

Bárbara Luiza Teixeira Rosa

**Nanomembranas Semicondutoras: Uma nova
plataforma para a investigação de fenômenos
estruturais e eletrônicos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Ângelo Malachias de Souza

Coorientador: Paulo Sérgio Soares Guimarães

Belo Horizonte

2018

*À minha mãe e ao Guilherme pelo
constante e imprescindível amor.*

Agradecimentos

Diversas foram as pessoas queridas que participaram amorosamente deste processo e muito tenho a agradecer-las pela presença em todos estes anos.

Como sempre agradeço à minha mãe por tornar possível a minha caminhada. Todas as minhas conquistas são sustentadas pela sua vontade, sua força e seu amor.

À minha família pelo carinho, cuidado e paciência em todos os momentos de ausência. Vocês são alicerces, sorrisos e toda ancestralidade que me motivaram por diversas vezes a continuar.

Ao meu orientador Ângelo Malachias pela dedicação, enorme conhecimento, cuidado e amizade compartilhados ao longo do doutorado. Agradeço imensamente por todo incentivo, profissionalismo e dedicação aos alunos e à ciência, que são, para mim, exemplos reais a seguir.

Ao meu coorientador Paulo Sérgio pela amizade, carinho e longas discussões científicas nestes quase dez anos.

Ao Prof. Christoph Deneke e ao aluno de doutorado Ailton Garcia por todas as amostras crescidas por MBE fornecidas e por toda a colaboração neste doutorado.

Aos professores e pesquisadores do Lab-Sem, PUC-Rio, em especial aos Profs. Patrícia Lustoza e Maurício Pires, e à Dra. Luciana Dornelas, por também fornecerem as amostras crescidas por MOVPE estudadas neste trabalho.

Ao Dr. Rodrigo Andrade por todas as medidas de TEM.

Ao Prof. Ricardo Wagner Nunes pela colaboração científica e por toda atenção dedicada ao estudo de discordâncias.

Many many thanks to the Daniele Sanvitto's group that I had the pleasure to met in Lecce. In particular I would like to thank Davide for the friendship and a lot of laughs in those months. Paolo and Francesco for bringing careness and hapiness every day. Antonio(s), Daniel, Lorenzo, Dario and Rosanna for the support, collaboration and friendship. Milena for helping me a couple of times, but mainly for teaching me a lot of things about optics and how to be a awesome researcher. Luisa for the collaboration and for her time helping me to feel at home. Daniele Sanvitto for being a great scientist, but especially a wonderful person. And last but not least, Rocio for being a kind of mother to me. Grazzie a tutti, ragazzi!

Aos amigos do laboratório de Nanoscopia-UHV por todas as conversas sobre a vida, o universo e tudo o mais. Agradeço à Thais e ao Rogério pela colaboração e discussões necessárias para o desenvolvimento dos experimentos de STM. Ao Lucas por todos os cálculos de EF e por compartilhar algumas boas horas na linha XRD2. À Muriel pela doçura, Gustavo por toda a dedicação, Pedro, Luan e Lorena, por tornarem o laboratório um ambiente de risadas sem fim.

Aos queridos do laboratório Semicondutores agradeço por toda amizade, café e carinho compartilhados desde a graduação até o final do doutorado. Juan, Eduardo, Pedro III e Thiago, obrigada pelas risadas que trouxeram leveza nesta caminhada. Agradeço imensamente à Juliana Brant por ter se tornado uma colaboradora maravilhosa e uma pessoa muito querida em minha vida. E à Juliana Alves pela presença afetuosa, amizade e noites não dormidas em Campinas.

Aos amigos e pesquisadores do Laboratório de espectroscopia Raman. Em especial agradeço ao Bruno por todo o empenho e motivação e ao Rafael pela ajuda constante.

A todos os colegas de Departamento de Física que ajudaram direta ou indiretamente neste processo. Matheus Matos, Dani, Bárbara, Érico, Lígia, Lídia, Mangos, Davi, Regiane, Renan, Paula, Filó, Natália, Paulinho, Cobra, Alana, Tati, Bonnie, Ana, Gustavo, Paulinho e Thiago Maciel. E aos de longa data e extremo carinho: Júlia Roquette, por ser a pessoa mais amorosa que já conheci, Helena por toda a doçura nestes dez anos, Artur pela amizade de toda a vida e Mario Mazoni por tudo que representa para nós estudantes. Ao Tiago Campolina, amigo querido que sempre segurou a barra que é gostar de Física, e à Ingrid por ser, de longe, o maior exemplo a se seguir.

A todos os professores que fizeram parte desta etapa. Aos técnicos e funcionários do DF, em especial ao Pádua por toda a dedicação, aos queridos da Criogenia e da Mecânica, e à Juliana e à Ana por toda dedicação à Pós-graduação. E à querida Shirley por todo o carinho, profissionalismo e amor.

Às professoras do DF, Ariete, Simone, Karla, Cristina, Silvinha, Maria Carolina Aguiar e à eterna Carol Nemes por nos mostrarem diariamente que, apesar do caminho árduo, todo o esforço vale a pena.

Aos amados amigos que se tornaram um pouco Físicos nessa caminhada. Obrigada por valorizarem o nosso trabalho e entenderem que o sumiço não era maldade, era necessidade. Agradeço principalmente ao GECCR por ser o meu sustentáculo para toda a vida.

Por fim, agradeço imensamente ao Guilherme por todo carinho, compreensão e esforço em tornar a minha jornada um pouco mais leve e divertida. A sua presença foi essencial em todo este processo de dez anos, e muitas de minhas conquistas foram incentivadas fervorosamente por você. Obrigada por ser a minha maior torcida todos os dias. Sempre serei grata por ter se tornado o melhor companheiro que eu poderia desejar.

Às agências de fomento CNPq, CAPES, Fapemig e Fapesp.

"You cannot hope to build a better world without improving the individuals. To that end each of us must work for his own improvement, and at the same time share a general responsibility for all humanity, our particular duty being to aid those to whom we think we can be most useful."

Marie Curie

Resumo

Nesta tese apresentamos um estudo sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de heteroestruturas semicondutoras epitaxiais livres do substrato original, conhecidas como nanomembranas semicondutoras. Nosso enfoque encontra-se na versatilidade dada a estes sistemas, uma vez que a sua fabricação possibilita-nos investigar diversas propriedades presentes em materiais epitaxiais, apenas depositando-os sobre substratos específicos de interesse. Os resultados observados mostram que

Utilizamos técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de raio-X e microscopia/espectroscopia de varredura por tunelamento (STM/S) para a investigação destes pontos quânticos. A investigação das propriedades estruturais, que faz uso das duas primeiras técnicas citadas, permitiu-nos observar diretamente um relaxamento anisotrópico nestas nanoestruturas tridimensionais a partir de uma análise estatística de 164 ilhas observadas por TEM. Além das ilhas completamente coerentes ou completamente relaxadas, encontramos um conjunto de ilhas formadas pelo relaxamento parcial e anisotrópico do parâmetro de rede do material tensionado, que nos levou a conclusões acerca dos processos de relaxamento da deformação (*strain*) durante o crescimento de ilhas III-V.

