

Resumo

DA SILVA, Saimon Filipe Covre, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2016. **Formação de nanoestruturas em substratos modificados: o crescimento sobre nanomembranas e buracos.** Orientador: Christoph Friedrich Deneke. Coorientador: Sukarno Olavo Ferreira

O presente trabalho trata do crescimento e caracterização de nanoestruturas semicondutoras crescidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular. Os resultados mostram a confecção de novas estruturas, assim como o uso de substratos complacentes em estudos básicos de fenômenos de crescimento. Duas metodologias distintas foram empregadas.

A primeira metodologia explora o uso de membranas parcialmente relaxadas como substratos virtuais para deposição de InAs. A amostra usada como substrato exibe diferentes parâmetros de rede para a parte não relaxada, relaxada e as rugas. Uma grande migração do material depositado (InAs) foi observado com acúmulo de material no topo das rugas. Uma análise semi quantitativa do *misfit strain* mostra que o material migra para as áreas com menor *misfit strain*, ao qual representa a região com menor potencial químico de superfície. Migração de material também é observado nas regiões auto suportadas de InGaAs presente na amostra. Nossos resultados mostram que a parte relaxada e rugas oferecem um lugar para o crescimento do InAs que fundamentalmente muda o comportamento do crescimento durante a deposição.

Na segunda metodologia, a técnica de “*Local Droplet Epitaxy*” e “*Ga assisted deoxidation*” foram combinadas para a criação de buracos na superfície do substrato de GaAs. Na estrutura gerada foi conduzido um estudo morfológico do preenchimento com diferentes espessuras de AlGaAs o que gerou uma estrutura formada por buraco + monte. Esta estrutura tem uma profundidade média de 19 nm, comprimento de 780 nm e largura de 200 nm.

As estruturas foram preenchidas com diferentes quantidades de GaAs e cobertas por uma camada de AlGaAs/GaAs gerando estruturas mesoscópicas de GaAs com 1,2 μm de comprimento e 150 nm de largura. As características óticas destas estruturas foram estudadas por microfotoluminescência. Foi observado emissões óticas à temperatura ambiente. Medidas à baixa temperatura demonstraram que o espectro ótico é formado por diferentes linhas excitônicas. Assim foi fabricado novas estruturas com características únicas que podem ser aplicadas para estudos básicos ou em dispositivos.

Abstract

DA SILVA, Saimon Filipe Covre, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2016. **Nanostructure formation on patterned surfaces: overgrowth of nanomembranas and hole templates.** Orientador: Christoph Friedrich Deneke. Coorientador: Sukarno Olavo Ferreira

The present work deals with the growth and characterization of semiconductor nanostructures by molecular beam epitaxy. The results show the production of new nanostructures as well as the use of compliant substrates for basic studies of growth phenomena. Two different methodologies were employed in this work.

The first method exploits the use of partly released, relaxed and wrinkled InGaAs membranes as virtual substrates for overgrowth with InAs. Such samples exhibit different lattice parameters for the unreleased epitaxial parts, the released flat, back-bond areas and the released wrinkled areas. A large InAs migration towards the released membrane is observed with a material accumulation on top of the freestanding wrinkles during overgrowth. A semi-quantitative analysis of the misfit strain shows that the material migrates to the areas of the sample with the lowest misfit strain, which we consider as the areas of the lowest chemical potential of the surface. Material migration is also observed for the edge-supported, freestanding InGaAs membranes found on these samples. Our results show that the released, wrinkled nanomembranes offer a growth template for InAs deposition that fundamentally changes the migration behavior of the deposited material on the growth surface.

In the second part, the *Local Droplet Epitaxy* and *Ga assisted deoxidation technique* were combined for fabricate holes in the GaAs surface. We study the initial hole template created and its overgrowth with AlGaAs generating a hole-mount structure. These hole-mount structures, with a hole depth of up to 19 nm and a length of ca. 780 nm and a width of ca. 200 nm, are

than filled with GaAs and capped with a top AlGaAs/GaAs layer resulting into mesoscopic structures of up to 1.2 μm length and 150 nm width. We study the optical characteristics of the structures by photoluminescence. We observe room temperature emission from the mesoscopic structures. Low temperature photoluminescence investigations demonstrate that the optical emission is composed by single separated excitonic lines of several coupled, unstrained areas of the mesoscopic structure. Hence, we manufactured a unique optical emitter for potential application in base research or devices

Capítulo 1

1 Introdução

O estudo e desenvolvimento dos semicondutores[1] causou uma verdadeira revolução tecnológica nas últimas décadas. Este tornou-se em pouco tempo o material que revolucionou a tecnologia e a própria sociedade. A todo momento estamos rodeados por tecnologias que fazem o uso de semicondutores, desde um simples celular até um satélite empregado nas telecomunicações[2]. São incontestáveis as melhorias e comodidades que temos hoje em dia, e isso somente é possível graças a invenção e constante desenvolvimento de heteroestruturas semicondutoras.

Heteroestruturas semicondutoras são apresentadas como um verdadeiro laboratório de estudos para efeitos de quantização, quando portadores são confinados em espaços nanométricos em uma, duas ou três dimensões. Hoje o estudo de heteroestruturas semicondutoras tais como pontos quânticos, fios quânticos e poços quânticos, está entre os tópicos mais estudados no mundo inteiro [3]. As inúmeras possibilidades que podem ser criadas, quando misturamos semicondutores com diferentes propriedades, acarretaram um avanço significativo no estudo básico de novas propriedades físicas, que são cada vez mais exploradas em diversos dispositivos. A demanda por dispositivos que apresentam propriedades superiores ao seu antecessor é uma das razões responsáveis pela indústria de semicondutores movimentar cerca de 340 bilhões de dólares em 2015[4]. E para que isso seja alcançado, estudo e pesquisa de novas estruturas é essencial.

Neste trabalho a técnica de epitaxia por feixe molecular[5] foi usada para o crescimento de nanoestruturas semicondutoras usando diferentes tipos de substratos[6]. A escolha do substrato utilizado durante a epitaxia é um fator

crucial para obtenção de estruturas com alta qualidade ou até mesmo novas estruturas. A diferença de parâmetro de rede entre substrato e material depositado vai conduzir a diferentes tipos de crescimento[7], como o crescimento de uma camada atômica plana ou crescimento de estruturas 3D como pontos quânticos. Ambas estruturas apresentam propriedades únicas e diversas aplicações, desde a confecção de um laser de pontos quânticos [8] ou uma célula solar de GaAs [9]. Mudar de forma controlada o potencial químico de uma superfície, surge como uma alternativa para o controle do crescimento epitaxial, uma vez que este é um dos fatores determinantes durante o crescimento destas nanoestruturas [10].

O crescimento de InAs sobre substratos de GaAs (001) é um dos mais antigos e explorados sistemas de heteroepitaxia [11–14]. Através da técnica de “*Self-assembled*”, ilhas de InAs são largamente exploradas na fabricação de dispositivos óticos e ótico-eletrônicos, como também no estudo básico do modelo de crescimento por heteroepitaxia [15–18]. Deste modo, além de estudos básicos de crescimento, tornou-se interessante o estudo de estruturas organizadas, usando substratos com padrões pré definidos para o crescimento[15,19–24]. Recentemente uma nova classe de substratos vem sendo usada para o crescimento de nanoestruturas auto organizadas [25–28]. A abordagem mais comum nestes tipos de trabalho é o uso de algum processo de litografia para definir padrões, como buracos no substrato, que será usado para o crescimento com o intuito de modular o potencial químico de superfície [10]. Outra forma alternativa nesta direção é o uso de nanomembranas auto-suportadas [29–33]com dimensãovertical e horizontal da ordem das nanoestruturas que são usadascomo substrato virtual[34,35]. Estudos mostraram que membranas parcialmente relaxadas formam estruturas tridimensionais (3D) no topo de substratos planos devido ao relaxamento da tensão[36–39]. Resultados experimentais do crescimento no topo de nanomembranas auto-suportadas mostram efeitos interessantes como de nucleação preferencial nas membranas e o ordenamento das nanoestruturas formadas[26,28,40,41]. Até agora, somente os elementos do grupo IV[26,28] ou o depósito de InAs sobre substratos do tipo *Silicon-on-Insulator*[25] foram explorados usando esta técnica de crescimento sobre nanomembranas, com a

aplicação, por exemplo, na confecção de lasers de cascata de alta qualidade do tipo SiGe no topo de membranas de SiGe[42]. Portanto o uso de nanomembranas surge como uma alternativa para o estudo básico de fenômenos de crescimento assim como a criação de novos tipos de estruturas semicondutoras. Na primeira parte deste trabalho nanomembranas semicondutoras parcialmente relaxadas foram usadas para o estudo da deposição de InAs.

Uma outra alternativa na direção da mudança do potencial químico de superfície, é a definição de padrões na superfície do substrato[10,19,43] que tiveram como resultados a obtenção de novas estruturas ou o ordenamento de pontos quânticos [44].

Pontos quânticos semicondutores tem sido um assunto estudado intensamente nas últimas três décadas. O mecanismo tradicional usado para a criação destas estruturas é baseado no crescimento induzido pela tensão epitaxial da diferença do parâmetro de rede do material depositado e do substrato, que resulta no crescimento do tipo Stranski-Krastanov [11–13]. Este método tem a desvantagem de que podem ocorrer o aparecimento de defeitos durante a formação da nanoestrutura. Nas últimas décadas vários métodos foram desenvolvidos para eliminar este problema e obter os chamados pontos quânticos não tensionados [45–48]. Em uma das estratégias, flutuações da espessura da camada do poço quântico formado por AlGaAs/GaAs/AlGaAs são usadas para obter emissões quânticas do tipo não tensionada[49,50]. Uma segunda alternativa a esse método é o uso de buracos que são preenchidos com uma estrutura ótica do tipo AlGaAs/GaAs/AlGaAs resultando em emissões do tipo ponto quântico na região do buraco que foi preenchido. Estratégias para a fabricação dos buracos incluem *in-situ etching*[51,52] com posterior preenchimento [45] ou a técnica de *etching* por Ga e posterior preenchimento [6,53,54]. Estas estruturas crescidas consistem em uma nova classe de emissores quânticos, e tem sido usado de forma variada, como em experimentos do estudo da interação do tipo *excitón-excitón* e *excitón-phonon* em conjunto de pontos quânticos [55], na criação de emissores do tipo *single-photon*[56–58] ou em aplicações do controle do *spin* nuclear para aplicações em computação quântica [59–61]. Alguns problemas apresentados é que os

atuais pontos quânticos são rasos o que torna difícil um bom confinamento quântico. Neste trabalho foi usada duas técnicas conjuntas, desoxidação assistida por Ga e *local droplet etching* para a obtenção de buracos que permitiram o crescimento de novas estruturas com uma boa barreira de confinamento.

O trabalho foi dividido em 6 capítulos. O capítulo 2 traz uma abordagem básica do crescimento de filmes semicondutores, da técnica de epitaxia por feixe molecular e alguns princípios básicos de crescimento usando o arseneto de gálio (GaAs).

No capítulo 3 é tratado o uso de substratos complacentes como uma alternativa para melhoria de propriedades de filmes semicondutores uma vez que estes podem compartilhar a tensão com o material depositado durante o crescimento. Além disso, este capítulo traz uma revisão sobre a técnica de “*Local Droplet Epitaxy*” e “*Local Droplet Etching*” como forma de modificação da superfície do substrato usado para o crescimento. Ambos os trabalhos desenvolvidos nesta tese exploraram as abordagens contidas neste capítulo como forma de modificar o potencial químico de superfície, possibilitando a criação de novas nanoestruturas e a observação de interessantes fenômenos de crescimento.

O capítulo 4 traz uma revisão bibliográfica e os resultados experimentais do novo método desenvolvido para o etching da superfície do substrato de GaAs, que consiste no uso de duas diferentes técnicas, *Ga assisted deoxidation* e *Local Droplet Etching*. Além disso, mostra o uso da técnica de limpeza por hidrogênio para a remoção do óxido nativo de nanomembranas semicondutoras.

O capítulo 5 traz os resultados da abordagem do uso de substratos complacentes para o crescimento epitaxial.

Neste capítulo foram usadas nanomembranas parcialmente relaxadas de InGaAs como substrato virtual com a intenção de estudarmos o comportamento do crescimento do InAs sobre este tipo de material. Tais amostras exibem três diferentes regiões [ver figura 5.1 (c)], que são definidas como: (i) “*unreleased*” areas, onde a parte epitaxial continua presa à camada

de sacrifício ligada ao substrato; (ii) “*release*”, “*bond-back*” areas, composta pela camada de InGaAs relaxada, que após a relaxação da tensão, liga-se novamente ao substrato de GaAs (001); e (iii) “*freestanding wrinkles*”, onde a camada de InGaAs forma as estruturas 3D. A formação das nanoestruturas auto organizadas é estudada nos substratos que exibem três padrões de rede diferentes [38]. Através da técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi estudado o fenômeno de migração de InAs depositado. Foi verificado que o InAs depositado, migrou completamente para a parte relaxada (*release area*), onde houve o acúmulo de InAs no topo das rugas. A migração ocorreu em distâncias da ordem de 60 μm durante o crescimento, deixando uma área plana, sem formação ou acúmulo de material nas outras áreas, onde a membrana continuou ligada ao substrato. Uma análise semi-quantitativa do “*misfit strain*”, que foi considerado o fator principal de mudança no potencial químico de superfície, revela que o relaxamento da membrana resulta em um ponto mínimo para o “*misfit strain*” para estas áreas, fator este que faz com que o material depositado tenda a migrar para estas áreas. Portanto a diferença do padrão de rede do InAs para estes pontos é menor, fazendo com que estas regiões ajam como sorvedouro para o InAs depositado ocorrendo uma enorme migração de material sobre a superfície. A grande migração observada está de acordo com cálculos [62] que predizem o aumento do coeficiente de difusão para superfícies com tensão compressiva de InGaAs. Finalmente, foi observado um acúmulo preferencial de material, InAs, no topo da parte relaxada das membranas (rugos) de InGaAs. As possíveis causas deste efeito podem ser a curvatura inicial da superfície da membrana, devido ao relaxamento da tensão, ou a transferência da tensão das nanoestruturas crescidas para o substrato complacente. O último cenário é suportado por medidas de difração de raio-X de incidência rasante, no qual evidências mostram a existência de regiões onde o material exibe diferentes padrões de rede, que vai entre os valores de padrão de rede do InAs e do GaAs.

No capítulo 6 foi demonstrada a fabricação de estruturas mesoscópicas de GaAs (MGS) que possuem atividade ótica à temperatura ambiente. A estrutura foi crescida pela técnica de epitaxia por feixe molecular combinando a técnica de desoxidação assistida por Ga [43,63] com a técnica *local droplet*

etching [6,64] em um sistema equipado com uma célula térmica de As. A morfologia do buraco inicial foi estudada pela técnica de microscopia de força atômica (AFM) no qual foi observado buracos com profundidade média de 19 nm e 200 nm de diâmetro. Estes buracos foram usados como padrões para o preenchimento com diferentes espessuras de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$. Foi demonstrado que uma espessura de 20 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ pode ser crescida sobre o buraco sem mudar significativamente as características iniciais do buraco.

A amostra com espessura de 20 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ foi usada como padrão para o preenchimento do buraco com diferentes espessuras de GaAs, gerando estruturas mesoscópicas alongadas na direção [1-10]. Estudos feitos por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) combinados com os resultados de AFM, permitiram um bom entendimento da estrutura formada. Medidas de micro fotoluminescência ($\mu\text{-PL}$) demonstraram emissão ótica da estrutura analisada à temperatura ambiente. Em baixas temperaturas foram observados vários picos espaçados devido à flutuação de altura da estrutura alongada. Medidas variando a temperatura da amostra indicaram um acoplamento eletrônico das diferentes regiões emissoras óticas, que são formadas pela flutuação do morro e do material que preencheu o buraco.

Capítulo 2

2 Epitaxia

2.1 O crescimento de filmes finos

O termo epitaxia refere-se à deposição de um filme cristalino sobre um substrato cristalino. Tem origem da palavra grega “*epitaxy*” com o seguinte significado: *epi* = acima e *taxis* = de maneira ordenada [65].

Desde a década de 60 vários esforços vem sendo tomados no campo do crescimento de filmes finos epitaxiais o que gerou o desenvolvimento de diferentes técnicas para obtenção de filmes finos como a epitaxia por fase líquida[66] e a epitaxia por fase de vapor[67].

O crescimento de filmes finos é um assunto complexo, uma vez que a obtenção de filmes de boa qualidade depende de diversos fatores como: temperatura do substrato, taxa de deposição, qualidade do material e tipo de material utilizado.

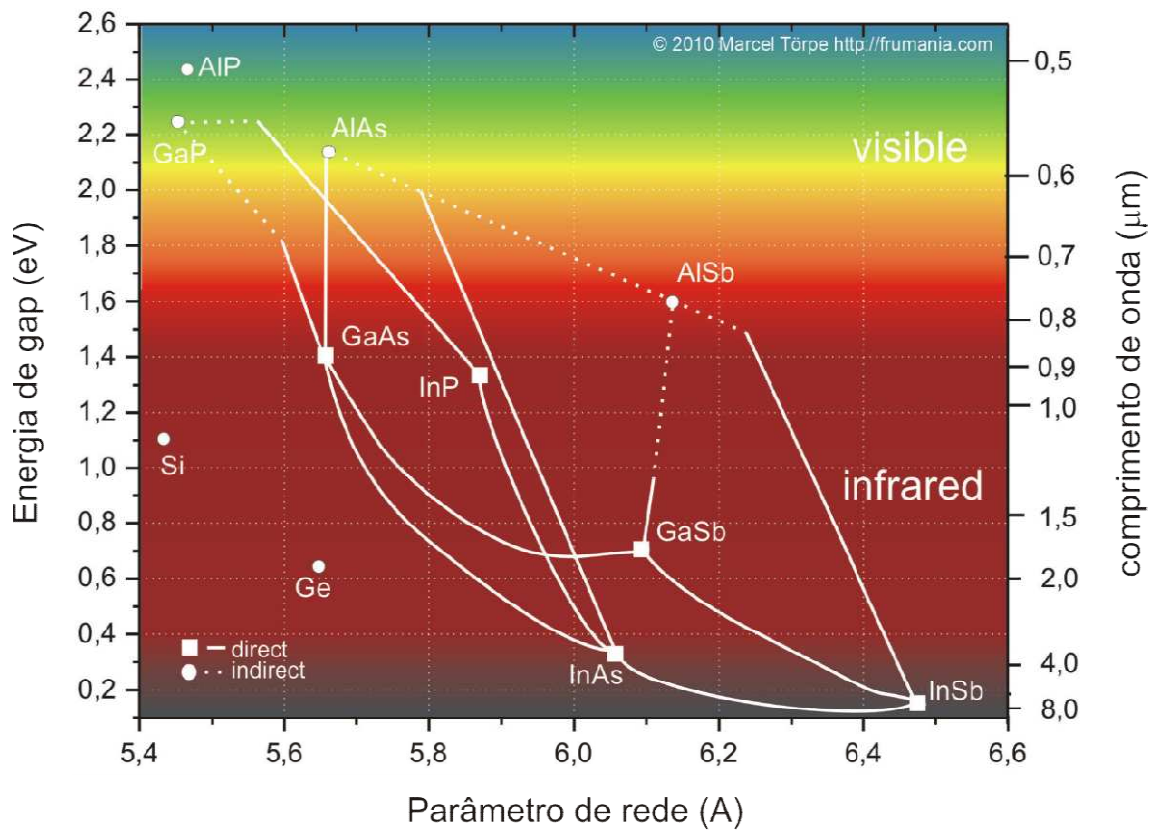


Figura2.1 - Parâmetro de rede vs. Energia de *gap* para elementos e compostos semicondutores. Figura extraída de [68]

A figura 2.1 exibe a mudança da transição de energia de *gap* para compostos semicondutores usados para obtenção de filmes finos de elementos do grupo III-V em função da mudança do parâmetro de rede. As propriedades físicas e morfológicas do filme epitaxial podem ser exploradas de acordo com este gráfico. Diferentes materiais com parâmetros de rede e energia de *gap* diferentes podem ser combinados para a obtenção de filmes finos. Um conceito básico que pode ser explorado da figura 2.1 é o da criação de barreiras de confinamento, este conceito consiste na mistura de diferentes materiais com *gaps* diferentes, com o intuito de explorar o alinhamento de bandas destes materiais. Quando as dimensões da heteroestrutura formada é suficientemente pequena, o alinhamento das bandas irá gerar uma barreira de potencial para o confinamento quântico.

A homoepitaxia se caracteriza pelo crescimento de um filme fino de material igual ao material do substrato, como exemplo temos o crescimento de arseneto de gálio (GaAs) sobre um substrato de GaAs, neste tipo de crescimento a camada se forma de forma não tensionada. A heteroepitaxia consiste na deposição de um material sobre um substrato de diferente material, exemplo, a deposição de InAs que possui parâmetro de rede de 6,05 Å sobre um substrato de GaAs com parâmetro de rede de 5,65 Å como é visto na figura 2.1. Estes dois materiais possuem uma diferença de parâmetro de rede (*lattice mismatch* “ f ”) de 6,6 % onde $f = (a_c - a_s) / a_c$ sendo a_s o valor do parâmetro de rede do substrato e a_c o da camada, portanto o InAs terá que se adequar ao parâmetro de rede do GaAs durante a formação do filme epitaxial crescendo como uma tensão de compressão. Esta tensão pode ser usada de forma intencional na chamada engenharia de *strain* [69] como forma de melhorar as propriedades físicas de um material ou para a obtenção de heteroestruturas com propriedades óticas diferentes. A manipulação de materiais permite a mudança do tipo de transição ótica como por exemplo do tipo *gap* indireto para direto como é o caso quando criamos uma liga ternária de GaAlSb. Para uma determinada concentração de Al adicionada ao GaSb teremos a mudança do tipo de emissão da liga passando de *gap* direto para indireto como pode ser visto na figura 2.1. A tensão de formação do filme epitaxial pode ser compressiva como no caso do crescimento de InAs sobre GaAs ou de forma tensionada quando depositamos InAs sobre InSb.

A tensão durante a formação do filme epitaxial pode vir a causar degradação das propriedades físicas do filme através do aparecimento de defeitos [70].

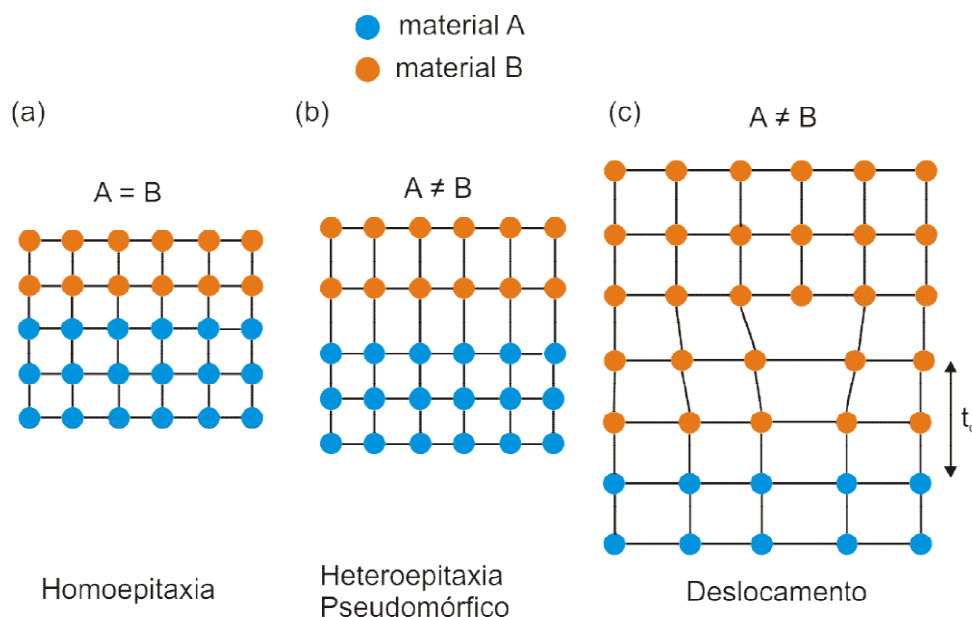


Figura 2.2 – (a) crescimento homoepitaxial; (b) crescimento pseudomórfico; (c) aparecimento de defeitos após atingir a espessura crítica de crescimento t_c .

A figura 2.2 mostra os diferentes tipos de crescimento devido a diferença do parâmetro de rede dos materiais utilizados.

A figura 2.2 (a) mostra o crescimento homoepitaxial, como descrito anteriormente, neste tipo de crescimento o filme crescido é do mesmo material utilizado no substrato.

Na figura 2.2 (b) temos a heteroepitaxia que consiste no crescimento de um filme de material diferente usado para o substrato. Neste tipo de crescimento, como forma do filme epitaxial crescer seguindo o mesmo parâmetro de rede do substrato escolhido poderemos ter a formação de deslocamentos (defeitos) como é visto na figura 2.2 (c). Quando o filme segue o mesmo parâmetro de rede do substrato sem aparecimento de defeitos, dizemos que o filme cresceu de forma coerente, tal crescimento é nomeado como crescimento pseudomórfico.

O surgimento de defeitos em filmes epitaxiais é um tópico importante e amplamente estudado uma vez que o crescimento de filmes finos de alta

qualidade é uma demanda científica para a melhoria da qualidade de dispositivos óticos como *Leds (light emitting diode)*[71].

Durante o processo de formação do filme epitaxial pseudomórfico cria-se uma energia elástica de deformação devido a adequação do parâmetro de rede do filme ao substrato, essa energia em geral definida como “*strain energy*”. Essa energia elástica aumenta linearmente com a espessura do filme e de forma quadrática com a diferença do *misfit strain*[7]. Em algum momento esta energia é maior do que a energia necessária para a formação de deslocamentos, e, portanto, teremos a formação de defeitos no filme, acarretando um crescimento incoerente. A espessura no qual esse fenômeno acontece é chamado de *espessura crítica de crescimento* t_c e pode ser visualizado na figura 2.2 (c).

Diferentes modos de crescimentos podem ser observados durante o crescimento de um filme epitaxial dentre eles temos os três modos básicos de crescimento: Frank-van der Merwe, Volmer-Weber e Stranski-Krastranov. Estes modos de crescimento permitem a formação de diferentes estruturas semicondutoras desde filmes finos epitaxiais até a formação de ilhas semicondutoras.

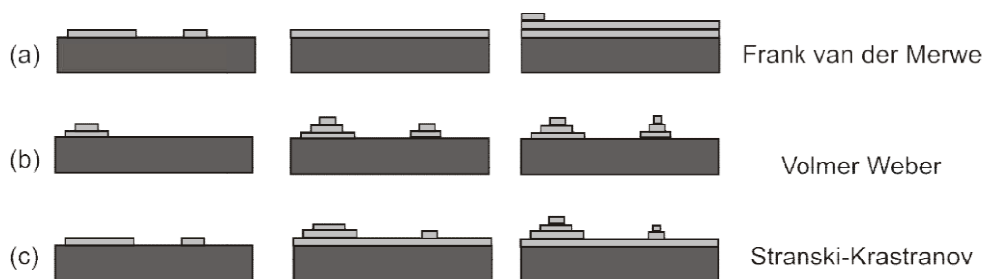


Figura 2.3 - Modos de crescimento epitaxial (a) Frank van der Merwe (b) Volmer Weber e (c) Stranski-Krastranov.

A figura 2.3 descreve os três modos básicos de crescimento durante a deposição epitaxial, ao qual depende da interação das partículas que irão

formar o filme com o substrato escolhido. No primeiro modo de crescimento conhecido como Frank-van der Merwe visto na figura 2.3 (a), a interação dos átomos com a superfície é maior do que a interação mútua entre eles, devido a isso estes átomos irão se ligar a superfície até que uma camada seja completada. Podemos ver isso na figura 2.3 (a), este modo é conhecido como “camada por camada”.

A figura 2.3 (b) descreve o modo conhecido como Volmer-Weber, neste modo a interação mútua entre partículas que irão formar o filme é maior do que a interação com o substrato, devido a isso teremos a aglomeração e formação de estruturas 3D que na maioria dos casos são formadas de forma incoerente. Porém existem alguns casos onde teremos a formação de ilhas coerentes [72].

No último modo de crescimento Stranski-Krastranov visto na figura 2.3 (c) em um primeiro momento teremos a formação de estruturas 2D, porém após atingirmos uma espessura crítica de crescimento, a energia elástica de compressão no filme vai ser tão grande que vai gerar a formação de estruturas 3D como forma de minimizar a energia total do sistema.

Em termos termodinâmicos de energia, os três modos de crescimento epitaxial podem ser analisados através da minimização da energia de superfície. Para isso definimos uma grandeza conhecida como tensão superficial γ , que pode ser compreendida como a força necessária para aumentar a área superficial da gota. Essa grandeza também pode ser definida como $\gamma = U/A$, onde U é a energia de superfície e A é a área da gota. A energia de superfície U é definida como a variação da energia quando uma nova superfície é criada [73].

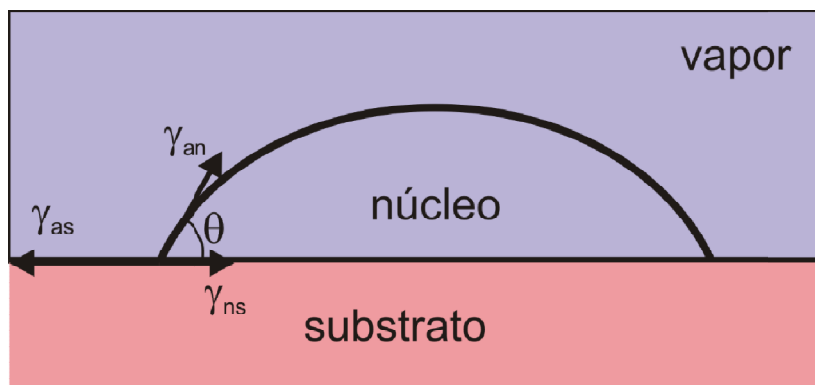


Figura 2.4 – Núcleo formado sobre um substrato. A tensão de superfície γ ditará o valor do ângulo de molhamento θ .

A figura 2.4 representa a formação de um núcleo sobre um substrato. O balanço das energias de superfície vai ditar a formação do filme. Os termos γ_{as} , γ_{an} e γ_{ns} representam a tensão de superfície na interface ambiente/substrato, ambiente/núcleo e núcleo/substrato respectivamente. Da figura extraímos a relação de Young:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{as} - \gamma_{ns}}{\gamma_{an}}$$

O ângulo de molhamento θ vai variar entre 0° a 180° dependendo da afinidade dos átomos com a superfície do substrato como foi discutido anteriormente. Para $\theta = 0^\circ$ da relação de Young teremos que $\gamma_{as} = \gamma_{ns} + \gamma_{an}$. Se esta condição for satisfeita ou o termo γ_{as} exceda a soma dos outros dois teremos uma camada de molhamento formada, assim o crescimento vai acontecer no modo camada por camada referido como Frank-Van der Merve.

Para um ângulo de molhamento $\theta = 180^\circ$ teremos $\gamma_{ns} = \gamma_{as} + \gamma_{an}$ ou se o valor de γ_{ns} for maior que os outros dois termos não teremos o molhamento da superfície, isso significa que a energia de superfície vai se minimizar se o máximo da superfície do substrato não ser molhado pelo material do núcleo,

que possui uma energia de superfície maior γ_{na} . Como resultado teremos o crescimento de estruturas 3D conhecido como Volmer Weber.

O último modo de crescimento Stranski-Krastranov é um modo intermediário. Em um primeiro momento teremos a relação $\gamma_{as} > \gamma_{ns} + \gamma_{an}$ condição para o crescimento no modo camada por camada, porém devido a um acúmulo gradual de energia elástica (*strain*) teremos a mudança do modo de crescimento, com o aparecimento de estruturas 3D no topo das camadas atômicas. A formação das estruturas 3D é uma forma do sistema minimizar a energia do sistema, esta forma de minimização é diferente da comentada anteriormente onde temos o aparecimento de defeitos no filme epitaxial formado, assim neste modo a estrutura formada seguirá um crescimento epitaxial coerente.

2.2 Epitaxia por feixe molecular

A epitaxia por feixe molecular (*MBE*) é uma técnica de deposição de filmes finos que permite a utilização de uma gama extensa de materiais, desde semicondutores, óxidos, metais e materiais magnéticos [74]. A técnica consiste na evaporação de materiais ultrapuros em um ambiente de ultra alto vácuo sobre um substrato cristalino [5]. Muitos anos de trabalhos e estudos foram necessários em diversas áreas como ultra alto vácuo, pureza de materiais e técnicas de análise *in-situ*, até o surgimento da técnica de epitaxia por feixe molecular nos laboratórios Bell no final da década de 60. John Arthur e Alfred Cho são considerados por muitos como os criadores da técnica [75]. O primeiro trabalho publicado por Arthur foi um estudo dos mecanismos de crescimento do GaAs, mais especificamente um estudo dos *surface lifetime* de átomos de Ga e As₂ sobre um substrato de GaAs [76]. Cho ingressou no grupo de Arthur em 1968, após finalizar seu doutorado. Ele adaptou um sistema existente de ultra alto vácuo em um sistema de MBE, porém com um diferencial que traria novas possibilidades para a compreensão e estudo dos semicondutores, que foi a

incorporação de técnicas de caracterização *in-situ* como espectroscopia Auger (AES) e difração de elétrons de alta energia (RHEED). Cho publicou importantes resultados do estudo e compreensão do crescimento de filmes epitaxiais do tipo III-V, porém o grande diferencial de seu trabalho foi quando ele demonstrou que a técnica permitia o crescimento de filmes com importantes aplicações a dispositivos com uma qualidade superior [77,78].

Desde sua criação até os dias de hoje, a técnica de epitaxia por feixe molecular possibilitou a modelagem da atual indústria semicondutora e da compreensão de vários fenômenos físicos. Nas palavras de Kroemer “O grande avanço tecnológico para a criação de heteroestruturas, somente foi possível com o aparecimento da técnica de epitaxia por feixe molecular” [79]. Isso permitiu diversos estudos que foram laureados com o prêmio Nobel, como a observação do fenômeno de tunelamento em semicondutores e supercondutores por Leo Esaki [80] e o fracionamento do efeito Hall Quântico visto em amostras semicondutoras de alta mobilidade eletrônica [81].

A técnica, como W. Patrick descreveu em um artigo na *Nature Nanotechnology*[82], merece uma menção honrosa nos livros de história devido ao fato de desempenhar um papel fundamental no desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia.

Na figura 2.1 podemos ver um típico sistema de epitaxia por feixe molecular (LNNano – LCS – Campinas – Brasil). Tais sistemas são basicamente compostos por uma câmara de introdução, câmara de preparação de amostras, câmara principal de crescimento, células de efusão e sistema de vácuo.

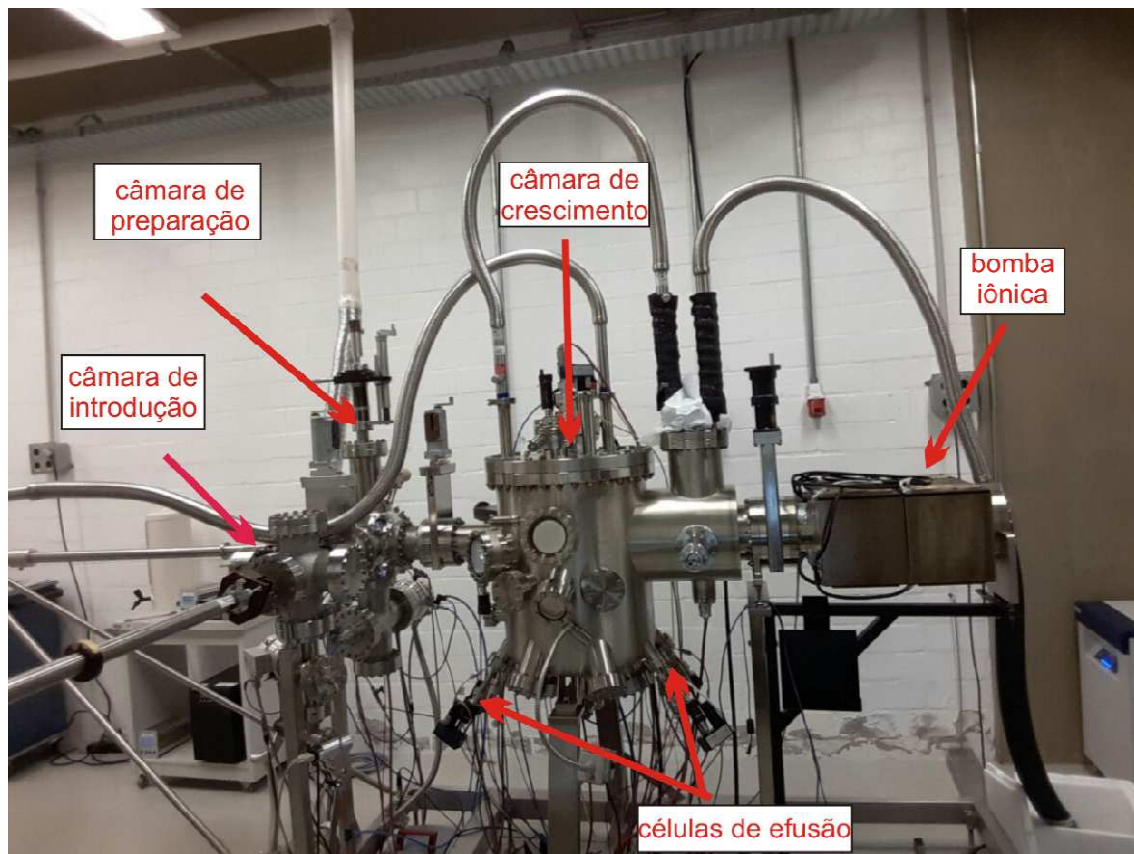


Figura 2.5 -Sistema básico de epitaxia por feixe molecular no qual é possível a identificação dos principais componentes como bombas de vácuo, células de efusão, câmaras: introdução, preparação e crescimento.

A câmara de introdução, como o próprio nome diz, serve para introduzir a amostra no sistema de ultra alto vácuo sem quebrar o vácuo das outras câmaras. A câmara de preparação serve para a limpeza da amostra antes do crescimento, como por exemplo, limpeza com hidrogênio atômico para remoção da camada de óxido da superfície do substrato. Já a câmara de crescimento é onde realmente acontece a deposição dos materiais ultrapuros contidos nas células de crescimento. Tudo isso acontece em um ambiente de ultra alto vácuo provido (no caso da figura 2.1) por um conjunto de bombas: mecânica, turbo molecular, iônica e um “*shroud*” (jaqueta) refrigerada com nitrogênio líquido.

O fato de o crescimento usando a técnica de MBE acontecer em um ambiente de ultra alto vácuo permite um controle muito preciso da incorporação

de impurezas não intencionais durante o crescimento dos filmes, assim como o uso de técnicas de caracterização *in-situ* como o RHEED (*Reflection high-energy electron diffraction*), espectroscopia Auger, elipsometria, microscopia de tunelamento entre outras. Uma outra grande vantagem do uso da técnica é a precisão da espessura dos filmes depositados. A técnica permite o crescimento com precisão de monocamadas atômicas.

Uma das principais consequências de se trabalhar em um ambiente de ultra alto vácuo é que o transporte de átomos acontece no regime molecular [83], oposto da técnica concorrente, como a epitaxia por fase de vapor (MOCVD) [84] onde o transporte se baseia no regime viscoso. O regime molecular se caracteriza pelo fato de que não existe interação dos seus constituintes, átomos ou moléculas, e estes podem caminhar longas distâncias sem qualquer interação. Basicamente, uma partícula ou molécula que sai da célula de efusão percorre todo o caminho dentro da câmara até chegar à superfície do substrato sem nenhuma interação ao longo do percurso [85].

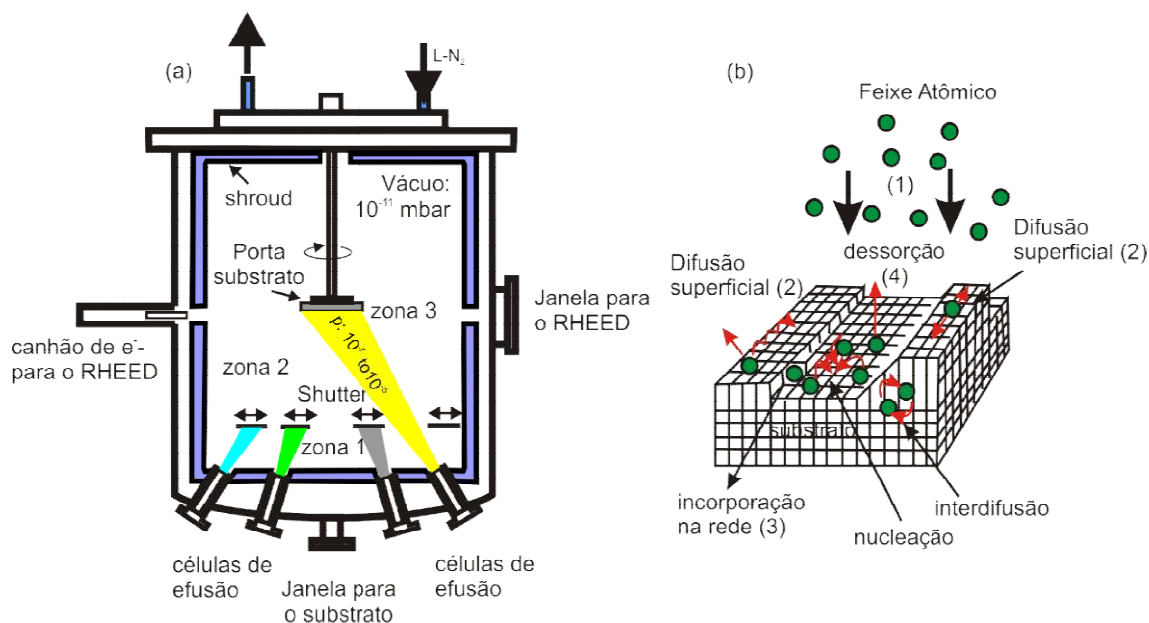


Figura 2.6 -(a) desenho esquemático do interior da câmara de MBE, onde podemos ver os principais componentes como RHEED, células e suporte do substrato, distribuídos pelas 3 zonas de crescimento (b) desenho esquemático dos processos de superfície envolvidos durante a formação do filme. Figura cedida por C.Deneke e adaptada de [85]

A figura 2.6 é um desenho esquemático mostrando o interior da câmara principal de crescimento com as respectivas zonas de interação e os fenômenos cinéticos durante a formação do filme epitaxial.

Na figura 2.6 (a) temos o interior da câmara de crescimento onde pode-se ver os principais componentes do sistema como as células de efusão, o porta substrato e o sistema de monitoramento RHEED. Na figura 2.6 (b) temos um desenho esquemático da superfície do substrato. Devido ao fato que as partículas que chegam a superfície do substrato possuem uma temperatura diferente do substrato, os átomos estarão sujeitos aos fenômenos físicos de superfície.

Podemos dividir o sistema do MBE em três zonas diferentes (figura 2.6a): (1) a zona de formação do feixe. Neste caso composta pelas células de efusão e os *shutters* (que têm como função obstruir ou permitir a passagem do feixe). Nesta zona o controle da temperatura ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) das células é essencial para que haja reprodutibilidade e controle das amostras crescidas; (2) a segunda zona é a câmara de crescimento, onde os feixes gerados pelas células se interceptam. Muito pouco se sabe sobre esta zona, a suposição é que como o livre caminho médio das partículas que geram o feixe é muito grande, nenhum tipo de reação aconteça nessa região; (3) a última zona é a interface entre o substrato e a câmara de vácuo. E nesta região onde acontecerão todas as reações físicas para o crescimento do filme. Diferente de outros sistemas, o crescimento em MBE acontece longe do equilíbrio termodinâmico, consequência do fato de se ter o substrato em uma temperatura diferente dos átomos que chegam do feixe molecular, assim estes terão uma distribuição de energia característica da temperatura da célula que foi gerado.

Na terceira zona, especificamente na superfície da amostra, o processo de crescimento epitaxial acontece baseado nos seguintes fenômenos de superfície [ver figura 2.6 (b)] [85,86]:

1. Adsorção dos constituintes do feixe molecular que chegam à superfície do substrato,
2. Dissociação e/ou migração das moléculas adsorvidas,

3. Incorporação dos átomos nos sítios do filme crescido,
4. Dessorção térmica dos átomos não incorporados ao filme.

Uma vez que átomos/moléculas chegam à superfície do substrato deve-se escolher as condições de crescimento para que os fenômenos observados na figura 2.6 (b) sejam efetivos. Como exemplo, uma temperatura do substrato propícia para a formação de camadas atômicas planas.

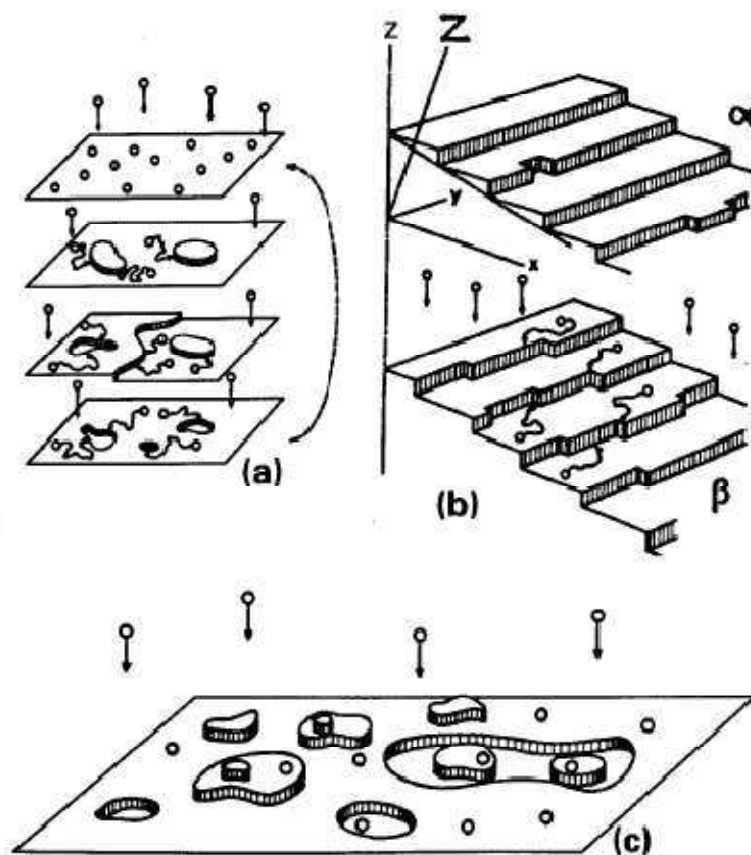


Figura 2.7 – Crescimento de um filme epitaxial. (a) Filme epitaxial crescido em um substrato plano. (b) filme crescido sobre terraços atômicos. (c) filme crescido com temperatura baixa ao qual representa um baixo coeficiente de difusão para os átomos. Figura extraída de [87]

A figura 2.7 mostra três exemplos do processo de crescimento epitaxial com diferentes condições de crescimento.

Na figura 2.7 (a) temos o crescimento de um filme usando como substrato uma superfície plana. Temos o princípio de formação do filme, no qual átomos são adsorvidos a superfície e começam a se difundir até que dois destes átomos se encontrem formando um dímero. Outros átomos irão se juntar a este dímero formando um terraço na superfície. Este processo irá ocorrer em toda a superfície com consequente formação de outros terraços. Quando estes terraços alcançam um determinado tamanho haverá uma competição para atrair os átomos e nenhum outro terraço irá se formar até a coalescência mútua e total formação da camada. Esse processo irá acontecer de forma cíclica, o que é a causa da mudança de intensidade durante medidas de difração por RHEED. Devido a isso podemos usar o RHEED como um modo de medir a taxa de crescimento do filme epitaxial.

Como dito anteriormente, a temperatura do substrato desempenha um importante parâmetro no crescimento epitaxial. A figura 2.7 (b) mostra o processo de crescimento por degraus. Neste método a temperatura é suficiente para aumentar o coeficiente de difusão dos átomos de tal ponto que o crescimento não mais se dará pela nucleação de terraços, porém pelo avanço de degraus pré-existentes. Em geral estes degraus estão sempre presentes na superfície de um substrato devido as imperfeições do corte durante a preparação do *wafer* (*miscut*).

A figura 2.7 (c) representa um crescimento a baixas temperaturas. Este tipo de crescimento será caracterizado pela formação de uma superfície rugosa devido ao baixo coeficiente de difusão dos átomos, o que vai acarretar na formação de vários terraços atômicos.

Além dos aspectos cinéticos discutidos na figura 2.6 e 2.7 o crescimento de filmes finos epitaxiais por *MBE* envolve aspectos termodinâmicos. O crescimento de estruturas requer algum desvio do equilíbrio termodinâmico. O crescimento de nanoestruturas depende do potencial químico de superfície. Este exerce uma grande influência na difusão de átomos na superfície. O potencial químico de superfície é definido como a variação da energia livre de Gibbs por partícula/átomo.

$$\mu = \left[\frac{\partial}{\partial N} (F + PV) \right]_{T,P} = \left[\frac{\partial G}{\partial N} \right]_{T,P}$$

Onde F é a energia livre de Helmholtz; G é a energia livre de Gibbs; N é o número de partículas; P é pressão e V volume.

No processo de crescimento de um filme epitaxial, o potencial químico de superfície desempenha um papel muito importante uma vez que este controla a evolução da topografia via transporte de massa, em que átomos difundem de regiões de alto potencial químico de superfície para regiões de baixo potencial químico de superfície.

Em um estudo envolvendo o crescimento de pontos quânticos de InAs auto organizados separados por uma camada de espaçamento Xie demonstrou que o potencial químico de superfície modificado por uma tensão na camada é a força motriz para a difusão e nucleação preferencial de ilhas de InAs, acarretando em uma organização das ilhas [88]. A expressão usada para a análise do potencial químico de superfície é dada por:

$$\mu(x, y, z = z_s) = \mu_0 + \frac{\Omega}{2E} \epsilon_\tau^2 + U\Omega\kappa - \Omega\gamma_{nn}$$

Onde μ_0 é o potencial químico de superfície para uma superfície não tensionada de InAs; Ω é o volume atômico; E é o módulo de Young; U é a energia livre de superfície. O segundo termo é a contribuição devido a tensão tangencial (ϵ_τ), o terceiro termo advém da contribuição da curvatura da superfície (κ), e o quarto termo γ_{nn} é a contribuição da tensão normal a superfície.

Em uma simplificação para filmes curvados (rugos) como os tratados no capítulo 5, Yang calculou o potencial químico de superfície levando em conta apenas a influência da mudança do *misfit strain* ϵ e da curvatura da superfície κ , portanto:

$$\mu(x, y, z = z_s) = \mu_0 + \Omega\kappa U + \Omega E_s$$

Onde $E_s \propto \epsilon^2$, representa a energia local de relaxamento do filme, o que indica que o potencial químico de superfície (μ) tem uma relação de proporcionalidade direta ao quadrado com o *misfit strain* (ϵ) [10], que surge devido a forma curvada do filme. A relação do potencial químico de superfície com a mudança do *misfit strain* não é bem entendida, outros trabalhos sugerem uma relação linear [89] .

2.3 Epitaxia de semicondutores do grupo III-V

Na construção de dispositivos de alta performance o arseneto de gálio (GaAs) tem papel fundamental, uma vez que apresenta propriedades superiores para determinadas aplicações às do silício. Algumas propriedades do GaAs como a alta mobilidade eletrônica [90], tornam-no essencial para aplicações em dispositivos de ultra alta frequência. Uma outra característica importante é ele ser um semicondutor de *gap direto*, o que o torna mais eficiente na confecção de dispositivos eletro-óticos como *leds* e *lasers*. Por possuir um alto *gap* de energia, o GaAs pode operar em dispositivos submetidos a altas temperaturas e também em dispositivos sujeito a degradação por radiação, como satélites [91].

A figura 2.5 mostra uma célula unitária do GaAs, elemento da família III-V da tabela periódica que possui um *gap direto*. Ele consiste em uma estrutura do tipo cúbica de face centrada conhecida como blenda de zinco, com parâmetro de rede de 5,653 Angstrons à temperatura ambiente. Esta estrutura contém um átomo em cada vértice e em cada face do cubo. Cada átomo se ligará a quatro vizinhos formando assim tetraedros regulares.

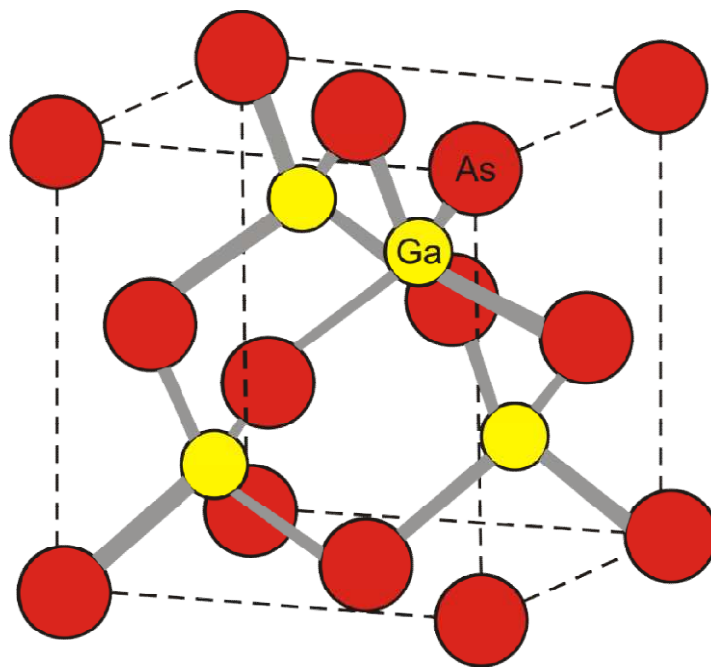


Figura 2.8 - Célula unitária do GaAs, conhecida como estrutura de blenda de zinco.

Industrialmente, cristais de GaAs são obtidos por 2 técnicas diferentes, o método de Czochralski (CZ) e o método de barca “*boat method*”[91]. A epitaxia por feixe molecular é uma das melhores técnicas para obtenção de filmes finos de alta qualidade de GaAs[83].

O crescimento epitaxial de GaAs teve seu salto de importância com a possibilidade de crescimento de diversas novas estruturas como poços quânticos e super redes. O fato do GaAs ter o parâmetro de rede muito próximo do AlAs possibilitou o crescimento de camadas com diferentes energias de *gap*, como por exemplo o GaAs/AlGaAs. Apesar de tais estudos terem começado na década de 70 e 80, ainda hoje o estudo e crescimento de tais materiais é necessário, pelo fato de a cada momento serem descobertas ou desenvolvidas novas estruturas, como por exemplo, as estruturas mesoscópicas de GaAs desenvolvidas neste trabalho, com características óticas únicas.

O crescimento de filmes finos de GaAs pela técnica de MBE é de alta complexidade, e depende de vários fatores como temperatura, pressão de As e reconstrução da superfície[92].

Em geral, o processo de adsorção do grupo III-V acontece em duas fases distintas, envolvendo processos de fisissorção e quimissorção[76,93]. Moléculas do grupo V como por exemplo As_2 chegam a superfície do substrato, onde acontece em um primeiro momento um processo de fisissorção. Dependendo da temperatura do substrato, esta molécula vai se quebrar e começar a migração pela superfície até encontrar um sítio propício para que aconteça a quimissorção. A probabilidade de incorporação ν do dímero de As_2 de se ligar quimicamente ao substrato depende do número de ligações disponíveis que ele pode fazer com o Ga da superfície [76,93]. Essa probabilidade é zero ($\nu=0$), a menos que átomos de Ga estejam presentes na superfície. Os átomos de Ga podem ser provenientes da célula de evaporação ou devido a altas temperaturas de crescimento que aumentam a chance de dessorção do As causando um aumento de sítios de Ga na superfície. Para uma superfície rica em Ga esse coeficiente de incorporação é máximo ($\nu=1$) [94]. A incorporação de Ga à superfície se dá através de um processo de quimissorção. Após isso, o átomo de Ga irá migrar pela superfície até encontrar um sítio de As disponível para que ocorra a incorporação.

O resultado fundamental desse processo descrito é que no crescimento do GaAs pode-se usar um excesso de As na superfície (*As-rich condition*) como forma de controle do crescimento do filme. Assim a taxa de deposição será controlada pelo fluxo do elemento do grupo III (Ga).

O controle preciso da temperatura da amostra é fundamental na técnica de epitaxia por feixe molecular. Ao longo dos anos diversos modos de medida de temperatura já foram propostos como o uso de pirômetros óticos[95] ou do *bandit*[96,97]. O pirômetro ótico é basicamente composto por um sistema ótico e um sistema de detecção. O primeiro tem como função focalizar a radiação térmica do objeto sobre um detector, que irá medir o valor da temperatura baseado na lei de Stefan-Boltzmann que estabelece que a energia irradiada

por unidade de área de um corpo negro na unidade de tempo é proporcional a quarta potência de sua temperatura T . O pirômetro ótico pode apresentar problemas de medida devido a diversos fatores como oxidação da amostra ou rugosidade. O segundo método conhecido como “*Bandit*” faz a leitura da temperatura do substrato baseado na dependência ótica de absorção da borda de radiação do semiconductor. Este é um método mais preciso, porém de alto custo. Uma alternativa para calibração da temperatura da amostra é o uso da técnica de “*RHEED*” combinado com a medição da temperatura com um termopar. Em geral o termopar é colocado no espaço entre a amostra e o aquecedor. Porém a temperatura real da amostra e a indicada pelo termopar sempre têm valores diferentes, uma vez que o termopar não está em contato com a amostra.

O substrato de GaAs ao ser exposto ao ambiente é coberto por uma camada natural de óxido. Ao aquecemos o substrato a uma temperatura de 580°C este óxido é removido[98]. Este fenômeno junto com a ajuda de um sistema de monitoramento RHEED pode ser usado como um ponto de calibração da temperatura do substrato.

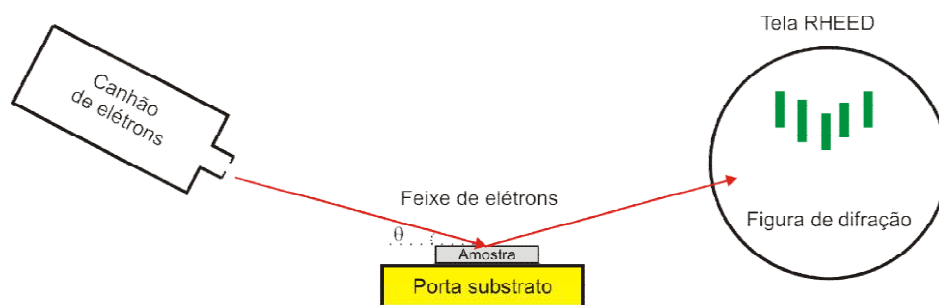


Figura 2.9– Desenho esquemático mostrando o sistema RHEED

A figura 2.9 é um desenho esquemático mostrando os principais componentes do sistema RHEED [99]. O sistema é composto por um canhão de elétrons que tem como função gerar um feixe de elétrons de alta energia

que irá se difratar na superfície do substrato com um ângulo rasante θ entre $1-2^\circ$. O valor desse ângulo vai garantir a interação do feixe com apenas algumas camadas atômicas, o que faz da técnica uma importante ferramenta para análise da superfície. A figura de difração formada da interação do feixe de elétrons com as camadas atômicas poderá ser vista na tela RHEED.

A figura 2.10 mostra a evolução do padrão do RHEED durante a desoxidação por aquecimento da amostra. Na figura 2.10 (a) podemos notar que apenas alguns pontos podem ser vistos na tela. Estes pontos iniciais vão depender da espessura da camada de óxido na superfície do GaAs. A alta umidade no Brasil é um problema sério para o armazenamento do GaAs, uma vez que o armazenamento incorreto pode gerar problemas para a desoxidação da camada nativa de óxido, ocasionando problemas durante o crescimento. Uma maneira adequada de armazenamento do substrato é mantê-lo dentro da embalagem original e guardado dentro da geladeira. Para substratos do tipo “*EpiReady*”, que acabaram de ser abertos e estavam armazenados corretamente, o padrão inicial do RHEED terá a forma aparente da figura 2.10(a). Para uma amostra com alta espessura de óxido, o RHEED pode não apresentar qualquer ponto devido a reflexão difusa do feixe de elétrons. A figura 2.10 (b) mostra o padrão após a desoxidação completa do óxido nativo do GaAs. Em geral este procedimento é feito da seguinte maneira:

1. Primeiro eleva-se a temperatura do substrato até 500°C .
2. Depois disso, a temperatura é elevada através de uma rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até por volta de 600°C .
3. Durante este tempo, pode-se ver claramente a mudança do RHEED da figura 2.10 (a) para (b).

O padrão RHEED após a desoxidação será parecido com pontos na tela, o que representa uma figura de difração de estruturas 3D [figura 2.10 (b)], que surge devido a rugosidade que se forma após o desprendimento do óxido da superfície. Após depositarmos algumas camadas de GaAs sobre a superfície, o RHEED vai passar a mostrar o padrão de uma estrutura 2D [figura 2.10(e)] o que indica que a superfície do substrato de GaAs está plana novamente.

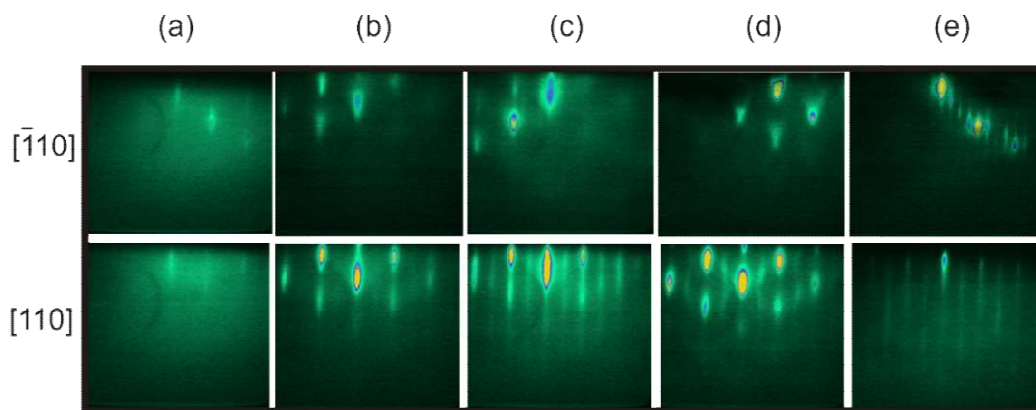


Figura 2.10 - Padrão RHEED para diferentes configurações superficiais. (a) substrato com camada de óxido (b) substrato desoxidado a 580°C (c) com 10 segundos de crescimento de GaAs (d) 30 segundos. (e) superfície após o crescimento de 5 nm de GaAs. Figura adaptada de [68].

O GaAs apresenta vários tipos de reconstruções de superfície [100,101], que depende da temperatura do substrato ou da pressão equivalente de As dentro da câmara de crescimento. Os diferentes tipos de reconstruções da superfície são uma forma dos átomos minimizarem a energia da superfície, e é um fator determinante na hora do crescimento epitaxial. Cada tipo de reconstrução é usado para o crescimento de filmes para distintas aplicações. Dispositivos para aplicação em optoeletrônica são crescidos com uma reconstrução superficial do tipo 2x4 entre uma temperatura de 580 – 600°C. Já dispositivos exóticos para aplicações em spintrônica são crescidos com uma reconstrução do tipo c(4x4) em torno de 200 – 300°C [102,103]. A mudança na superfície é um processo termodinâmico de transição de fase [101], o que levou diversos cientistas a usá-la como um método mais preciso para estimar o valor da temperatura da superfície da amostra [103]. Técnicas de caracterização *in-situ* como o RHEED e a microscopia de tunelamento possibilitaram o estudo e a melhor compreensão das diferentes formas de reconstrução [92,102,104,105].

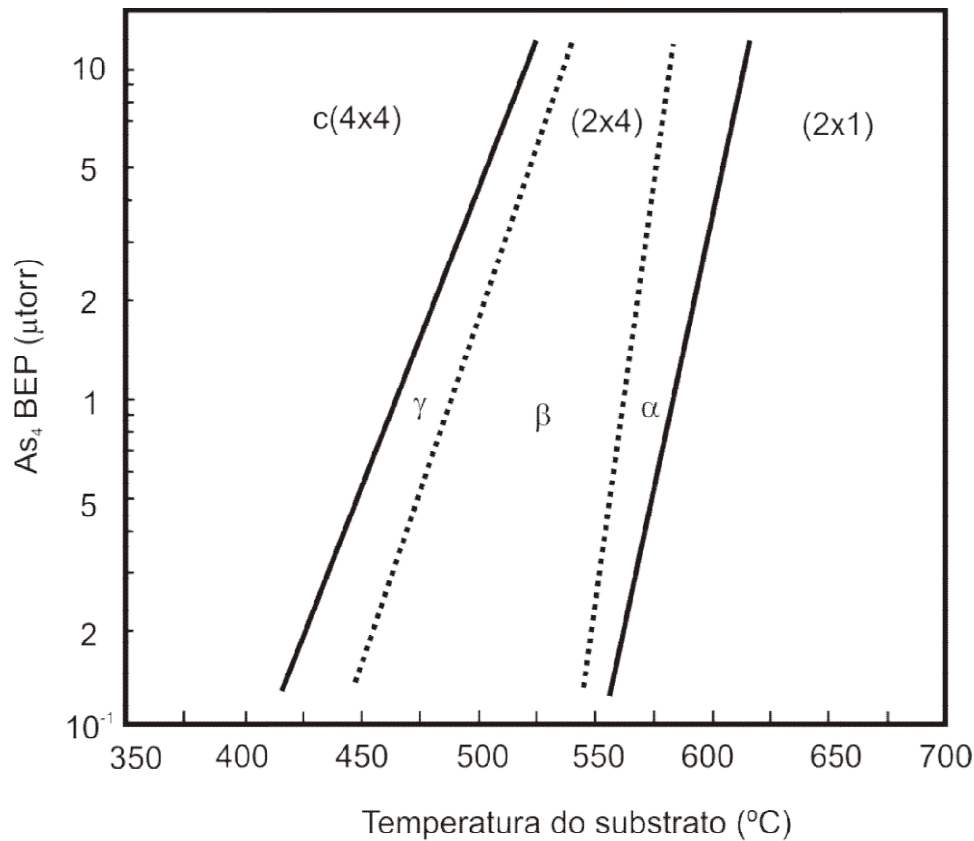


Figura 2.11 – Diagrama de reconstrução da superfície do GaAs em função a mudança da temperatura do substrato pela pressão equivalente de As_4 para uma superfície rica em As. [102]

A figura 2.11 mostra o diagrama de fase obtido para a reconstrução da superfície do GaAs em função da mudança de temperatura e a pressão equivalente de As_4 . A linha sólida indica a mudança de fase para os três diferentes tipos de reconstruções. A linha pontilhada indica a mudança para as diferentes fases da reconstrução do tipo (2×4) .

O procedimento para determinar a temperatura do substrato pela mudança da reconstrução da superfície é bem simples (ver figura 2.12). Através do RHEED conseguimos distinguir claramente a mudança da reconstrução do tipo $c(4 \times 4)$ para o padrão $\gamma(2 \times 4)$. A mudança no padrão de difração do RHEED pode ser facilmente vista quando colocamos o substrato na direção de reflexão (-110) . Em geral, essa mudança acontece para uma faixa de temperatura em torno de $(T_{\text{deox}} - 80^{\circ}\text{C})$ onde T_{deox} é a temperatura de

desoxidação do óxido da superfície. O procedimento para se visualizar a reconstrução da superfície é feito do seguinte modo:

1. Se o T_{deox} for visualizado a 580°C , a temperatura do substrato é posta em 520°C ;
2. A temperatura do substrato é variada de 520°C a 480°C com uma rampa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
3. A temperatura T_1 é marcada quando a linha secundária desaparece da tela RHEED, após isso é marcada a temperatura T_2 , quando a linha correspondente a reconstrução $c(4 \times 4)$ retornar;
4. Esse procedimento é feito novamente elevando a temperatura do substrato, a média destes valores nos dá o valor da temperatura de reconstrução da superfície do GaAs, que teoricamente para condição estática de crescimento é de 500°C

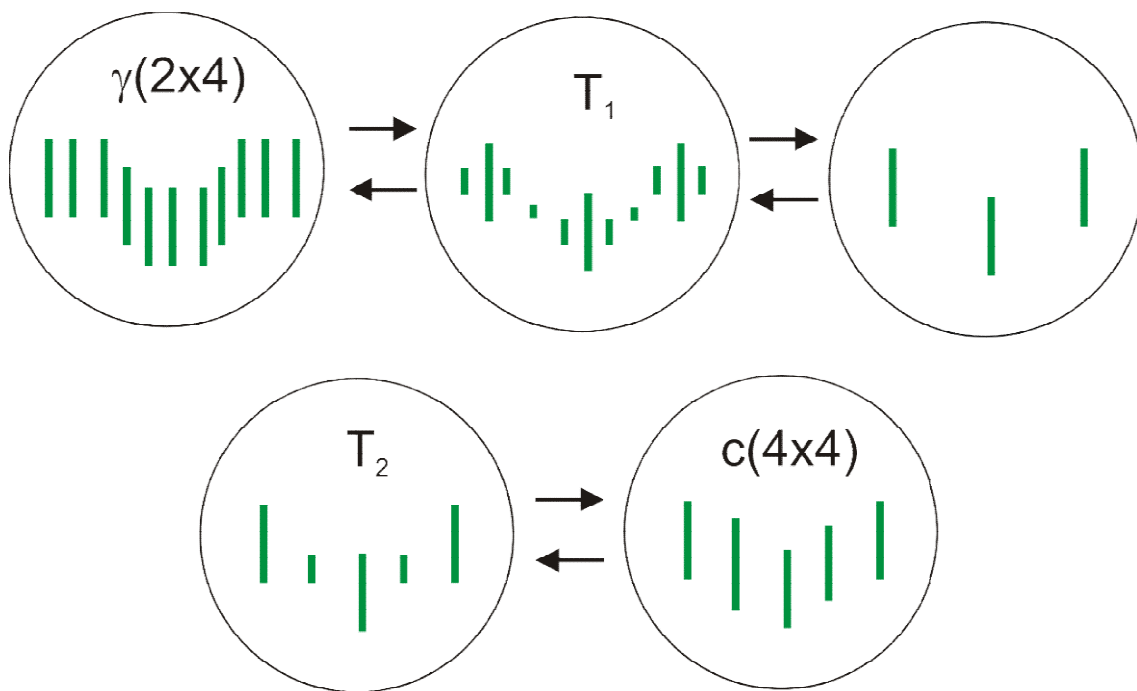


Figura 2.12 - Padrão RHEED na direção (-110) durante o processo de reconstrução da superfície.

Capítulo 3

3 Crescimento epitaxial explorando superfícies modificadas

3.1 Substratos complacentes – Membranas

O uso de substratos modificados seja por técnicas de litografia ótica [10] ou *elétronbeam*[106] é amplamente explorado tendo como principal função a modificação do potencial químico de superfície. Neste capítulo duas abordagens distintas serão exploradas no intuito de mudar o potencial químico da superfície do substrato usado para o crescimento epitaxial. No primeiro método o uso de nanomembranas parcialmente relaxadas é usado para gerar uma modificação da superfície e como consequência do potencial químico de superfície. Na segunda parte o uso de técnicas de *in-situetching* é usado para a modificação do substrato criando buracos na superfície da amostra.

Como discutido no capítulo 2 no crescimento heteroepitaxial para se igualar ao parâmetro de rede do substrato, o parâmetro de rede do filme crescido terá que se comprimir ou aumentar, o que acarretará o surgimento de uma tensão lateral no filme. Porém acima de uma espessura crítica, o filme vai se relaxar como modo de minimizar a energia elástica de tensão, acarretando o aparecimento de defeitos no filme crescido [107]. A tensão elástica devido ao crescimento heteroepitaxial pode ser explorada para a melhoria de diversas propriedades como o espectro energético e a mobilidade eletrônica [108], porém os defeitos que surgem no filme acima da espessura crítica acabam por degradar as propriedades óticas e eletrônicas [34,108], como por exemplo, de detectores e moduladores. Portanto, para determinadas aplicações se faz necessário a prevenção do surgimento destes defeitos.

Pensando nisso Y.H.Lo propôs em 1991 o uso de substratos complacentes (auto-suportados) para tentar contornar os problemas surgidos no crescimento de filmes acima da espessura crítica de relaxamento [34]. Substratos complacentes são substratos que devido a sua espessura fina irão compartilhar a tensão de crescimento com o material depositado.

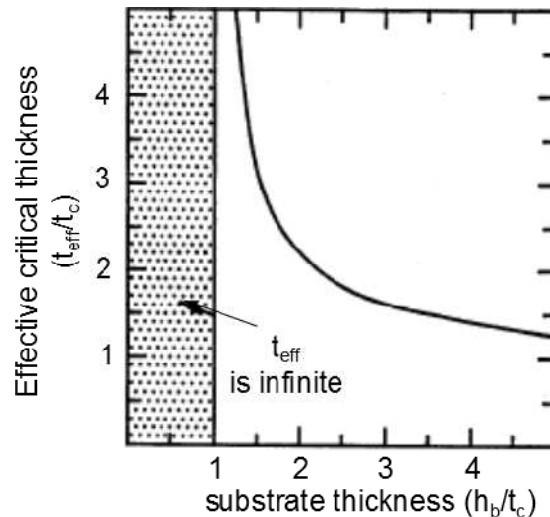


Figura 3.1 – Gráfico da dependência da espessura crítica de crescimento de um filme fino em função da espessura do substrato utilizado. [34]

A figura 3.1 mostra o gráfico da previsão teórica feita por Lo em seu estudo mostrando como a espessura crítica de crescimento aumenta de acordo a variação da espessura do substrato utilizado. Em seu trabalho Lo propôs que o uso de substratos complacentes poderia contornar o problema da espessura crítica, resolvendo os problemas para dispositivos que fazem uso de filmes com alta espessura [109] uma vez que o valor da espessura crítica de crescimento aumentaria com a diminuição da espessura dos substrato como visto na figura acima. Estes substratos complacentes deveriam ser extremamente finos, da mesma ordem que a espessura crítica dos filmes crescidos, o que acarreta um problema tecnológico na hora da manipulação de tais substratos ultrafinos. Para contornar este problema, uma saída foi usar a técnica de “*Wafer bonding*”

[110–112], no qual o substrato complacente é transferido e acomodado em um substrato *bulk*.

O uso de substratos complacentes possibilitou uma evolução no crescimento de filmes finos com uma menor densidade de defeitos. Foram demonstradas significativas melhorias na confecção de lasers de poços quânticos, operando na faixa de 1,3 μm [35,113].

A evolução na síntese de materiais e na manipulação e criação de nano objetos faz o uso das nanomembranas uma excelente oportunidade para diversas aplicações como substrato complacente para a deposição epitaxial.

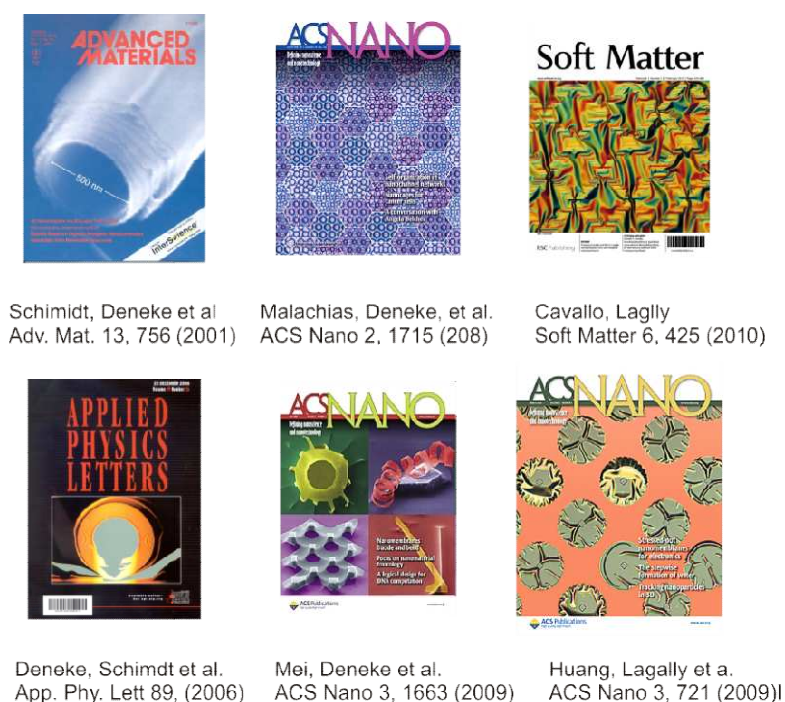


Figura 3.2 – Estudos baseados nos últimos anos explorando a manipulação de nanomembranas semicondutoras.

A figura 3.2 mostram diferentes aplicações explorando as propriedades de nanomembranas semicondutoras desde à aplicação para construção de nanotubos semicondutores [114] passando pela criação de microcanais para transporte de nanoflúidos [38] e na indústria optoeletrônica [115].

Além disso devido à grande flexibilidade apresentada pelas nanomembranas [30] estas vem sendo largamente empregadas para construção de biosensores [116].

O uso de nanomembranas alinhada a uma técnica de deposição epitaxial, faz das nanomembranas um verdadeiro laboratório para diversos tipos de estudos. Lagally e colaboradores perceberam as vantagens do uso de substratos complacentes com o propósito de explorar o relaxamento de nanomembranas [117]. Neste trabalho, ele utilizou substratos de *Silicion-on-Insulator* (SOI) como substratos complacentes para o crescimento de estruturas como poços quânticos de SiGe/Si, que após o relaxamento iriam balancear a tensão de crescimento entre membrana e filme crescido. Esta ideia abriu o caminho para novas possibilidades, explorando a tensão nos filmes crescidos, com objetivo fundamental de mudar as propriedades óticas e elétricas das novas estruturas. Uma das grandes vantagens deste trabalho, é que ele possibilitou a transferência de grandes áreas de membranas (4 mm x 4 mm) além de ser uma técnica totalmente adaptada para aplicações para a atual indústria de Si.

Nanomembranas são filmes crescidos pseudomorficamente sobre um substrato de diferente material que em algum determinado momento do processo de fabricação será solta completamente (ou parcialmente) deste substrato podendo assim relaxar a tensão a que foi submetida durante o crescimento. Ela se distingue de substratos *bulk* significativamente pela espessura (menores que 100 nm), flexibilidade e proximidade das duas interfaces [118]. O fato de apresentar um número finito de átomos provoca uma mudança nas propriedades físicas. Devido a isso, as membranas apresentam propriedades únicas e aplicações extraordinárias como, por exemplo, a mudança do *gap* indireto do Ge para *gap* direto [119,120] ou o transporte de microflúidos por canais ordenados. Essas características fazem da nanomembranas um grande potencial para estudos básicos de crescimento.

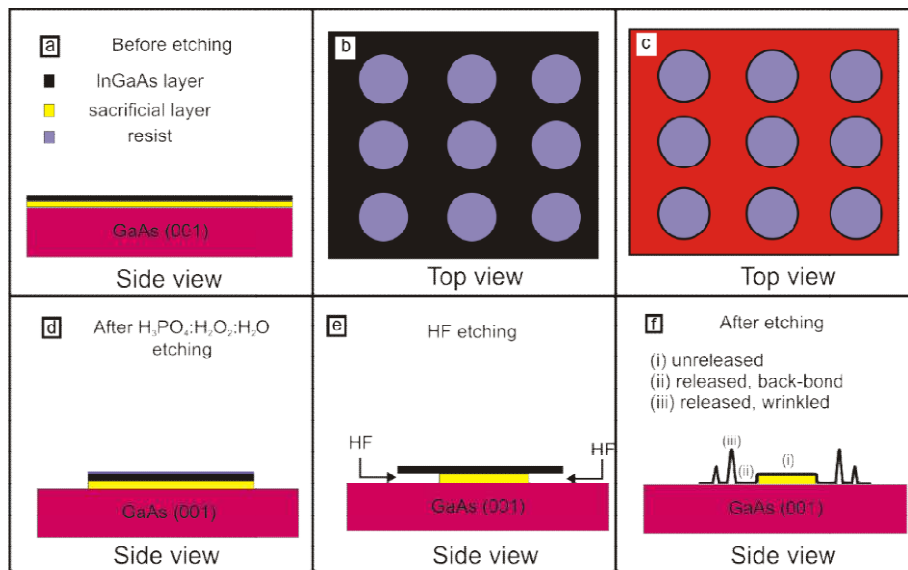


Figura 3.3 – (a) heteroestrutura crescida no topo do substrato de GaAs. (b) Padrão circular feito pela técnica de fotolitografia ótica. (c) Topo da estrutura após o ataque químico para criação das trincheiras. (d) vista lateral da estrutura formada após ataque químico. (e) processo de relaxamento através do ataque químico com solução de HF. (f) membrana parcialmente relaxada.

O desenho esquemático mostrado na figura 3.3 é um típico processo para obtenção de membranas parcialmente relaxadas usando compostos do tipo III-V.

O primeiro passo na fabricação da nanomembranas é o crescimento de uma heteroestrutura pseudomórfica sobre um substrato cristalino como visto na figura 3.3 (a). Essa heteroestrutura consiste na deposição de uma camada de sacrifício como por exemplo AlAsseguido do crescimento de um filme com espessura abaixo da espessura crítica de formação de defeitos. Como dito anteriormente, a nanomembranaé um filme epitaxial que em um determinado momento irá se desprender do substrato relaxando assim da tensão formada durante o crescimento epitaxial, devido a isso o AlAs atua como uma camada de sacrifício, sendo removido por um processo de *etching* químico seletivo sem atacar o filme epitaxial acima dele.

Para criar um caminho para que a solução ácida possa penetrar na camada de sacrifício é usado o processo de fotolitografia ótica para definir

padrões no topo da heteroestrutura. A figura 3.3 (b) mostra a criação de padrões circulares através do processo de fotolitografia no topo da heteroestrutura crescida na etapa anterior. Uma vez definido os padrões circulares, uma solução ácida é usada para criar as trincheiras necessárias para que a solução de HF possa penetrar na camada de sacrifício como podemos ver na figura 3.3 (c). A figura mostra que a solução usada penetra removendo o material até chegar no substrato deixando apenas a parte protegida pelo fotorresiste intacta. A figura 3.3 (d) mostra uma visão esquemática lateral da estrutura após as trincheiras serem abertas. Uma vez aberta as trincheiras, a membrana é criada através do ataque químico da camada de sacrifício com uma solução de HF. O HF vai penetrar por baixo da camada do topo removendo o AIAs de forma seletiva como mostrado na figura 3.3 (e). A figura 3.3 (f) mostra a membrana relaxada após o ataque com o HF, neste exemplo a membrana foi apenas parcialmente relaxada, ou seja, apenas a borda do padrão circular se desprende da camada de sacrifício.