O segundo trabalho, no qual estudamos pontos quânticos de InAs, descobertos e cobertos por GaAs, a partir da técnica de STM/S, permitiu-nos observar estados de energia discretos da heteroestrutura, compatíveis com os presentes na literatura, através de uma metodologia extremamente simples de preparação da amostra (nanomembrana), transferida para um substrato de Au. Níveis de energia foram observados em ilhas cobertas, mesmo com a presença de uma camada de óxido nativo. Cálculos das energias destes níveis validam a interpretação dos resultados obtidos experimentalmente.

Palavras-chave: Nanomembrana semicondutora, pontos quânticos InAs/GaAs, TEM, STM, densidade de estados local, discordâncias parciais, Moiré.

Abstract

In this thesis we present a study of the structural and electronic properties of semiconductor heterostructures, released from their original substrate. The investigated systems were prepared with InAs quantum points grown on GaAs. Our focus is on to explore the versatility of nanomembrane manufacturing, providing new possibilities for the study of structural and electronic characteristics of epitaxially grown materials. Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction and scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/S) techniques were used to investigate the islands of InAs / GaAs transferred to different substrates of interest. The study of structural properties, which makes use of the first two techniques mentioned, allowed us to directly observe anisotropic relaxation in these three-dimensional nanostructures from the statistical analysis of 164 islands observed by TEM. In addition to the completely coherent or completely relaxed islands we have observed a set of islands formed by the partial and anisotropic relaxation of the lattice parameter of the strained material, which led us to infer mechanisms of the strain relaxation processes that take place during the growth of III-V islands .

The second work, in which we studied islands of InAs uncapped and capped by GaAs using STM/S, allowed the observation of energy states of the heterostructure that are compatible with those previously reported in the literature. The main advantage here is the use of an extremely simple method of sample preparation (nanomembrane), which is transferred to a Au substrate. Discrete energy levels were observed in capped islands, even with the presence of a layer of native oxide. Calculations of the energies of these levels validate the interpretation of the results obtained experimentally.

Keywords: Semiconductor nanomembranes, InAs/GaAs quantum dots, local density of states, partial dislocation, Moiré.

Índice

1	INTRODUÇÃO	10
2	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE PONTOS QUÂNTICOS SEMICONDUTORES	15
2.1	Crescimento de pontos quânticos epitaxiais	15
2.2	Discordâncias em pontos quânticos de InAs/GaAs	17
2.2.1	Teoria de Discordâncias	18
2.2.2	Discordâncias em estruturas do tipo blenda de zinco	22
2.2.2.1	Energia de Frank	24
2.2.2.2	Sistemas de deslizamento	24
2.2.3	Discordâncias tipo <i>misfit</i> e <i>threading</i>	25
2.2.4	Mecanismos de discordância em pontos quânticos III-V	26
2.3	Propriedades eletrônicas de pontos quânticos	29
2.3.1	Confinamento quântico	30
2.3.2	Efeitos externos à heteroestrutura semicondutora	37
2.3.2.1	Efeito Stark	37
2.3.2.2	Região de depleção de cargas	39
3	TÉCNICAS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	42
3.1	Técnicas de crescimento epitaxial	42
3.1.1	Epitaxia por deposição química de metalorgânicos em fase vapor	42
3.1.2	Epitaxia por feixe molecular	45
3.2	Fabricação de nanomembranas semicondutoras	47
3.3	Difração de raio-x	49
3.3.1	Difração anômala de raio-X	53
3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	55
3.4.1	Formação de Imagens de Campo Claro e Escuro	57
3.4.2	Formação de padrões de Moiré	59
3.5	Microscopia de Varredura por Tunelamento	61
4	MECANISMOS DE RELAXAMENTO ANISOTRÓPICO EM PONTOS QUÂNTICOS DE INAS/GAAS	66
4.1	Difração de Raio-X	67
4.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	70

4.3	Discordâncias em pontos quânticos de InAs/GaAs	77
5	ESPECTROSCOPIA POR TUNELAMENTO DE PONTOS QUÂN- TICOS EM NANOMEMBRANAS SEMICONDUTORAS	83
5.1	Microscopia e espectroscopia de pontos quânticos de InAs por tunelamento quântico	83
5.1.1	Cálculos dos estados eletrônicos de pontos quânticos de InAs/GaAs .	93
6	CONCLUSÕES	99
	REFERÊNCIAS	101

1 Introdução

A possibilidade do crescimento de heteroestruturas com dimensões nanométricas despertou em meados da década de 80 uma revolução no estudo de física básica e aplicada, que se mantém em ascensão até os dias atuais [1–4]. Dentre os vários sistemas amplamente investigados, destacamos os pontos quânticos semicondutores (do inglês *semiconductor quantum dots* - SAQDs ou apenas QDs) que abriram as portas para o conhecimento de novas propriedades quânticas dos materiais [5–7], bem como o aperfeiçoamento de dispositivos nanoestruturados e optoeletrônicos já existentes [8–12]. Tais sistemas, entretanto, podem apresentar particularidades associadas ao substrato onde foram crescidos epitaxialmente, já que este possui características específicas - como rigidez e estrutura cristalina fixa -, restringindo consideravelmente o tipo de estrutura a ser crescida. Este fato diminui também a possibilidade de aplicação destas heteroestruturas, visto que o substrato utilizado não é necessariamente integrável a componentes já existentes. Assim, a fim de ultrapassar essas limitações, a busca por procedimentos que permitam remover e transferir uma fina camada semicondutora de alta qualidade do seu substrato original para qualquer superfície de interesse, ganhou extrema relevância desde a última década. Estes sistemas, conhecidos então como nanomembranas semicondutoras (NMs), podem ser obtidos após procedimentos mecânicos ou químicos capazes de liberá-los do substrato original [13–19] e apresentam nesta tese extrema relevância para o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas dos pontos quânticos semicondutores.