O processo descrito acima serve para obtenção de membranas parcialmente relaxadas específicas do tipo III-V, porém a ideia geral pode ser usada para obtenção de diferentes formas de membranas: membranas totalmente relaxadas, membranas auto suportadas [121] e membranas auto organizadas aplicadas a eletrônica [122] assim como para a obtenção de outros compostos além do mencionado. Para maiores detalhes do processo vide apêndice AI.

O processo de relaxamento total da nanomembrana pode ser usado como meio para a transferência desta para um outro substrato [123] permitindo assim a construção de dispositivos flexíveis.

3.2 Crescimento de nanoestruturas usando a técnica de “*Droplet Epitaxy*” e “*Local Droplet Etching*”

Droplet Epitaxy

O crescimento de nanoestruturas como pontos quânticos, em geral se baseia na tradicional deposição de materiais com parâmetros de rede diferentes, como InAs sobre GaAs. Estas estruturas seguem o crescimento Stranski-Krastanov [figura 2.3 (c)] e, portanto, a morfologia de tais estruturas é limitada uma vez que a forma é determinada pelo relaxamento da tensão da camada [124].

A técnica *Droplet Epitaxy*[125] associada à técnica de epitaxia por feixe molecular surge como uma proposta interessante para o desenvolvimento e criação de novas nanoestruturas como: pontos quânticos de InAs com baixa densidade [126], pares de pontos quânticos [127] ou anéis quânticos [124], possibilitando mudanças dramáticas nas propriedades eletrônicas de algumas nanoestruturas uma vez que a morfologia é um dos parâmetros mais relevantes para promover mudanças de tais propriedades.

A figura 3.4 é uma ilustração esquemática da técnica. Na primeira etapa, temos a deposição de Ga metálico na superfície da amostra [figura 3.4 (a)] com consequente formação de gotas de Ga metálico [figura 3.4 (b)]. Após isso, ocorre a deposição controlada de As na superfície, que irá reagir com o Ga e promover a cristalização da nanoestrutura em GaAs [figura 3.4 (c-d)].

A morfologia da nanoestrutura formada, vai depender de vários parâmetros de crescimento como: temperatura do substrato, pressão de As usada e outros fatores durante o crescimento. Um exemplo é a formação de pontos quânticos de GaAs. Para tal ocorrer, a temperatura de substrato deve ser baixa durante a deposição de As, uma vez que ao baixar a temperatura a

difusão do Ga irá reduzir, proporcionando tempo para cristalização da gota de Ga em GaAs [124].

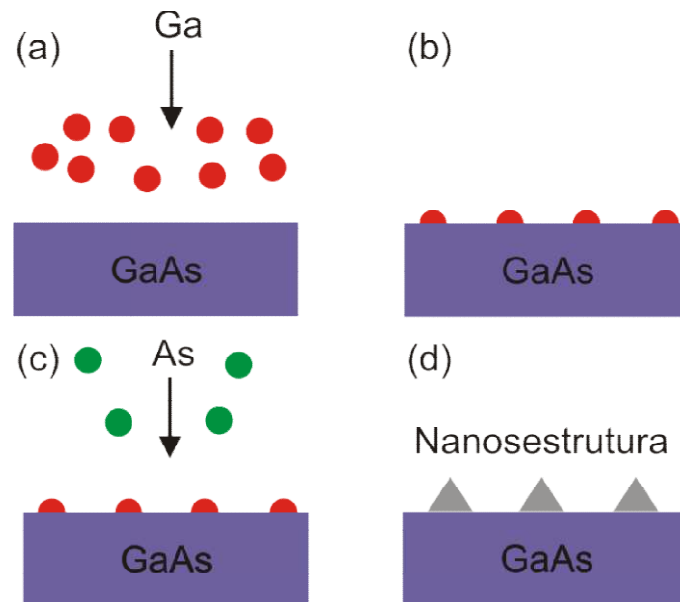


Figura 3.4 - Princípio da técnica *Droplet Epitaxy* para formação de estruturas com diferentes formatos. (a) o primeiro passo é a deposição de Ga, com consequente formação de gotas/bolhas de Ga metálico na superfície (b); (c) As é suprido, ocorrendo a cristalização do GaAs metálico. (d) formação de nanoestruturas que podem ter diferentes morfologias dependendo das condições de crescimento.

Local Droplet Etching

A técnica de *Local Droplet Etching* (LDE) consiste no uso de um elemento do grupo III como por exemplo o Ga, para a formação de buracos em uma superfície de materiais do grupo III-V. Ela fornece buracos com uma excelente interface, sem a necessidade de processos externos ao crescimento [128]. Os buracos formados na superfície podem ser preenchidos com diferentes elementos do grupo III-V, gerando assim novas estruturas como pontos quânticos não tencionados [129,130], que têm sido aplicados no estudo de diferentes fenômenos como “*splitting*” da estrutura fina [131] ou como fonte única de radiação [56,132–134].

A figura 3.5 demonstra o processo de criação dos buracos na superfície do GaAs através do ataque químico por gotas de Ga. Podemos dividir o processo em três zonas diferentes, compostas por: a superfície da gota de Ga, a superfície exposta do substrato de GaAs (ou seja, áreas compreendidas entre as bolhas) e por último a interface compreendida entre a gota de Ga e o substrato de GaAs.

O elemento do grupo V, ou seja, o As desempenha um papel crucial na formação do buraco. Uma vez formada a gota de Ga na superfície do substrato de GaAs, átomos de As começam a se desprender da superfície e migrar para a gota [ver figura 3.5 (a)], até que a solubilidade do As na gota metálica de Ga seja máxima. Isso causa a formação de uma pequena depleção no substrato [128], porém após a saturação a gota de Ga atinge uma estabilidade e o processo cessa. Nessa fase o As desempenha o papel de gatilho na formação do buraco. Ao fornecer As ao sistema, figura 3.5 (b), a estabilidade da gota é quebrada uma vez que o As que chega a superfície da gota penetra e difunde pela gota. No intuito de equilibrar novamente o sistema, o Ga da superfície do GaAs começa a migrar pela gota com consequente consumo do substrato, gerando assim o buraco como podemos ver na figura 3.5 (c). Esse processo se perpetuará até que aconteça o consumo total da gota de Ga. A gota de Ga

metálico será consumida nas regiões entre as bolhas, como consequência da cristalização do GaAs tanto na superfície entre as gotas, como também na borda da gota, gerando os montes vistos na figura 3.5 (c).

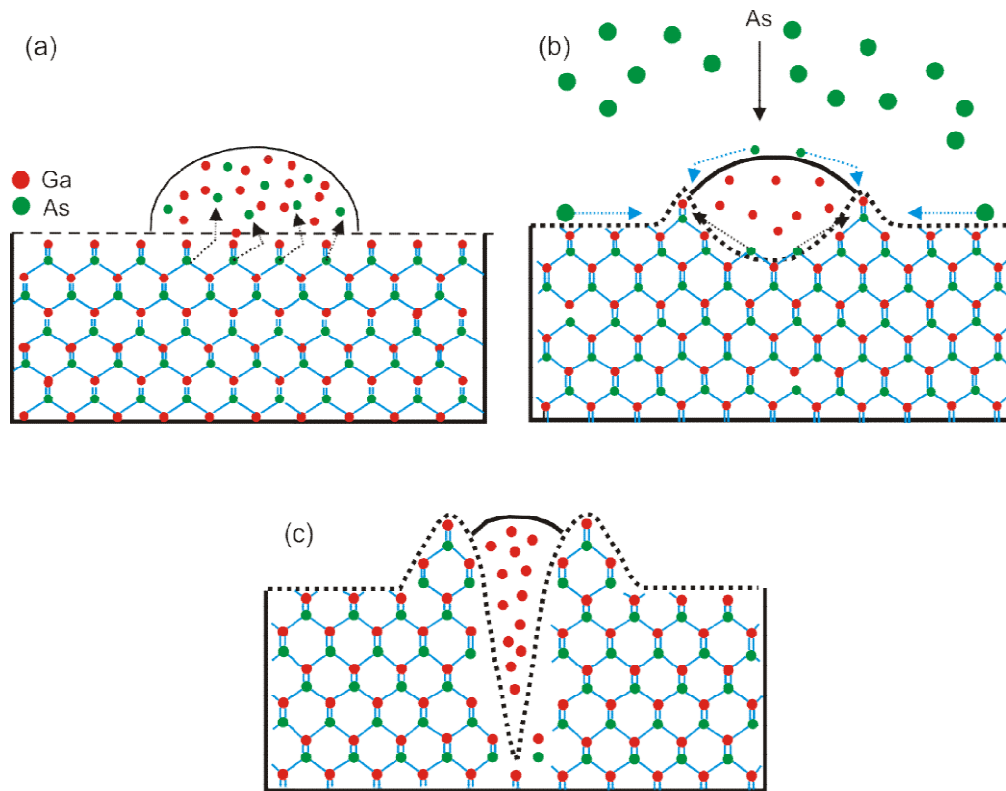


Figura 3.5 - Processo de *etching* da superfície de GaAs. (a) o Ga depositado na superfície do GaAs cresce no modo Volmer-Weber como forma de minimização da energia de superfície. (b) uma vez que o As é fornecido ao sistema começa o processo de formação do buraco. (c) esse processo somente cessará após o consumo total da gota de Ga sobre a forma de cristalização em GaAs, formando assim os morros. Figura adaptada de [6].

Capítulo 4

4 Resultados do processo de limpeza do óxido nativo

4.1 Desoxidação assistida por Gálio

Como mencionado anteriormente, uma camada de óxido natural de 2-3 nm se forma na superfície do GaAs quando este está exposto ao ar [135]. A remoção desta camada antes do crescimento epitaxial é essencial. Tipicamente isto é feito usando o processo de desoxidação por efeito térmico, onde a amostra é aquecida a temperatura de 580°C. O problema deste método é a degradação da superfície do GaAs. Após o processo, observa-se um aumento da rugosidade da superfície com a presença de buracos (da ordem de 10-20 nm) conhecidos como “*pits*” [136,137]. Eventualmente, o problema dos buracos é resolvido crescendo uma espessa camada de GaAs por cima, porém este problema é fundamental quando o trabalho envolve deposição de material sobre superfícies padronizadas por fotolitografia ótica [23,43] ou trabalhos com membranas ultrafinas como proposto em parte do trabalho desta tese. As membranas ultrafinas, da ordem de 5-20 nm, seriam completamente destruídas pelo processo de remoção do óxido termicamente. A desoxidação assistida por Ga surge como uma técnica alternativa para remoção da camada de óxido sem que a membrana ultrafina seja destruída, além do mais ela pode ser empregada como forma de melhorar a qualidade ótica de nanoestruturas feitas pela técnica de “*Local Droplet Etching*”.

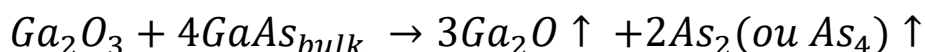
Neste capítulo o método de desoxidação assistida por Ga foi usado em conjunto com a técnica *Local Droplet Epitaxy* pela primeira vez com o intuito de obtermos estruturas com uma boa qualidade ótica, uma vez que usando as técnicas em conjunto como demonstrado aqui, evitamos a exposição da superfície do GaAs a altas temperaturas sem a presença de As, o que pode acarretar a melhoria da qualidade óticas das estruturas criadas.

A formação do óxido nativo na superfície do substrato de GaAs é um problema comum durante a preparação do substrato a priori ao crescimento epitaxial. Em geral o óxido é removido pela desoxidação térmica do substrato a altas temperaturas o que gera buracos na superfície do substrato conhecido como *pits* como mencionado anteriormente. Como dito, para resolver esse problema é crescido uma camada de *buffer* no topo da superfície, porém este procedimento toma tempo, consumo de elementos e pode ser prejudicial para diversas aplicações como em superfícies padronizadas ou no uso de nanomembranas ultrafinas. Por isso alguns métodos foram desenvolvidos como a limpeza por hidrogênio atômico [138] e a desoxidação assistida por Ga [63]

Em um estudo detalhado Wasilewski e colaboradores [63] mostraram o uso da técnica como alternativa para processo de remoção do óxido nativo da superfície do GaAs.

O processo de desoxidação assistida por Ga é uma reação de várias etapas. A camada de óxido é composta por uma mistura de óxidos de As e óxidos de Ga. No primeiro momento, ao aquecermos a amostra, temos a dessorção dos óxidos de As a temperaturas abaixo de 400°C. Na segunda fase, em uma faixa de temperatura de 400 – 500 °C, temos a dessorção da forma volátil do óxido de Ga, Ga₂O. Acima desta temperatura, teremos a dessorção do óxido Ga₂O₃, o óxido mais estável [139].

O surgimento dos buracos na superfície do GaAs durante a desoxidação térmica é devido a reação:



Ou seja, durante o processo térmico o Ga do *bulk* é consumido para a

transformação do Ga_2O_3 na forma mais volátil Ga_2O , o que ocasiona o surgimento dos buracos.

Portanto a ideia central da desoxidação assistida por Ga, é prover o Ga necessário para transformar a forma mais estável na mais volátil, sem que haja consumação de Ga do *bulk* do material, dada a reação:

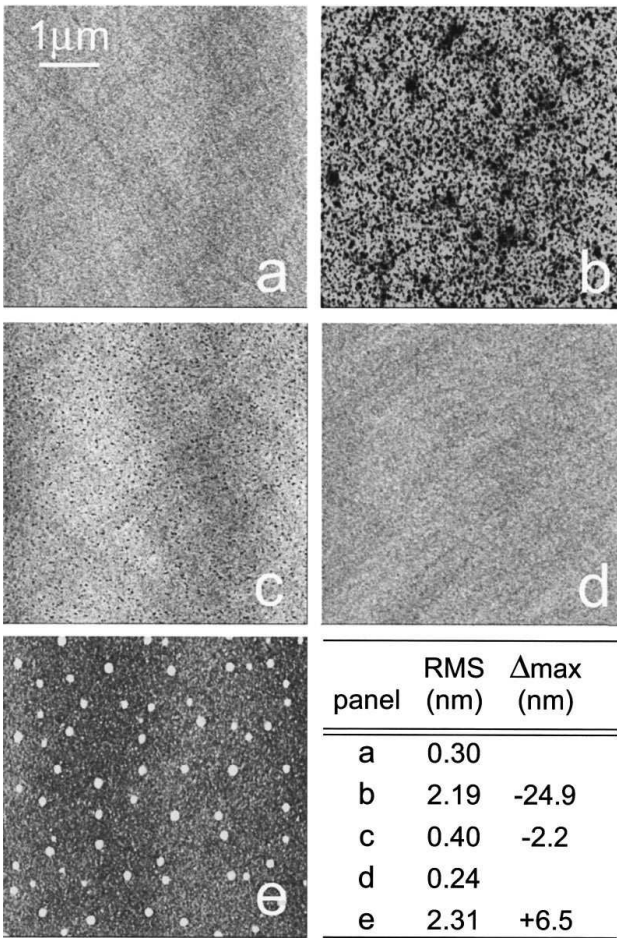
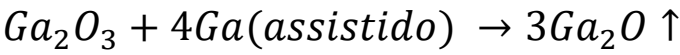


Figure 4.1 – Resultados experimentais feitos por AFM obtidos por Wasilewski. (a) Substrato *epi-ready* (b) Superfície após o processo de desoxidação térmica. (c) Superfície no qual 70% do óxido nativo foi removido pelo processo. (d) Superfície com 90% removido pelo processo e 10% termicamente. (e) Superfície com excesso de Ga necessário para a remoção do óxido nativo.

A figura 4.1 são os resultados experimentais de imagens feita por AFM do processo de desoxidação assistida por Ga conduzida no trabalho de Wasilewski.

Na figura 4.1 (a) temos uma imagem de topografia típica de um

substrato do tipo *epi-ready* geralmente usado para processos de crescimento onde podemos ver que o valor da rugosidade média é da ordem de 0,30 nm. A figura 4.1 (b) mostra este mesmo tipo de substrato, porém após o processo de desoxidação térmica. Nele notamos o aparecimento de *pits* acarretando uma elevação da rugosidade média da superfície para 2,19 nm. A figura 4.1 (c) mostra a superfície do GaAs após o processo de desoxidação assistida por Ga, no qual 70% do óxido nativo foi removido, a rugosidade cai para 0,40 nm comparado com a amostra que sofreu desoxidação térmica. Na figura 4.1 (d) temos o substrato com 90% do óxido removido pelo mesmo processo e possui uma rugosidade de 0,24 nm, menor do que o substrato *epi-ready*, o que indica uma evolução topográfica da superfície do GaAs no sentido de planificação da amostra. Os *pits* são eliminados completamente, indicando que o processo de desoxidação assistida por Ga é eficaz no processo de remoção da camada de óxido nativo. A figura 4.1 (e) mostra a amostra no qual foi fornecido 15% de Ga a mais do que o necessário para a remoção do óxido nativo. Podemos ver que o excesso de Ga tende a formar gotas metálicas na superfície. Em geral para processo de crescimento epitaxial a formação de gotas de Ga metálico na superfície não é desejável uma vez que estas gotas são difíceis de serem removidas após sua formação e podem vir a prejudicar o crescimento das camadas desejadas posteriormente ao processo de desoxidação assistida por Ga.

Porém esse excesso de Ga pode vir a ser empregado e inserido de forma benéfica ao processo de *Local Droplet Etching*. Na forma tradicional, os buracos obtidos através do processo *Local Droplet Etching* são obtidos do seguinte modo: primeiramente um substrato é desoxidado pelo processo térmico, a seguir uma camada de *buffer* é crescido para planificar a amostra. Após isso o As de fundo na câmara é cortado para que haja a deposição de Ga, formando assim as bolhas de Ga metálico necessárias para o processo de *etching* descrito anteriormente. Porém a desvantagem deste método é que a superfície do substrato de GaAs é mantido a altas temperaturas sem a presença de fundo do As, o que pode gerar uma degradação morfológica da estrutura e conseqüentemente das estruturas obtidas.

Neste trabalho as duas técnicas, *Local Droplet Etching* e o processo de desoxidação assistida por Ga foram combinadas no intuito de obter estruturas

com uma boa qualidade ótica. A metodologia experimental utilizada pode ser resumida na figura 4.2.

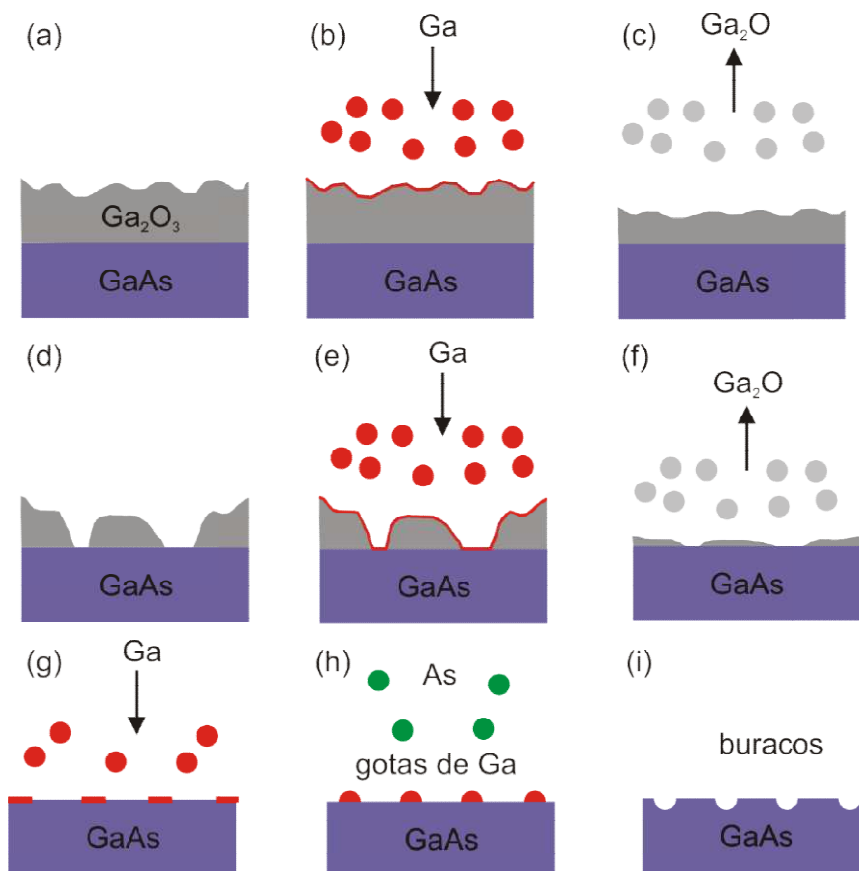


Figura 4.2 - Processo de desoxidação assistida por Ga: (a) GaAs com óxido nativo; (b-f) início do processo de deposição de Ga e desprendimento da camada mais volátil do óxido. (g) se a quantidade de Ga for excedida durante o processo, teremos uma camada de Ga na superfície. (h-i) devido ao processo de difusão de Ga na superfície irá surgir gotas metálicas de Ga, como forma de minimização da energia de superfície, se essa gotas forem submetidas a uma pressão baixa de As, elas se transformam em buracos na superfície do GaAs.

A figura 4.2 descreve as diferentes etapas do processo de desoxidação assistida por Ga, desde a formação inicial da camada nativa de óxido até o processo de formação dos buracos na superfície do GaAs. A descrição experimental detalhada do procedimento usado neste processo pode ser encontrada no apêndice AIII no final do trabalho.

Na figura 4.2 (a) temos um substrato de GaAs com sua superfície inicial coberta com uma camada de óxido nativo. A quantidade inicial de Ga para promover a desoxidação completa da superfície do GaAs vai depender da espessura superficial do óxido. Se a quantidade for maior, isto promoverá a formação de bolhas de Ga metálico na superfície do GaAs. Uma técnica similar

pode ser aplicada a substratos de Si, porém a preocupação com a quantidade ideal de Ga é menor, uma vez que o excesso de Ga pode ser facilmente removido da superfície do Si aumentando a temperatura do substrato ao ponto de termos a dessorção do Ga metálico [139]. No caso do substrato de GaAs isso não é possível, uma vez que isso iria promover a formação de buracos na superfície, o que deve ser evitado com a utilização desta técnica.

Uma forma de controlar a espessura inicial da camada de óxido é manter os substratos bem armazenados, de preferência lacrados dentro de uma geladeira, e os abertos em uma caixa com fluxo de gás nitrogênio. Além disso, o substrato pode ser preparado antes do crescimento através de um ataque químico de ácido clorídrico (HCl). O HCl irá promover a remoção da camada de óxido da superfície do GaAs, portanto mesmo que o substrato seja exposto ao ar novamente, garantiremos com este procedimento que a camada de óxido sempre terá a mesma espessura.

Na figura 4.2 (b) temos o início do processo de desoxidação assistida por Ga, como dito anteriormente neste processo, Ga é fornecido a superfície do GaAs com óxido nativo, promovendo a quebra da forma estável G_2O_3 para a forma mais volátil G_2O evitando o consumo de material do *bulk*. Esse processo é feito em pulsos, para que o Ga que chegue a superfície tenha tempo de reagir com a camada de óxido promovendo a reação. O substrato é mantido a uma temperatura baixa com relação a temperaturas usadas para a remoção do óxido através do método térmico, porém suficiente para a remoção do óxido volátil G_2O . Portanto um pulso de Ga é fornecido a superfície seguidamente um tempo de *annealing*, tempo este usado para que a forma instável do óxido dessorva da superfície como pode ser visto na figura 4.2 (c-d). Após um tempo outro pulso de Ga é fornecido a superfície como mostrado na figura 4.2 (e). Este processo vai eliminando o óxido da superfície como podemos ver na figura 4.2 (f). Uma vez eliminado totalmente o óxido da superfície, o pulso extra de Ga irá gerar a formação de gotas de Ga metálico na superfície do GaAs como observado na figura 4.2 (g).

Na figura 4.2 (h) é fornecido As as gotas de Ga, esse As irá iniciar o *etching* da superfície do GaAs resultando em buracos como apresentado na figura 4.2 (i).

Como comentando anteriormente o valor da temperatura do substrato dever ser suficiente para a remoção do óxido volátil G_2O porém não alto suficiente para que possa promover a degradação da superfície do GaAs, uma vez que esta técnica é uma alternativa para evitar este efeito.

Os resultados experimentais da metodologia adotada na figura 4.2 podem ser vistos nas figuras 4.3 e 4.4.

A temperatura usada para o processo de desoxidação assistida por Ga foi determinada experimentalmente e pode ser vista na figura 4.3, através do processo de desoxidação térmica de um substrato polido (*EpiReady*) de GaAs.

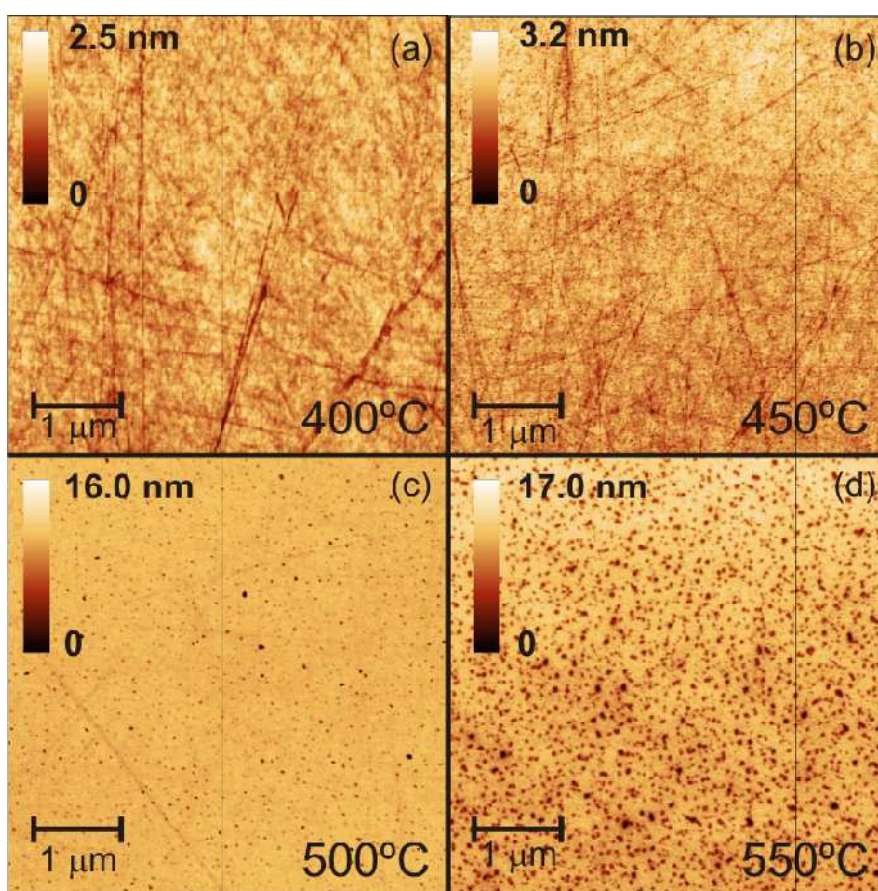


Figura 4.3 – Processo de desoxidação por aquecimento. (a) 400°C; (b) 450°C; (c) 500°C e (d) 550°C.

A figura 4.3 é uma imagem de topografia feita por AFM que mostra o processo de desoxidação térmica do substrato de GaAs, processo comum na literatura e encontrado em qualquer lugar [83]. Amostras clivadas de um substrato *EpiReady* foram usadas com intuito de estabelecer a melhor

temperatura para a desoxidação assistida por Ga.

Neste processo a amostra é colocada a uma temperatura escolhida com uma pressão de fundo de As durante um determinado tempo para que o óxido possa desorver da superfície.

As amostras da figura 4.3 foram termicamente aquecidas com diferentes temperaturas, tendo uma pressão de As na câmara de 1.5×10^{-6} mBar, por durante 20 minutos. A figura 4.3 (a) é uma imagem feita por AFM da amostra aquecida a 400°C após retirarmos do sistema. Os riscos são devido ao polimento do substrato característico para amostras do tipo *EpiReady*. Portanto nesta temperatura não ocorre degradação da superfície. A figura 4.3 (b) é da amostra aquecida a 450°C. Nela os riscos de polimento ainda são perceptíveis, porém pequenos buracos começam a aparecer devido ao desprendimento dos óxidos da superfície. Mesmo assim, a altura média da amostra (3,2 nm) ainda é comparável com a amostra aquecida a 400°C. Na amostra aquecida a 500°C [figura 4.3 (c)] os riscos de polimento começam a desaparecer e os buracos já são visíveis com uma profundidade de 16 nm. Na amostra da figura 4.3 (d), que foi aquecida à 550°C, os riscos de polimento desapareceram completamente e a densidade de buracos é alta, com profundidade de 17 nm.

Portanto, para trabalhar com membranas ou amostras com padrões na superfície, a temperatura que melhor se adequa a este tipo de trabalho é a de 450°C, uma vez que a degradação da superfície é pequena e a temperatura é suficiente para promover o desprendimento do óxido durante o processo de desoxidação assistida por Ga.

Uma vez definido a temperatura ideal para aplicarmos o processo de desoxidação assistida por Ga, o próximo passo consistiu na obtenção do número necessário de pulsos de Ga para promover a remoção do óxido e formação de gotas de Ga metálico na superfície do substrato de GaAs conforme descrito na metodologia da figura 4.2. Foi feito um estudo para encontrar o número necessário de monocamadas atômicas (ML) de Ga (ML equivalente para o crescimento de 1 ML de GaAs) que deveriam ser depositadas durante o processo para a remoção completa do óxido. Diferentes amostras foram analisadas por AFM após o processo de desoxidação assistida por Ga. Nestas amostras foram depositadas diferentes quantidades Ga5, 6, 7 e 10 ML seguido da deposição de uma fina camada de GaAs após o processo.

Estas amostras foram observadas pela técnica de RHEED durante todo o processo, o RHEED é uma ferramenta essencial para averiguação da remoção completa da camada de óxido, uma vez que a reflexão passa de difusa devido a camada de óxido para uma reflexão especular devido ao cristal de GaAs. Porém, em alguns casos o padrão de difração RHEED pode apresentar-se bom e ainda existir algum resquício de óxido. A melhor maneira de comprovar a total desoxidação da superfície, é depositar uma fina camada de GaAs após o processo de desoxidação (como descrito anteriormente). O crescimento em MBE é muito sensível a qualidade da superfície, e uma vez que após o processo de desoxidação ainda existir qualquer contaminação podemos averiguar facilmente, bastando efetuar o crescimento de GaAs e analisar posteriormente por AFM. A presença de óxido irá resultar na quebra do crescimento camada por camada do GaAs.

O processo de deposição do Ga durante a desoxidação foi feito em intervalos. A taxa de deposição usada foi de 1 ML/min, taxa geralmente empregue na literatura [43], portanto o *shutter* da célula de Ga foi mantido aberto por 30 segundos e depois mantido fechado por mais 30 segundos. Isso foi feito para que o Ga depositado pudesse reagir com o óxido da superfície e se desprender (vide figura 4.2). Após cada processo de desoxidação foi depositado 15 nm de GaAs com uma taxa de 0,3 $\mu\text{m}/\text{h}$. Os resultados desta parte podem ser vistos na figura 4.4.

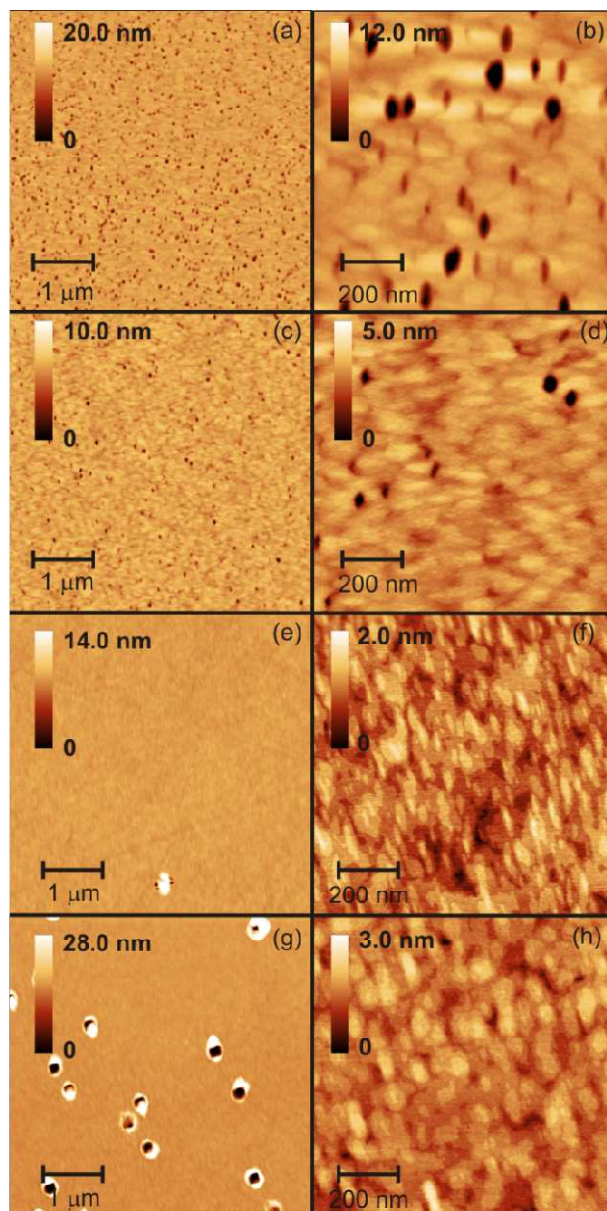


Figura 4.4 - Figuras feitas por AFM do processo de desoxidação assistida por Ga, no qual foram depositadas diferentes quantidades de Ga. (a-b) 5ML de Ga, (c-d) 6ML, (e-f) 7ML, (g-h) 10 ML

A figura 4.4 é a imagem feita por AFM do processo de desoxidação assistida por Ga e posterior deposição de uma fina camada de GaAs para diferentes quantidades de Ga depositado durante o processo de desoxidação. Estas imagens foram obtidas após o processo de crescimento.

A imagem da figura 4.4 (a) é muito semelhante à desoxidação térmica da figura 4.3 (d). Porém a origem dos buracos é diferente. Os buracos da

imagem 4.4 (a-b) são devido ao óxido que não foi totalmente removido e/ou a contaminantes de carbono na superfície. Assim, quando foi depositado GaAs após o processo de desoxidação, estes contaminantes interferiram na evolução do tipo de crescimento camada por camada do GaAs. Nesta amostra foram depositados apenas 5 ML de Ga, o que não foi suficiente para promover a remoção completa da camada de óxido da superfície, ou seja, a quantidade de Ga não foi suficiente para promover a total transformação do óxido estável Ga_2O_3 na sua forma mais instável Ga_2O .

A figura 4.4 (c-d) é da deposição de 6 ML de Ga, na figura podemos ver que a densidade de buracos é minimizada e que o crescimento das ilhas é visto, porém, essa quantidade ainda não é suficiente mesmo que o RHEED apresentando uma boa reflexão.

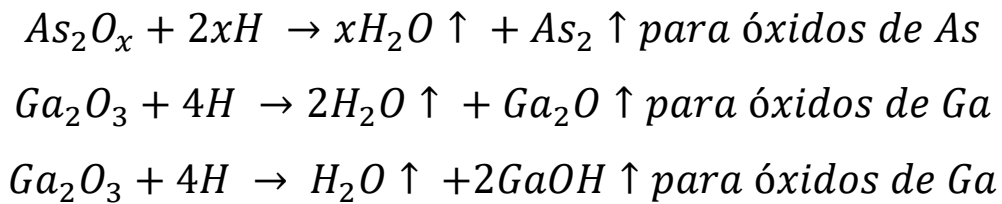
Na figura 4.4 (e-f) foi usado uma quantidade de 7 ML para a remoção do óxido, a densidade de buracos praticamente desaparece e podemos ver a formação de bolhas metálicas de Ga que vieram a se cristalizar em GaAs como descrito na figura 4.1 e 4.2. Na figura de maior magnificação, o crescimento das ilhas é claro. Após a deposição de 6,5 ML a reflexão do RHEED não mais se altera.

Para as amostras da figura 4.4 (g-h) foi depositado 10 ML de Ga, fica evidente a formação do Ga metálico na superfície devido ao excesso de Ga. A formação de ilhas durante a deposição do GaAs após o processo é visível o que significa a total remoção da camada de óxido da superfície. Porém devido a uma pressão de fundo de As (durante o crescimento), inicia-se o processo de formação de buracos na superfície como descrito na metodologia da figura 4.2.

Neste capítulo foi desenvolvido um novo método de etching da superfície do GaAs através da combinação do processo de desoxidação assistida por Ga com o processo *Local Droplet Etching*. Esse novo método surge como alternativa para a obtenção de buracos na superfície do substrato de GaAs que pode vir a ser empregado para o crescimento dos chamados pontos quânticos não tensionados. A vantagem do uso do método se dá no fato que a superfície do substrato não é exposta em momento algum a altas temperaturas sem a presença de um *background* de As dentro da câmara de crescimento. Com isso evitamos a degradação da superfície do substrato que acontece devido a reevaporação do As.

4.2 Desoxidação por hidrogênio

Uma outra alternativa para a remoção da camada de óxido do GaAs é a desoxidação através de limpeza por hidrogênio. Em geral esse método pode ser empregado para a classe de materiais III-V [138]. Ele consiste na remoção através da reação de hidrogênio atômico com óxidos e carbonetos na superfície. O processo é bem simples, o hidrogênio H_2 ao passar por um capilar aquecido dissocia, para ser então emitido sobre a superfície do GaAs [140]. A reação para a limpeza do óxido pode ser resumida como:



Este processo acontece em duas etapas: a primeira etapa, que consiste na incorporação do H é independente da temperatura. A segunda etapa é dependente da temperatura, na qual os produtos voláteis gerados como hidrocarbonetos e água desprendem-se da superfície [138]. Os contaminantes de carbono podem ser removidos à temperatura ambiente [141] enquanto os óxidos a temperaturas abaixo de 450°C , o que faz a técnica essencial para remoção do óxido sem a degradação da superfície. Este método também pode ser aplicado a superfícies de InGaAs [142], o que foi feito no trabalho desenvolvido nesta tese, onde foram usadas nanomembranas de InGaAs para estudos de crescimento durante a deposição de InAs.

Ao usar o método de limpeza com hidrogênio aplicado a membranas relaxadas ou parcialmente relaxadas, deve-se evitar a exposição prolongada à limpeza, uma vez que isso pode causar a deterioração das rugas formadas após o relaxamento ou da parte relaxada plana.

O sistema de MBE do LNnano (figura 2.1) possui uma pré câmara usada para preparação de amostras, equipada com uma célula de hidrogênio (*Hydrogen Atom Beam Source – HABS40 – MBE Komponentem*). Primeiramente fora do sistema, a amostra é colocada em uma solução de HCl para que ocorra a remoção do óxido nativo da superfície seguido de um banho com água DI, e então colocada para secar, sendo após isso introduzida no sistema de epitaxia. Uma vez na câmara de preparação de amostras, esta amostra é degasada por 2 horas a 300°C. Após esse processo a limpeza com hidrogênio da superfície pode ser iniciado. A célula de hidrogênio tem sua corrente ajustada para 12,0 A, o que vai corresponder a uma temperatura de 1550°C, a alta temperatura vai garantir a eficiência da quebra do H₂ em H. A amostra tem então a sua temperatura aumentada para 350°C. Após a estabilização da célula de hidrogênio, o fluxo de H é aberto dentro da câmara por uma válvula agulha acoplada na célula até que a pressão atinja um valor de $4,5 \times 10^{-6}$ mBar. A amostra ficará exposta a esse fluxo de H por durante 10 minutos. Após isso a temperatura da célula e do substrato é abaixada e transferida para a câmara de crescimento, onde o sistema de RHEED é usado para averiguar se houve a remoção da camada nativa de óxido da superfície do substrato. Para mais detalhes do processo de limpeza por hidrogênio ver apêndice AII.

A figura 4.4 são resultados experimentais do processo de limpeza por hidrogênio obtidos por AFM logo após o processo descrito acima.

A figura 4.4 (a) é da membrana após o ataque químico com HF, que é usado para o relaxamento da camada de InGaAs durante o preparo da amostra, no qual acarreta o relaxamento da camada de InGaAs e consequentemente formação das rugas sobre a superfície do GaAs. Na figura podemos discernir as duas distintas regiões formada pela região relaxada a esquerda e a parte não relaxada a direita. Durante o processo de constituição das rugas a nanomebrana se mantém intacta. Na mesma figura é perceptível algumas bolinhas, que podem ter sido ocasionados devido a impurezas contidas na solução de HF. Para membranas usadas como substratos para o crescimento epitaxial deve-se evitar tal tipo de contaminação.

Na figura 4.4 (b), temos a imagem da membrana relaxada posteriormente ao processo de limpeza do óxido por hidrogênio. Devido à exposição prolongada ao hidrogênio (> 10 min), pode-se notar a degradação da parte relaxada plana da membrana, com consequência formação de buracos.

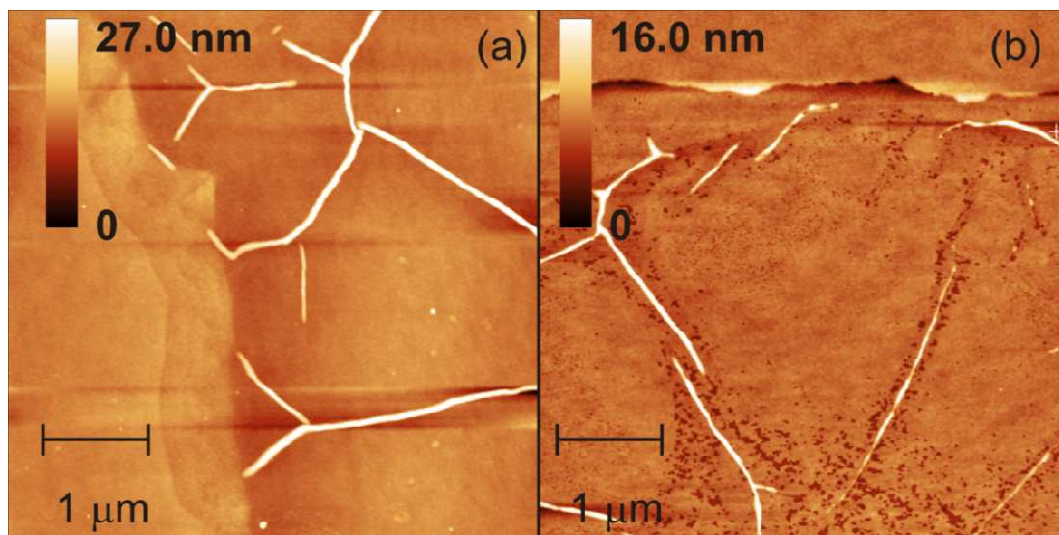


Figure 4.5 - Membranas de InGaAs parcialmente relaxadas. (a) membranas após ataque químico com HF. (b) Membrana após a limpeza com hidrogênio.

Capítulo 5

5 Crescimento por MBE sobre substratos complacentes

5.1 Metodologia

O processo de fabricação das amostras pode ser ilustrado na figura 5.1. Neste trabalho foi usado heteroestruturas comerciais (EpiNova) compostas de uma camada 20 nm AlAs (amarelo) e por 5 nm $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ (preto) crescidas sobre substrato de GaAs (001). Através do processo de fotolitografia, são definidos padrões de círculos com 150 μm de diâmetro por toda a superfície da amostra.

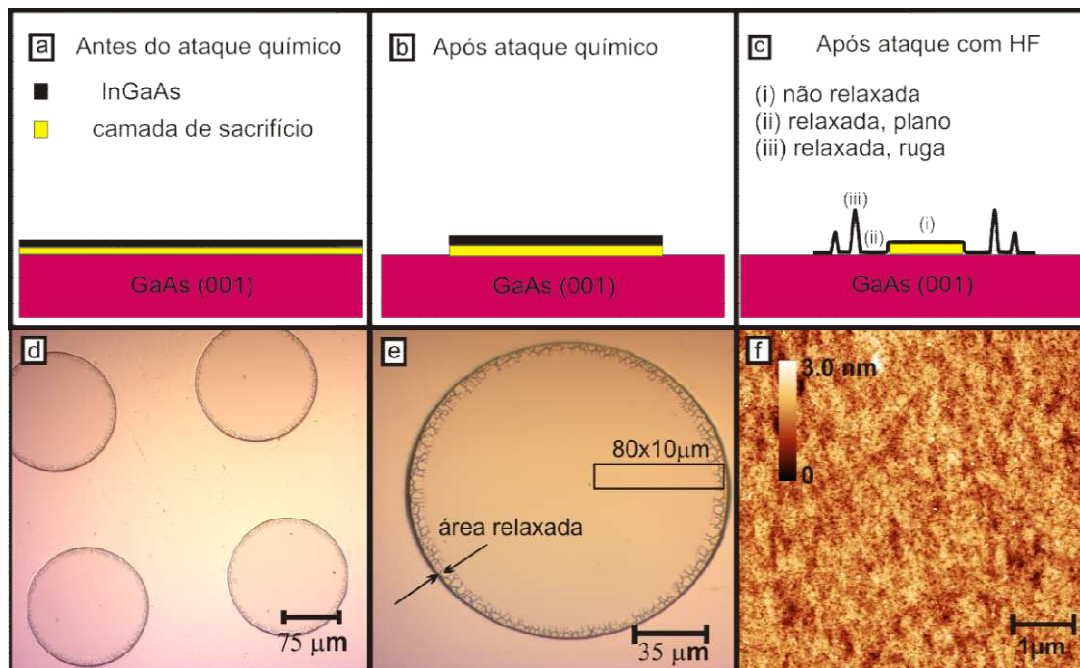


Figura 5.1 - Ilustração esquemática do processo de fabricação da amostra: (a) heteroestrutura de AlAs/InGaAs usada para fabricação das amostras (b) padrão circular de 150 μm de diâmetro definido no topo da heteroestrutura crescida (c) membrana de InGaAs parcialmente relaxada após ataque químico por HF (d) imagem ótica da máscara usada para a definição dos círculos (e) imagem ampliada de uma estrutura circular mostrando a região analisada por AFM de 80 μm x 10 μm mostrada na figura 6.2 (f) AFM da parte não relaxada após o ataque químico com HF e limpeza de hidrogênio.

O primeiro passo para a fabricação das membranas consiste na aplicação do promotor de aderência hexamethyldisilazane – (HDMS 20%) utilizando um *spinner* com velocidade de 2500 rpm durante 30 segundos. A amostra é então submetida a um *baking* (processo de aquecimento) por 5 min. Após isso é aplicado uma camada de fotorresiste (AZ5214) na superfície da amostra. Novamente a amostra é colocada em *baking* por 5 min. Após o *baking* é definido um padrão circular no topo da heteroestrutura através da técnica de fotolitografia. Este processo tem como função promover a revelação seletiva do padrão definido pela máscara durante o processo de revelação. Depois de exposta à radiação a amostra é revelada usando o revelador (Az 300 MIF). Todo o processo de fotolitografia foi conduzido no laboratório de microfabricação (LMF) no CNPEM – Campinas.

Após a revelação, teremos uma superfície com um padrão de círculos como é visto na imagem de microscopia ótica da figura 5.1 (d). O próximo

passo consiste na abertura de canais através de ataque químico da superfície não protegida pelo fotorresiste. Estes canais são abertos verticalmente na heteroestrutura com uma solução química composta por $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:2:10). A solução é misturada durante 45 minutos. Após isso a amostra é mergulhada nesta solução por cerca de 2 minutos. Durante este tempo a solução irá remover o material que não estiver protegido pelos padrões de círculos (fotorresiste). A velocidade de *etching* da solução é de $1\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$, mais do que suficiente para a remoção vertical das camadas de $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ e AlAs . Após isso a amostra é deixada por 10 minutos em um fluxo de água deionizada (DI). A figura 5.1 (b) mostra o desenho esquemático da estrutura obtida após o ataque químico

Com as trincheiras abertas na amostra [figura 5.1 (b)], o próximo passo é a limpeza/remoção do fotorresiste que ainda protege as áreas dos círculos. A remoção do fotorresiste é um passo crucial, uma vez que estas amostras serão usadas para crescimento epitaxial usando a técnica de epitaxia por feixe molecular, que como sabe-se é uma técnica de crescimento altamente sensível a contaminantes na superfície da amostra. Para a remoção do fotorresiste a amostra foi mergulhada durante 5 minutos (2 minutos mexendo a amostra dentro da solução e mais 3 parado) numa solução aquecida (por 20 minutos a 80°C) de *dimethylsulfoxide* (DMSO) Sigma-Aldrich. Ao retirar a amostra do DMSO, esta é mergulhada durante 30s, 20s e 10s em diferentes *beckers* contendo acetona seguido de um mergulho em um *becker* contendo álcool isopropílico, método conhecido como limpeza cascata. Depois da limpeza cascata a amostra é posta durante 10 minutos em um fluxo de água DI. Na próxima etapa foi feito um tratamento com plasma de oxigênio durante 10 min (Barrel Asher Plasma Technology Se80) com 100 W de potência para uma remoção completa do fotorresiste seguido de uma limpeza química da superfície. A amostra foi mergulhada em H_2SO_4 (VLSI) em conjunto com o banho em ultra-som por 5 minutos, seguido de 10 minutos em um fluxo de água DI. Após isso, a amostra foi mergulhada em SemicoClean23 (Furuuchi Kagaku K. K., Japan) por 2 minutos seguido de 10 minutos em um fluxo de água DI. Este processo serve para remoção de impurezas da superfície do substrato.

Após a limpeza da superfície de qualquer resíduo de fotorresiste, é feito o relaxamento parcial da camada de $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$. Assim, com uma solução de ácido fluorídrico (HF) de concentração de 3%, é feito a remoção seletiva do AIAs [(figura 5.1(c)]. O AIAs age como uma camada de sacrifício para que a camada superior que inicialmente está tensionada possa relaxar ao seu parâmetro de rede. Após a remoção do AIAs, três diferentes regiões podem ser identificadas na superfície da amostra, ver [figura 5.1 (c)]. Estas foram definidas como sendo: (i) *unreleased area* (parte da camada que não sofreu relaxamento e continua ligada à camada de sacrifício de AIAs); (ii) *released, back-bondarea* (esta parte da camada sofreu o relaxamento e novamente se ligou de forma plana ao substrato de GaAs); e (iii) *released, wrinklearea* (estruturas formadas após o relaxamento, porém ao invés de se relaxar na forma plana, formou estas estruturas de rugas). A figura 5.1 (d) é uma imagem de microscopia ótica. Nela pode-se ver claramente as estruturas circulares definidas por litografia ótica, onde é visível nas bordas a parte da membrana que sofreu o relaxamento. A imagem mostra que a formação das rugas acontece em uma área de 5 a 10 μm (dependendo da concentração do HF e do tempo de ataque químico). O retângulo assinalado na figura 5.1 (e) marca a área analisada por AFM para posterior comparação. A figura 5.1 (f) mostra uma imagem de AFM no centro de um dos círculos (*unreleasedarea*) após a limpeza por hidrogênio.

Uma vez preparada a amostra que foi usada como substrato neste estudo, o próximo passo é o crescimento. Dentro da câmara de preparação a amostra foi aquecida a 300°C durante 2 horas para remoção de vapor de água. Após isso a temperatura do substrato foi elevada para 350°C e uma limpeza por hidrogênio foi realizada. Esta limpeza com hidrogênio tem como função remover a camada nativa de óxido assim como contaminantes de carbono, sem danificar as finas membranas [143]. A figura 5.1 (f) mostra uma imagem de AFM obtida após o processo de limpeza. A imagem mostra que a superfície se manteve intacta e plana (3,0 nm) após o processo de limpeza e pode ser usada para processos de crescimento. Além disso, através da técnica de RHEED feita *in-situ*, pode-se comprovar pelos padrões de difração após a limpeza, que a camada de óxido foi completamente removida.

Para o crescimento, as amostras foram introduzidas na câmara principal do MBE. A temperatura do substrato é ajustada para 300°C e a da célula de As foi colocada em uma temperatura suficiente para gerar uma pressão de fundo de $1,5 \times 10^{-6}$ mBar (*shutter* aberto). Esta pressão de fundo é essencial para controlar a reevaporação do As da camada da membrana de InGaAs, uma vez que este processo depende da temperatura da amostra e da pressão de fundo de As dentro da câmara. Uma vez estabilizada a pressão de fundo de As, a temperatura da amostra é elevada para $490^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$. Esta temperatura foi escolhida para minimizar a dessorção de índio da membrana e é medida em relação a temperatura de reconstrução da superfície. Para este trabalho, foram depositadas diferentes quantidades de material, InAs [em monocamadas (ML)] de 0 a 3 ML, com uma taxa de deposição de $0,022 \text{ ML sec}^{-1}$.

Dois conjuntos de amostras foram preparados. Para o primeiro conjunto de amostras, após o término da deposição de material InAs, foi feito um *annealing* de 5 min, ou seja, a amostra permaneceu com a temperatura em $490^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ [temperatura 10°C abaixo da temperatura medida com relação a reconstrução da superfície do GaAs visto na figura 2.8] durante este tempo, seguido de um rápido resfriamento. Para o segundo conjunto crescido, logo após finalizar o crescimento, a amostra foi resfriada imediatamente cortando a fonte de alimentação do forno do substrato (*heater*). Devido a construção do sistema de MBE, podemos alcançar uma taxa de resfriamento de 20°C/min com este método. O crescimento foi monitorado durante todo tempo por RHEED.

Para efeito de comparação dos resultados obtidos durante o crescimento, uma amostra de referência foi preparada. A amostra passou por todo o processo de preparação e limpeza descrito anteriormente, porém, foi excluído a última etapa, o ataque químico com HF, que tem como função relaxar a tensão da membrana. Na figura 5.1 (b) mostra o desenho esquemático da amostra de referência esperada, no qual é exibido o padrão circular definido pela litografia, sem formação de rugas. Na amostra de referência foi depositado 2 ML de InAs seguindo o mesmo procedimento de crescimento das demais amostras.

A topografia da amostra foi estudada pela técnica de microscopia de força atômica. Dois diferentes sistemas foram usados (NX10 Park e Nanoscope IIIa, Digital Instruments) para o estudo da topografia da amostra, antes e depois do crescimento. As medidas foram conduzidas no modo contato intermitente com ponteiros de silício de alta frequência de ressonância (NCHR) da marca Nanoworld (frequência de 320 kHz), constante de força de 42 N/m. O tratamento dos dados foi feito através do *software* livre Gwyddion.

Medidas de difração de raio X de ângulos rasantes (GIXRD) foram feitas usando as facilidades da linha XRD2 (LNLS, Brasil) com energia fixa de 9,5 KeV. O tamanho de feixe (definido por fendas) na posição da amostra foi 0,7 mm x 0,5 mm. O ângulo incidente foi fixado em 0,2°. Usando um ângulo abaixo do ângulo crítico para reflexão total, o comprimento de penetração do feixe esperado é da ordem de 5 nm. Nas condições mencionadas acima, o feixe cobre toda região da amostra na direção incidente. Foram estudadas reflexões em torno do plano GaAs (220), no intuito de deduzir os parâmetros de rede da parte relaxada e das rugas com 2 ML de InAs depositadas.

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas usando o microscópio Inspec F50 (*FEI instruments*) operando na faixa de 10 keV para medidas complementares do estudo da topográfica da amostra e visualização do acúmulo de material no topo das rugas.

5.2 - Resultados e discussão

A figura 5.2 (a) mostra uma imagem feita por MEV da borda que divide a região do filme que foi relaxada da parte ainda presa ao substrato, após a deposição de InAs. Na imagem é identificado as rugas formadas após o relaxamento da camada de InGaAs promovido pela remoção seletiva da camada de sacrifício de AlAs. No topo das membranas, as nanoestruturas de InAs podem ser identificadas pelo contraste de cor da imagem. A região mais clara é a nanoestrutura formada após a deposição de InAs. A imagem de MEV mostra que o InAs acumula preferencialmente no topo das rugas, que atuam como substratos complacentes. Nenhum grande acúmulo de material com altura ou comprimento apreciável é observado na parte relaxada que voltou a se aderir ao substrato nem na parte não relaxada. A figura 5.2 (b) mostra uma imagem ampliada de uma das rugas vistas na figura 5.2 (a). Novamente, o acúmulo de material no topo da ruga é facilmente identificável.

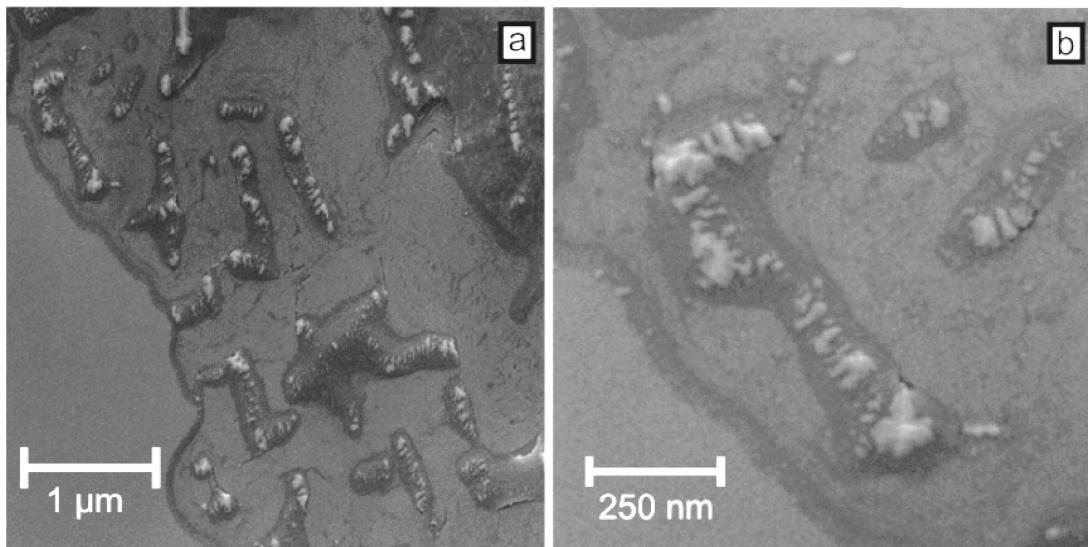


Figura 5.2 - (a) imagem de MEV da região da borda da parte relaxada e não relaxada. (b) imagem ampliada da região das rugas.

Tal observação indica uma migração e acúmulo preferencial do material depositado na região relaxada da amostra.

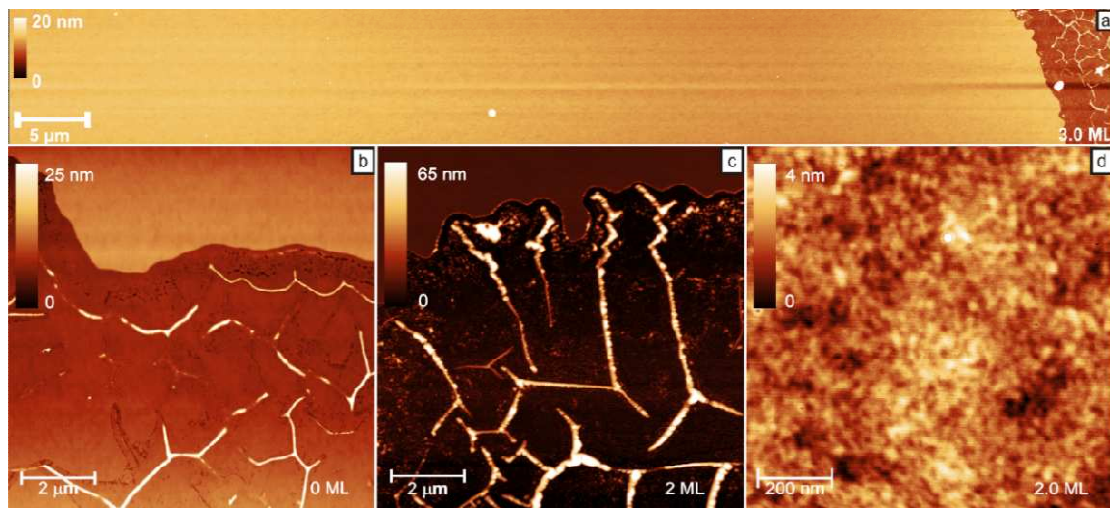


Figura 5.3 - (a) Visão geral de uma imagem de AFM 80μm x10 μm correspondente a área marcada na figura 6.1 (e), ilustrando o imenso caminho de migração do InAs, da área ainda presa ao substrato para a área aonde aconteceu o relaxamento do filme e a formação das estruturas rugosas. (b) Imagem de AFM 10μm x10 μm da amostra com 0 ML de InAs depositado. (c) Imagem de AFM 10μm x10 μm, mostrando a região de fronteira que separa a parte relaxada da presa ao substrato para a amostra de 2 ML. (d) Imagem de AFM da superfície da membrana no topo da parte não relaxada.

A figura 5.3 (a) mostra uma visão geral de uma imagem de AFM de 80 μm x 10 μm , correspondente a área marcada da figura 5.1(e). Na figura conseguimos distinguir nitidamente as duas regiões da amostra, na esquerda temos a parte não relaxada (*unreleased*) e na parte da direita, região mais escura, a parte da membrana relaxada (*released*) composta pelas estruturas rugosas e pela parte plana aderida ao substrato. O contraste de cor na figura mostra claramente a diferença de altura das duas regiões, a parte não relaxada se encontra em um degrau acima da parte que sofreu o relaxamento, uma vez que a primeira ainda possui a camada de sacrifício de AlAs entre a camada de InGaAs e o substrato de GaAs. A quantidade de material depositado para esta amostra foi de 3 ML de InAs. A área presa ao substrato, que corresponde a maior parte plana da figura 5.3 (a), mostra um ponto branco no meio da imagem, resultado de um defeito no filme que surge durante o ataque químico conhecido como *pinhole*. Estes defeitos conduzem ao surgimento de áreas auto-suportadas de InGaAs atraindo material, um efeito discutido com mais detalhe posteriormente.

Para melhor demonstração e compreensão do processo envolvido durante a deposição e migração do InAs, a figura 5.3 (b) é uma amostra com 0 ML de InAs depositado. Estapassou por todo processo descrito anteriormente, porém sem a abertura do *shutter* de In. A ideia por detrás deste processo era deixar claro que o processo de aquecimento da amostra até 490°C não é suficiente para promover a dessorção e/ou migração de material da camada ou da membrana. Na figura 5.3 (b), podemos ver as rugas, assim como a parte relaxada da membrana pelo degrau de altura no meio da imagem. A imagem de AFM mostra que as rugas continuam intactas, sem nenhum sinal de dano. Além disso, não é observado acúmulo de InAs na fronteira entre a parte relaxada e não relaxada ou no topo das rugas. Isto demonstra que o In não dessorve da membrana (ou das partes não relaxadas da camada de InGaAs), e o que foi observado na figura 5.3 (a) e 5.2 (a-b) surge realmente do material depositado durante o crescimento.

Para comparação, a parte relaxada com rugas da amostra na qual foi depositado 2 ML de material, pode ser vista na figura 5.3 (c). Novamente, a

área relaxada pode ser identificada olhando para as estruturas de rugas formadas na imagem de topografia. Além disso, o acúmulo de material nas rugas e na fronteira que separa a parte relaxada da parte não relaxada é clara. O material depositado forma estruturas de cadeia de ilhas no topo das rugas assim como nas áreas planas, indicando que o modo de crescimento tipo Stranski-Krastanov para InAs permanece intacto.

A interpretação é de que a maior parte do material depositado migra para a parte relaxada e a região das rugas, o que pode ser comprovado pelas imagens de AFM na figura 5.3 (d), que mostra a topografia da parte não relaxada. Esta imagem de topografia da superfície apresenta uma escala de 4 nm, comparável a escala apresentada de 3 nm da figura 5.1 (f), que representa a amostra depois da limpeza de hidrogênio sem material depositado. Comparando as duas figuras, 5.3 (d) e 5.1 (f), pode-se notar um nivelamento da amostra crescida, mas sem grandes mudanças na morfologia.

A imagem crescida como referência, é mostrada nas figuras 5.4 (a-b). Como dito anteriormente, esta amostra foi processada do mesmo modo que as demais, porém sem a conclusão da última parte do processo, que consiste no relaxamento da membrana e consequentemente formação das rugas. A figura 5.4 (a) mostra uma visão geral feita por AFM de uma área de 20 μm x 20 μm , ao qual podemos ver a formação de grandes *clusters* de InAs nas partes planas da superfície. A imagem inserida na figura 5.4 (a) é uma imagem ampliada de um destes *clusters* formados. Nela, foi feito o tratamento usando uma ferramenta do programa (Gwyddion) chamado “*Slope Plot*”. Esta função nos permite ver a tangente do ângulo formado entre a ponteira de AFM e a estrutura analisada. Na imagem de superfície “*slope plot*”, as facetas típicas da estrutura do InAs podem facilmente ser identificadas como (137), (101) e (111), atribuídas por comparação com a referência [144]. A altura das estruturas, 120 nm, indica que estas ilhas não são coerentes com o substrato, provavelmente crescidas deslocadas.

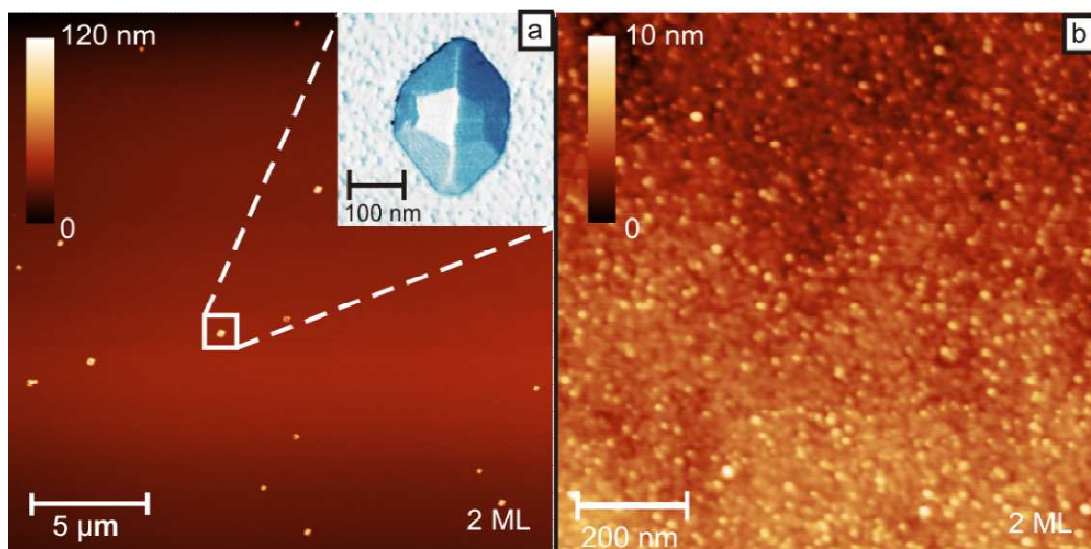


Figura 5.4 - (a) Amostra de referência ao qual foi depositado 2 ML de InAs. Após o crescimento, foi feito um *annealing* de 5 minutos, na qual podemos ver grandes *clusters* de InAs que se formaram com suas facetas características. (b) Imagem de AFM de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, que mostra a superfície da amostra de referência. Uma formação com alta densidade de ilhas de InAs é observada.

A imagem de AFM de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ da figura 5.4 (b) mostra as regiões compreendidas entre as estruturas formadas da figura 5.4 (a), e revela a existência de uma grande densidade de pequenas ilhas de InAs sobre a superfície. A formação destas ilhas já era esperada, uma vez que a espessura crítica de formação de pontos quânticos de InAs crescidos sobre substratos de GaAs (001) é de 1,8 ML. Como a superfície da heteroestrutura crescida de InGaAs ainda possui o mesmo parâmetro de rede do GaAs, a espessura crítica para estas amostras deve ser menor que este valor. Além disso, foi uma grande surpresa que nas amostras que passaram pelo processo de relaxamento, não serem encontradas ilhas de InAs (veja figura 5.3 (d)). Esta observação foi consistente com as quantidades de InAs depositadas na faixa de 0,5 ML a 3 ML. Este resultado dá suporte à observação feita anteriormente, que todo material InAs depositado durante o crescimento migrou para as partes da amostra que passaram pelo processo de relaxamento.

No intuito de descobrir e entender quando este processo de migração ocorre, se inicia-se durante o depósito de InAs como já foi observado em outros estudos na literatura, onde foi depositado material em amostras com padrões definidos com buracos [19], ou se ocorreu durante o *annealing* feito após o

crescimento, foi crescida uma segunda série de amostras. Nesta série, após o crescimento, foi feito o chamado “*quenching*” da amostra, que consiste basicamente em cortar a energia do *heater* do substrato forçando a amostra a se resfriar o mais rápido possível com a função de suprimir qualquer migração de material depois do crescimento, uma vez que o fenômeno de migração está diretamente relacionado à temperatura da amostra.

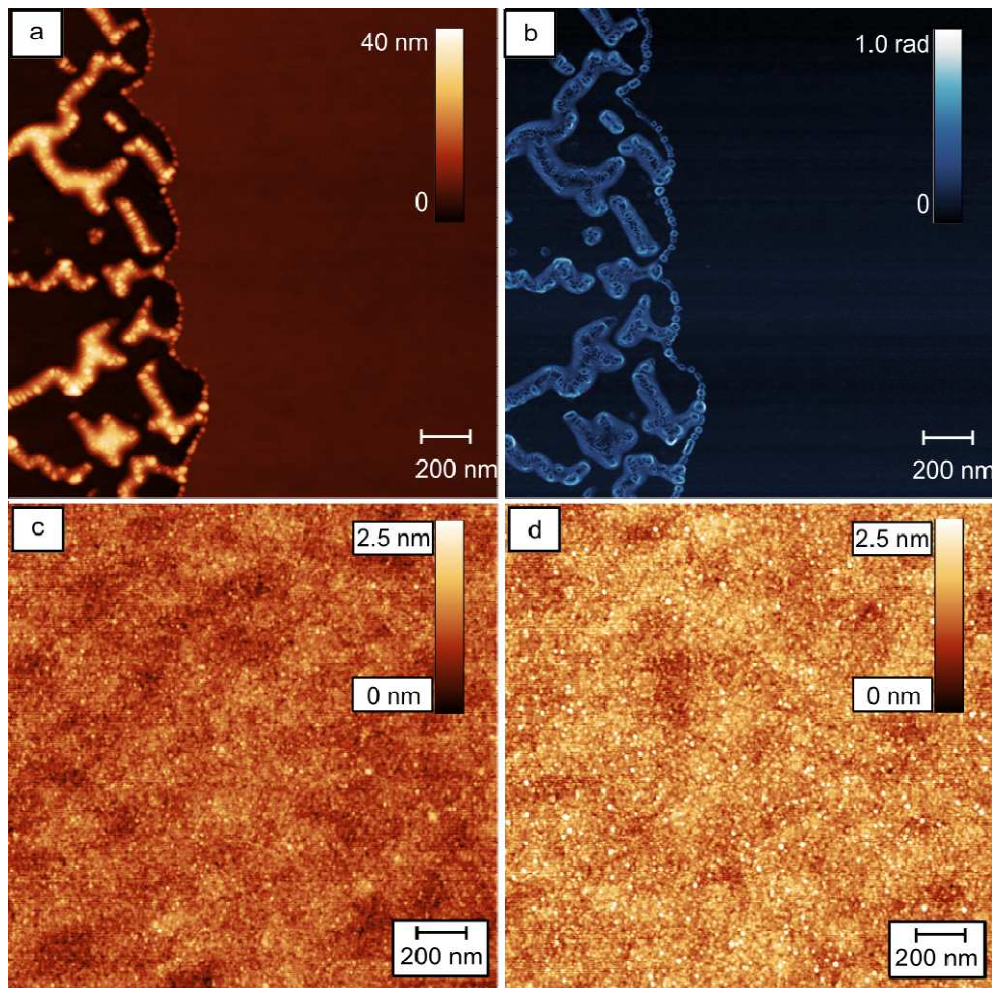


Figura 5.5 - (a) Imagem de topografia feita por AFM na região de fronteira entre a parte relaxada e não relaxada, da amostra resfriada imediatamente após a deposição de 2 ML. (b) Imagem tratada com a ferramenta *Slope Plot* do gwyddion, no qual podemos identificar as estruturas formadas no topo das rugas. (c) Área plana da região próxima da borda onde houve o relaxamento da camada, para a amostra onde foi depositado InAs e resfriada imediatamente após o crescimento. Somente um pequeno número de ilhas diminutas pode ser identificado. (d) Área plana distante 12 μm da área relaxada da membrana [escala adaptada para comparação com a figura (c)]. O grande número de ilhas de InAs, indica que parte da migração dos átomos ocorre durante o processo de *annealing*, porém a maior parte deste processo de migração ocorre realmente durante o crescimento do InAs.

A figura 5.5 (a) retrata uma imagem de topografia feita por AFM da

amostra na qual foi depositado 2 ML de InAs e resfriada imediatamente após o crescimento. Pela imagem pode-se ser identificada a região da borda que delimita a parte relaxada da não relaxada onde é identificado as rugas formadas após o relaxamento da camada de InGaAs. A fronteira do *etching* é visivelmente identificada pela altura do degrau no meio da imagem. Além disso, observamos novamente um grande acúmulo de material no topo das rugas e nas bordas do degrau. Para ilustrar esse comportamento mais claramente, a figura 5.5 (b) mostra uma imagem feita por AFM e tratada com a ferramenta *slope plot*. A formação dos *clusters* de material é identificada. Além disso, a imagem mostra claramente que a formação de ilhas ocorre exclusivamente em posições da amostra com uma grande inclinação, ou seja, na fronteira que separa a região relaxada da não relaxada, assim como no topo das rugas, dentro da parte relaxada. Esta observação, em conjunto com o grande volume (estimado visualmente) de InAs no topo das rugas, sustenta a conclusão de que todo o material tende a migrar para a parte relaxada da amostra. Além disso, o material tende a se depositar na parte curvada, com alta curvatura das rugas. As partes com grandes curvaturas se comportam como um lugar complacente para crescimento do material depositado.

A hipótese que a migração de material acontece desde o início da deposição é suportada pelas imagens de topografia feitas por AFM vistas na figura 5.5 (c) e (d). A figura 5.5 (c) retrata a superfície da parte não relaxada próxima da fronteira com a parte relaxada. A morfologia da superfície é exatamente comparável com a morfologia da superfície vista após o *annealing* (ver figura 5.3 (d)) e muito parecida com a morfologia da superfície antes do crescimento [figura 5.1 (f)]. A escala de altura de 2,5 nm indica que a superfície é plana, com a formação de um considerável número de pré ilhas de InAs. Porém comparado com a amostra de referência, figura 5.4 (a) e (b), nenhum grande acúmulo de material ou formação de ilhas de InAs pode ser observado. A imagem de topografia feita por AFM descrita na figura 5.5 (d) foi obtida a uma distância de 12 μm da fronteira que separa a parte relaxada da parte não relaxada. Mesmo nessa área, a morfologia da superfície ainda é plana se comparado com a superfície da amostra de referência [figura 5.4 (b)]. Novamente nesta região podemos notar que também existe a formação de pequenas ilhas precursoras de InAs. A escala da altura desta imagem, no geral

é de 4,5 nm (a escala da figura, foi deliberadamente reduzida a 2,5 nm para permitir a comparação com a imagem da figura 5.5 (c)) indica que as pré ilhas formadas de InAs são ligeiramente maiores. Este resultado sugere uma tendência de formação de ilhas durante o crescimento em regiões distantes das partes relaxadas. Como não foi detectada formação de ilhas completas em qualquer ponto após o crescimento, concluímos, portanto, que o material depositado migra em direção a parte relaxada e rugosa durante o *annealing* após o crescimento. Além disso a pequena densidade de ilhas prova que mesmo durante o processo de crescimento o InAs migra para a parte relaxada e região rugosa da amostra. Uma vez atingida esta área, o InAs fica lá preso e não mais volta para as partes não relaxadas da amostra, resultando no acúmulo de material observado nas imagens de AFM das figuras 5.3 (a), (b) e 5.5 (a).

Trabalhos encontrados na literatura já mostraram que durante o crescimento de material em amostras com padrões litográficos ocorre a migração preferencial de material [10]. Nestes trabalhos foram observados a formação de regiões de depleção de material no entorno das áreas padronizadas durante o crescimento de ilhas de InAs ou Ge. Do mesmo modo, nestes trabalhos houve acúmulo de material em locais preferenciais [19,145]. Estes fenômenos de migração estão relacionados com processos de difusão [19], que tem como origem a modificação do potencial químico de superfície das amostras usadas, sendo criado padrões (buracos) no topo da superfície da amostra ou mudando o próprio parâmetro de rede da camada. Deste modo, o material tende a migrar para regiões com o menor potencial químico de superfície. Análises teóricas do potencial químico de superfície μ sugerem uma relação de proporcionalidade entre o potencial de superfície e o *misfit strain* $\epsilon = \left[\frac{a_{cam} - a_{sub}}{a_{cam}} \right]$ (onde a_{sub} é o parâmetro de rede do substrato e a_{cam} é o da camada). A relação exata ainda é discutida [10,89], porém para o propósito deste estudo, assumiremos $\mu \propto \epsilon$ [89] (ao invés de $\mu \propto \epsilon^2$ [10]).

Para estimar ϵ de um modo semi-quantitativo e obtermos uma ideia da mudança de μ , analisamos a diferença do parâmetro de rede das diferentes regiões encontradas na amostra. Um estudo feito pela técnica de difração de raios X (XRD) [38] mostra 3 regiões com diferentes parâmetros de rede: (i)

parte não relaxada; (ii) relaxadas, que voltaram ao contato com o substrato (partes planas); e (iii) as rugas (ver figura 5.1 (c) para definição). Como ε está relacionado com o parâmetro de rede local de cada uma das regiões, primeiramente devemos determinar o parâmetro de rede local para cada uma destas regiões.

A determinação do parâmetro de rede para as regiões (i) e (ii) é simples. Para a região (i) terá o mesmo valor do parâmetro de rede do substrato do GaAs (a_{GaAs}), uma vez que nessa região a camada de InGaAs foi crescida epitaxialmente sobre o substrato de GaAs e ainda está presa a este. Para a região (ii), assumiremos o parâmetro de rede do *bulk* totalmente relaxado de $In_{0,33}Ga_{0,67}As$ (a_{InGaAs}), uma vez que este foi crescido epitaxialmente sobre o substrato de GaAs, mas após o relaxamento, seu parâmetro de rede terá o valor natural do *bulk* do $In_{0,33}Ga_{0,67}As$.

Para a região (iii) composta pelas rugas, temos que levar em conta a mudança do parâmetro de rede da superfície devido ao efeito da curvatura κ dessa região.

Em uma primeira aproximação, é assumido que a tensão de superfície $\varepsilon_{superfície}$ é dada por $\varepsilon_{superfície} = \kappa \cdot z$ (figura 5.6), onde z é a distância até o plano neutro, tomado no meio da membrana (2,5 nm) [146]. Portanto, o parâmetro de rede local (no plano) é dado por $a_{superfície} = a_{InGaAs} + a_{InGaAs} \cdot \varepsilon_{superfície}$.

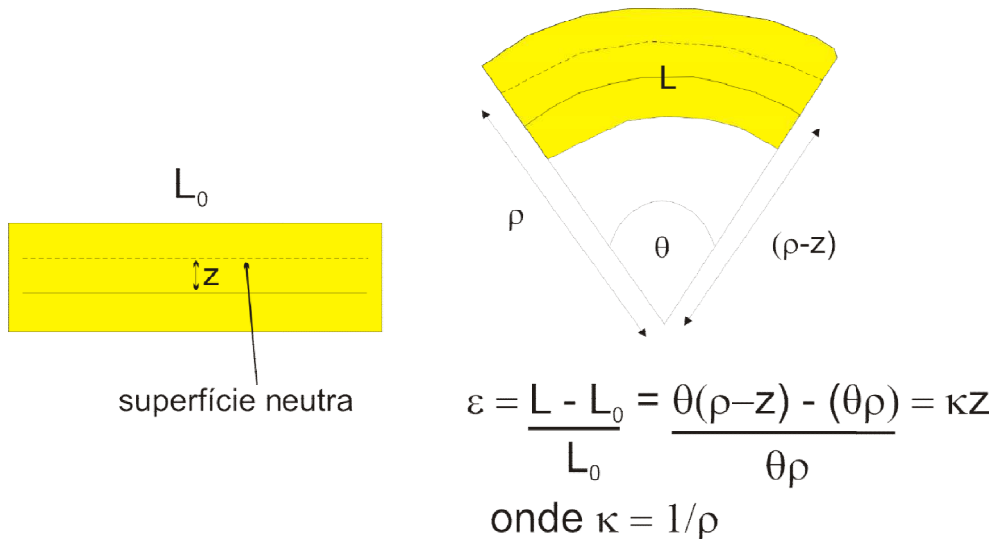


Figura 5.6 - Relação da variação do parâmetro de rede de uma superfície submetida a uma tensão.

Para determinação de κ , foi extraído um perfil representativo de altura da ruga formada do relaxamento da membrana das imagens de AFM. Um exemplo do perfil de altura da ruga pode ser visto na figura 5.7 (a), onde todas as 3 regiões podem ser identificadas. O lado direito da medida corresponde à parte plana não relaxada da membrana. Devido a remoção da camada de sacrifício de AlAs, um degrau marca a região de fronteira que separa a parte relaxada da parte não relaxada da membrana, onde finalmente é visto uma ruga de altura de 23 nm com base de 300 nm. A curva que melhor se ajustou ao perfil da ruga é dada por uma função Gaussiana da forma $A \cdot \exp\{-(x)^2/(2w)^2\}$ (onde A corresponde a altura e w o comprimento de meia altura da curva ajustada que pode ser vista inserida no canto direito da figura 5.7 (a); x denota a posição). Este ajuste é parcialmente contrário a outros trabalhos, os quais sugerem uma função senoidal para as rugas [146–148].

Usando a curva ajustada, foi calculado o parâmetro de rede para a região da ruga. O parâmetro de rede calculado é traçado na figura 5.7 (b), com $a_{\text{GaAs}} = 5,653 \text{ \AA}$ para a região plana não relaxada, um salto para $a_{\text{InGaAs}} = 5,785 \text{ \AA}$ e finalmente o parâmetro local $a_{\text{superfície}}$ para a estrutura da ruga que é dependente do valor local de κ . A mudança abrupta do parâmetro de a_{GaAs} para a_{InGaAs} é resultado da nossa incapacidade para estimar o valor do parâmetro de rede do degrau. Porém a imagem de AFM mostra claramente que a membrana é contínua através do degrau. Isto já foi visto em imagens de secção transversal feita por TEM em estruturas de membranas relaxadas [149]. Devido a curvatura da ruga, o parâmetro é localmente comprimido na parte inferior da ruga e esticado no topo. Uma curvatura similar foi estudada para membranas curvadas tensionadas durante o crescimento de ilhas de InAs [25].