A versatilidade destes sistemas abriu a possibilidade de novas investigações no campo da matéria condensada. Uma área emergente em tecnologia de NMs envolve o acoplamento de eletrônica em tecidos biológicos, representando hoje um dos maiores vieses de estudo na ciência e tecnologia. A Figura 1.1 mostra um exemplo de um protótipo de dispositivo bio-integrado, no qual arranjos de centenas de eletrodos interconectados são fabricados sobre uma membrana inorgânica fina e flexível. Este dispositivo é capaz de fazer mapeamentos temporais e espaciais de eletrofisiologia com velocidade e resolução necessárias para diagnosticar doenças cardíacas e arritmias [20]. Já a Figura 1.1 (b) mostra um gráfico de corrente e potência de ganho (H_{21} , G_{\max} , respectivamente) em função da frequência para transistores em NMs de silício

(SiNMs) produzidos sobre uma folha de polietileno, onde uma frequência de gigahertz é observada [21]. Este tipo de tecnologia promove um campo de interesse em eletrônica de rádio-frequência, não apenas para mecânica não convencional, como também apresenta um potencial como dispositivo de baixo custo para substituir alguns sistemas convencionais, que necessitam de *wafers* de semicondutores como substrato.

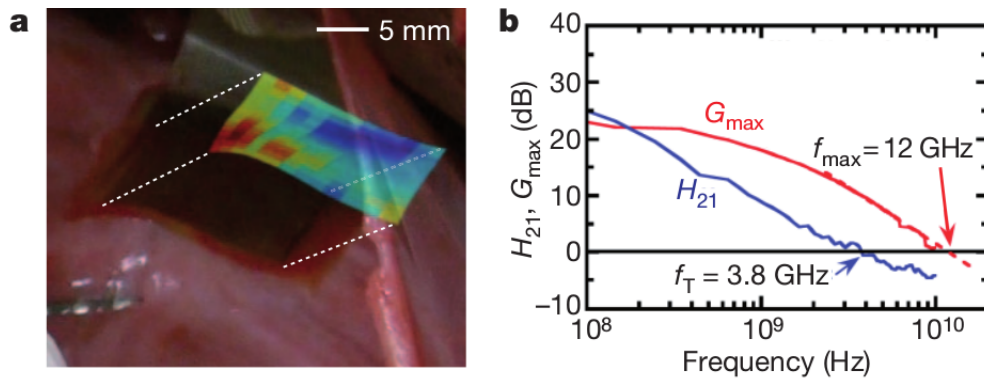


Figura 1.1 – (a) Dispositivo eletrônico bio-integrado para imagens de mapas cardíacos eletrofisiológicos em alta resolução [20]. (b) Corrente H_{21} e potência G_{\max} em função da frequência para transistores formados por NMs de silício [21].

Outra aplicabilidade de NMs está associada à possibilidade de se depositar a heteroestrutura em substratos com alto grau de elasticidade. Neste contexto, diversos estudos mostraram que é possível modificar a tensão mecânica do material em magnitude, direção, periodicidade e simetria, gerando alterações nas características intrínsecas do material, tais como estrutura de bandas, mobilidade de cargas, transporte atômico, piezo-resistividade, ou fenômenos mais complexos como efeitos opto-eletrônicos. Barcelos et. al [22] mostraram que, a partir do processamento químico usado para a fabricação de nanomembranas, conhecido como corrosão seletiva, pode-se enrolar monocamadas de grafeno depositadas sobre um substrato semiconductor III-V. Devido à eficiência da fabricação destes micro-tubos - centenas de micro-tubos em uma área de aproximadamente 1 cm^2 - pode-se estudar estatisticamente o comportamento do grafeno enrolado e adquirir informações relevantes acerca do Módulo de Young do material, bem como a sua capacidade de aderência a substratos diversos.

A Figura 1.2 mostra, à esquerda, o processamento de um micro-tubo que faz uso do mesmo procedimento utilizado para obter-se nanomembranas semicondutoras: a corrosão química seletiva. Neste processo, remove-se apenas a camada sacrificial e com isso, libera-se a heteroestrutura do substrato original. Como há uma diferença

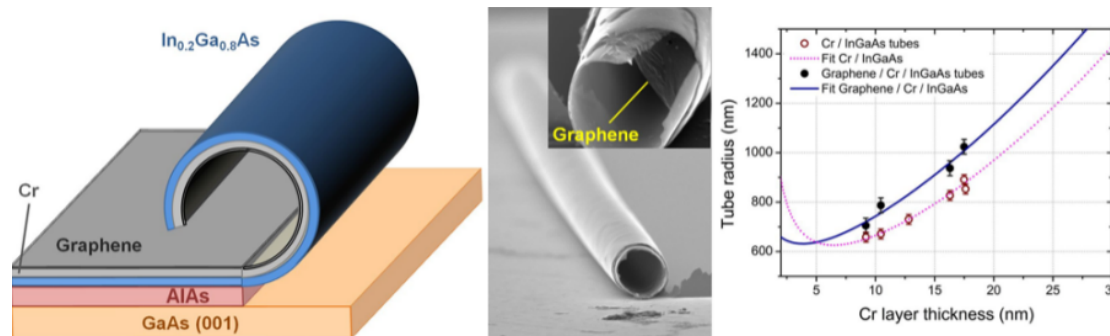


Figura 1.2 – À esquerda está ilustrado o processo de corrosão seletiva usado para remover a heteroestrutura do substrato original (GaAs(001)). Ao centro uma imagem de SEM mostra a monocamada de grafeno presente no micro-tubo. À direita um gráfico que mostra a relação entre o raio do micro-tubo (para amostras com e sem monocamada de grafeno) e a camada de cromo (Cr) depositada [22].

entre os parâmetros de rede dos materiais InGaAs e Cr, ao livrar-se do substrato, a heteroestrutura será levada a uma conformação de curvatura controlada, formando micro-tubos como indicado na imagem de microscopia eletrônica ao centro da Figura 1.2. À direita vemos uma análise estatística do raio do micro-tubos produzidos em função da camada de Cr depositada, como também da presença ou não da monocamada de grafeno. Tal estudo foi possível apenas porque o método de fabricação das NMs permite produzir eficientemente um grande número de estruturas tubulares sobre o mesmo substrato. Nesta mesma linha, diversos trabalhos foram realizados em que o estudo da deformação do materiais, como consequência da deposição sobre um novo substrato - deformáveis ou rígidos [22].