Finalmente, ϵ foi calculado usando o parâmetro de rede traçado no gráfico. Ao contrário do que é geralmente feito por especialistas em MBE, calculamos a tensão não relativa ao substrato uma vez que este parâmetro de rede muda com a superfície, mas relativa ao parâmetro de rede do *bulk* de InAs (6,05Å). O perfil lateral de ϵ é traçado na figura 5.7 (c) como função da posição no perfil retirado da imagem de AFM visto na figura 5.7 (a).

Para as áreas da membrana não relaxadas [região (i)], obtemos um ϵ compressivo de 6,8% (típico para InAs crescido sobre GaAs). Para a parte

relaxada [referente a região (ii)] a compressão de ε se reduz a um valor de 4,5%. Finalmente, as rugas exibem uma mudança compressiva ε de 5% para a parte de baixo da ruga e $\varepsilon = 1,7\%$ (compressivo) para a parte de cima na região (iii) composta pela ruga.

As análises sugerem um alto ε e, portanto, um alto μ no topo da membrana não relaxada. De fato, foi observado a formação de pequenas ilhas de InAs e grandes *clusters* durante o crescimento sobre a amostra de referência devido a grande diferença do parâmetro de rede. Assim o fenômeno de crescimento e difusão preferencial para a região relaxada, observada na figura 5.3 (c) e 5.5 (a) é devido a estes lugares serem locais mais propícios para o crescimento do InAs. Finalmente, a curvatura da membrana nos dá uma ideia de porque o material começa primeiro a se acumular no topo das rugas formadas. Mesmo se assumirmos um valor superestimado da mudança do parâmetro de rede devido a κ , a análise claramente revela que o topo das rugas são áreas com menor valor de ε e conseqüentemente com o menor potencial químico de superfície μ .

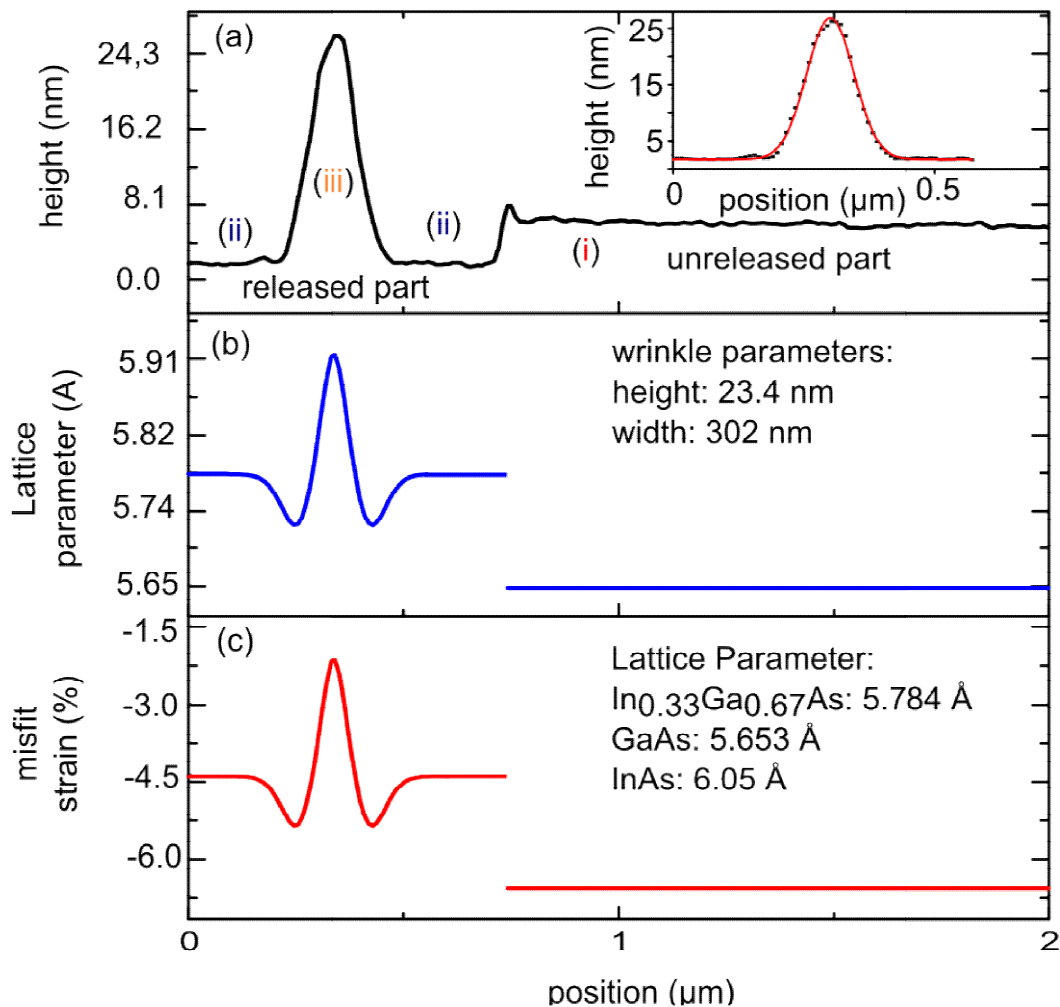


Figura 5.7 - (a) Perfil de linha traçado, obtido por AFM, através da região relaxada e não relaxada. As 3 regiões, com diferentes padrões de rede estão assinaladas: (i) não relaxada; (ii) relaxada, plana; (iii) relaxada, ruga. (b) Cálculo do parâmetro de rede no plano para as 3 diferentes regiões. (c) Cálculo da diferença do padrão de rede (*misfit strain*) em relação ao *bulk* de InAs para as diferentes regiões da amostra.

A análise acima trata os aspectos relacionados ao fenômeno de crescimento, analisando de forma indireta o potencial químico de superfície através do cálculo do *misfit strain*. Além dos aspectos termodinâmicos, o aspecto cinético da migração do InAs deve ser discutido. O acúmulo de InAs na parte relaxada, área da ruga, indica uma difusão direcionada do InAs que foi depositado na parte não relaxada da amostra. Da imagem de AFM da figura 5.3 (a), concluímos que o InAs migra por distâncias maiores que 60 μm até chegar na parte relaxada. As observações da formação de pequenas pré ilhas na figura 5.5 (c-d) indica que a migração do In, ocorre ainda durante a deposição do material. Comparando os valores observados para a migração do

In (60 μm) deste trabalho com valores reportados para amostras onde padrões foram definidos em substratos de GaAs (8 μm), ou em amostras planas de GaAs (25 μm) [19,150], concluímos que a difusão para as amostras usadas neste trabalho deve ser mais alta do que a das amostras de resultados encontrados na literatura de material crescido sobre uma típica superfície de GaAs. Para um entendimento básico deste fenômeno de aumento do coeficiente de difusão, temos que levar em conta que o InAs não é depositado em uma superfície de GaAs, mas em uma superfície de InGaAs tensionada (2,26%). Em um modelo simples [151], a energia de barreira para a difusão depende linearmente da tensão do cristal. Para a difusão do Ge em uma superfície de Ge (001), que possui uma tensão de compressão, um aumento da ordem de 100-1000 vezes do caminho de difusão já foi reportado [152]. Também, cálculos de difusão de átomos de In sobre a superfície de InGaAs foram feitos [62], onde a camada do topo de InGaAs era uma camada de molhamento para formação de ilhas de InAs sobre um substrato de GaAs (001). Destes cálculos [62], foi observado um aumento no coeficiente de difusão dos átomos de In de $5,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ quando crescido sobre um substrato de GaAs, para $1,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ quando crescido sobre uma camada de molhamento de InGaAs no topo do substrato de GaAs. Finalmente, um coeficiente de difusão para o In sobre uma camada de molhamento de InAs no topo do GaAs (001) foi calculado como $2,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (todos os valores para temperatura em torno de 700 K, próxima do que foi usado para nossas amostras). Portanto, esperasse que o coeficiente de difusão do In aumente 100 – 1000 vezes, uma vez que esta difusão acontece sobre uma camada tensionada de InGaAs na qual o In possui uma mobilidade extremamente alta. Nossos resultados mostram que esta estimativa do aumento da difusão do In é responsável pelo transporte de material da área não relaxada para a parte relaxada da amostra. De fato, para estudos mais exatos do comprimento de difusão é necessário aumentar o tamanho dos padrões litográficos para 10 vezes o valor (de 150 μm para 1,5 mm) em ordem a observar um gradiente claro da densidade/volume de ilhas depositadas.

Além de áreas relaxadas e com rugas, as amostras estudadas exibem pequenas áreas auto suportadas [como apontado durante a discussão da

figura 5.3 (a)]. A origem destas áreas auto suportadas é apontada como sendo semelhante ao mecanismo visto em amostras com padrões feita em *Si-on-insulator*[25]. Pequenos defeitos conhecidos como “*pinholes*” permitem a penetração da solução de *etching* através da camada do topo e dão origem a membranas retangulares (neste caso, devido a anisotropia do HF no AIAs) auto suportadas de InGaAs como mostrada na figura 5.8 (a). Tais estruturas (membranas auto-suportadas) já mostraram uma grande influência no crescimento de nanoestruturas, atuando também como substrato complacente para a acomodação da tensão devido à diferença do parâmetro de rede de material depositado (nanoestrutura) com o substrato [25,27,34,35].

Na figura 5.8 (b) temos a imagem de topografia feita por AFM mostrando uma membrana auto suportada perto da borda da amostra na qual foi crescida 0,5 ML de InAs. A membrana auto suportada pode ser identificada pelo contraste da altura e típica borda afiada devido a anisotropia da solução de HF no ataque da camada de sacrifício de AIAs. As áreas entre a membrana e a borda são planas, sem a presença de acúmulo de material ou formação de ilhas. Novamente é notado que o material se acumula não somente nas rugas mais também nas partes da membrana auto suportada, a qual compete com as rugas como um lugar preferencial para crescimento do InAs.

A figura 5.8 (c) mostra uma imagem de AFM com detalhe da membrana auto suportada. Nesta imagem, a deflexão da membrana é visível, devido à transferência da tensão do material depositado para a membrana ou devido à relaxação após o ataque químico da camada de sacrifício [25,27]. Além disso, na imagem de topografia é identificado as estruturas de InAs que se formaram no topo da membrana. A imagem de “*slope*” vista na figura 5.8 (d) permite uma clara identificação das ilhas de InAs ou depósitos. Esta imagem revela que o material tende a se acumular no centro da membrana auto suportada, enquanto nenhum acúmulo é observado na borda com o substrato. Isto contrasta com a observação da parte relaxada, onde foi visto que a borda que separa a região relaxada da parte não relaxada é uma área propícia para a formação das nanoestruturas de InAs [ver figura 5.5 (a)]. Do mesmo modo que as ilhas de InAs formadas em membranas auto suportadas de Si [25], as ilhas tendem a se formar no meio da membrana. Uma análise através de métodos finitos das estruturas mostraram [25] que isto permite uma melhor

transferência da tensão entre a estrutura crescida e a membrana. Além da melhor transferência da tensão, qualquer curvatura da membrana fará com que o material crescido seja direcionado para o meio da membrana como mostrado na análise local da diferença do parâmetro de rede.

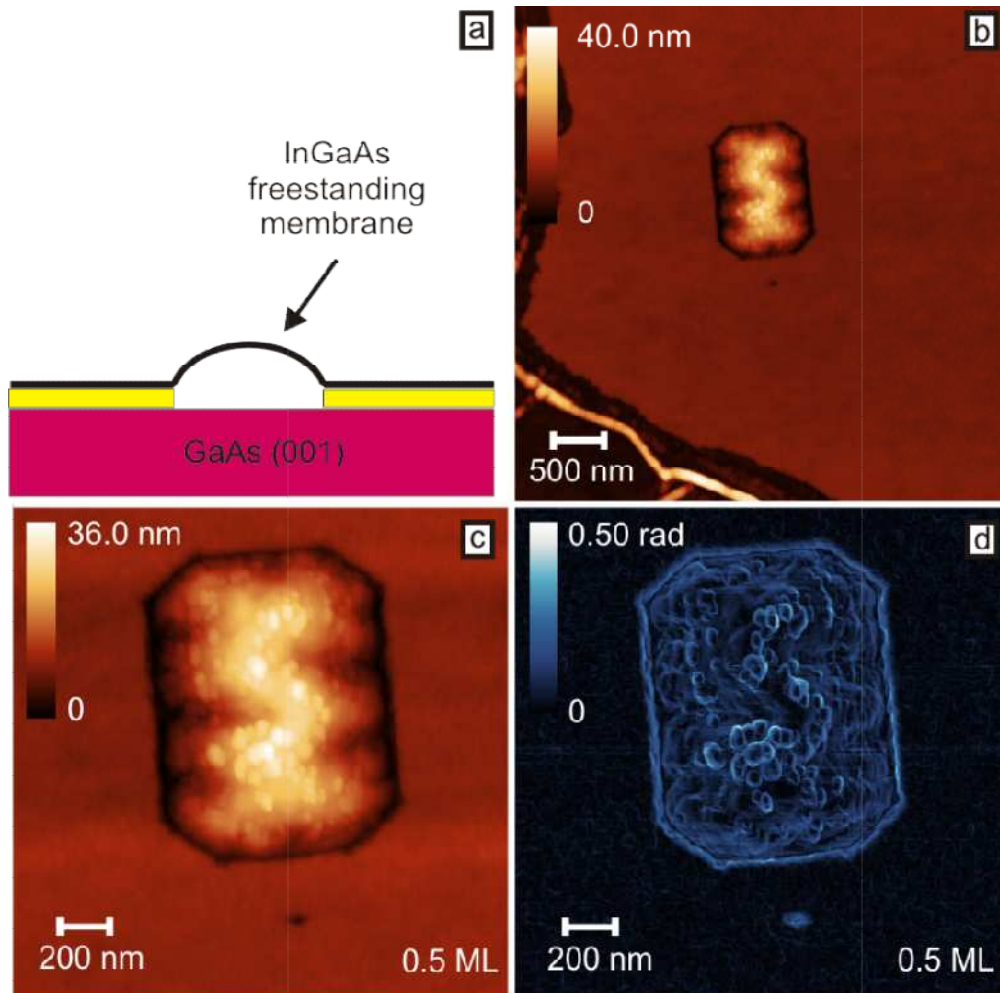


Figura 5.8 - (a) Ilustração esquemática da membrana auto suportada. (b) Imagem de AFM $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, mostrando uma visão geral da membrana auto suportada perto da borda que separa a área relaxada da parte não relaxada. (c) Imagem de topografia feita por AFM. (d) *Surface slope* da região da figura c. A mudança no ângulo na imagem permite a identificação das ilhas.

Finalmente, a seguinte pergunta deve ser respondida: o grande acúmulo de InAs no topo das membranas resulta em uma quebra do crescimento pseudomórfico? Para tentar esclarecer esta questão, a amostra com 2 ML de material depositado foi estudada por *Grazing incidence diffraction* (GIXRD).

Uma varredura longitudinal em torno do pico do GaAs (220) pode ser vista na figura 5.9 (a). Observamos um pico com vetor de espalhamento q_{GaAs} =

$3,142\text{\AA}^{-1}$, em torno do GaAs, indicando que as estruturas ainda estão alinhadas com o parâmetro de rede do substrato. Além disso, um pico com um gradiente intenso e largo por volta de $2,90\text{\AA}^{-1}$ é observado. Depósitos com o parâmetro de rede perto do *bulk* de InAs ($q_{\text{InAs}}=2,933\text{\AA}^{-1}$) podem ser a origem para este largo pico na varredura. O ombro perto do pico do GaAs pode ser assinalado como parte da membrana não relaxada. O gradiente de intensidade observado começando a partir de $3,05\text{\AA}^{-1}$, pode ser atribuído as diferentes tensões da parte relaxada da camada de InGaAs ($q_{\text{InGaAs}}=3,073$ para uma camada de $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ totalmente relaxada). Comparando este resultado de *GIXRD* com o de membranas relaxadas e rugadas [38], algumas distribuições de parâmetros de rede com uma grande cauda é esperado. A existência de estados intermediários relaxados na figura 5.9 (a) indica que parte dos depósitos de InAs são coerentes com o substrato, enquanto outras regiões estão sujeitas a relaxação elástica [153]. Como os resultados de AFM mostrados na figura 5.2 (a) (c) e 5.5 (a) indicando que o material migra preferencialmente para a parte relaxada da amostra se depositando no topo das rugas, assumiremos que devido a isso a espessura crítica de crescimento para tal região é atingida, resultando na formação de discordâncias. Um estudo estrutural mais detalhado deve ser conduzido para identificar a espessura crítica e comportamento do crescimento nestes novos substratos virtuais que apresentam membranas totalmente relaxadas. A figura 5.9 (b) é um mapa do espaço de rede em torno da reflexão (220) que basicamente demonstra o que foi discutido na figura 5.9 (a). Nele a extensão do ombro da figura 5.9 (a) que representa as partes das membranas com diferentes condições de tensão é visto claramente.

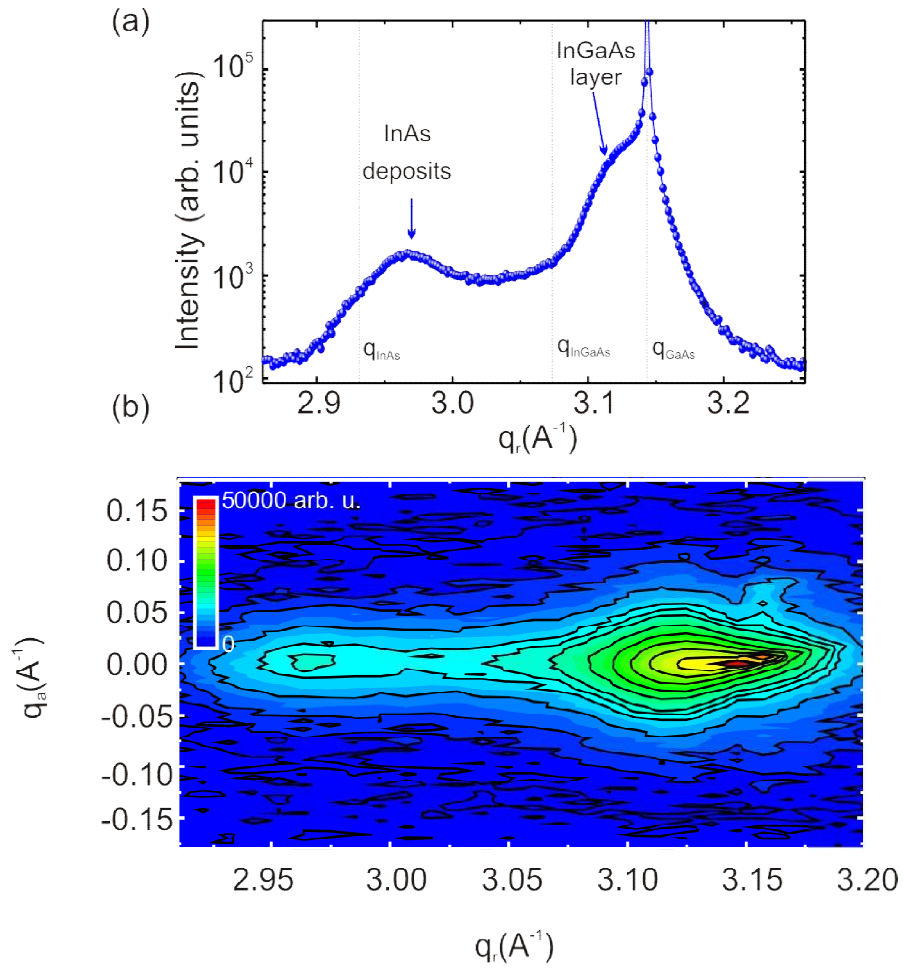


Figura 5.9 - (a) Varredura longitudinal (*GIXRD*) em torno da reflexão GaAs (220). A varredura exibe o pico do substrato GaAs, um grande gradiente epitaxial aparece, relacionado ao estado de tensão de parte da membrana e um extenso pico atribuído ao InAs depositado (b) Mapa de espaço de rede recíproco em torno da reflexão (220)

5.3 Estudo da deposição de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre membranas parcialmente relaxadas de InGaAs

Os resultados contemplados no capítulo 5.2 descrevem o estudo da deposição de InAs sobre nanomembranas parcialmente relaxadas de InGaAs. Neste capítulo foi analisado estudo da deposição de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ variando a concentração x de In contido, sobre nanomembranas parcialmente relaxadas de InGaAs. As membranas nesta parte foram produzidas do mesmo modo como descrito no capítulo 5.1 e os procedimentos experimentais detalhados podem ser encontrados no apêndice. Para cada amostra foram depositados 5 nm de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ e feito um annealing de 5 minutos após a deposição, os resultados podem ser visualizados na figura 5.10.

O intuito deste estudo é analisar a formação do filme epitaxial de InGaAs para diferentes concentrações, uma vez que a perspectiva futura é a obtenção de filmes de boa qualidade cristalográfica crescendo sobre nanomembranas relaxadas.

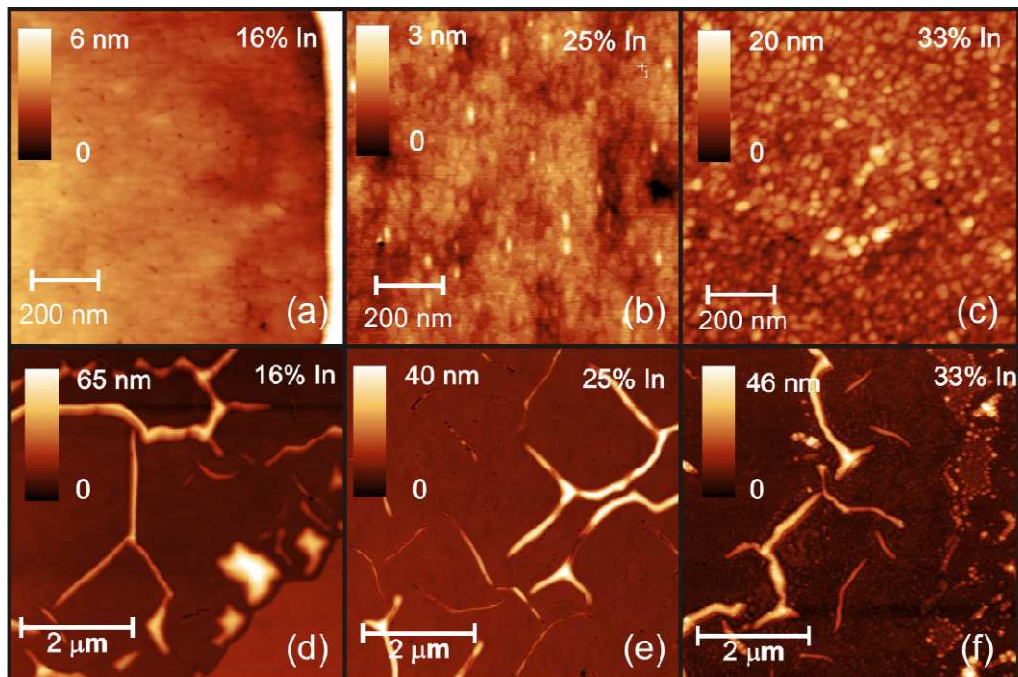


Figura 5.10 - Efeito da variação da concentração de In no crescimento de terraços atômicos.

A figura 5.10 são imagens feitas por AFM mostrando o estudo do crescimento de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ com diferentes concentrações x de In (16, 25 e 33 por cento) depositado no topo das membranas parcialmente relaxadas.

A figura 5.10 (a) é uma imagem ampliada da região relaxada da amostra visualizado na figura 5.10 (d). Nessa amostra foi crescido um filme de 5 ML de InGaAs com concentração de 16 % de In. É observado que o material cresce na parte relaxada [(5.10 (a)] seguindo um crescimento típico camada por camada. Já as membranas não apresentam acúmulo apreciável de material no topo das rugas nem na região de fronteira que delimita a parte relaxada da parte não relaxada como visto na figura 5.10 (d).

A figura 5.10 (b) representa a imagem da parte relaxada no qual a concentração de In no filme de InGaAs era de 25%. Nesta imagem temos a formação de terraços típicos de um bom crescimento epitaxial, enquanto na figura 5.10 (e) que representa a área da região da fronteira desta amostra, é notado que não existe nenhum acúmulo preferencial de material no topo das rugas e nem na borda que delimita as duas regiões.

Porém, esse regime de crescimento muda drasticamente quando a concentração de In ultrapassa o valor nominal da concentração de In do filme.

A figura 5.10 (c) representa a parte da membrana relaxada com concentração de In de 33% no filme. Para esta concentração, é verificado a formação de nanoestruturas no topo da parte relaxada mudando assim o tipo de crescimento, de camada por camada para o crescimento 3D. A figura 5.10 (f) mostra o acúmulo de material tanto na região de fronteira como no topo das rugas.

Esse fenômeno pode ser explicado com base na mudança da tensão de crescimento do material depositado. Para concentrações que não ultrapassam o limite de concentração da nanomembranas de InGaAs, temos o crescimento dos terraços atômicos típicos, uma vez que a tensão (expansão) não causa o aumento do coeficiente de difusão como observado na deposição de InAs sobre nanomembranas de InGaAs, no qual tínhamos uma tensão (compressão) durante o crescimento. Porém ao atingir a concentração limite (nominal da nanomembrana) teremos novamente o aumento do coeficiente de difusão do In, gerando o mesmo efeito de migração observado nas amostras analisadas no capítulo 5.2, fazendo com que este material migre preferencialmente para a

parte relaxada se depositando no topo das rugas.

Portanto com a mudança adequada das condições de crescimento pode-se ser obtido filmes planos com uma boa qualidade, abrindo caminho para o crescimento de filmes epitaxiais com propriedades diferentes, uma vez que o uso do controle da tensão do filme pode-se ser explorado como forma de alterar algumas propriedades físicas, como por exemplo, o *gap* de emissão ótica do filme.

5.4 Conclusão

Neste trabalho foi feito um estudo do comportamento do crescimento de InAs sobre membranas parcialmente relaxadas de InGaAs usando a técnica de epitaxia por feixe molecular. Padrões circulares são feitos em cima de heteroestruturas de AlAs/In_{0,33}Ga_{0,67}As usando litografia ótica. A camada do topo InGaAs é seletivamente removida formando áreas relaxadas de 10 µm. As amostras são limpas quimicamente e introduzidas no sistema de MBE, onde uma limpeza com hidrogênio atômico é feita para a remoção da camada de óxido. Finalmente diferentes quantidades de InAs são depositadas no topo das amostras nas quais é feito um estudo da migração do material através da técnica de AFM e MEV. Foi encontrado que o material depositado migra por uma longa distância, em torno de 60 µm, se acumula preferencialmente no topo das membranas relaxadas, especialmente no topo da parte enrugada. Experimentos de resfriamento foram feitos nas amostras imediatamente após o crescimento, indicando que a maior parte do material migra ainda durante o processo de deposição.

Para obtermos uma explicação semi quantitativa da origem do fenômeno observado, foi calculada a diferença do parâmetro de rede relativo ao material depositado para nossas estruturas. Obtivemos uma diferença de parâmetro de rede menor no topo das membranas devido a curvatura das rugas. Concluímos destes resultados que o material se acumula nestas áreas devido ao fato que uma vez que a diferença do parâmetro de rede é menor, isso muda drasticamente o potencial químico de superfície dessa região. Resultados semelhantes associados ao acúmulo de material foram observados em substratos com padrões definidos [10,15] e em membranas auto suportadas [27,28], o qual também foi observado para as partes auto suportadas das nossas amostras. Resultados de XRD indicaram uma quebra no regime coerente de crescimento, a qual pode ser atribuída a grande migração de material e ao acúmulo no topo das membranas.

Os estudos realizados mostram que a presença de diferentes parâmetros de rede muda o comportamento do crescimento do sistema hetero epitaxial já estudado InAs/GaAs. Mais estudos detalhados se fazem necessário para a total compreensão da dinâmica de crescimento destas amostras, assim

como para a obtenção de estruturas coerentes. O relaxamento do parâmetro de rede da membrana é a complacência do substrato, gera uma mudança na espessura crítica de crescimento. Essas propriedades podem ser usadas como forma de criação de novas heteroestruturas, permitindo a criação de dispositivos com diferentes propriedades óticas e elétricas.

Capítulo 6

6 Crescimento de nanoestruturas mesoscópicas de GaAs pela técnica de epitaxia por feixe molecular

6.1 Metodologia

As amostras analisadas neste trabalho foram crescidas em um sistema de epitaxia por feixe molecular customizado (Dr. Eberl MBE-Komponenten) instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano – CNPEM), Brasil visto na figura 2.1. O crescimento foi monitorado pela técnica de RHEED *in-situ* durante todo o momento. A câmara de MBE é equipada com uma fonte térmica de As₄ com abertura controlada por um *shutter* linear que permite a redução da pressão do feixe equivalente (*BEP*) por uma razão de 100 vezes ($1,2 \times 10^{-5}$ mBar a $2,7 \times 10^{-7}$ mBar), ou seja, ao se fechar o *shutter* da célula, a pressão será aumentada a este valor. Este tipo de célula necessita de um certo tempo para a estabilização da pressão de As₄ para uma dada temperatura, comparada as células do tipo *cracker*. Para o sistema usado, este tempo é de 15 minutos. Durante este tempo de estabilização, o fluxo de As aumenta continuamente até a saturação no seu valor máximo.

Neste trabalho, foram utilizados substratos de GaAs (001) com uma camada de *buffer* crescida no topo. Após o crescimento, este substrato foi retirado da câmara e clivado em pedaços menores. O método de colagem com Índio foi usado para a fixação a um substrato não polido de 2" de Si. Após o procedimento de colagem, esta amostra foi introduzida no MBE e pré-aquecida por durante 2 horas a 300°C. Nesta amostra, foram feitos buracos através de uma combinação de desoxidação assistida por Ga e *local droplet etching* (LDE) [6,64,154]. A amostra foi exposta por 10 vezes a um fluxo de Ga de 1 monocamada (ML) por minuto durante 30 segundos, com uma interrupção a

cada ciclo de 30 segundos a uma temperatura de 450°C. Esse processo foi conduzido sem uma pressão de fundo de As, (processo ilustrado na figura 4.1).

A técnica de RHEED mostrou uma desoxidação entre 6-7 ML da camada de óxido nativo. Durante o processo de desoxidação assistida por Ga, a temperatura da célula de As foi aumentada linearmente para 290 °C, o que corresponde a um aumento da pressão de fundo de $2,0 \times 10^{-9}$ mBar para $1,0 \times 10^{-8}$ mBar. Após o processo de desoxidação finalizar, a temperatura da célula de As foi aumentada para 314 °C (alcançando uma pressão de fundo de $1,0 \times 10^{-6}$ mBar) e a taxa de deposição do Ga até $0,3 \mu\text{m}/\text{h}^{-1}$. A amostra foi mantida a 450 °C durante os 5 minutos necessários para que a célula de As atingisse a temperatura de 314 °C, com o *shutter* de As mantido fechado durante este processo.

A figura 6.1 mostra um desenho esquemático das diferentes etapas para o crescimento das estruturas mesoscópicas não tensionadas estudadas neste trabalho.

A figura 6.1 (a) mostra o primeiro passo após o processo de desoxidação assistido por Ga e consequente formação da estrutura (buraco), o qual consiste na deposição de 5 nm de Ga [equivalência a deposição de GaAs]. Durante esta etapa de deposição a célula de As foi mantida fechada. Devido a taxa de deposição usada, este processo durou 1 minuto, após isso a célula de As foi aberta. A amostra é então submetida a um *annealing* de 15 minutos, tempo necessário para a estabilização da pressão de As o que faz com que a pressão vá de $2,0 \times 10^{-8}$ mBar para $1,5 \times 10^{-6}$ mBar (correspondente a um *BEP* de $2,0 \times 10^{-5}$ mBar). Este processo resulta na formação da estrutura (buraco + monte) na então superfície plana de GaAs (001).

A figura 6.1 (b) mostra a etapa seguinte da formação da estrutura (buraco + monte) usada como padrão para o preenchimento. Nesta etapa, foi feito um estudo de preenchimento da estrutura com diferentes espessuras de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}$ usando a mesma temperatura usada durante o processo de desoxidação assistida por Ga. Para cada deposição (espessura) a amostra foi retirada da câmara de crescimento e analisada por AFM.

A figura 6.1 (c) mostra o estudo de preenchimento do buraco com GaAs após escolhermos como padrão a espessura de 20 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}$ da etapa anterior. Nesta etapa foi conduzido um estudo de preenchimento com GaAs pelo método de “*pulsed deposition*” para diferentes quantidades de GaAs. O Ga foi depositado com uma taxa de 0,3 $\mu\text{m}/\text{h}$ em ciclos, com *shutter* aberto durante 12 segundos, e fechado por 36 segundos. O número de ciclos é ajustado com o total de Ga depositado. Após o preenchimento com GaAs, a temperatura do substrato foi aumentada para 570 °C. Mais uma vez, para cada espessura de GaAs usada para o preenchimento do buraco, foi feita medidas de AFM para estudo da topografia da amostra.

A figura 6.1 (d-e) descreve a etapa final, que consiste na deposição de uma camada de 20 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ seguido por uma camada de proteção de GaAs de 5 nm (*cap*) para a condução de estudos de micro fotoluminescência. Portanto a estrutura final usada para medidas de micro fotoluminescência consiste em diferentes espessuras de GaAs entre as barreiras de 20 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}$ seguido com 5 nm de GaAs para proteção como podemos ver na figura 6.1 (f).

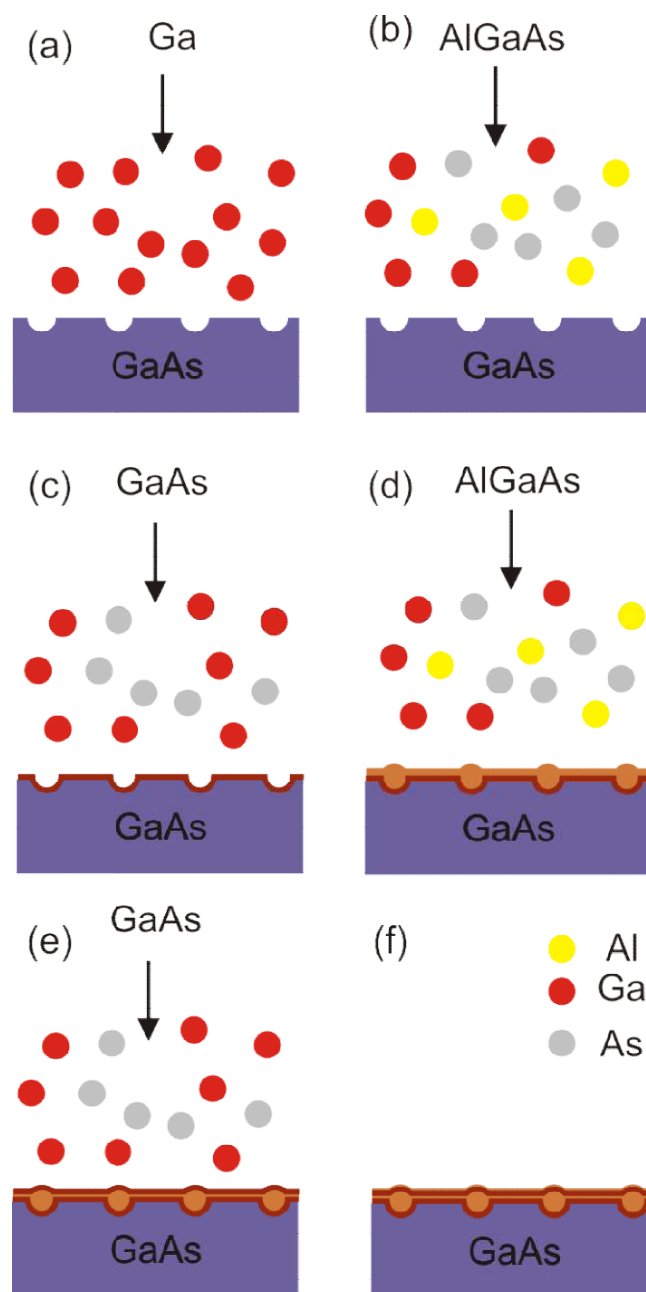


Figura 6.1 - Figura esquemática descrevendo o processo de preenchimento dos buracos. (a) 5 nm de Ga (equivalência em GaAs) foi depositado após a formação dos buracos. (b) estudo de deposição da barreira de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.77}\text{As}$ (c) estudo de deposição do GaAs, (d) deposição da segunda camada da barreira, (e) deposição do *cap* de GaAs, (f) estrutura formada após o processo AlGaAs/GaAs/AlGaAs/GaAs.

Como mencionado anteriormente para cada parâmetro estudado, deposição de diferentes camadas de AlGaAs e diferentes camadas de GaAs, as amostras foram retiradas da câmara de crescimento e estudadas por AFM.

Foi usado nestas medidas o sistema da Park, Nx 10 no modo contato intermitente com pontas padrões de Si. As imagens obtidas foram analisadas com o *software* Gwyddion. Os buracos foram analisados usando a ferramenta “*linescan*” do *software*. Já as estruturas mesoscópicas de GaAs foram analisadas usando a função “*grain finding*” com o módulo estatístico.

Um corte transversal foi feito em uma das amostras para estudo morfológico do preenchimento do buraco através da técnica de FIB, usando o instrumento “FEI Helios NanoLab 660”, conduzido no laboratório de microscopia eletrônica do LNNano. Para a preparação, foi depositado uma camada de carbono de 300 nm seguido de uma camada de 300 nm de platinum (Pt), no intuito de proteger a estrutura mesoscópica de GaAs durante as etapas de corrosão. Dois cortes 15x12 e 15x7 μm foram feitos na amostra de GaAs usando um feixe de alta energia de Ga na direção perpendicular aos eixos [110] e [1-10], respectivamente. Usando um nanomanipulador, o pedaço foi transferido e fixado a uma grade usada para medida eletrônica de transmissão. Uma vez fixado, o pedaço foi afinado abaixo de 50 nm, para garantir transparência durante medidas de transmissão.

As análises de transmissão foram conduzidas usando o microscópio 2100F JEM da JEOL. O instrumento opera com até 200 kV, com um canhão por efeito de campo, com corrente de 146 μA no modo de *scanning* (STEM). Para alcançar um bom contraste químico, o instrumento foi operado no modo de “*high angular annular darkfield* (HAADF).

As medidas de fotoluminescência foram feitas no laboratório de propriedades óticas da matéria (GPO) no departamento de física da matéria condensada da Unicamp, usando um *setup* construído no próprio laboratório. No experimento foram usadas lentes objetivas de 20 e 100x com fonte luminosa provida por um laser na faixa de 532 nm. Medidas a baixas temperaturas foram feitas através de um criostato do tipo “dedo frio” recirculado por He líquido. O espectro foi medido usando um espectrômetro acoplado a uma câmara de Si-CCD (Horiba).

6.2 Resultados e Discussão

A técnica de desoxidação assistida por Ga foi usada como método para remoção da camada nativa de óxido de uma superfície de GaAs contendo um *buffer*. Através da técnica de LDE, buracos foram fabricados. Comparando com métodos descritos na literatura, a diferença do método descrito neste trabalho se dá no fato que os buracos foram feitos durante um *annealing* no qual a pressão de fundo de As crescia linearmente (devido ao aumento da temperatura da célula de As), ao contrário de outros sistemas que possuem válvulas do tipo *cracker*.

A figura 6.2 é uma imagem feita por AFM que mostra a mudança do buraco feita pela técnica *local droplet etching* + desoxidação assistida por Ga, após a deposição do equivalente a 5 nm de GaAs.

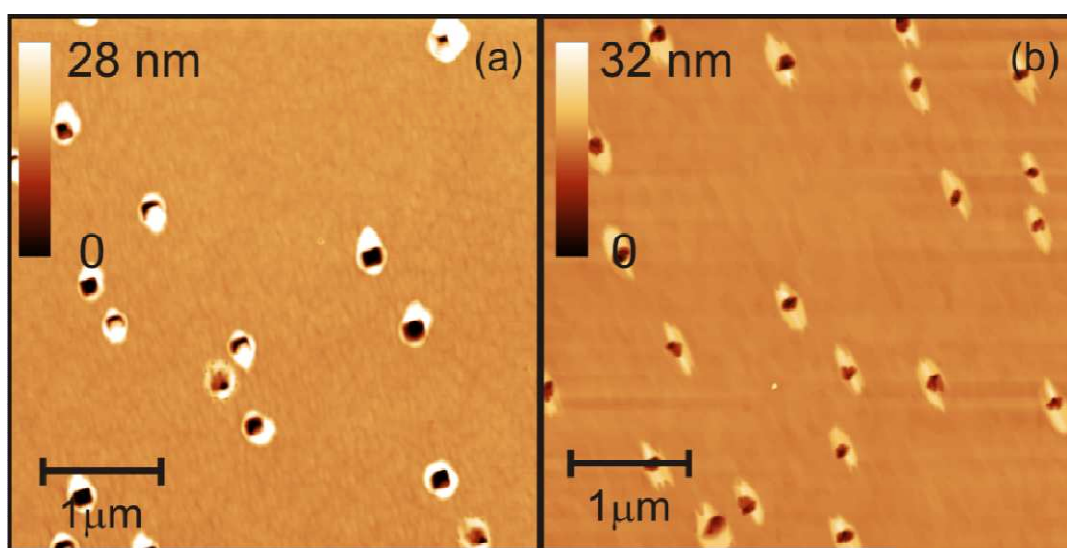


Figura 6.2 – (a) Buraco típico feito pela técnica *local droplet etching* + desoxidação assistida por Ga (b) Buracos com montes alongados na direção [1-10] após a deposição do equivalente a 5 nm de Ga.

A figura 6.2 (a) mostra a imagem dos buracos após o processo de desoxidação assistida por Ga combinado com o processo *local droplet etching*.

Na imagem podemos ver a formação típica do buraco mais um anel em volta, formado pela cristalização do GaAs expelido durante a formação do buraco. Podemos ver os terraços típicos do crescimento 2D formado durante o processo de formação dos buracos, indicação de uma boa qualidade cristalográfica da superfície.

A figura 6.2 (b) mostra a formação típica da estrutura usada como padrão para o crescimento das estruturas mesoscópicas de GaAs estudadas neste trabalho. A diferença da estrutura vista na figura 6.2 (a) se dá pelo alongamento preferencial do monte na direção $[1-10]$. Este alongamento é causado devido ao fornecimento do Ga após a formação do buraco, o que causa a mudança da morfologia inicial do anel para o monte alongado. A cristalização do GaAs na direção preferencial de crescimento $[1-10]$ resulta na estrutura vista. Estes buracos com monte alongado foram usados como padrão para o crescimento dos pontos quânticos não tensionados nas etapas seguintes de preenchimento do buraco descritas na figura 6.1.

A figura 6.3 mostra o estudo de preenchimento conduzido da estrutura (buraco + monte) feita por AFM. As imagens correspondem a uma área de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ e mostram a evolução do preenchimento do buraco no qual foram depositadas diferentes espessuras de AlGaAs como descrito na figura 6.1 (b).

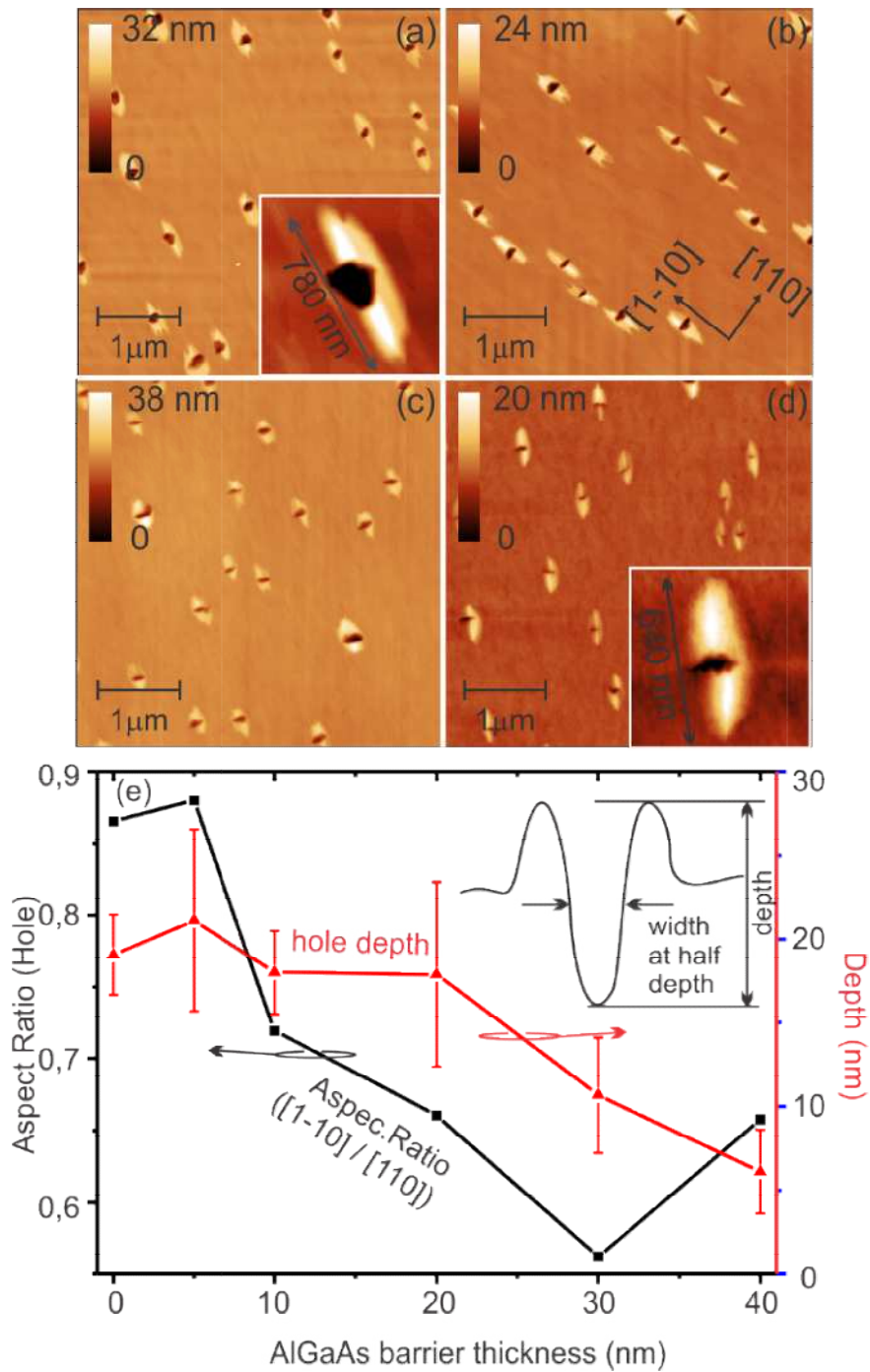


Figura 6.3 - Imagens de AFM no qual vemos o buraco inicial e a evolução durante o preenchimento com a deposição de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$. (a) Imagem mostrando a formação inicial do buraco. O buraco é ladeado por uma estrutura em forma de monte alongado na direção [1-10]. A figura inserida na parte de baixo a direita, mostra uma amplificação onde podemos ver a dimensão da estrutura formada, com comprimento de 780 nm. (b-d) Imagens de AFM da estrutura formada (buraco + monte) após a deposição de 5 nm, 20 nm e 40 nm de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$. A figura inserida na parte direita abaixo de (d), mostra que a estrutura alongada na direção [1-10] é preservada durante a deposição de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$. (e) Estudo morfológico da profundidade e da razão de aspecto em função da espessura de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$. A figura inserida mostra o perfil do buraco no qual podemos ver a definição de profundidade e largura dos parâmetros usados na análise estatística.

A figura 6.3 (a) mostra uma imagem topográfica feita por AFM na superfície contendo os buracos fabricados pela técnica de desoxidação assistida por Ga + *local droplet etching*. A amostra apresenta uma superfície típica de um bom crescimento epitaxial de GaAs, plana e com terraços monoatômicos bem definidos. Os buracos criados após o processo de desoxidação assistida por Ga e do uso da técnica *local droplet etching* podem ser localizados com facilidade. Através da análise das imagens de AFM, foi obtido uma densidade de buracos média da ordem de $1,0 \pm 0,2 \mu\text{m}^{-2}$. Na imagem de AFM inserida na figura 6.3 (a), a estrutura típica formada por buraco + monte pode ser visualizado. O monte é alongado na direção cristalográfica [1-10] com 780 nm de comprimento e 200 nm de largura. Estruturas com montes já foram descritas e analisadas anteriormente [54,155] e surgem devido a anisotropia de difusão dos átomos de Ga na superfície do GaAs [45,156].

A diferença nas estruturas descritas na figura 6.3 (a) da encontrada na literatura, se dá devido ao alongamento do monte na direção [1-10]. Este alongamento é atribuído a deposição de 5 nm de Ga [(descrito na figura 6.1 (a)] durante o *annealing* da amostra com um fundo de uma baixa pressão de As, o que acarreta a cristalização do GaAs ao longo do monte e consequentemente alongamento dessa estrutura.

Uma análise estatística dos buracos foi conduzida usando o *software Gwydion*, como descrito na metodologia. Esta análise consistiu em medir a largura e profundidade em ambas direções [1-10] e [110] do buraco. Os histogramas da análise podem ser conferidos no apêndice. O valor médio da profundidade, para definição vide figura inserida em 6.3 (e), ao longo da direção [1-10] é de 19 ± 2 nm, para a amostra usada como padrão vista na figura 6.3 (a).

Na imagem ampliada do buraco pode ser visualizado as facetas bem definidas do cristal, que se formam devido à baixa energia de superfície durante o processo de *annealing* e formação do buraco sobre uma pressão de fundo de As [20]. O buraco apresenta uma formação morfológica assimétrica como visualizado na figura inserida em 6.3 (a).

A figura 6.3 (b-d), ilustra a evolução da morfologia dos buracos para diferentes quantidades de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ depositadas, com 5 nm, 20 nm e 40 nm, respectivamente, feitas por AFM da superfície das amostras logo após a deposição do material. A figura visualizada em 6.3 (b) contempla a superfície inicial da amostra onde foi depositado 5 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$. Na imagem a estrutura típica formada buraco + monte é identificado. Comparando esta amostra, com a amostra padrão usada no qual não foi depositado material [figura 6.3 (a)], podemos ver claramente que não ocorre mudanças morfológicas significativas após a deposição de 5 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$. O buraco mantém a estrutura inicial, como profundidade e comprimento, assim como a forma do monte. Isto é uma indicação que o material depositado na superfície copia a morfologia inicial da estrutura (buraco + monte).

Na imagem de AFM no qual foi depositado 20 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ [figura 6.3 (c)], a estrutura morfológica inicial do buraco começa a mudar. A profundidade média do buraco passa a ter 17 ± 2 nm, e a morfologia da faceta vista na figura 6.3 (a) começa a desaparecer. Curiosamente, um estreitamento significativo do contorno do buraco na direção [1-10] pode ser observado, enquanto na direção [110] se mantém intacto. Os montes começam a apresentar alteração morfológica e aparece levemente alongado na direção [110]. A superfície do GaAs no entorno do buraco apresenta-se plana, exibindo as camadas atômicas bem definidas, o que indica uma excelente condição de crescimento durante a deposição do $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$.

Finalmente, a evolução morfológica da deposição de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ para a amostra com 40 nm é visualizado na figura 6.3 (d), no qual é mostrado, claramente pela imagem de AFM, que o buraco se figura quase totalmente preenchido. Olhando a figura, nota-se que o material depositado preenche o buraco de tal forma que ele se fecha na direção [1-10], enquanto na direção perpendicular [110] mantém inalterado. Para esta amostra com 40 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$, os buracos possuem uma profundidade média de 6 ± 2 nm. A extensão dos montes se apresenta comparável aquela da figura 6.3 (c). O comportamento assimétrico de fechamento do buraco durante a deposição é retratado na figura inserida a figura 6.3 (d), que mostra uma ampliação da estrutura de um do buraco isolado. Nota-se que a extensão do buraco ao longo

da direção [110] é de 220 nm, comparável a extensão dos buracos iniciais usados como base para a deposição visualizado na figura 6.3 (a), enquanto na direção [1-10], a extensão é de apenas 100 nm, após a deposição de 40 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$.

Para uma melhor compreensão quantitativa das mudanças morfológicas do buraco durante o processo de deposição, a figura 6.3 (e) mostra o gráfico do comportamento de dois parâmetros, profundidade do buraco e razão de aspecto, em função da espessura do AlGaAs. Os pontos quadrados (curva preta), corresponde a razão de aspecto do comprimento do buraco na meia altura da profundidade [ver figura inserida em 6.3 (e) para definição]. Esta foi obtida pela razão da direção [1-10] sobre a direção [110]. Já o triângulo vermelho (curva vermelha) representa a profundidade do buraco na direção [1-10]. A profundidade do buraco se mantém em uma média de 17 ± 2 nm para o preenchimento com 20 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$. Com o aumento da espessura de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ acima de 20 nm, a profundidade passa a diminuir e os buracos passam a ficar rasos. Este fato dá suporte a ideia de que para camadas finas de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ o material depositado preenche o buraco seguindo o contorno e forma original, um efeito que pode ser explicado tendo como base o baixo coeficiente de difusão do AlGaAs sobre a superfície do GaAs.

Como já discutido pelas imagens de AFM [figura 6.3 (a-d)], a morfologia do buraco (assim como a morfologia do monte) passa por um preenchimento assimétrico na direção [1-10]. Isto é refletido pela razão de aspecto (curva vermelha) no gráfico da figura 6.3 (e). A razão de aspecto para o buraco inicial (antes da deposição) é próxima de 1, e se mantém próxima deste valor para a amostra no qual foi depositada 5 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$. Este comportamento continua para valores mais baixos, indicando que o buraco fica menor na direção [1-10], devido ao crescimento do monte nesta direção. Tal comportamento é devido a difusão preferencial dos átomos nesta direção e consequente cristalização do material.

Tendo como base o estudo morfológico conduzido até aqui, foi decidido que a amostra preenchida com 20 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ forneceria o modelo ideal para o crescimento das estruturas não tensionadas de GaAs. Para esta espessura, o buraco possui uma profundidade média de 17 ± 2 nm. A razão de

aspecto é próxima de 1 (cai de 0,9 para 0,7) indicando que os buracos têm forma circular e não exibem uma grande assimetria comparado com os buracos rasos onde foi depositada uma espessa camada de AlGaAs. Finalmente, uma espessura de 20nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ é suficiente para evitar a fuga dos portadores na estrutura quântica de AlGaAs/GaAs.

Para a fabricação dos pontos quânticos não tensionados de AlGaAs/GaAs, foram seguidos os procedimentos encontrados na literatura [45,154], no qual é crescido uma primeira camada de 20 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$. Após isso, preenchemos a estrutura composta (buraco + monte) com GaAs, usando o método de “*pulsed epitaxy*” seguido de um *annealing*[47,154] e finalmente fechamos a barreira com 20 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ seguida de uma camada de 5 nm de GaAs para proteção. A quantidade de material depositado (GaAs) para o preenchimento do buraco irá determinar as características óticas de emissão da estrutura. Para compreender os mecanismos de preenchimento e formação da estrutura de GaAs obtidas, uma série de amostras com diferentes quantidades de GaAs foram crescidas e analisadas.

A figura 6.4 são imagens feitas por AFM do estudo conduzido durante a deposição de diferentes espessuras de GaAs descrito na figura 6.1 (c). Como já mencionado anteriormente, para cada deposição de GaAs, a amostra foi retirada do sistema e analisada, ou seja, estas amostras não apresentam a última camada de 20 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ nem a capa de proteção de 5 nm de GaAs.

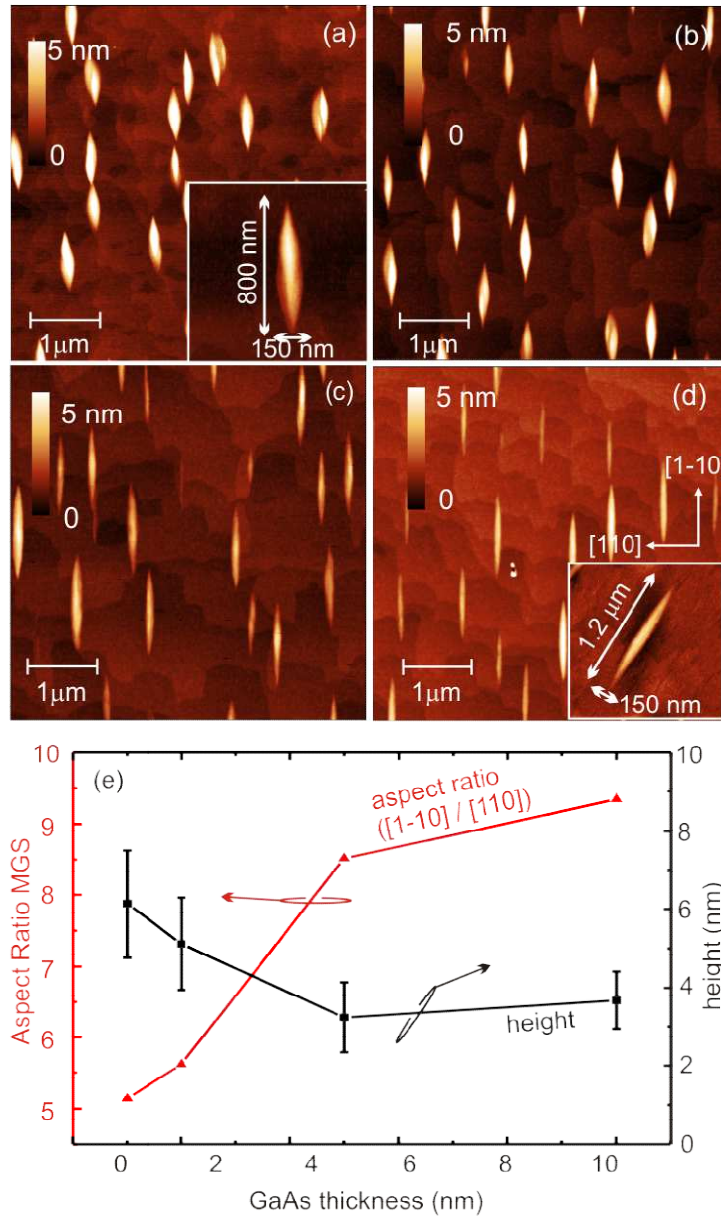


Figura 6.4 - Visão geral de imagem feita por AFM (5 μm x 5 μm), após a deposição do GaAs na amostra de 20 nm de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ usada como modelo para o preenchimento dos buracos. (a-d) Imagens de AFM de deposição 1 nm, 2 nm, 5 nm e 10 nm de GaAs. Após a deposição, foi obtido estruturas alongadas (MGS) com a direção [1-10]. As imagens inseridas em (a) e (d) mostram a ampliação da estrutura mesoscópicas. (e) Estudo morfológico das estruturas mesoscópicas em função da espessura do GaAs.

A figura 6.4 (a) mostra a imagem de topografia obtida por AFM da amostra no qual foi depositado 1 nm de GaAs usando como padrão os buracos com 20 nm de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ da figura 6.3 (c). A formação de estruturas em formato de morros é observada no lugar inicial onde havia os buracos. A altura

média desses morros é de 6 ± 2 nm, do conjunto estatístico analisado. Na figura inserida em 6.4 (a) vemos a imagem ampliada de AFM de uma estrutura típica. Os morros de GaAs formados após o *annealing* tem comprimento de 800 nm na direção [1-10] e largura de 150 nm na direção [110]. Portanto, estas estruturas são maiores que as encontradas em estudos de pontos quânticos de GaAs feito *in-situ* por ataque químico usando AsBr_3 [45] ou por LDE [47,154,157] e não mais pode ser chamada de nanoestrutura.

Portanto, foi preferido nomear estas formações como estruturas mesoscópicas de GaAs (MGS), das quais esperasse que possuía diferentes propriedades físicas comparadas a pontos quânticos típicos descritos na literatura. Foi atribuído a formação destas estruturas MGS crescidas, devido à formação inicial dos montes na amostra usada como padrão de crescimento [figura 6.3 (a)], as quais já eram alongadas na mesma direção cristalográfica. Durante a deposição e *annealing* do GaAs, o material tende a se ligar preferencialmente a estas estruturas alongadas, aumentando assim a formação destes morros na direção [1-10], a qual é a direção preferencial de difusão do Ga sobre a superfície de GaAs.

A dimensão do buraco é desprezível com relação a quantidade de material depositado, devido a isso ocorre o preenchimento do buraco sem que haja alteração perceptível da espessura da camada depositada. Por exemplo, um cálculo simples mostra que para a amostra no qual é depositado 1 nm de GaAs, o volume compreendido em uma área de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ com altura de 1 nm é da ordem de $1,0 \times 10^6 \text{ nm}^3$. Se tomarmos o volume de um buraco isolado da figura 6.3 (c) como sendo metade de uma elipsoide com dimensões $a = 300$ nm, $b = 150$ nm e $c = 10$ nm, o volume necessário de material para o preenchimento do buraco é de 10 % do valor total de material depositado no volume $1 \times 1 \mu\text{m}$ analisado. Essa possível flutuação está abaixo da deposição de 1 ML que não influenciaria no valor da espessura nominal de 1 nm de GaAs depositado. Portanto, temos que o buraco é preenchido pelo material depositado sem que haja alteração significativa da espessura da camada.

Para a amostra de 2 nm de GaAs depositado, mostrada na figura 6.4 (b), podemos identificar a MGS pela forma típica alongada do morro na direção [1-

10], o qual possui uma altura de 5 ± 2 nm. Assim como a imagem mostrada na figura 6.4 (a), a camada da superfície no entorno da estrutura se apresenta plana, exibindo os típicos terraços atômicos formados pelo GaAs, o que indica a boa qualidade da estrutura crescida após a deposição do GaAs. A tendência de alongamento na direção [1-10] continua com o aumento na quantidade de GaAs depositado, 5 e 10 nm, como observado na figura 6.4 (c-d) respectivamente. O MGS aparece mais alongado em comprimento, 1 μ m, na direção [1-10], enquanto tem um pequeno decréscimo na altura para uma média de 4 ± 2 nm para a estrutura da figura 6.4 (c). Nenhuma alteração é nitidamente percebida na direção [110]. A figura 6.4 (d) representa a estrutura MGS com maior comprimento, no qual foi depositado 10 nm de GaAs entre as barreiras. Nesta amostra, a média de altura reduziu para $3,6 \pm 2$ nm, enquanto a extensão na direção [1-10] aumentou. A figura inserida nesta imagem possui a mais alta razão de aspecto para as estruturas, com um comprimento de 1,2 μ m na direção [1-10], e de 150 nm na direção [110]. Isto representa um aumento de 1,5 ao longo da direção preferencial [1-10], porém conserva a mesma dimensão ao longo da direção [110] ao se comparar com a amostra da figura 6.4 (a).

A análise estatística do conjunto de estruturas com diferentes quantidades de GaAs depositado ao longo deste estudo pode ser vista na figura 6.4 (e). Os quadrados negros, representam o valor médio da altura para um conjunto de estruturas mesoscópicas analisadas, os triângulos vermelhos representam a razão de aspecto calculado. Esta análise tem como função quantificar as observações qualitativas observadas pela discussão feita com base nas imagens de AFM. Com o aumento da camada depositada de GaAs, sobre a estrutura formadas pelos buracos + montes, pode-se constatar o decréscimo no valor da altura média das estruturas formadas, por um valor de 6 ± 2 nm para $3,6 \pm 2$ nm. Como apontado durante a discussão na análise das figuras de AFM, a razão de aspecto calculada como a razão entre o comprimento na direção [1-10] dividido pela direção [110] aumenta de 5 para 9, ilustrando que o crescimento é mais rápido na direção [1-10] do que na direção [110]. A análise estatística morfológica conduzida nas estruturas mesoscópicas confirma a suposição de que a formação destas estruturas está estritamente

relacionada com a difusão anisotrópica do Ga na superfície, resultando em um alongamento na direção cristalográfica [1-10]. Portanto, a superfície não se torna plana simetricamente como esperado, mas ao longo da direção preferencial de difusão do Ga, e como consequência desse fator, a altura do morro decai durante a evolução do crescimento dos terraços na superfície do GaAs.

Este estudo detalhado permitiu a construção de um desenho esquemático [figura 6.5 (a)] das diferentes etapas analisadas, desde a estrutura inicial formada por (buraco + monte) passando pela deposição da camada de 20 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ e com consequente formação da estrutura mesoscópica após o preenchimento com GaAs, e finalizando a amostra crescida para estudos de fotoluminescência.

A amostra contendo 5 nm de GaAs foi preparada por FIB, para ambas as direções [110] e [1-10], o qual foi usado para a obtenção de imagens por microscopia eletrônica de transmissão pela técnica de *HAAD-STEM*, como mostrado na figura 6.5 (b-c). Note que neste caso, a amostra apresenta a barreira do topo de 20 nm de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ e a capa protetora de 5 nm de GaAs, o que pode ser facilmente identificável nesta figura.

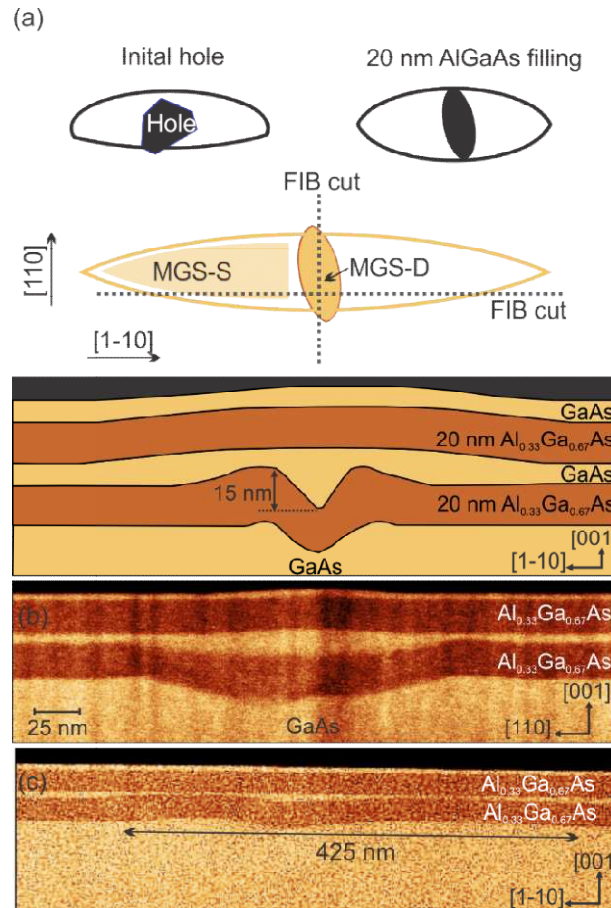


Figura 6.5 - (a) Desenho esquemático da secção transversal da estrutura inicial e final crescida com uma barreira de 20 nm de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$, feita através da imagem de AFM. (b) Imagem de HAAD-STEM (cor falsa para realçar a estrutura crescida) da amostra com 5 nm de GaAs. Podemos identificar as barreiras de $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ pelo contraste do material e também a estrutura mesocópica pela variação da espessura da camada de GaAs entre as barreiras de AlGaAs. (c) Imagem de HAAD-STEM para a amostra de 5 nm feita na direção [1-10]. O corte não está exatamente centralizado.

A figura 6.5 (a) mostra um desenho esquemático para as diferentes etapas de crescimento, desde a formação inicial do buraco, passando pelo buraco no qual foi depositado 20 nm de AlGaAs até a estrutura final. O buraco inicial, antes e depois da deposição, é ladeado pela elevação, o qual não muda significativamente de tamanho. Apenas o contorno do buraco muda de uma estrutura facetada para alongada, ao qual irá servir como suporte para a formação da MGS. Na figura 6.5 (a) temos o desenho esquemático visto da parte de cima das estruturas, ilustrando a posição do buraco e sua forma. É importante salientar que a MGS é mais alongada na direção [1-10] do que o

buraco. Isso resultará em duas diferentes regiões da MGS que determinará as propriedades óticas da estrutura: a contribuição devido ao buraco profundo ao qual distinguiremos como MGS – D e a devido à flutuação de altura do morro MGS – S. A secção transversal mostrada na figura 6.5 (a) é baseada na figura com um buraco de 15 nm, seguido de uma deposição de 20 nm de AlGaAs que copia o contorno do buraco. A MGS é composta na sua totalidade de um buraco profundo no seu centro (MGS-D) e da parte da estrutura alongada (MGS-S) em ambas os sentidos de [1-10] que possuem uma variação de altura até atingir a espessura nominal de GaAs depositada para tal amostra.

As suposições para a ilustração esquemática na direção [1-10], são reforçadas pela figura de *HAADF-STEM* mostrada pela figura 6.5 (b) e 6.5 (c). As posições do corte preparadas por FIB destas imagens foram marcadas no desenho da figura 6.5 (a). Para a secção transversal da direção [110], as diferentes camadas podem ser distinguidas pelo contraste na imagem: após o substrato de GaAs com o buraco inicial, podemos identificar a camada de baixo da barreira com 20 nm de AlGaAs, a camada de 5 nm de GaAs, e a camada do topo de 20 nm de AlGaAs fechando a barreira, seguida da capa de proteção de GaAs. Uma observação mais cuidadosa da figura na região do substrato/buraco, revela a assimetria inicial do buraco rodeado pelo monte visto na figura 6.5 (a). Além disso, fica claro pela observação da imagem de STEM que a camada de AlGaAs segue precisamente o contorno do buraco, simplesmente reproduzindo a estrutura como foi descrito na figura 6.5 (a) e 6.5 (b). Como visto na figura e confirmado cuidadosamente pela imagem de STEM, a parte do morro da MGS é menor na direção [110].

A secção transversal da direção [1-10] é mostrada na figura 6.5 (c). Novamente a escala de cor foi alterada para uma melhor identificação dos diferentes materiais. Pode-se identificar o morro inicial, exibindo um comprimento de 425 nm. Este é relativamente assimétrico na direção da esquerda, porém mais extenso na direção da direita. No meio o buraco profundo (MGS-D) pode ser identificado. A duas camadas de 20 nm de AlGaAs que compõem a barreira podem ser facilmente identificadas seguindo a morfologia da superfície e consequentemente formando a estrutura MGS. A espessura da camada de GaAs ao longo da direção [1-10] muda

significativamente ao longo de ambas as direções, tendo o buraco central como referência. Essa mudança representa a flutuação de altura do morro ao longo da estrutura, com altura variando entre 1 e 5 nm. Essa flutuação de altura é importante, uma vez que ela será responsável pela contribuição ótica nomeada como MGS-S.

Finalmente, através da análise cuidadosa das imagens da secção transversal em ambas as direções, é claro que o preenchimento feito com GaAs, produz a MGS com uma altura total de 15 nm, da parte inferior até a camada de cima de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ seguindo exatamente a estrutura inicial composta de buraco + monte usados como padrão para o crescimento dos pontos quânticos não tensionados. A nucleação preferencial do GaAs para a região do buraco é influenciada pela modulação do potencial químico de superfície devido a curvatura do buraco [10,15]. Tais curvaturas e buracos são efetivos absorvedouros preferenciais para a difusão do material no topo da superfície [15,158]. A camada do topo de $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ e a capa de proteção de GaAs seguem novamente a forma do morro das estruturas mesoscópicas e transferem a morfologia destas para a superfície. É importante salientar, que para regiões distantes do buraco, a interface entre o GaAs e o $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ é bem definida e a camada de GaAs apresenta espessura de 5 nm como esperado para esta amostra.

Para o estudo das propriedades óticas da MGS, foram realizados experimentos de micro fotoluminescência (μ -PL) a temperatura ambiente e à baixas temperaturas.

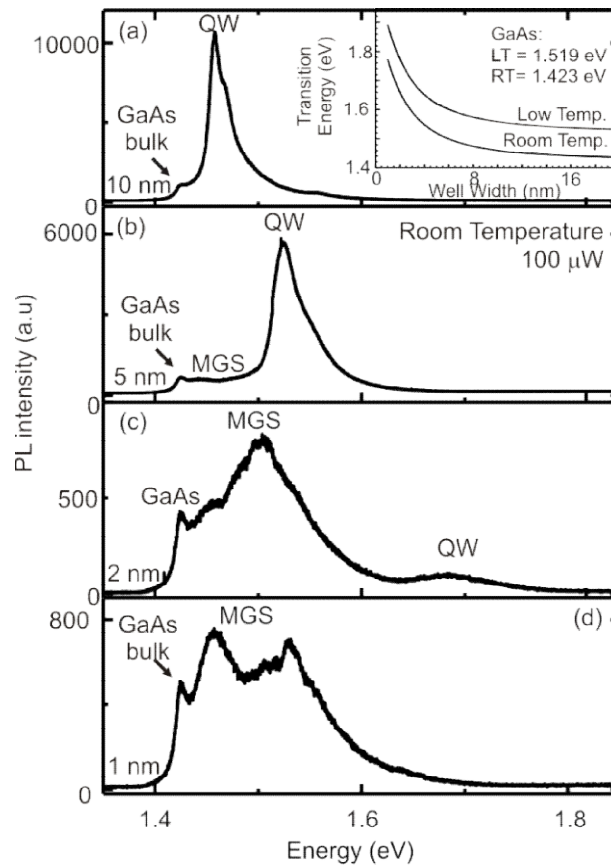


Figura 6.6 - (a) – (d) Medidas de μ -PL feitas a temperatura ambiente para amostras com diferentes quantidades de GaAs depositadas durante o preenchimento dos buracos, 10 nm, 5 nm, 2 nm e 1 nm de espessura.

A figura 6.6 (a) – (d) mostra medidas feitas pela técnica de μ -PL a temperatura ambiente. A potência do laser foi ajustada para 100 μ W, e foi usada uma lente objetiva de 20X para as amostras com depósitos de 10, 5, 2 e 1 nm de GaAs durante o preenchimento da estrutura formada por buraco + morro. Na figura 6.5 (a) o espectro de emissão para a amostra de 10 nm de GaAs é dominado por um pico em 1,45 eV ao qual é atribuído a ser devido a recombinação elétron – buraco pesado para um poço quântico de 10 nm de espessura, para a camada de GaAs. Podemos identificar também um ombro correspondendo a uma energia de 1,46 eV, que pode ser caracterizado como a emissão correspondente ao elétron – buraco leve do poço quântico. Além disso, o ombro na região de 1,42 eV pode ser visualizado, que corresponde a energia de recombinação para o *gap* do GaAs.

A imagem inserida na figura 6.6 (a) mostra a energia de emissão esperada e comprimento de onda para uma heteroestrutura formada por $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}$ em função da espessura da camada do GaAs, para baixas temperaturas (curva de cima) e para temperatura ambiente RT (curva de baixo). Foi encontrado um bom confinamento para espessuras pequenas, começando com uma energia de emissão em 1,65 eV em RT (1,85 para baixas temperaturas) para uma espessura de 2 nm e então reduzindo para uma emissão em 1,48 eV para RT (1,55 eV para baixa temperatura). Estes cálculos serão usados para assinalar a origem da emissão observada nos espectros de PL em diferentes áreas da amostra e na estrutura da MGS.

Reduzindo a quantidade de material depositado (GaAs) para preenchimento dos buracos temos o espectro visto na figura 6.6 (b). Um aumento sistemático da energia do pico para o poço quântico de 5 nm é observado. Além disso, observamos um ombro alongado entre o sinal do poço quântico e o sinal do *bulk* do GaAs. Atribuímos estas características, ao aumento da resposta ótica da MGS, a qual espera-se que tenha uma resposta ótica com uma extensão composta por picos únicos e bem definidos, devido a variação de altura da estrutura da MGS (veja a secção transversal na figura 6.5 (b) e 6.5 (c)). Esta é a primeira evidência da boa qualidade cristalográfica da MGS, apresentando atividade ótica mesmo em temperatura ambiente.

O espectro apresentado pela amostra com 2 nm de GaAs, visualizado na figura 6.6 (c), confirma a suposição que o MGS exibe atividade ótica em temperatura ambiente. Vários picos são observados em 1,42 eV, 1,53 eV e 1,69 eV. O pico de 1,53 eV é o mais extenso, enquanto o pico atribuído ao poço quântico com 2 nm em 1,69 eV é agora relativamente fraco. Um ombro muito largo pode ser visto nesta figura, tendo um valor máximo em 1,50 eV. O pico em 1,42 eV é o pico atribuído ao *bulk* de GaAs com uma cauda em direção a altas energias. O pico em 1,53 eV é atribuído a resposta ótica da excitação energética da MGS. A inversão da intensidade entre a MGS e o poço quântico, indica que os portadores excitados no poço quântico relaxam para os morros do GaAs recombinando-se lá.

Esta tendência é mais destacada para o espectro de PL obtida para os buracos preenchidos com 1 nm de GaAs visto na figura 6.6 (d). Três picos são

claramente distinguíveis em 1,42, 1,45 e 1,53 eV. Enquanto o pico de 1,42 eV surge do *bulk* do GaAs, atribui-se o forte espectro de emissão compreendido entre 1,45 e 1,60 eV vinda da MGS, como discutido anteriormente. Para esta amostra não é visto traços do pico do poço quântico, evidenciando que todos os portadores excitados relaxaram dentro da MGS.

Para melhor compreensão das características únicas da MGS, e estudo dos picos com mais detalhes, foram feitas medidas de μ -PL a baixas temperaturas para a MGS que foi preenchida com 1 nm de GaAs.

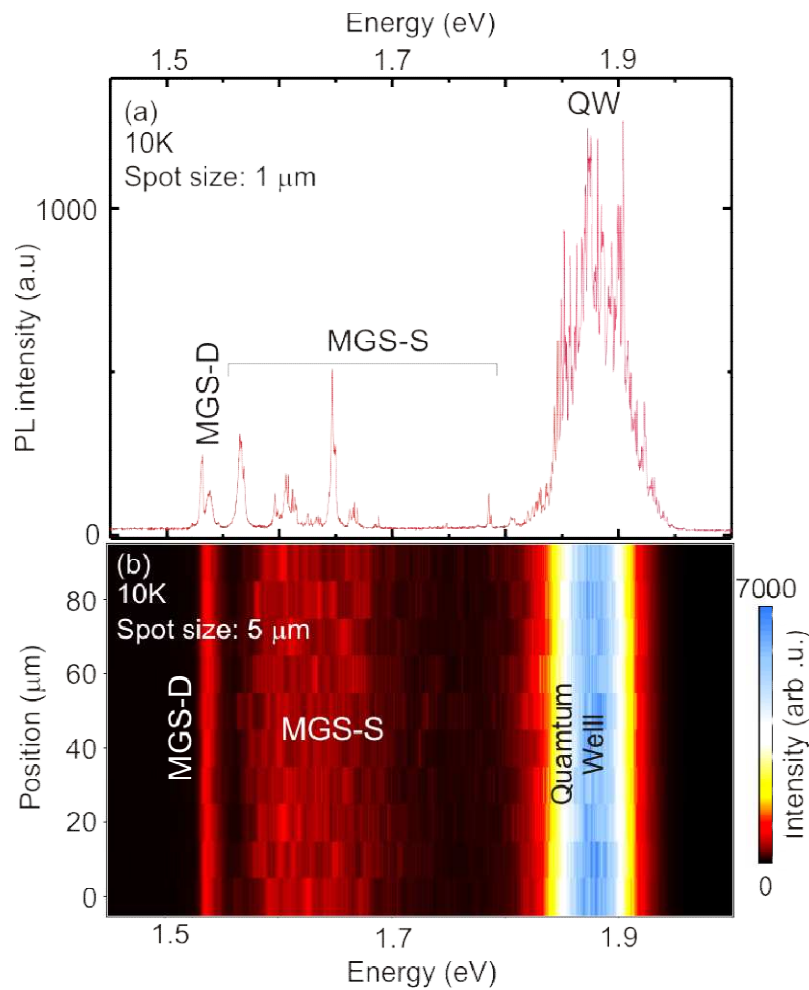


Figura 6.7 - (a) Espectro de μ -PL obtido com a objetiva de 100x (spot de 1 μ m). (b) Mapa de intensidade feita com um *spot* de 5 μ m variando com passos de 20 μ m, ao longo de uma linha reta arbitrária na amostra com 1 nm de GaAs, a uma temperatura de 10K.

A figura 6.7 (a) mostra um espectro único de μ -PL obtido da MGS usando a objetiva de 100x (diâmetro do *spot* de 1 μ m) em uma temperatura de 10K, mostrando o sinal do PL em função da energia de emissão. Um pico forte é observado em uma energia de 1,88 eV, além de várias linhas em uma faixa de energia compreendida entre 1,72 eV e 1,58 eV, e finalmente um pico na posição de 1,55 eV. Usando a energia de emissão calculada [inserida na figura 6.6 (a)], é assinalado as posições dos picos com relação à espessura, e, portanto, a região da amostra. O pico de mais alta energia em 1,88 eV, é atribuído ao poço quântico com 1 nm de GaAs, formado pelo material que está ao redor das estruturas da MGS. Isso é verificado devido a largura do pico, típica de estruturas 2-D. O pico em 1,55 eV é assinalado a estruturas com espessura de 15 a 19 nm, o que corresponde ao buraco no centro da MGS. Essa contribuição ótica foi nomeada por MGS-D como pode ser visto na figura 6.5 (a). A parte alongada da estrutura, apresenta vários estados próximos, devido a mudança da espessura na faixa de 4 a 6 nm. Essa discussão concorda com as observações feitas sobre o espectro de PL em temperatura ambiente. É importante chamar atenção para o fato, que o espectro ótico da MGS é diferente dos observados para pontos quânticos de GaAs crescido por outros métodos, os quais exibem apenas linhas únicas [45,47,157,159].

A figura 6.7 (b) mostra um mapa de intensidade obtido ao longo de uma direção arbitrária da amostra em passos de 20 μ m. A abscissa representa o comprimento de onda em energia, e a coordenada é a posição lateral relativa ao ponto de partida, as cores do mapa são relacionadas a intensidade do sinal do PL. O espectro foi medido com uma lente objetiva de 20x (tamanho do *spot* de 5 μ m) em uma temperatura de 10K com uma potência do laser de 500 nW. Portanto, mais de uma estrutura (MGS) contribui para o espectro em cada posição medida. São identificadas três distintas contribuições óticas no mapa para cada posição medida. Um pico na posição de 1,88 eV, um pico em 1,55 eV é finalmente, um pico extenso constituído de várias linhas, o qual muda ligeiramente ao longo de cada posição medida é observado na faixa compreendida entre 1,58 eV e 1,72 eV.

O mapa de PL confirma as conclusões feitas do espectro único da figura 6.7 (a). Pode-se separar diferentes contribuições de diferentes regiões. Sempre

é observada a contribuição do poço quântico de 1 nm de GaAs, seguido de um conjunto de picos únicos devido a resposta ótica da variação de espessura ao longo do morro (MGS-S). Estes picos são fortemente dependentes da posição analisada.