Citamos também outro fenômeno relevante gerado pela fabricação de NMs: alteração das propriedades ópticas dos materiais ao remover o substrato original [14]. Um estudo realizado em pontos quânticos de InAs crescidos sobre GaAs mostrou que o sistema pode apresentar um aumento da emissão em até 100 vezes quando encontra-se livre do substrato. Neste trabalho os autores utilizaram o processamento de nanomembranas para remover completamente a heteroestrutura do substrato original e colocá-la sobre um novo substrato de GaAs. Tal escolha foi dada com o intuito de manter o mesmo tipo de substrato a fim de comparação. Dois tipos de heteroestruturas foram estudadas neste trabalho e observou-se que a amostra com a menor espessura, como mostra a estrutura de bandas no esboço à esquerda na Figura 1.3, apresentou um aumento considerável na emissão dos pontos quânticos (Fig. 1.3 à direita). Este fenômeno é explicado pela formação de uma região de depleção causada pela presença das superfícies nos dois lados que favorece o deslocamento dos portadores de carga (buracos) para os pontos quânticos, onde ocorrerá então

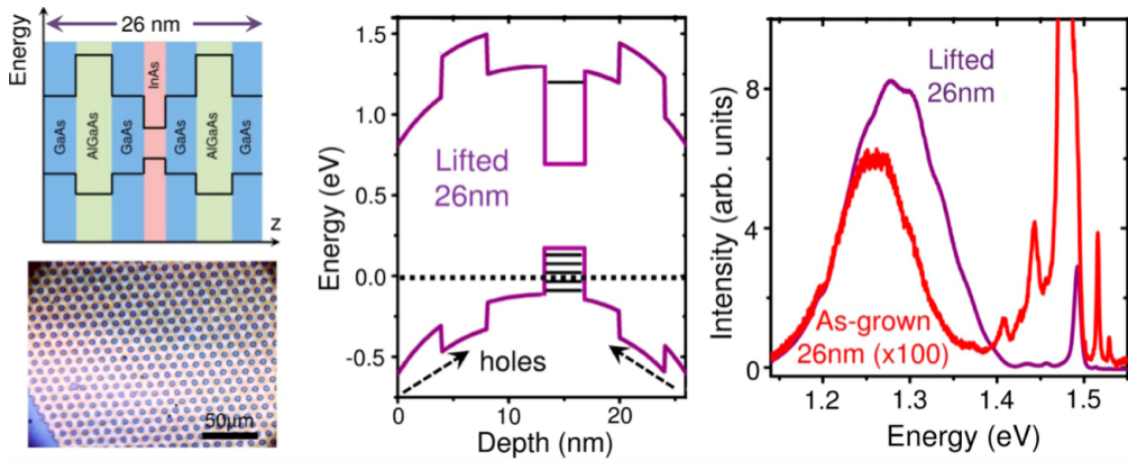


Figura 1.3 – À esquerda estrutura de bandas da amostra (acima) e nanomembrana depositada sobre o substrato (abaixo). No meio vemos o curvamento de bandas gerado pela depleção de cargas superficiais em uma NM. À direita fotoluminescência das amostras fixa no substrato original (vermelha) e livre do substrato original (magenta) [14].

a maior parte das recombinações radiativas (elétron-buraco), levando ao aumento considerável da emissão.

É no contexto das possibilidades de aplicação e caracterização de fenômenos fundamentais geradas pela fabricação de NMs semicondutoras que se insere a presente tese de doutorado. Em particular, estamos interessados em investigar as propriedades estruturais e eletrônicas de heteroestruturas semicondutoras III-V após a fabricação de nanomembranas pelo método de corrosão química. O primeiro trabalho trata da configuração espacial de discordâncias em QDs auto-organizados de InAs/GaAs, investigada a partir das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [23–26] e difração de raio-X por incidência rasante [27–29]. O segundo trabalho realiza uma investigação das propriedades eletrônicas de pontos quânticos de InAs em nanomembranas transferidas para uma superfície de Au, pela técnica de microscopia e espectroscopia de varredura por tunelamento [30–33].

Esta tese está dividida nos seguintes capítulos: no Capítulo 2 apresentamos uma revisão sobre teoria de discordâncias aplicada a heteroestruturas semicondutoras e confinamento quântico em pontos quânticos auto-organizados. Apresentaremos no Capítulo 3 as técnicas e métodos experimentais utilizados neste trabalho. Citaremos as técnicas de crescimento epitaxial e caracterização estrutural e eletrônicas usadas, e explicaremos detalhadamente o método de fabricação de nanomembranas por corrosão química.

Nos Capítulos 4 e 5 discutiremos os resultados experimentais desta tese. O

Capítulo 4 faz uma análise sobre a presença de discordâncias totais e parciais em pontos quânticos de InAs relaxados, não discutida na literatura presente. Para obter tal resultado, usou-se heteroestruturas de aproximadamente 10 nm de espessura que, após serem removidas do substrato original, foram depositadas sobre uma grade de TEM, possibilitando analisar estatisticamente o comportamento estrutural de QDs relaxados durante o crescimento epitaxial. Os resultados referentes às propriedades eletrônicas de pontos quânticos de InAs são descritos no Capítulo 5. Estudos reportados na literatura [34–36] mostram que a observação e análise da densidade de estados eletrônicos das nanoestruturas podem ser realizadas a partir de espectroscopia por tunelamento, porém faz-se necessário o uso de sistemas de crescimento e caracterização, tal como clivagem ou deposição epitaxial *in-situ* para impedir a oxidação da superfície, que tornam a metodologia sofisticada e em certo ponto, pouco acessível. No entanto, apresentaremos nessa tese resultados até então pouco esperados mas em concordância com trabalhos anteriores, considerando que camadas finas de óxidos [37–40] estão presentes sobre as nanomembranas. Ao final, apresentaremos no Capítulo 6 as conclusões gerais dos trabalhos descritos nesta tese.

2 Propriedades estruturais e eletrônicas de pontos quânticos semicondutores

Discutiremos neste capítulo algumas propriedades estruturais e eletrônicas de pontos quânticos epitaxiais de InAs. Daremos ênfase ao estudo da teoria de discordâncias, usada em nosso trabalho para explicar os defeitos estruturais observados pelas técnicas de difração de raio-X e microscopia eletrônica de transmissão, que serão discutidos no Capítulo 4.

Em seguida, exploraremos algumas das propriedades eletrônicas que envolvem o confinamento quântico presente em nanoestruturas semicondutoras. Será discutido brevemente o modelo usado para descrever a estrutura eletrônica de pontos quânticos, considerando a proximidade das superfícies na heteroestrutura, consequência da fabricação de uma nanomembrana, bem como o efeito Stark gerado pelo campo elétrico presente nas medidas de microscopia de varredura por tunelamento, que estão presentes nos resultados presentes no Capítulo 5.

2.1 Crescimento de pontos quânticos epitaxiais

O tamanho e a forma dos pontos quânticos, características geométricas controladas por parâmetros cinéticos e térmicos durante o crescimento das heteroestruturas, tem um papel essencial nas propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais destes sistemas. Dentre os processos de formação de QDs epitaxiais, a que apresenta as melhores condições para a formação de sistemas livres de defeitos é o modo de crescimento auto-organizado Stranski-Krastanov(SK). Porém, é válido descrever brevemente outros dois modos de crescimento epitaxiais conhecidos na literatura: Frank-van der Merwe(FvdM) e Volmer-Weber(VW).