A contribuição ótica devido ao material que preencheu os buracos (MGS-D) é independente da posição da amostra, como observado no mapa, mesmo para grandes distâncias percorridas (100 μm). Isto indica que a profundidade média dos buracos iniciais é reprodutível, como foi mostrado na análise estatística feita por AFM.

Para compreensão do comportamento ótico em mais detalhes, medidas de PL variando a temperatura e potência de excitação do laser foram conduzidas para a amostra de 1 nm de GaAs.

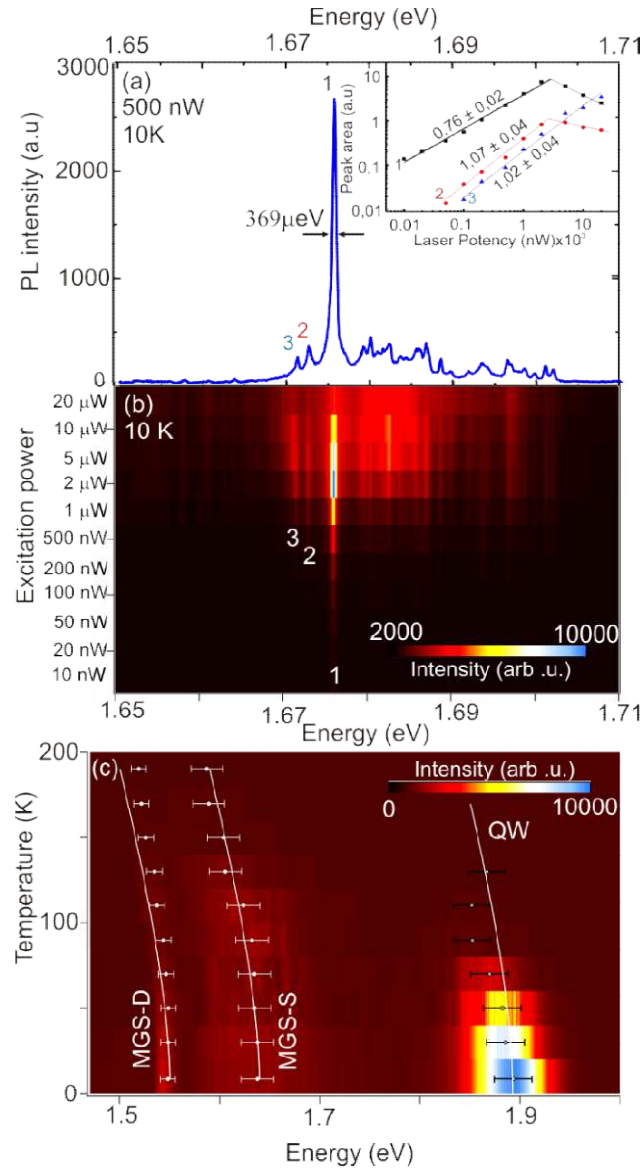


Figura 6.8 - (a) μ -PL espectro obtido de uma única estrutura na faixa de energia da parte alongada das estruturas (1,7 eV a 1,5 eV) em 10K. Três picos diferentes são claramente distinguíveis e marcados como pico 1, 2 e 3. O comprimento da meia altura para o pico 1 é de 379 μ eV. A imagem inserida, mostra o cálculo da potência integrada em função da potência do laser. (b) Mapa de intensidade em função da dependência da potência do laser para os picos mostrados em (a), o pico central aumenta intensidade até a saturação. Os picos marcados como pico 2 e 3, ficam mais intensos. Na potência máxima usada pelo laser (20 μ W), pico 1 e pico 2 saturam e o ombro no entorno fica dominante. (c) Mapa de PL para a dependência em função da temperatura. Podemos seguir a mudança de posição do pico do poço quântico, o sinal da MGS-S e da MGS-D. A linha marca a mudança da posição do *gap* em função da formula de Varshni, com parâmetro ajustados para o GaAs.

A figura 6.8 mostra medidas de μ -PL variando a potência de excitação do laser e a temperatura da amostra.

A figura 6.8 (a), mostra um espectro único visto na figura 6.7 (a), esta faixa de energia foi escolhida de forma arbitrária. O espectro foi obtido com uma potência do laser de 500 nW a uma temperatura de 10K com a objetiva de 100x (tamanho do *spot* de 1 μ m) em uma faixa de energia compreendida entre 1,64 eV e 1,71 eV mostrando a resposta ótica de uma única estrutura da MGS. O espectro tem um pico dominante em 1,676 eV com um comprimento de meia altura de 369 μ W. Além deste pico, dois picos em posição de menor energia (1,674 eV e 1,672 eV) são assinalados. Um extenso ombro compreendido entre 1,669 e 1,702 eV é visível surgindo da MGS à medida que a potência de excitação do laser é aumentada.

Para identificação dos tipos de mecanismos que ocorrem durante a recombinação dos picos marcados 1, 2 e 3 da figura 6.8 (a), foi realizado medidas da dependência da intensidade do PL em função da energia de potência da excitação do laser. O espectro obtido pode ser visto na figura 6.8 (b) como um mapa onde a abcissa representa o comprimento de onda (energia) e a ordenada a energia de excitação do laser (de 10 nW até 20 μ W). Para excitações pequenas de 10 nW, somente o pico de energia em 1,676 eV é observado. As outras duas linhas com energia em 1,674 eV e 1,672 eV passam a ser visíveis quando a excitação atinge o valor de 200 nW. Com o contínuo aumento da potência do laser, as linhas vão se tornando mais intensas até que dois dos picos atingem a saturação, pico 1 em 5 μ W e pico 2 em 10 μ W [a saturação é vista pela inclinação na imagem inserida na figura 6.8 (a)]. Com o aumento da energia de excitação do laser, o ombro extenso citado anteriormente fica mais visível e novas linhas vão ficando mais nítidas. Ao atingir uma excitação de 20 μ W, o ombro passa a dominar praticamente o espectro de PL.

A integração da intensidade I dos picos em um espectro de PL, geralmente segue a equação $I = P^n$, [160] onde P representa a potência de excitação do laser e n é um expoente relacionado ao tipo de mecanismo de recombinação. Geralmente, n com valor em torno de 1, indica a emissão de um éxciton livre ou um éxciton ligado, $n > 2$ é atribuído a outras recombinações, por

exemplo, biéxcitons [161]. O gráfico inserido na figura 6.8 (a) representa o comportamento da curva dos picos 1, 2 e 3 em função da energia de excitação do laser mostrados na figura 6.8 (a) e (b). A regressão obtida das três curvas foi calculada para obtenção da inclinação do gráfico. Como dito antes, a saturação do pico 1 e 2 pode ser verificada. Para todos os três picos, foi determinada o expoente n a partir do gráfico logarítmico obtendo valor próximo de 1. Consequentemente, isto indica que todas os picos são devido a recombinação do tipo éxciton livre, não sendo observado assim outro tipo de recombinação advinda de outros processos da MGS. Estas linhas de emissão de éxciton são bem espaçadas e definidas em energia, oferecendo assim oportunidade única para aplicação em investigações óticas já realizadas com outro tipo de estruturas de pontos quânticos de GaAs [56,60,132,134].

Finalmente, a figura 6.8 (c) retrata o mapa da mudança do comprimento de onda (energia) de PL em função da temperatura da amostra. Novamente, as três regiões distintas podem ser identificadas a baixa temperatura (8,5K): o sinal do poço quântico de GaAs (1,88 eV), o sinal das estruturas mesoscópicas MGS-S (1,58 eV à 1,72 eV) e a assinatura dos buracos MGS-D (1.55 eV). Nestas medidas, foi usada baixa potência para o laser, e mostram a mudança no espectro de PL ao variar a temperatura da amostra em uma faixa compreendida entre 8,5K e 190K. Com o aumento da temperatura, a intensidade do sinal do poço quântico decresce rapidamente e se desloca para baixas energias. Um comportamento similar é visto para a MGS e os buracos. Porém a queda do sinal é menor do que visto para o poço quântico, este é dificilmente visto para temperaturas acima de 150K, enquanto podemos identificar (fracamente) a resposta ótica da MGS e dos buracos acima de 190K. Também é observado um “*red shift*” para as linhas destes com o aumento da temperatura.

Para quantização desse deslocamento, as posições do pico do poço quântico, da MGS e dos buracos é determinado para cada temperatura medida fitando uma curva Gaussiana para cada pico marcado na figura 6.8 (c) com uma cruz. Enquanto os buracos e a MGS exibem um deslocamento contínuo para o vermelho, o sinal do poço quântico apresenta um comportamento não contínuo atingindo um deslocamento máximo na temperatura de 100 K seguido

de uma redução para altas temperaturas. Esperava-se que o deslocamento seguiria a dependência em temperatura da energia de *gap* do GaAs. Portanto, foi calculada a dependência em temperatura T usando a fórmula de Varshni $E = E_g(A^2)/(B+T)$, com $A = 5.4 \times 10^{-4}$ eV/K, $B = 199$ K e E_g como a posição do pico medido para a menor temperatura [162]. O comportamento esperado está inserido no mapa da figura 6.8 (c), para os três diferentes picos. Foi encontrado um bom ajuste para o comportamento em função da temperatura para a MGS-S. O poço quântico e o sinal da MGS-D parcialmente se desviam da curva esperada. O comportamento do poço quântico iniciasse com um deslocamento para baixa energia, porém o aumento da temperatura provoca uma inversão deste deslocamento para altas energias. Atribui-se este comportamento do poço quântico a transferência de portadores do poço quântico para a MGS-S. Mesma razão para o desvio do comportamento do MGS-D. Porém o acoplamento se dá entre o MGS-S, ou seja, para altas temperaturas os portadores da MGS-S passam a se relaxar na MGS-D causando assim o desvio. Esta é uma forte indicação que o conjunto da MGS apresenta propriedades óticas únicas compostas por linhas excitônicas espaçadas, ao qual apresentam acoplamento dentro da estrutura da MGS.

6.3 Conclusão

Em resumo, foi demonstrado usando uma combinação da técnica de desoxidação assistida por Ga e *Local Droplet Etching* a fabricação de estruturas com atividade ótica em temperatura ambiente, nomeadas neste trabalho de estrutura mesoscópicas de GaAs (MGS) com dimensão máxima de 1,2 μm por 0,2 μm .

O estudo iniciou-se com o preenchimento dos buracos através da deposição de AlGaAs. Isso gerou a fabricação de uma estrutura formada por buraco + monte. A dimensão da estrutura inicial usada após o preenchimento com AlGaAs como padrão para o crescimento dos pontos quânticos não tensionados é de 17 nm de profundidade e monte com comprimento de 800 nm na direção [1-10] e 200 nm na direção [110]. Em um estudo sistemático, os buracos com 20 nm de AlGaAs, foram preenchidos com GaAs, o que ocasionou a formação da estrutura mesoscópica de GaAs que possui razão de aspecto de 9 para a amostra com 10 nm de GaAs. O estudo detalhado da morfologia da superfície feita por AFM em conjunto com as medidas de *HAADF-STEM* permitiram a determinação da imagem da secção transversal da MGS usado para compreensão das propriedades óticas da estrutura.

Estas amostras apresentaram luminescência à temperatura ambiente. As medidas de fotoluminescência a baixas temperaturas possibilitaram a identificação de três contribuições óticas: a do poço quântico formado pelas áreas planas no entorno da MGS, a contribuição devido as regiões alongadas (MGS-S) e dos buracos (MGS-D). Um sinal individual de uma única estrutura da MGS revela que o espectro é composto por linhas finas e bem definidas energeticamente atribuídas a recombinações excitônicas com um comprimento de meia altura da ordem de 370 μeV . A evolução espectral em função da temperatura para MGS, indica transferência de portadores do poço quântico para as áreas da MGS. Estas estruturas podem ser consideradas emissores óticos crescidas não tensionadas que oferecem diferentes propriedades dos

usuais pontos quânticos de GaAs crescidos *in-situ* por *local droplet etching* ou por definição de padrões na superfície, fazendo destas estruturas grandes potenciais para aplicações em dispositivos que têm como ideia o uso de estruturas crescidas não tensionadas.

7 Conclusão geral

Este trabalho consistiu no estudo do crescimento e formação de estruturas usando substratos padronizados através da técnica de epitaxia por feixe molecular. Duas abordagens distintas foram usadas.

Na primeira parte (capítulo 5) foi investigado o comportamento da deposição de InAs sobre membranas parcialmente relaxadas. Inicialmente padrões circulares foram definidos através da técnica de fotolitografia no topo de uma heteroestrutura de AlAs/In_{0,33}Ga_{0,67}As. A camada de InGaAs do topo é então relaxada parcialmente através do ataque químico da camada de sacrifício de AlAs formando distintas áreas: áreas planas relaxadas; rugas e área não relaxadas. Estas amostras foram limpas e colocadas dentro do sistema de MBE, onde o óxido do topo da camada foi removido através de uma limpeza com hidrogênio. Finalmente diferentes quantidades de InAs foram depositadas no topo das amostras e o comportamento da migração do material estudado por AFM e MEV. Foi encontrado que o InAs migra por distâncias maiores que 60 µm preferencialmente para a área relaxada, se acumulando especialmente no topo das rugas. Experimentos foram conduzidos com intuito de entender em que momento iniciava essa migração de material.

Para um entendimento semi quantitativo da origem desse fenômeno de migração, foi calculado o *misfit strain* relativo ao material depositado nas estruturas. Foi obtido um valor baixo do *misfit strain* devido a curvatura da ruga. Concluimos que o material depositado tende a acumular no topo das rugas devido à redução local do potencial químico de superfície uma vez que este está diretamente relacionado com o *misfit strain*.

Medidas de XRD indicam uma quebra do crescimento pseudomórfico devido ao grande acúmulo de material no topo das rugas.

O uso de nanomembranas semicondutoras alinhado a uma técnica de deposição epitaxial abre caminho para o crescimento de novas

heteroestruturas semicondutoras, possibilitando a criação de novos dispositivos opto-eletrônicos, com diferentes propriedades e características.

A manipulação e transferência destas nanomembranas é possível, o que pode ser usado para uma possível integração dos dispositivos III-V a indústria do Silício. Podemos transferir tais membranas para um substrato de Silício, e efetuar um crescimento epitaxial com elementos do grupo III-V, integrando estruturas do grupo a dispositivos baseados em Silício como é proposto na patente gerada deste trabalho.

Na segunda parte do trabalho (capítulo 6) as técnicas de desoxidação assistida por Ga + a técnica *local droplet etching* foram combinadas para a criação de estruturas mesoscópicas de GaAs. Em um primeiro momento as duas técnicas foram usadas para a obtenção da estrutura (buraco + monte). Usando esta estrutura inicial como padrão, foi conduzido um estudo morfológico de preenchimento com diferentes espessuras de AlGaAs. Este estudo tem como base a criação de uma barreira espessa o suficiente para o confinamento de portadores, porém que preservasse a morfologia inicial do buraco.

Definida a espessura da camada de AlGaAs (20 nm) foi conduzido o estudo morfológico do preenchimento do buraco com diferentes quantidades de GaAs. Esse GaAs vai ditar as características óticas da estrutura formada. O preenchimento com o GaAs conduziu a formação da estrutura mesoscópica de GaAs com morros alongados na direção [1-10].

Após isso diferentes amostras foram analisadas por micro fotoluminescência. O espectro ótico da estrutura é composto por três diferentes contribuições: do buraco (MGS-D), da flutuação de altura do morro (MGS-S) e do poço quântico. Os experimentos óticos foram conduzidos a temperatura ambiente e a baixas temperaturas. Foi comprovada que as estruturas mesoscópicas são opticamente ativas a temperatura ambiente, o que significa uma boa formação cristalográfica. A baixas temperaturas, o espectro ótico das estruturas é composto por várias linhas características da flutuação de altura dos morros.

A análise de microfotoluminescência variando a temperatura mostra uma transferência de carga da MGS-S para a MGS-D, o que indica um acoplamento da emissão destas duas regiões.

O uso da técnica de epitaxia por feixe molecular, ainda se mantém como um ponto de referência para o crescimento de novas estruturas como demonstrado no trabalho. Os novos pontos quânticos não tensionados de GaAs, com características distintas, podem ser usados futuramente para estudos de emissão ótica do tipo “*single-photon*” como alternativa para o transporte de informações quânticas.

Apêndice:

AI - Processo de preparação de nanomembranas:

1. Crescimento da heteroestrutura

A primeira parte consiste no crescimento da heteroestrutura que será utilizada para a fabricação das nanomembranas. Diferentes tipos de heteroestruturas podem ser crescidas dependendo da aplicação e o estudo a ser desenvolvido. A estrutura básica pode ser visualizada na figura A1, é composta por uma camada de sacrifício crescido sobre um substrato cristalino. No topo da camada de sacrifício temos o filme epitaxial que após o relaxamento dará origem a nanomembrana.

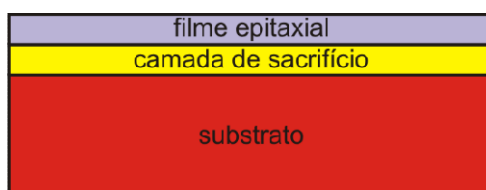


Figura A1 – Desenho esquemático de uma heteroestrutura básica usada para a confecção de nanomembranas.

2. Processo de fotolitografia

O primeiro passo após o crescimento da heteroestrutura é o processo de fotolitografia para definição dos padrões que serão usados para a obtenção das nanomembranas.

- a) Aplicação do promotor de aderência *hexamethyldisilazane* (HMDS 20%) através do *spinnig* usando uma velocidade de 2.500 rpm durante 30 segundos.
- b) Após a aplicação do HMDS secar a amostra em uma chapa quente a 118° durante 2 minutos.

- c) Aplicação do fotorresiste (AZ5214) novamente usando o *spinnig* com os mesmos parâmetros utilizados para a aplicação do HMDS.
- d) Após isso deixar a amostra secar por 5 min em uma chapa quente a 118°C.
- e) Exposição à radiação ultravioleta através da foto alinhadora (Karl Suss MJB3).
- f) Revelação da amostra exposta a radiação ultravioleta com o *Mif Developer AZ 300* durante 30 segundos.

3. Processo de abertura das trincheiras

O processo de abertura das trincheiras consiste na criação de canais para que o ácido que será usado para o relaxamento da nanomembranas possa penetrar e remover de forma seletiva a camada de sacrifício.

- a) *Baching* da amostra após o processo de fotolitografia durante 15 min em uma chapa quente a 118°C.
- b) Preparação da solução para a abertura dos canais. Misturar por durante 40 min uma solução composta de $H_3PO_4:H_2O_2:H_2O$ (1:2:10) com concentração de 85% e 30 % respectivamente para o ácido fosfórico e peróxido de hidrogênio (compostos químicos VLSI).
- c) Mergulhar a amostra na solução por aproximadamente 2 minutos (esse tempo deve ser ajustado para que não ocorra um *overetching* do padrão definido pela fotolitografia) para a criação das trincheiras seguido de 10 minutos em um fluxo de água deionizada.
- d) A amostra após a abertura das trincheiras terá o aspecto parecido com o da figura A2.

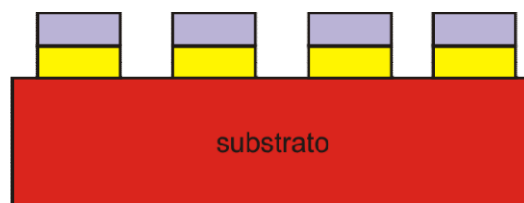


Figura A2 – Visão da amostra após a abertura dos canais.

4. Limpeza química do fotorresiste da superfície da amostra

Para amostras que serão introduzidas no sistema para crescimento epitaxial deve-se fazer a limpeza do fotorresiste da superfície da amostra.

- O primeiro passo é uma limpeza cascata com acetona seguido de um mergulho em uma solução de Dimetilsulfóxido (DMSO) à 80°C por durante 5 minutos.
- Seguido por uma limpeza com plasma de oxigênio (*Barrel Asher Plasma Technology SE80*) durante 10 minutos usando uma potência de 100W.
- Após o plasma a amostra é deixada em uma solução de ácido sulfúrico H_2SO_4 (96%) no ultrassom por durante 10 minutos seguido de um banho de 10 minutos em um fluxo de água deionizada.
- O próximo passo é mergulhar a amostra em uma solução de SemicoClean (Furuuchi Kagaku K.K., Japan) por durante 2 minutos seguido novamente de uma limpeza com água deionizada.

5. Relaxamento da membrana

O último passo é o ataque com ácido fluorídrico (HF) da camada de sacrifício para que ocorra o relaxamento parcial da camada. O relaxamento da membrana pode ser parcial ou total dependendo da aplicação.

- O relaxamento da membrana é feito através do ataque químico com uma solução de ácido fluorídrico, o valor da porcentagem do HF vai depender da aplicação. Para um relaxamento parcial pode-se ser usado uma solução de 3 % de concentração durante 2 minutos. Para o relaxamento total da membrana o tempo na solução deve ser maior 10 minutos ou deve-se ser usado uma concentração de 45 % de HF. A figura A3 mostra os dois tipos de estruturas obtidas.

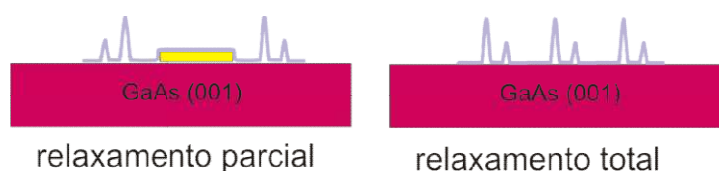


Figura A3 – Estruturas obtidas após o relaxamento parcial e total da camada de sacrifício.

AII - Limpeza das membranas por hidrogênio

O óxido nativo das membranas que serão usadas para o crescimento epitaxial deve ser removido, para isso é usado o processo de limpeza por hidrogênio. Antes de ser introduzida no sistema a amostra passa por uma limpeza com uma solução de ácido clorídrico (HCl) para garantir a mesma espessura inicial da camada de óxido. Dentro do sistema a câmara de preparação de amostra está equipada com uma célula de hidrogênio do tipo HABS 40 (MBE Komponenten) usada para a remoção da camada de óxido.

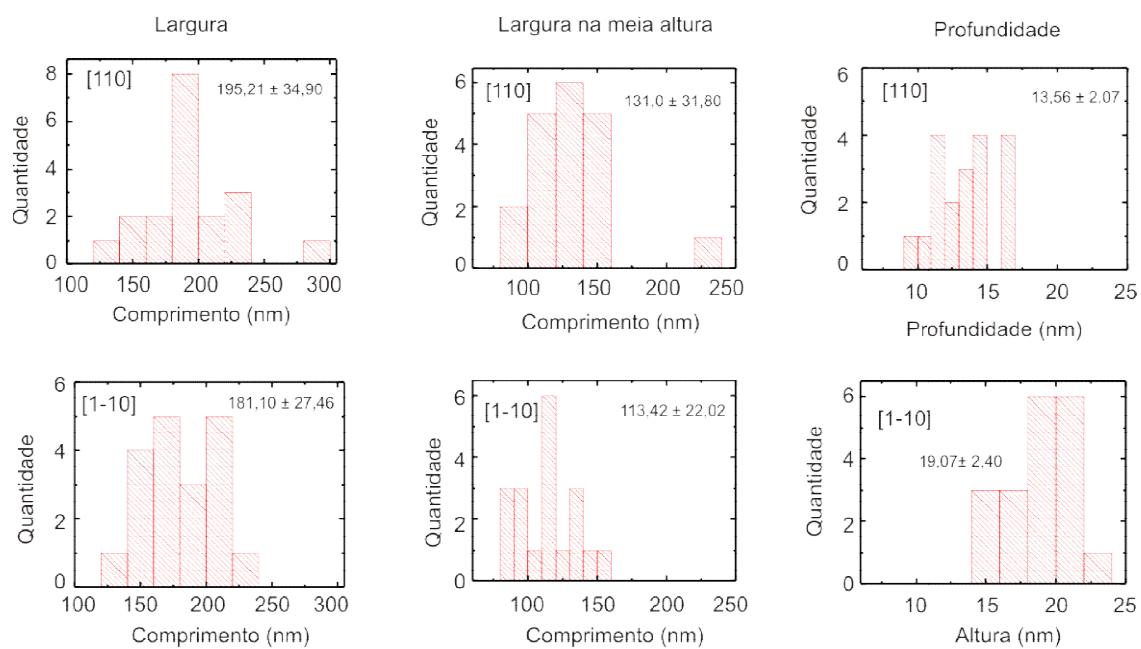
1. A amostra é mergulhada por durante 3 minutos em uma solução de ácido clorídrico de concentração de 37 % seguido de uma limpeza com água deionizada por durante 10 minutos.
2. Após isso a amostra é inserida no sistema é colocada por durante 2 horas para a 300 °C na câmara de preparação para eliminar vapores de água da superfície.
3. A amostra é colocada a uma temperatura de 350°C para o processo de limpeza com hidrogênio.
4. A célula de hidrogênio é colocada no parâmetro de limpeza com uma corrente de $I = 12 \text{ A}$ o que corresponde a uma temperatura $T = 1520^\circ\text{C}$.
5. A válvula agulha da célula de hidrogênio é ajustada para uma pressão de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mBar}$.
6. Esse processo de limpeza dura em média de 8 a 12 minutos, após isso a célula de hidrogênio é fechada e a temperatura do substrato abaixado para 100°C
7. Uma vez atingida a temperatura do substrato este é transferido para a câmara de crescimento onde através da técnica de RHEED será verificado se houve a remoção da camada de óxido.

AIII - Procedimento para obtenção de buracos na superfície do GaAs

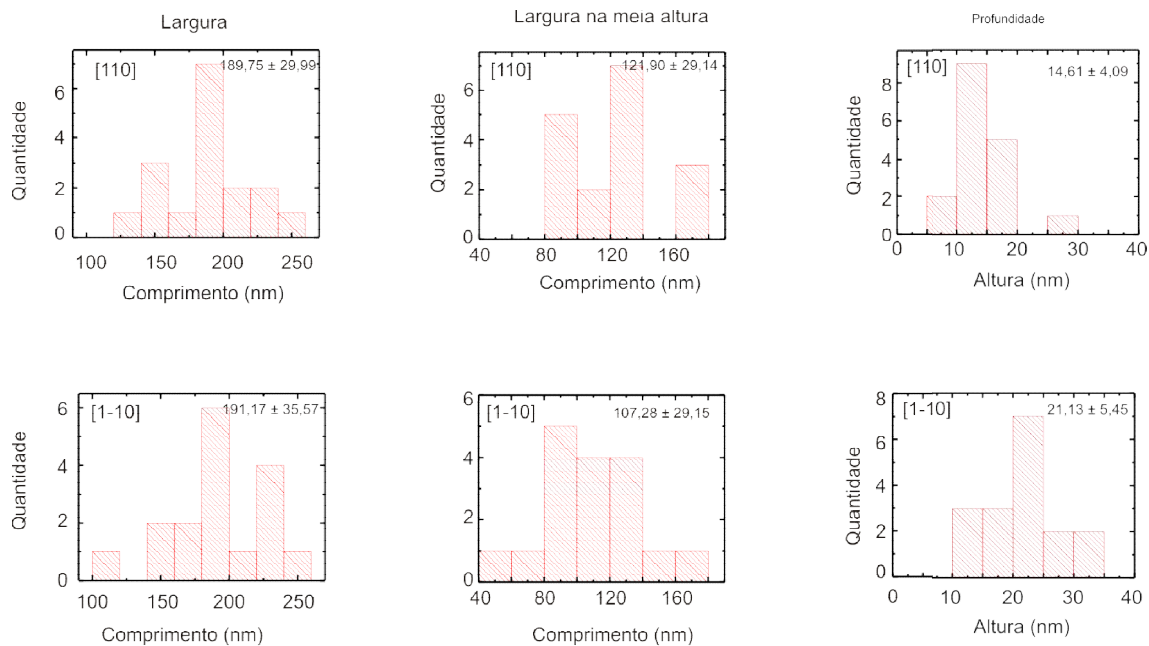
Processo para a obtenção de buracos na superfície do GaAs através da combinação da técnica de desoxidação assistida por gálio mais *local droplet etching*. Nesse método é usado um substrato com uma camada de *buffer* de 300 nm. Essa camada é crescida em um substrato de 1 polegada e pedaços são clivados fora da câmara.

1. A amostra com *buffer* é mergulhada em uma solução de HCl (37%) seguido de uma limpeza com água deionizada.
2. A amostra é introduzida na câmara de preparação e degazada por durante 2 horas a uma temperatura de 300°C e então transferida para a câmara de crescimento.
3. A célula de Ga é ajustada para uma taxa de deposição de 1ML/min. Após a estabilização da temperatura da célula a temperatura da amostra é colocada em 450°C. Ao atingir 450°C a célula de As é colocada a uma temperatura de 290°C com uma rampa de 20 minutos (tempo necessário para o processo de desoxidação termine)
4. Uma vez atingida a temperatura da amostra é iniciado o processo de desoxidação assistida por Ga. Este processo consiste na deposição do equivalente a 10 ML (referente ao crescimento de GaAs) de Ga. Esta deposição é feita em pulsos de 30 segundos seguidos de um *annealing* da amostra de 30 segundo. Este processo de pulsos acontece até que os 10 ML de Ga sejam depositados. A desoxidação da camada de óxido nativo pode ser acompanhada durante todo o tempo através do RHEED é acontece entre 6-7 ML de Ga.
5. No fim do processo de desoxidação a célula de As já se encontra a 290°C, neste momento ela é colocada a 314°C. Um *annealing* de 10 minutos é feito na amostra enquanto a temperatura da célula se As se estabilize.

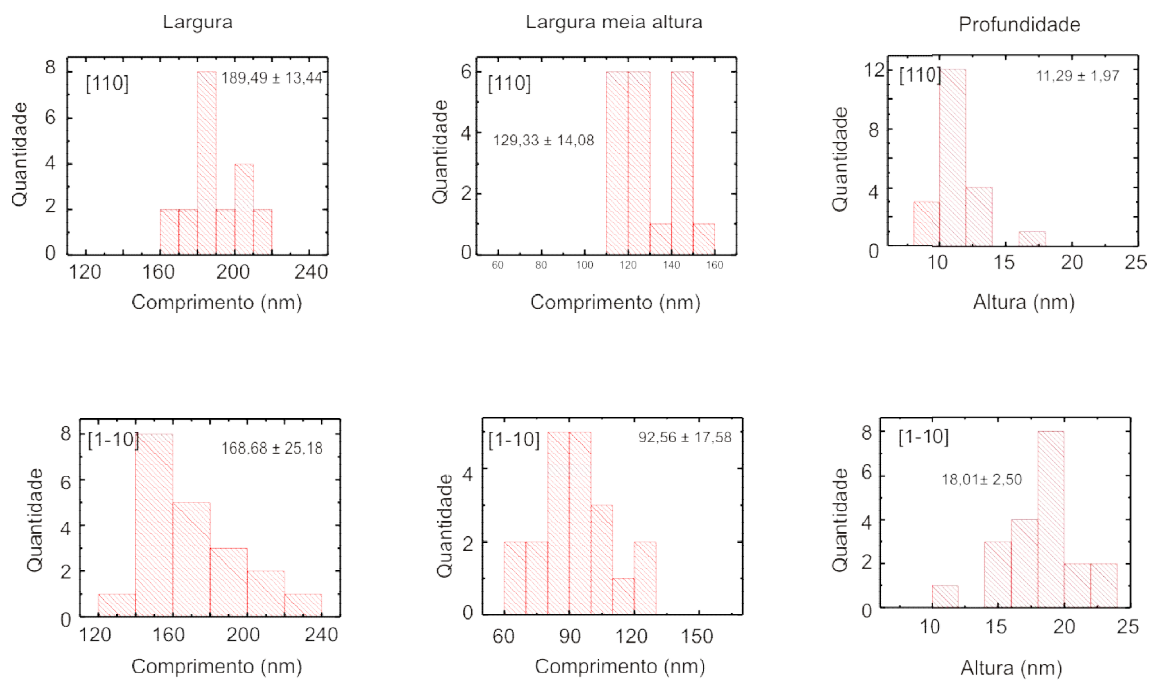
AIV - Histogramas



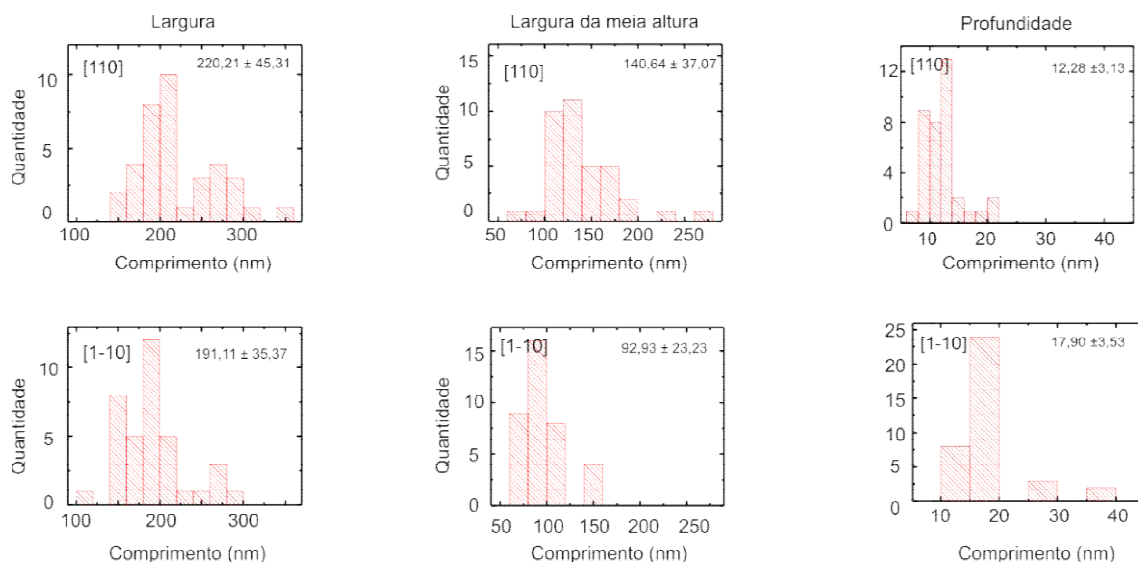
H1 - Histograma obtido da análise estatística da morfologia do buraco formados pelo processo de Local Droplet Etching.



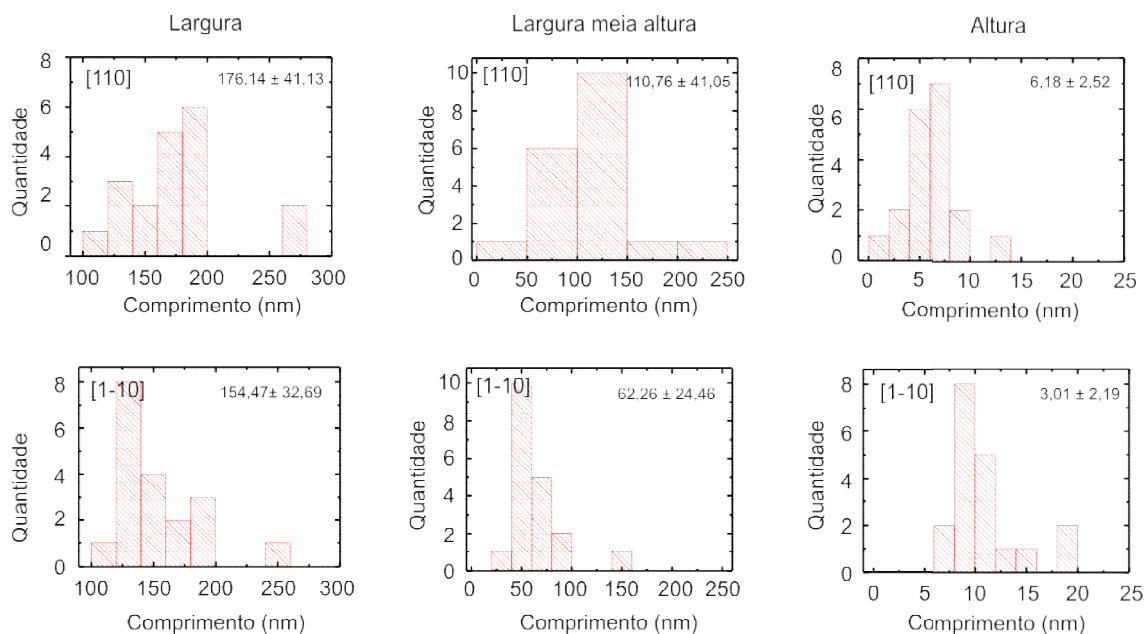
H2 - Histograma obtido da análise estatística da morfologia do buraco após a deposição de 5 nm de AlGaAs.



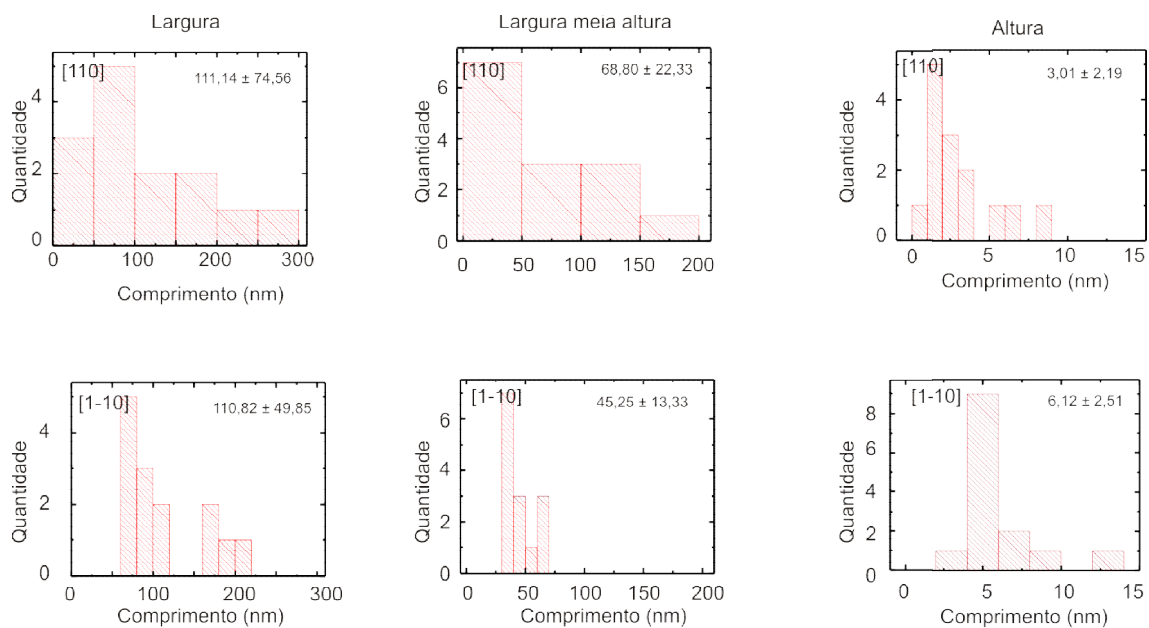
H3 - Histograma obtido da análise estatística da morfologia do buraco após a deposição de 10 nm de AlGaAs.



H4 - Histograma obtido da análise estatística da morfologia do buraco após a deposição de 20 nm de AlGaAs.



H5 - Histograma obtido da análise estatística da morfologia do buraco após a deposição de 30 nm de AlGaAs.



H6 - Histograma obtido da análise estatística da morfologia do buraco após a deposição de 40 nm de AlGaAs.

Artigos Publicados e Patente

InAs migration on released, wrinkled InGaAs membranes used as virtual substrate

S Filipe Covre da Silva^{1,2}, E M Lanzoni¹, V de Araujo Barboza¹,
A Malachias³, S Kiravittaya⁴ and Ch Deneke¹

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPq), Rua Giuseppe Máximo Scolfaro 10000,
13083-100, Campinas, Brazil

²Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000-Viçosa, MG, Brazil

³Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 30123-970-Belo Horizonte, MG, Brazil

⁴Department of Electrical and Computer Engineering, Faculty of Engineering, Naresuan University,
Phitsanulok 65000, Thailand

E-mail: christoph.deneke@lnnano.cnpq.br

Received 8 July 2014, revised 18 August 2014

Accepted for publication 15 September 2014

Published 24 October 2014

Abstract

Partly released, relaxed and wrinkled InGaAs membranes are used as virtual substrates for overgrowth with InAs. Such samples exhibit different lattice parameters for the unreleased epitaxial parts, the released flat, back-bond areas and the released wrinkled areas. A large InAs migration towards the released membrane is observed with a material accumulation on top of the freestanding wrinkles during overgrowth. A semi-quantitative analysis of the misfit strain shows that the material migrates to the areas of the sample with the lowest misfit strain, which we consider as the areas of the lowest chemical potential of the surface. Material migration is also observed for the edge-supported, freestanding InGaAs membranes found on these samples. Our results show that the released, wrinkled nanomembranes offer a growth template for InAs deposition that fundamentally changes the migration behavior of the deposited material on the growth surface.