O modo particular de crescimento epitaxial para um dado sistema depende tanto da energia de interface entre as camadas a serem crescidas, quanto do descasamento do parâmetro de rede dos materiais a serem depositados. Em sistemas nos quais os parâmetros de rede são semelhantes, o modo de crescimento será governado somente pelas energias de interface e superfície. Se a soma entre as energias de

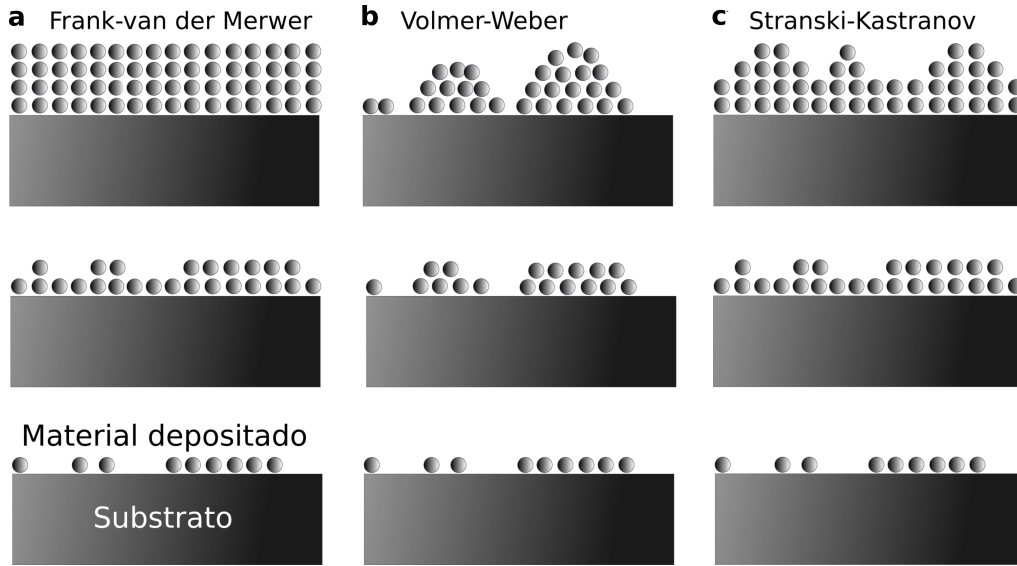


Figura 2.1 – Modos de crescimento epitaxial. (a) Frank-van der Merwe, (b) Volmer-Weber e (c) Stranski-Krastanov.

superfície da camada crescida γ_2 e de interface entre as camadas γ_{12} é menor que a energia entre a camada e a superfície do substrato γ_1 , $\gamma_2 + \gamma_{12} < \gamma_1$, isto é, se o material depositado "molha" o substrato, o modo FdvM ocorre. Uma mudança apenas em $\gamma_2 + \gamma_{12}$ ou nos parâmetros de rede associados aos materiais crescidos podem ocasionar a transição de FdvM para o modo de crescimento VW, levando à formação de ilhas ou rugosidades no sistema. Neste caso, $\gamma_2 + \gamma_{12}$ é maior que γ_1 , os átomos depositados aglutinam-se diretamente sobre o substrato, formando pequenos aglomerados ou ilhas, que crescerão gradualmente até a coalescência dos mesmos [41, 42].

O modo de crescimento Stranski-Krastanov [41, 43], ilustrado na Figura 2.1 (c), apresenta uma transição entre ambos os processos acima, passando do crescimento de camadas bidimensionais à formação de estruturas tridimensionais. Inicialmente a camada em crescimento assume o parâmetro de rede do substrato, levando a uma expansão pseudomórfica do material depositado. No entanto, após uma espessura denominada espessura crítica, a energia elástica da interface entre as camadas epitaxiais e o substrato torna-se extremamente elevada o que leva à expansão do parâmetro de rede do material para que ocorra uma redução da energia do sistema. Nesta etapa, ainda haverá algumas monocamadas sobre o substrato conhecidas como camada de molhadura (*wetting layer* - WL) que ainda conservam o parâmetro de rede do substrato, porém, acima desta, serão formadas ilhas devido ao relaxamento do parâmetro de rede ao longo das camadas epitaxiais depositadas. Em seguida, devido à quantidade de material depositado, poderá ocorrer a transição



Figura 2.2 – Diagrama esquemático do modo de crescimento Stranski-Krastanov em QD de InAs crescidos sobre GaAs, desde a formação de uma heteroestrutura bidimensional ao aparecimento de defeitos, devido à quantidade de material nominal depositado.

de ilhas coerentes a incoerentes, juntamente com o surgimento de defeitos. Existe, portanto, um valor máximo para a cobertura (espessura) de material depositado para o qual as ilhas são formadas sem a presença de defeitos em sua rede cristalina.

Para pontos quânticos de InAs crescidas sobre GaAs, a deposição nominal de material em que ocorre a transição entre o crescimento de QDs tensionados para QDs relaxados (e com defeitos), assume o valor de $\sim 2,3$ monocamadas (*monolayers*-ML) [44, 45], como é visto na Figura 2.2. No caso desta tese, realizamos estudos que envolvem tanto os pontos quânticos incoerentes como também QDs coerentes de InAs, por isso explicaremos no capítulo a seguir ambos os processos usados para fabricarmos estes sistemas e quais os aspectos físicos principais que estas nanoestruturas epitaxiais apresentam.

2.2 Discordâncias em pontos quânticos de InAs/GaAs

Uma de nossas principais motivações para investigar pontos quânticos de InAs crescidos epitaxialmente foi a observação de discordâncias anisotrópicas utilizando amostras livres do substrato original, nanomembranas, a partir de medidas de TEM e difração de raio-X. Para iniciar esta discussão, é necessário, no entanto, introduzir algumas das propriedades estruturais destes materiais.

A célula unitária dos compostos GaAs e InAs é do tipo blenda de zinco (Fig. 2.3 (a)) e os parâmetros de rede são, respectivamente, $a_{\text{InAs}} = 6,0583 \text{ \AA}$ e $a_{\text{GaAs}} = 5,6532 \text{ \AA}$, sendo a diferença entre eles de 7%. A Figura 2.3 (b) mostra a energia do *gap* de semicondutores III-V e II-IV associada ao parâmetro de rede destes compostos.