Keywords: freestanding membranes, patterned substrate, InAs growth

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

Introduction

The growth of InAs on GaAs (001) substrates is one of the oldest, and most explored hetero-epitaxy systems [1–4]. Self-assembled InAs islands are widely explored in optical and opto-electronic devices as well as studied as one of the model systems of hetero-epitaxy [5–8]. Thereby, besides fundamental growth studies, the site control of such structures is of great interest using pattern substrates [5, 9–14]. Recently, a new class of patterned substrates has been introduced for controlling the formation of self-assembled nanostructures during growth [15–18]. The most common approach is the

use of some kind of lithographical patterning, i.e. defining holes to modulate the chemical potential of the surface [19]. This alternative approach uses freestanding nanomembranes [20–24] with a thickness in the range of the lateral and vertical dimensions of the self-assembled nanostructure as compliant substrates [25, 26] for material deposition. Partly released membranes were shown to form three-dimensional (3D) wrinkle networks on top of the flat substrate due to strain relaxation [27–30]. Experimental results demonstrate that the growth on top of freestanding nanomembranes results in strain-mediated effects such as preferred nucleation on the membrane and ordering of the formed structures [16, 18, 31, 32]. Until now, the group IV elements [16, 18] or InAs on Silicon-on-Insulator [15] were explored with this technique, e.g. to realize high quality SiGe quantum cascade lasers on top of a relaxed SiGe membranes [33].



Content from this work may be used under the terms of the Creative Commons Attribution 3.0 licence. Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.



Overgrowth of wrinkled InGaAs membranes using molecular beam epitaxy

S. Filipe Covre da Silva^{a,b}, E.M. Lanzoni^a, A. Malachias^c, Ch. Deneke^{a,*}

^a Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPq), Rua Giuseppe Máximo Scaffaro 1000, 13083-100, Campinas, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa, MG, Brazil

^c Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 30123-970 Belo Horizonte, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 October 2014

Accepted 2 February 2015

Available online 12 February 2015

Keywords:

A1. Patterned substrate

A3. Molecular beam epitaxy

B2. Freestanding membranes

InAs growth

ABSTRACT

Partly released InGaAs layers forming a wrinkled network are used as templates for InAs growth. A systematic growth study was carried out, where InAs amounts from 0 ML to 3 ML were deposited on the patterned samples. The material migration during growth is evaluated by distinct microscopy techniques. We find a systematic accumulation of the deposited material on the released, wrinkled areas of the sample, whereas no material accumulation or formation of three-dimensional nanostructures is observed on the unreleased areas of the sample.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The thickness for the defect free growth of InGaAs/GaAs heterostructures is limited due to the mismatch strain between the two materials [1]. Such mismatch strain is at the origin of the formation of dislocations or the formation of three-dimensional nanostructures, depending on the growth rate, temperature and total coverage [2]. In the late 90s, a new class of compliant substrates was proposed and realized [3–7]. They can extend the threshold of maximum allowed thickness (critical thickness) before the formation of dislocations or other growth defects. Recently, such compliant substrates have been realized [8–11] using freestanding semiconductor structures formed by the release and rearrangement of thin solid films [12–16].

We use in this work partly release In_{0.33}Ga_{0.67}As membranes forming a wrinkled network [17,18] as virtual substrate for the growth of InAs nanostructures. Molecular beam epitaxy (MBE) was used to deposited different amounts of material. The evolution of the material at the top of the membranes was studied with atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). We find that in our systematical growth study that only InAs nanostructures form on the released parts of the sample. Furthermore, we observe a migration and accumulation to the deposited material at the released, wrinkled areas of the sample. The SEM images show that the InAs deposits form large structures preferably on the top of the freestanding parts of the released

membrane. This is ascribed to the smaller lattice misfit between the virtual substrate and the deposited material as well as to the compliance of the freestanding, wrinkled membranes.

2. Experimental details

Fig. 1a and b shows a schematic illustration of the main steps to produce the wrinkles membranes. A commercial heterostructure (EpiNova) composed of an AlAs (20 nm) sacrificial layer and In_{0.33}Ga_{0.67}As (5 nm) grown on a GaAs (001) substrate was used to prepare the samples. In the first step, we patterned circular mesas (150 μm) using photolithography. After defining the pattern, the sample is cleaned as described in Ref. [19]. To obtain partly release membranes and consequently the wrinkle structures, we selectively remove the AlAs sacrificial layer with a HF: H₂O (1:30) solution (Fig. 1b). The light microscopy image in Fig. 1c shows the defined circular mesas with 150 μm after the process. For better illustration, we show a detailed representation of the etched sample in Fig. 1d, visualizing the 10 μm deep wrinkled area as well as a mark of the size of a typical AFM scan (red rectangle).

All samples were grown using the MBE facility of the LNNano (CNPq, Brazil). The samples were heated to 350 °C for 2 h before growth and hydrogen cleaning. After this step, cleaning with atomic hydrogen was carried out to remove the native top oxide and carbon contaminants without damaging the thin membrane. After hydrogen cleaning, we observed a streak reflective high energy electron diffraction (RHEED) pattern, proving the removal of the native surface oxide. The sample was then transferred to the main chamber, where the InAs was deposited with a growth rate

* Corresponding author.

E-mail address: christoph.deneke@lnnano.cnpq.br (Ch. Deneke).

Em preparação

Strain-free mesoscopic GaAs nanostructures by molecular beam epitaxy

Saimon Filipe Covre da Silva,^{1,2} Thayná Mardegan,^{1,3} Sidnei Ramis de Araújo,¹ Carlos Alberto Ospina Ramirez,¹ Suwit Kiravittaya,⁴ Odilon D. D. Couto Jr.,⁵ Fernando Iikawa,⁵ Christoph Deneke^{1,}*

Abstract

We use a combined process of Ga assisted deoxidation and local droplet etching to fabricate unstrained mesoscopic GaAs structures on top of a GaAs substrate without initial thermal deoxidation and buffer growth. We study the initial hole template created and its overgrowth with AlGaAs generating a hole-mount structure. These hole-mount structures, with a hole depth of up to 19 nm, a length of ca. 780 nm and a width of ca. 200 nm, are then filled with GaAs and capped with a top AlGaAs/GaAs layer resulting into mesoscopic structures of up to 1.2 μm length and 150 nm width. We study the optical characteristics by photoluminescence and observe room temperature emission from the mesoscopic structures. Low-temperature photoluminescence investigations demonstrate that the optical emission is composed from separated excitonic lines of several coupled, strain-free areas of the mesoscopic structure. Hence, we have manufactured a unique optical emitter for potential application in base research or devices.

< Uso exclusivo do INPI >

Espaço reservado para o protocolo

Espaço reservado para a etiqueta

Espaço reservado para o código QR



INPI INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Sistema de Gestão da Qualidade
Diretoria de Patentes

DIRPA **GPATENTES**

Tipo de Documento:

Formulário Eletrônico

DIRPA

Página: 1 / 2

Título do Documento:

Depósito de Pedido de Patente

Código:

FQ001

Versão:

6

Procedimento:

Não Aplicável

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas

1. Depositante (71):

1.1 Nome: Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
1.2 CNPJ: 01.576.817/0001-75
1.3 Endereço Completo: Rua Giuseppe Máximo Scoffaro, 10.000, Guarã, Barão Geraldo,, Campinas, São Paulo, Brasil
1.4 CEP: 13063-970
1.5 Telefone: +55(21)31766530
1.6 Fax: +55(21)31766528
1.7 E-mail: patents@vdiav.com.br

2. Natureza: ☒ Invenção ☐ Modelo de Utilidade ☐ Certificado de Adição

3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):

PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS III-V INTEGRADOS EM SILÍCIO

4. Pedido de Divisão: do pedido Nº: —

5. Prioridade:

Declaração na forma do item 3.2 da Instrução Normativa nº 17/2013:

☐ Declaro que os dados fornecidos no presente formulário são idênticos ao da certidão de depósito ou documento equivalente do pedido cuja prioridade está sendo reivindicada.

O depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s):

País ou Organização do depósito	Número do depósito	Data do depósito	Tipo
—	—	—	—

6. Inventor (72):

6.1 Nome: Christoph Friedrich Dencke
6.2 Qualificação: Engenheiro
6.3 CPF: 234.780.998-97
6.4 Endereço Completo: Rua do Sol 148, Casa 159, Campinas, São Paulo, Brasil
6.5 CEP: 13085-260
6.6 Telefone: +55(21)31766530
6.7 Fax: +55(21)31766528
6.8 E-mail: patents@vdiav.com.br

6.1 Nome: Salmon Filipe Covre da Silva
6.2 Qualificação: Físico
6.3 CPF: 122.506.717-02
6.4 Endereço Completo: Av. Romeu Tortima 909, Apt. 16, Cidade Universitária, Campinas, São Paulo, Brasil
6.5 CEP: 13063-897
6.6 Telefone: +55(21)31766530
6.7 Fax: +55(21)31766528
6.8 E-mail: patents@vdiav.com.br

7. Declaração de divulgação anterior não prejudicial:

☐ Artigo 12 da LPI - Período de Graça.

8. Procurador (74):

8.1 Nome: VAZ E DIAS ADVOGADOS E ASSOCIADOS
8.2 CNPJ: 13.333.343/0001-10
8.3 Endereço Completo: RUA DO OUVIDOR Nº 90, 8º ANDAR, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil
8.4 CEP: 20040-030
8.5 Telefone: +55(21)31766530
8.6 Fax: +55(21)31766528
8.7 E-mail: patents@vdiav.com.br

QRU - 00.000.33.14.0726228.0

Referências Bibliográficas

- [1] Anon Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronic Engineering *Camb. Univ. Press*
- [2] Anon Info Zone extraído da página <http://uk.rs-online.com/web/generalDisplay.html?file=eletronics/how-did-semiconductors-change-our-lives&id=infozone> com acesso em 25/08/26.
- [3] Alferov Z I 1996 The history and future of semiconductor heterostructures from the point of view of a Russian scientist *Phys. Scr.***1996** 32
- [4] Anon Semiconductor Industry from 2015 to 2025 | SEMI.ORG - extraído da pagina <http://www.semi.org/en/node/57416> com acesso em 25/08/2016
- [5] Cho A Y and Arthur J R 1975 Molecular beam epitaxy *Prog. Solid State Chem.***10** 157–91
- [6] Wang Z M, Liang B L, Sablon K A and Salamo G J 2007 Nanoholes fabricated by self-assembled gallium nanodril on GaAs(100) *Appl. Phys. Lett.***90** 113120
- [7] Pohl U W 2013 *Epitaxy of Semiconductors* (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg)
- [8] Iyer V H, Mahadevu R and Pandey A 2016 Low Threshold Quantum Dot Lasers *J. Phys. Chem. Lett.***7** 1244–8
- [9] Shimizu Y and Okada Y 2004 Growth of high-quality GaAs/Si films for use in solar cell applications *J. Cryst. Growth***265** 99–106
- [10] Yang B, Liu F and Lagally M G 2004 Local Strain-Mediated Chemical Potential Control of Quantum Dot Self-Organization in Heteroepitaxy *Phys. Rev. Lett.***92** 25502
- [11] Joyce B A and Joyce T B 2004 Basic studies of molecular beam epitaxy—past, present and some future directions *J. Cryst. Growth***264** 605–19
- [12] Cho A Y 1983 Growth of III–V semiconductors by molecular beam epitaxy and their properties *Thin Solid Films***100** 291–317
- [13] Joyce B A and Vvedensky D D 2004 Self-organized growth on GaAs surfaces *Mater. Sci. Eng. R Rep.***46** 127–76
- [14] Cho A Y 1995 Twenty years of molecular beam epitaxy *J. Cryst. Growth***150, Part 1** 1–6
- [15] Kiravittaya S, Rastelli A and Schmidt O G 2009 Advanced quantum dot configurations *Rep. Prog. Phys.***72** 46502
- [16] Li X L, Wang C X and Yang G W 2014 Thermodynamic theory of growth of nanostructures *Prog. Mater. Sci.***64** 121–99
- [17] Bhattacharya P and Mi Z 2007 Quantum-Dot Optoelectronic Devices *Proc. IEEE***95** 1723–40

- [18] Lan H and Ding Y 2012 Ordering, positioning and uniformity of quantum dot arrays *Nano Today***7** 94–123
- [19] Kiravittaya S, Rastelli A and Schmidt O G 2005 Self-assembled InAs quantum dots on patterned GaAs(001) substrates: Formation and shape evolution *Appl. Phys. Lett.***87** 243112
- [20] Heidemeyer H, Müller C and Schmidt O G 2004 Highly ordered arrays of In(Ga)As quantum dots on patterned GaAs (0 0 1) substrates *J. Cryst. Growth***261** 444–9
- [21] Helfrich M, Schroth P, Grigoriev D, Lazarev S, Felici R, Slobodskyy T, Baumbach T and Schaadt D M 2012 Growth and characterization of site-selective quantum dots *Phys. Status Solidi A***209** 2387–401
- [22] Stangl J, Holý V and Bauer G 2004 Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures *Rev. Mod. Phys.***76** 725–83
- [23] Atkinson P, Ward M B, Bremner S P, Anderson D, Farrow T, Jones G A C, Shields A J and Ritchie D A 2006 Site control of InAs quantum dot nucleation by ex situ electron-beam lithographic patterning of GaAs substrates *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures***32** 21–4
- [24] Kohmoto S, Nakamura H, Nishikawa S and Asakawa K 2002 Three-dimensional site control of self-organized InAs quantum dots by in situ scanning tunneling probe-assisted nanolithography and molecular beam epitaxy *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.***20** 762
- [25] Deneke C, Malachias A, Rastelli A, Mercus L, Huang M, Cavallo F, Schmidt O G and Lagally M G 2012 Straining Nanomembranes via Highly Mismatched Heteroepitaxial Growth: InAs Islands on Compliant Si Substrates *ACS Nano***6** 10287–95
- [26] Ritz C S, Kim-Lee H-J, Detert D M, Kelly M M, Flack F S, Savage D E, Cai Z, Evans P G, Turner K T and Lagally M G 2010 Ordering of nanostressors on free-standing silicon nanomembranes and nanoribbons *New J. Phys.***12** 103011
- [27] Huang M, Rugheimer P, Lagally M G and Liu F 2005 Bending of nanoscale ultrathin substrates by growth of strained thin films and islands *Phys. Rev. B***72** 85450
- [28] Kim-Lee H-J, Savage D E, Ritz C S, Lagally M G and Turner K T 2009 Control of Three-Dimensional Island Growth with Mechanically Responsive Single-Crystal Nanomembrane Substrates *Phys. Rev. Lett.***102** 226103
- [29] Cavallo F and Lagally M G 2010 Semiconductors turn soft: inorganic nanomembranes *Soft Matter***6** 439–55
- [30] Rogers J A, Lagally M G and Nuzzo R G 2011 Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes *Nature***477** 45–53
- [31] Scott S A and Lagally M G 2007 Elastically strain-sharing nanomembranes: flexible and transferable strained silicon and silicon–germanium alloys *J. Phys. Appl. Phys.***40** R75
- [32] Kim D-H and Rogers J A 2008 Stretchable Electronics: Materials Strategies and Devices *Adv. Mater.***20** 4887–92

- [33] Huang M, Cavallo F, Liu F and Lagally M G 2011 Nanomechanical architecture of semiconductor nanomembranes *Nanoscale***3** 96–120
- [34] Lo Y H 1991 New approach to grow pseudomorphic structures over the critical thickness *Appl. Phys. Lett.***59** 2311–3
- [35] Jones A M, Jewell J L, Mabon J C, Reuter E E, Bishop S G, Roh S D and Coleman J J 1999 Long-wavelength InGaAs quantum wells grown without strain-induced warping on InGaAs compliant membranes above a GaAs substrate *Appl. Phys. Lett.***74** 1000–2
- [36] Mei Y, Thurmer D J, Cavallo F, Kiravittaya S and Schmidt O G 2007 Semiconductor Sub-Micro-/ Nanochannel Networks by Deterministic Layer Wrinkling *Adv. Mater.***19** 2124–8
- [37] Mei Y, Kiravittaya S, Benyoucef M, Thurmer D J, Zander T, Deneke C, Cavallo F, Rastelli A and Schmidt O G 2007 Optical Properties of a Wrinkled Nanomembrane with Embedded Quantum Well *Nano Lett.***7** 1676–9
- [38] Malachias A, Mei Y, Annabattula R K, Deneke C, Onck P R and Schmidt O G 2008 Wrinkled-up Nanochannel Networks: Long-Range Ordering, Scalability, and X-ray Investigation *ACS Nano***2** 1715–21
- [39] Cendula P, Kiravittaya S, Mei Y F, Deneke C and Schmidt O G 2009 Bending and wrinkling as competing relaxation pathways for strained free-hanging films *Phys. Rev. B***79** 85429
- [40] Gill S P A 2011 An analytical model for the growth of quantum dots on ultrathin substrates *Appl. Phys. Lett.***98** 161910
- [41] Ni Y and He L H 2010 Spontaneous formation of vertically anticorrelated epitaxial islands on ultrathin substrates *Appl. Phys. Lett.***97** 261911
- [42] Sookchoo P, Sudradjat F F, Kiefer A M, Durmaz H, Paiella R and Lagally M G 2013 Strain Engineered SiGe Multiple-Quantum-Well Nanomembranes for Far-Infrared Intersubband Device Applications *ACS Nano***7** 2326–34
- [43] Atkinson P and Schmidt O G 2009 Gallium-assisted deoxidation of patterned substrates for site-controlled growth of InAs quantum dots *J. Cryst. Growth***311** 1815–8
- [44] Nötzel R, Niu Z, Ramsteiner M, Schönherr H-P, Tranpert A, Däweritz L and Ploog K H 1998 Uniform quantum-dot arrays formed by natural self-faceting on patterned substrates *Nature***392** 56–9
- [45] Rastelli A, Stufli S, Schliwa A, Songmuang R, Manzano C, Costantini G, Kern K, Zrenner A, Bimberg D and Schmidt O G 2004 Hierarchical Self-Assembly of GaAs/AlGaAs Quantum Dots *Phys. Rev. Lett.***92** 166104
- [46] Stemmann A, Heyn C, Köppen T, Kipp T and Hansen W 2008 Local droplet etching of nanoholes and rings on GaAs and AlGaAs surfaces *Appl. Phys. Lett.***93** 123108
- [47] Heyn C, Stemmann A, Köppen T, Strelow C, Kipp T, Grave M, Mendach S and Hansen W 2009 Optical Properties of GaAs Quantum Dots Fabricated by Filling of Self-Assembled Nanoholes *Nanoscale Res. Lett.***5** 576–80

- [48] Gammon D, Shanabrook B V and Katzer D S 1991 Excitons, phonons, and interfaces in GaAs/AlAs quantum-well structures *Phys. Rev. Lett.***67** 1547–50
- [49] Gammon D, Snow E S and Katzer D S 1995 Excited state spectroscopy of excitons in single quantum dots *Appl. Phys. Lett.***67** 2391
- [50] Brunner K, Abstreiter G, Böhm G, Tränkle G and Weimann G 1994 Sharp-Line Photoluminescence and Two-Photon Absorption of Zero-Dimensional Biexcitons in a GaAs/AlGaAs Structure *Phys. Rev. Lett.***73** 1138–41
- [51] Schuler H, Jin-Phillipp N Y, Phillipp F and Eberl K 1998 Size modification of self-assembled InAs quantum dots by in situ etching *Semicond. Sci. Technol.***13** 1341
- [52] Songmuang R, Kiravittaya S and Schmidt O G 2003 Formation of lateral quantum dot molecules around self-assembled nanoholes *Appl. Phys. Lett.***82** 2892–4
- [53] Li X, Wu J, Wang Z M, Liang B, Lee J, Kim E-S and Salamo G J 2014 Origin of nanohole formation by etching based on droplet epitaxy *Nanoscale***6** 2675–81
- [54] Li A Z, Wang Z M, Wu J, Xie Y, Sablon K A and Salamo G J 2009 Evolution of Holed Nanostructures on GaAs (001) *Cryst. Growth Des.***9** 2941–3
- [55] Bonadeo N H 1998 Coherent Optical Control of the Quantum State of a Single Quantum Dot *Science***282** 1473–6
- [56] Huo Y H, Witek B J, Kumar S, Cardenas J R, Zhang J X, Akopian N, Singh R, Zallo E, Grifone R, Kriegner D, Trotta R, Ding F, Stangl J, Zwiller V, Bester G, Rastelli A and Schmidt O G 2014 A light-hole exciton in a quantum dot *Nat. Phys.***10** 46–51
- [57] Akopian N, Wang L, Rastelli A, Schmidt O G and Zwiller V 2011 Hybrid semiconductor-atomic interface: slowing down single photons from a quantum dot *Nat. Photonics***5** 230–3
- [58] Zhang J, Wildmann J S, Ding F, Trotta R, Huo Y, Zallo E, Huber D, Rastelli A and Schmidt O G 2015 High yield and ultrafast sources of electrically triggered entangled-photon pairs based on strain-tunable quantum dots *Nat. Commun.***6** 10067
- [59] Makhonin M N, Kavokin K V, Senellart P, Lemaître A, Ramsay A J, Skolnick M S and Tartakovskii A I 2011 Fast control of nuclear spin polarization in an optically pumped single quantum dot *Nat. Mater.***10** 844–8
- [60] Belhadj T, Kuroda T, Simon C-M, Amand T, Mano T, Sakoda K, Koguchi N, Marie X and Urbaszek B 2008 Optically monitored nuclear spin dynamics in individual GaAs quantum dots grown by droplet epitaxy *Phys. Rev. B***78** 205325
- [61] Sallen G, Kunz S, Amand T, Bouet L, Kuroda T, Mano T, Paget D, Krebs O, Marie X, Sakoda K and Urbaszek B 2014 Nuclear magnetization in gallium arsenide quantum dots at zero magnetic field *Nat. Commun.***5** 3268
- [62] Rosini M, Kratzer P and Magri R 2009 In adatom diffusion on In_xGa_{1-x}As/GaAs(001): effects of strain, reconstruction and composition *J. Phys. Condens. Matter***21** 355007

- [63] Wasilewski Z R, Baribeau J-M, Beaulieu M, Wu X and Sproule G I 2004 Studies of oxide desorption from GaAs substrates via Ga₂O₃ to Ga₂O conversion by exposure to Ga flux *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.***22** 1534
- [64] Heyn C, Bartsch T, Sanguinetti S, Jesson D and Hansen W 2015 Dynamics of mass transport during nanohole drilling by local droplet etching *Nanoscale Res. Lett.***10** 1–9
- [65] Rudan M 2015 *Physics of Semiconductor Devices* (New York, NY: Springer New York)
- [66] Anon Wiley: Liquid Phase Epitaxy of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials - Peter Capper, Michael Mauk
- [67] Lemitte M 2009 Vapor Phase Epitaxy *Crystal Growth of Si for Solar Cells* Advances in Materials Research ed K Nakajima and N Usami (Springer Berlin Heidelberg) pp 159–75
- [68] Bastiman F 2016 Figura extraída da página:
<https://faebianbastiman.wordpress.com/tag/oxide-removal/data:26/05/2016> *Tít. Growth Your First Sample Oxide Remove*
- [69] Sun Y, Thompson S E and Nishida T 2010 *Strain Effect in Semiconductors* (Boston, MA: Springer US)
- [70] Huitema E and van der Eerden J P 1996 Crystal Growth 1995 Defect formation during crystal growth *J. Cryst. Growth***166** 141–5
- [71] Pynn C D, Kowsz S J, Oh S H, Gardner H, Farrell R M, Nakamura S, Speck J S and DenBaars S P 2016 Green semipolar III-nitride light-emitting diodes grown by limited area epitaxy *Appl. Phys. Lett.***109** 41107
- [72] Raviswaran A, Liu C-P, Kim J, Cahill D G and Gibson J M 2001 Evolution of coherent islands during strained-layer Volmer-Weber growth of Si on Ge(111) *Phys. Rev. B***63** 125314
- [73] Ratto F and Rosei F 2010 Order and disorder in the heteroepitaxy of semiconductor nanostructures *Mater. Sci. Eng. R Rep.***70** 243–64
- [74] Arthur J R 2002 Molecular beam epitaxy *Surf. Sci.***500** 189–217
- [75] Orton J and Foxon T 2015 *Molecular Beam Epitaxy: A Short History* (Oxford University Press)
- [76] Jr J R A 1968 Interaction of Ga and As₂ Molecular Beams with GaAs Surfaces *J. Appl. Phys.***39** 4032–4
- [77] Cho A Y 1971 Growth of Periodic Structures by the Molecular-Beam Method *Appl. Phys. Lett.***19** 467–8
- [78] Cho A Y and Jr H C C 1974 GaAs–Al_xGa_{1–x}As double-heterostructure lasers prepared by molecular-beam epitaxy *Appl. Phys. Lett.***25** 288–90
- [79] Anon Herbert Kroemer - Nobel Lecture: Quasi-Electric Fields and Band Offsets: Teaching Electrons New Tricks

- [80] Anon Leo Esaki - Nobel Lecture: Long Journey into Tunnelling
- [81] Anon Daniel C. Tsui - Nobel Lecture: Interplay of Disorder and Interaction in Two-Dimensional Electron Gas in Intense Magnetic Fields
- [82] McCray W P 2007 MBE deserves a place in the history books *Nat. Nanotechnol.***2** 259–61
- [83] Henini M 2012 *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production* (Newnes)
- [84] Anon MOCVD - Metalorganic Chemical Vapor Deposition - extraído da pagina <http://www.k-space.com/applications/mocvd/> no dia 23/05/2016
- [85] Henini M 1996 Molecular beam epitaxy from research to mass-production — Part 1 *III-Vs Rev.***9** 32–4
- [86] Madhukar A 1983 Far from equilibrium vapour phase growth of lattice matched III–V compound semiconductor interfaces: Some basic concepts and monte-carlo computer simulations *Surf. Sci.***132** 344–74
- [87] Pimpinelli A and Villain J 1998 *Physics of Crystal Growth* (Cambridge, New York, Melbourne: University Press)
- [88] Xie Q, Madhukar A, Chen P and Kobayashi N P 1995 Vertically Self-Organized InAs Quantum Box Islands on GaAs(100) *Phys. Rev. Lett.***75** 2542–5
- [89] Shenoy V B, Tambe D T and Ramasubramaniam A Comment on "Local Strain-mediated chemical potential control of quantum-dot self-organization in heteroepitaxy" (*unpublished*)
- [90] Dingle R, Störmer H L, Gossard A C and Wiegmann W 1978 Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices *Appl. Phys. Lett.***33** 665–7
- [91] Köhl F and Vieweg-Gutberlet F G 1981 Gallium-arsenide — The material and its application *Microelectron. J.***12** 5–8
- [92] Ohtake A 2008 Surface reconstructions on GaAs(001) *Surf. Sci. Rep.***63** 295–327
- [93] Singh J and Bajaj K K 1986 Role of numerical simulations in the semiconductor heterostructure technology using molecular beam epitaxy *Superlattices Microstruct.***2** 185–95
- [94] Foxon C T and Joyce B A 1975 Interaction kinetics of As₄ and Ga on {100} GaAs surfaces using a modulated molecular beam technique *Surf. Sci.***50** 434–50
- [95] Nouaoura M, Lassabatere L, Bertru N, Bonnet J and Ismail A 1995 Problems relevant to the use of optical pyrometers for substrate temperature measurements and controls in molecular beam epitaxy *J. Vac. Sci. Technol. B***13** 83–7
- [96] Weilmeier M K, Colbow K M, Tiedje T, Buuren T V and Xu L 1991 A new optical temperature measurement technique for semiconductor substrates in molecular beam epitaxy *Can. J. Phys.***69** 422–6

- [97] Farrer I, Harris J J, Thomson R, Barlett D, Taylor C A and Ritchie D A 2007 Substrate temperature measurement using a commercial band-edge detection system *J. Cryst. Growth***301–302** 88–92
- [98] SpringThorpe A J, Ingrej S J, Emmerstorfer B, Mandeville P and Moore W T 1987 Measurement of GaAs surface oxide desorption temperatures *Appl. Phys. Lett.***50** 77–9
- [99] Ichimiya A and Cohen P I 2004 *Reflection High-Energy Electron Diffraction* (Cambridge University Press)
- [100] Schmidt W G III-V compound semiconductor (001) surfaces *Appl. Phys. A***75** 89–99
- [101] Galitsyn Y G, Dmitriev D V, Mansurov V G, Moshchenko S P and Toropov A I Asymmetric $c(4\times 4) \rightarrow \gamma(2\times 4)$ reconstruction phase transition on the (001)GaAs surface *JETP Lett.***84** 505–8
- [102] LaBella V P, Krause M R, Ding Z and Thibado P M 2005 Arsenic-rich GaAs(0 0 1) surface structure *Surf. Sci. Rep.***60** 1–53
- [103] Newstead S M, Kubiak R A A and Parker E H C 1987 On the practical applications of MBE surface phase diagrams *J. Cryst. Growth***81** 49–54
- [104] LaBella V P, Yang H, Bullock D W, Thibado P M, Kratzer P and Scheffler M 1999 Atomic Structure of the GaAs(001)- Surface Resolved Using Scanning Tunneling Microscopy and First-Principles Theory *Phys. Rev. Lett.***83** 2989–92
- [105] Thomas J C, Van der Ven A, Millunchick J M and Modine N A 2013 Considerations for surface reconstruction stability prediction on GaAs(001) *Phys. Rev. B***87** 75320
- [106] Chen G, Lichtenberger H, Bauer G, Jantsch W and Schäffler F 2006 Initial stage of the two-dimensional to three-dimensional transition of a strained SiGe layer on a pit-patterned Si(001) template *Phys. Rev. B***74** 35302
- [107] Matthews J W and Blakeslee A E 1974 Defects in epitaxial multilayers *J. Cryst. Growth***27** 118–25
- [108] Freund L B and Nix W D 1996 A critical thickness condition for a strained compliant substrate/epitaxial film system *Appl. Phys. Lett.***69** 173–5
- [109] Teng D and Lo Y H 1993 Dynamic model for pseudomorphic structures grown on compliant substrates: An approach to extend the critical thickness *Appl. Phys. Lett.***62** 43–5
- [110] Zhu Z H, Ejeckam F E, Qian Y, Zhang J, Zhang Z, Christenson G L and Lo Y H 1997 Wafer bonding technology and its applications in optoelectronic devices and materials *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.***3** 927–36
- [111] Ejeckam F E, Lo Y H, Subramanian S, Hou H Q and Hammons B E 1997 Lattice engineered compliant substrate for defect-free heteroepitaxial growth *Appl. Phys. Lett.***70** 1685
- [112] Jesser W A, Merwe J H van der and Stoop P M 1999 Misfit accommodation by compliant substrates *J. Appl. Phys.***85** 2129–39

- [113] Zhu Z H, Zhou R, Ejeckam F E, Zhang Z, Zhang J, Greenberg J, Lo Y H, Hou H Q and Hammons B E 1998 Growth of InGaAs multi-quantum wells at 1.3 μm wavelength on GaAs compliant substrates *Appl. Phys. Lett.* **72** 2598
- [114] Deneke C, Zschieschang U, Klauk H and Schmidt O G 2006 InGaAs/GaAs/alkanethiolate radial superlattices *Appl. Phys. Lett.* **89** 263110
- [115] Huang M H, Ritz C S, Novakovic B, Yu D C, Zhang Y, Flack F, Savage D E, Evans P G, Knezevic I, Liu F and Lagally M G 2009 Mechano-electronic Superlattices in Silicon Nanoribbons *ACS Nano* **3** 721–7
- [116] Rogers J A Silicon Nanomembranes: Fundamental Science and Applications Wiley - ISBN: 978-3-527-33831-3 - August 2016
- [117] Roberts M M, Klein L J, Savage D E, Slinker K A, Friesen M, Celler G, Eriksson M A and Lagally M G 2006 Elastically relaxed free-standing strained-silicon nanomembranes *Nat. Mater.* **5** 388–93
- [118] Cavallo F and Lagally M G 2012 Semiconductor nanomembranes: a platform for new properties via strain engineering *Nanoscale Res. Lett.* **7** 628
- [119] Boztug C, Sánchez-Pérez J R, Cavallo F, Lagally M G and Paiella R 2014 Strained-Germanium Nanostructures for Infrared Photonics *ACS Nano*
- [120] Sánchez-Pérez J R, Boztug C, Chen F, Sudradjat F F, Paskiewicz D M, Jacobson R B, Lagally M G and Paiella R 2011 Direct-bandgap light-emitting germanium in tensilely strained nanomembranes *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108** 18893–8
- [121] Deneke C, Malachias A, Rastelli A, Merces L, Huang M, Cavallo F, Schmidt O G and Lagally M G 2012 Straining nanomembranes via highly mismatched heteroepitaxial growth: InAs islands on compliant Si substrates *ACS Nano* **6** 10287–95
- [122] Khang D-Y, Jiang H, Huang Y and Rogers J A 2006 A Stretchable Form of Single-Crystal Silicon for High-Performance Electronics on Rubber Substrates *Science* **311** 208–12
- [123] Park S I, Xiong Y J, Kim R H, Elvikis P, Meitl M, Kim D H, Wu J, Yoon J, Yu C J, Liu Z J, Huang Y G, Hwang K, Ferreira P, Li X L, Choquette K and Rogers J A 2009 Printed Assemblies of Inorganic Light-Emitting Diodes for Deformable and Semitransparent Displays *Science* **325** 977–81
- [124] Somaschini C, Bietti S, Koguchi N and Sanguinetti S 2011 Coupled quantum dot–ring structures by droplet epitaxy *Nanotechnology* **22** 185602
- [125] Koguchi N, Ishige K and Takahashi S 1993 New selective molecular-beam epitaxial growth method for direct formation of GaAs quantum dots *J. Vac. Sci. Technol. B* **11** 787–90
- [126] Liang B L, Wang Z M, Lee J H, Sablon K, Mazur Y I and Salamo G J 2006 Low density InAs quantum dots grown on GaAs nanoholes *Appl. Phys. Lett.* **89** 43113
- [127] Wang Z M, Holmes K, Mazur Y I, Ramsey K A and Salamo G J 2006 Self-organization of quantum-dot pairs by high-temperature droplet epitaxy *Nanoscale Res. Lett.* **1** 57–61

- [128] Fuster D, González Y and González L 2014 Fundamental role of arsenic flux in nanohole formation by Ga droplet etching on GaAs(001) *Nanoscale Res. Lett.***9** 309
- [129] Benyoucef M, Rastelli A, Schmidt O, Ulrich S and Michler P 2006 Temperature dependent optical properties of single, hierarchically self-assembled GaAs/AlGaAs quantum dots *Nanoscale Res. Lett.***1** 172–6
- [130] Heyn C, Klingbeil M, Strelow C, Stemmann A, Mendach S and Hansen W 2010 Single-dot Spectroscopy of GaAs Quantum Dots Fabricated by Filling of Self-assembled Nanoholes *Nanoscale Res. Lett.***5** 1633–6
- [131] Huo Y H, Rastelli A and Schmidt O G 2013 Ultra-small excitonic fine structure splitting in highly symmetric quantum dots on GaAs (001) substrate *Appl. Phys. Lett.***102** 152105
- [132] Rastelli A, Ding F, Plumhof J D, Kumar S, Trotta R, Deneke C, Malachias A, Atkinson P, Zallo E, Zander T, Herklotz A, Singh R, Krapek V, Schroeter J R, Kiravittaya S, Benyoucef M, Hafenbrak R, Joens K D, Thurmer D J, Grimm D, Bester G, Doerr K, Michler P and Schmidt O G 2012 Controlling quantum dot emission by integration of semiconductor nanomembranes onto piezoelectric actuators *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.***249** 687–96
- [133] Wildmann J S, Trotta R, Martín-Sánchez J, Zallo E, O’Steen M, Schmidt O G and Rastelli A 2015 Atomic clouds as spectrally selective and tunable delay lines for single photons from quantum dots *Phys. Rev.* **B92**
- [134] Zhang J, Huo Y, Rastelli A, Zopf M, Höfer B, Chen Y, Ding F and Schmidt O G 2015 Single Photons On-Demand from Light-Hole Excitons in Strain-Engineered Quantum Dots *Nano Lett.***15** 422–7
- [135] Allwood D A, Carline R T, Mason N J, Pickering C, Tanner B K and Walker P J 2000 Characterization of oxide layers on GaAs substrates *Thin Solid Films***364** 33–9
- [136] Smith G W, Pidduck A J, Whitehouse C R, Glasper J L, Keir A M and Pickering C 1991 Surface topography changes during the growth of GaAs by molecular beam epitaxy *Appl. Phys. Lett.***59** 3282–4
- [137] Guillén-Cervantes A, Rivera-Alvarez Z, López-López M, López-Luna E and Hernández-Calderón I 2000 GaAs surface oxide desorption by annealing in ultra high vacuum *Thin Solid Films***373** 159–63
- [138] Bell G R, Kaijaks N S, Dixon R J and McConville C F 1998 Atomic hydrogen cleaning of polar III–V semiconductor surfaces *Surf. Sci.***401** 125–37
- [139] Asaoka Y 2003 Desorption process of GaAs surface native oxide controlled by direct Ga-beam irradiation *J. Cryst. Growth***251** 40–5
- [140] Tschersich K G, Fleischhauer J P and Schuler H 2008 Design and characterization of a thermal hydrogen atom source *J. Appl. Phys.***104** 34908
- [141] Tomkiewicz P, Winkler A, Krzywiecki M, Chasse T and Szuber J 2008 Analysis of mechanism of carbon removal from GaAs(100) surface by atomic hydrogen *Appl. Surf. Sci.***254** 8035–40

- [142] Melitz W, Shen J, Kent T, Kummel A C and Droopad R 2011 InGaAs surface preparation for atomic layer deposition by hydrogen cleaning and improvement with high temperature anneal *J. Appl. Phys.***110** 13713
- [143] Khatiri A, Krzyzewski T J, McConville C F and Jones T S 2005 Atomic hydrogen cleaning of low-index GaAs surfaces *J. Cryst. Growth***282** 1–6
- [144] Costantini G, Rastelli A, Manzano C, Songmuang R, Schmidt O G, Kern K and Känel H von 2004 Universal shapes of self-organized semiconductor quantum dots: Striking similarities between InAs/GaAs(001) and Ge/Si(001) *Appl. Phys. Lett.***85** 5673–5
- [145] Kar G S, Kiravittaya S, Stoffel M and Schmidt O G 2004 Material Distribution across the Interface of Random and Ordered Island Arrays *Phys. Rev. Lett.***93** 246103
- [146] Cendula P, Kiravittaya S and Schmidt O G 2012 Electronic and optical properties of quantum wells embedded in wrinkled nanomembranes *J. Appl. Phys.***111** 43105
- [147] Zhang Y, Yu M, Savage D E, Lagally M G, Blick R H and Liu F 2010 Effect of surface bonding on semiconductor nanoribbon wiggling structure *Appl. Phys. Lett.***96** 111904
- [148] Jiang H, Sun Y, Rogers J A and Huang Y 2007 Mechanics of precisely controlled thin film buckling on elastomeric substrate *Appl. Phys. Lett.***90** 133119
- [149] Deneke C, Jin-Phillipp N-Y, Loa I and Schmidt O G 2004 Radial superlattices and single nanoreactors *Appl. Phys. Lett.***84** 4475–7
- [150] Arent D J, Nilsson S, Galeuchet Y D, Meier H P and Walter W 1989 Indium adatom migration during molecular beam epitaxial growth of strained InGaAs/GaAs single quantum wells *Appl. Phys. Lett.***55** 2611–3
- [151] Shu D J, Liu F and Gong X G 2001 Simple generic method for predicting the effect of strain on surface diffusion *Phys. Rev. B***64** 245410
- [152] Huang L, Liu F, Lu G-H and Gong X G 2006 Surface Mobility Difference between Si and Ge and Its Effect on Growth of SiGe Alloy Films and Islands *Phys. Rev. Lett.***96** 16103
- [153] Malachias A, Magalhães-Paniago R, Neves B R A, Rodrigues W N, Moreira M V B, Pfannes H-D, Oliveira A G de, Kycia S and Metzger T H 2001 Direct observation of the coexistence of coherent and incoherent InAs self-assembled dots by x-ray scattering *Appl. Phys. Lett.***79** 4342–4
- [154] Atkinson P, Zallo E and Schmidt O G 2012 Independent wavelength and density control of uniform GaAs/AlGaAs quantum dots grown by infilling self-assembled nanoholes *J. Appl. Phys.***112** 54303
- [155] Bartsch T, Sonnenberg D, Strelow C, Heyn C and Hansen W 2013 Electric Properties of Semiconductor Nanopillars *J. Electron. Mater.***43** 1972–5
- [156] Shiraishi K 1992 Ga adatom diffusion on an As-stabilized GaAs(001) surface via missing As dimer rows: First-principles calculation *Appl. Phys. Lett.***60** 1363–5

- [157] Heyn C, Klingbeil M, Strelow C, Stemmann A, Mendach S and Hansen W 2010 Single-dot Spectroscopy of GaAs Quantum Dots Fabricated by Filling of Self-assembled Nanoholes *Nanoscale Res. Lett.***5** 1633–6
- [158] da Silva S F C, Lanzoni E M, Malachias A and Deneke C 2015 Overgrowth of wrinkled InGaAs membranes using molecular beam epitaxy *J. Cryst. Growth***425** 39–42
- [159] Kiravittaya S, Benyoucef M, Zapf-Gottwick R, Rastelli A and Schmidt O G 2006 Ordered GaAs quantum dot arrays on GaAs(001): Single photon emission and fine structure splitting *Appl. Phys. Lett.***89** 233102
- [160] Schmidt T, Lischka K and Zulehner W 1992 Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors *Phys. Rev. B***45** 8989–94
- [161] Wu T Y, Huang Y S, Hu S Y, Lee Y C, Tiong K K, Chang C C, Shen J L and Chou W C 2016 Photoluminescence of localized excitons in ZnCdO thin films grown by molecular beam epitaxy *Solid State Commun.***237–238** 1–4
- [162] Simon M. Sze and Kwok K. Ng *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley-V C H Verlag Gmbh)