Como é visto na Figura 2.3 (b), ao crescer AlAs sobre GaAs, por exemplo, cria-se uma barreira energética devido a diferença de *gap* dos materiais; no entanto,

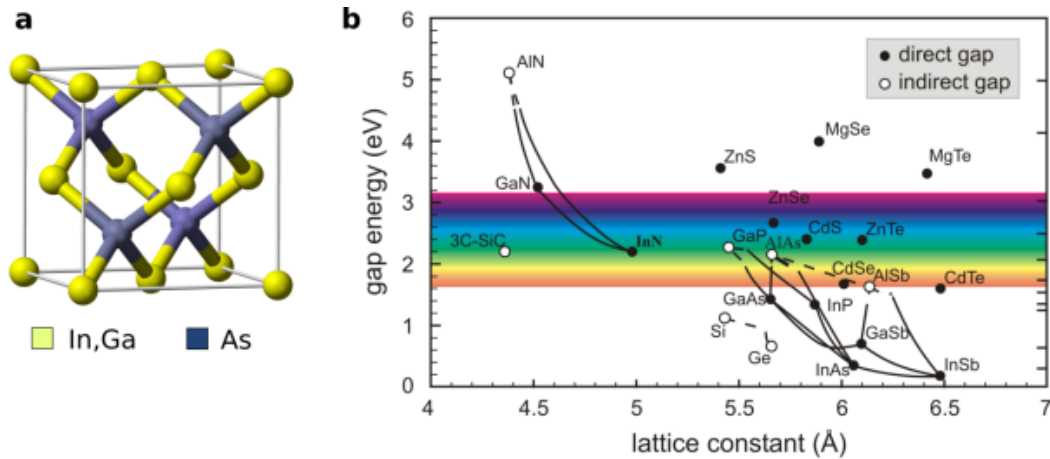


Figura 2.3 – (a) Célula unitária dos materiais InAs e GaAs. (b) Gaps de elementos semicondutores cúbicos *versus* o parâmetro de rede [46].

como os parâmetros de rede a apresentam valores consideravelmente próximos, um sistema bidimensional será formado. Para heteroestruturas de InAs/GaAs, a diferença de 7% entre os parâmetros de rede leva ao crescimento de estruturas tridimensionais, geradas pelo relaxamento da rede do InAs (Fig. 2.2). Ao longo do crescimento epitaxial de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, a transição de sistemas 2D para 3D está diretamente relacionado à porcentagem (x) dos compostos In e Ga presentes na liga, já que o valor de x determina o parâmetro de rede do material depositado e o quão afastado ele está, como discutido na Seção 2.1, como mostra a Figura 2.3 (b), do parâmetro de rede do substrato [47].

2.2.1 Teoria de Discordâncias

O estudo de discordâncias em heteroestruturas epitaxiais baseia-se na observação dos efeitos associados a deposição e crescimento de sistemas 2D-3D quando há o descasamento entre os parâmetros de rede do material e do substrato. Tal processo pode ser causado por fatores externos variados, como temperatura do crescimento epitaxial [48, 49] ou quantidade de material depositado [15, 45, 50, 51].

Diversos trabalhos retratam este processo detalhadamente. Glas e colaboradores [45], por exemplo, estudaram sistemas crescidos com espessuras nominais distintas de InAs sobre GaAs com o intuito de obter informações sobre a densidade dos pontos quânticos, formato preferencial dos mesmos e limiar de cobertura do InAs que leva ao surgimento de QDs com deformações estruturais. A Figura 2.4 retrata este trabalho. Nela são vistas imagens por microscopia eletrônica de transmissão em pontos quânticos descobertos com duas espessuras nominais distintas de InAs; (a)

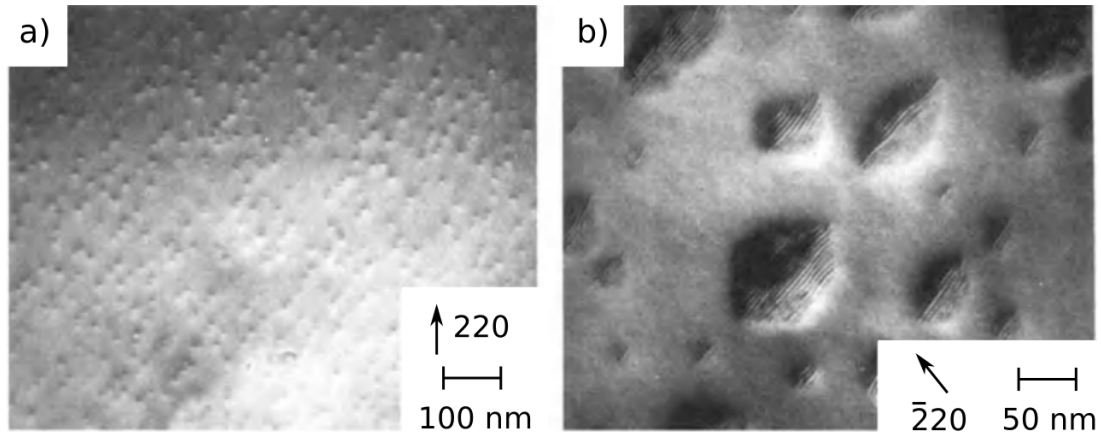


Figura 2.4 – Imagens de campo escuro obtidas por TEM de pontos quânticos de InAs sobre GaAs. As figuras mostram QDs descobertos com espessura nominal de InAs de (a) 2 ML e (b) 7 ML, onde discordâncias na rede cristalina do sistema podem ser vistas. Figuras retiradas da referência [45].

2 ML e (b) 7 ML.

Na amostra com 2 ML de espessura nominal (Fig. 2.4 (a)), os objetos com contraste preto e branco indicam o formato das QDs com dimensões reduzidas no plano da interface e uma densidade de $\sim 10^{10}/\text{cm}^2$. Na referência, os autores discutem os resultados obtidos através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão da sessão transversal (não mostradas na Figura 2.4) em que verificou-se um tamanho uniforme dos pontos quânticos de aproximadamente 8 nm ao longo da $[110]$ e 2 nm ao longo da $[\bar{1}10]$ e nenhuma evidência de defeitos estruturais (nanoestruturas relaxadas). Nos objetos crescidos com 7 ML de InAs, o tamanho dos pontos quânticos é muito maior e uma alta densidade de defeitos no plano $[111]$ é reportada. No entanto, este resultado não é mostrado diretamente na Figura 2.4 (b). Nota-se, entretanto, a presença de padrões de Moiré criados pela sobreposição dos planos descasados do InAs e do substrato de GaAs. Este trabalho forneceu em meados da década de 80, informações revelantes sobre a formação de QDs coerentes e incoerentes em relação à uma espessura nominal (depositada) de InAs.

A motivação do trabalho citado e de outros presentes na literatura [43, 52] é a otimização do crescimento de pontos quânticos coerentes e os limites de cobertura para evitar a formação de defeitos estruturais. Porém, pouco se discute sobre os mecanismos iniciais de surgimento de defeitos, quais os tipos de discordâncias preferenciais e qual a relação entre estas e os processos de formação de um ponto quântico. Em nosso trabalho, apresentamos resultados obtidos em pontos quânticos de InAs sobre GaAs crescidas por MOVPE. Dentre as nanoestruturas observadas, formadas a partir a

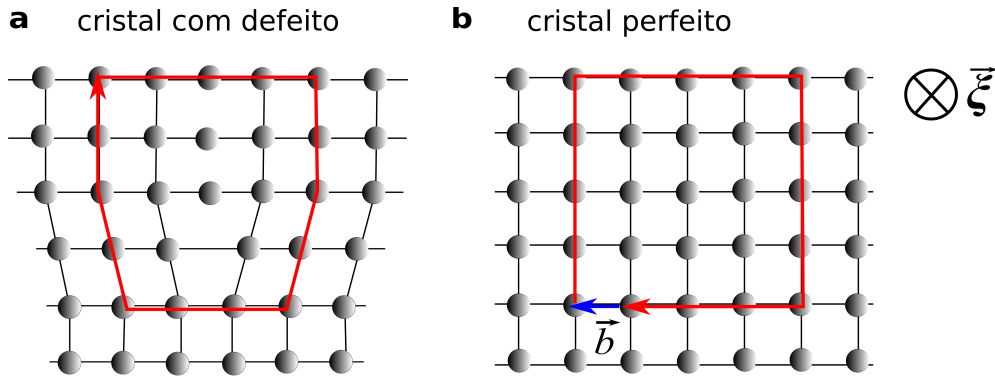


Figura 2.5 – Circuito de Burger em (a) um cristal com defeito e em (b) cristal perfeito. O vetor $\vec{\xi}$ encontra-se perpendicular à direção do vetor de Burgers \vec{b} .

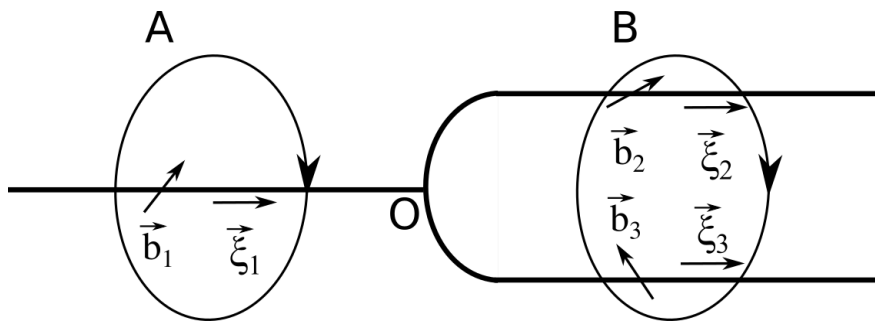


Figura 2.6 – Três discordâncias se encontram no ponto O. É indicado também dois circuitos de Burgers A e B.

deposição 4 ML de InAs, a maioria (3/4 dos QDs) possuem defeitos estruturais. Sendo assim, o nosso enfoque - apresentado no Capítulo 4 - está em estudar o surgimento de discordâncias anisotrópicas nos pontos quânticos, bem como discutir quais tipos de defeitos ocorrem preferencialmente nestes sistemas.

A discordância é um defeito cristalográfico, ou seja, uma irregularidade no arranjo periódico dos átomos em uma estrutura cristalina, que pode ser definida por duas variáveis: a linha da discordância $\vec{\xi}$ (considerado um vetor unitário), que indica a direção de propagação do defeito, e o vetor de Burgers \vec{b} que descreve a magnitude e a direção de deslocamento ou discordância da rede. Suponha que a discordância ocorra ao retirar-se parte de um plano atômico, como mostra a Figura 2.5 (a). Neste caso, o vetor unitário $\vec{\xi}$ aponta para dentro do papel, e para definir o vetor de Burgers de forma simplificada, usa-se o vetor necessário para transpor um circuito fechado (conhecido como circuito de Burgers) do cristal real para um cristal perfeito (Fig. 2.5 (b)).

Dois circuitos de Burgers são definidos como equivalentes se um puder ser transladado ou deformado para coincidir com o outro de tal forma que o vetor

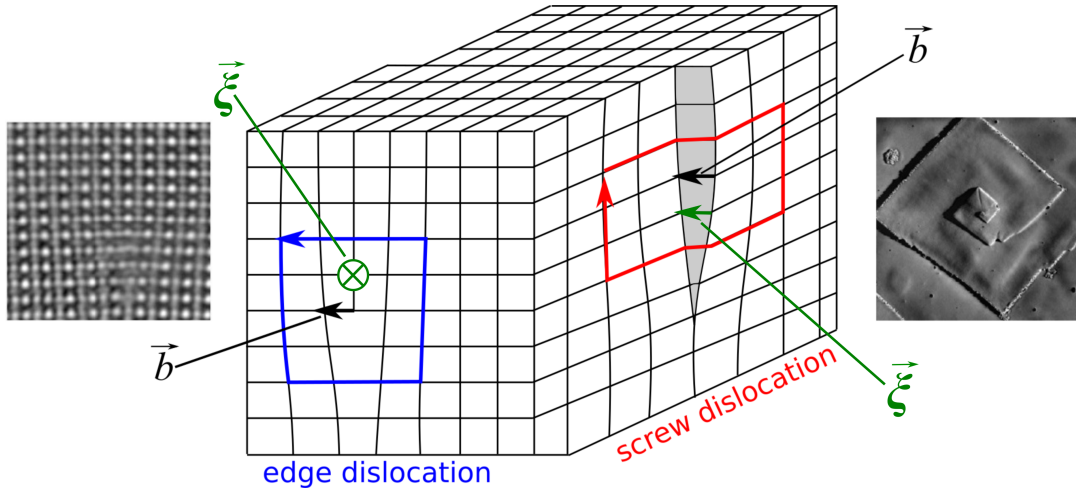


Figura 2.7 – Figura esquemática que mostra as discordâncias de aresta (*edge dislocation*) e hélice (*screw dislocation*) e o vetor de Burgers \vec{b} . O vetor de Burgers encontra-se perpendicular à discordância tipo *edge* e paralelo à discordância tipo *screw*, indicadas pelo vetor unitário $\vec{\xi}$.

de Burgers resultante tenha o mesmo valor em módulo e direção do vetor inicial. Considere a Figura 2.6, onde três discordâncias \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 se encontram no ponto O, conhecido como nó de discordância. As respectivas linhas de discordância $\vec{\xi}_i$ são definidas na ilustração, e A e B representam dois circuitos de Burgers, que são considerados equivalentes se condição $\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3$ é válida.

Após um conhecimento geral de quais elementos definem um defeito estrutural, citaremos os tipos de discordâncias, *edge* (em aresta) e *screw* (e em hélice), necessárias para o entendimento das discordâncias observadas nesse trabalho, que podem ser vistas na Figura 2.7. Ao esboçar um circuito fechado ao redor do defeito e, considerando que $\vec{\xi}$ está entrando no plano do cristal e \vec{b} está apontando para a esquerda na discordância tipo *edge* e para dentro do cristal na discordância tipo *screw*, chega-se à condição em que as discordâncias tipo *edge* satisfazem $\vec{b} \cdot \vec{\xi} = 0$, enquanto as discordâncias *screw* satisfazem $|\vec{b} \cdot \vec{\xi}| = |\vec{b}|$. Discordâncias em geral (tal como *misfit* e *threading*, que serão retratadas nesta tese) podem apresentar ambos os comportamentos, o que leva o vetor de Burgers a ser decomposto como

$$\begin{aligned} \vec{b}_s &= \vec{b} \cdot \vec{\xi} \\ \vec{b}_e &= \vec{\xi} \times (\vec{b} \times \vec{\xi}) \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde vetores \vec{b}_s e \vec{b}_e são os de Burgers associados a discordâncias tipo *screw* e *edge*, respectivamente.

Como a presença de discordâncias leva a um deslocamento da rede cristalina, haverá um plano cristalino preferencial, conhecido como plano de deslizamento (do

inglês *slip plane*), no qual ocorrerá o deslocamento da rede. No caso de uma discordância tipo *edge*, podemos definir o plano-deslizamento como $\vec{b} \times \vec{\xi}$. Por exemplo, se uma discordância é dada por $\vec{b} = [100]$ e $\vec{\xi} = [00\bar{1}]$, o plano no qual o deslocamento ocorrerá é calculado por $[100] \times [00\bar{1}] = (010)$, o que reduz o método em uma regra da mão direita. Já para as discordâncias em hélice, onde \vec{b} é paralelo ao ξ , $\vec{b} \times \vec{\xi} = 0$, o plano-deslizamento não é determinável por esta condição, sendo necessário defini-lo experimentalmente (a partir de medidas de TEM, por exemplo).

2.2.2 Discordâncias em estruturas do tipo blenda de zinco

Para revisar brevemente a notação, lembramos que uma rede cristalina pode ser formada pela translação de um ponto da rede a partir de três vetores não coplanares de translação \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , que junto definem a célula unitária da rede. Os pontos da rede dos materiais III-V, como GaAs ou InAs, coincidem com um átomo em um cristal tal como sistemas de face centrada cúbica (*face-centered cubic* - fcc), com grupos de átomos conhecido com uma base. A notação de direção é dada pelo vetor $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, onde os n_i são números inteiros. Um plano com índices de Miller (m_1 , m_2 e m_3) é paralelo ao plano que corta os eixos em $1/m_1$, $1/m_2$ e $1/m_3$, onde os m_i são também números inteiros, sendo então o plano (001) definido como o plano que corta somente o eixo da direção \vec{a}_3 em 1, por exemplo.

No caso de células primitivas unitárias com um átomo em cada ponto da rede, o vetor translacional \vec{a}_i representa o vetor translação de um átomo central até os átomos vizinhos na rede. Por exemplo, uma rede fcc, usualmente é representada por um conjunto de vetores ortogonais \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , que geram uma célula unitária formada por quatro átomos. Estes vetores, representados na Figura 2.8, são definidos como vetores que possuem magnitude igual a a_0 . O vetor primitivo \vec{a}'_1 conectando os átomos de primeiros vizinhos, é dado por $\frac{1}{2}(\vec{a}_2 + \vec{a}_3)$, sendo a mesma notação para os vetores \vec{a}'_2 e \vec{a}'_3 . Se considerarmos o módulo do vetor \vec{a}_i unitário, a direção do vetor pode ser escrita simplesmente como $\frac{1}{2}[101]$. Os materiais InAs e GaAs possuem uma rede cristalina do tipo blenda de zinco, que pode ser descrito como duas redes de face centrada cúbica, espaçadas por $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ na diagonal do cubo (Fig. 2.8), dessa forma pode-se considerar que os comportamentos observados nestes materiais são análogos aos de um cristal com rede fcc.

Neste tipo de estrutura cristalina, o vetor de Burgers pode ser explicado a partir da Figura 2.9. Ao formar-se uma discordância em uma estrutura, tal que haja um corte no plano AB (Fig. 2.9 (a)), dois tipos de deslocamentos podem ocorrer no cristal, definidos a partir do valor em módulo do vetor de Burgers. Se o

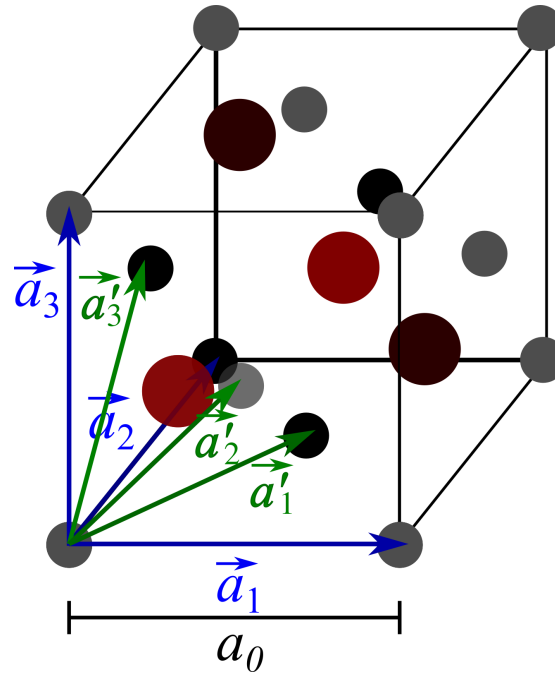


Figura 2.8 – Figura esquemática esquemática de uma rede do tipo blenda de zinco (formada por duas rede fcc deslocadas por $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$). Os vetores \vec{a}_i , \vec{a}'_i e a_0 representam a célula unitária, a célula primitiva e o parâmetro de rede do cristal, respectivamente.

vetor deslocamento é um vetor da rede cristalina primitiva ou um múltiplo deste, que conectaria os sítios atômicos em uma rede cristalina perfeita, a discordância é conhecida como completa (ou perfeita) (Fig. 2.9 (b)). Esta configuração é dada pela discordância ou estresse de Peierls¹, que define a força necessária para deslocar uma discordância dentro de um plano cristalino no valor de uma célula unitária. Neste caso a energia do descasamento está localizada principalmente próximo ao núcleo da discordância e está associada a uma tensão elástica no sistema devido à alteração nos comprimentos e ângulos de ligações locais.

Se o vetor de Burgers não pode ser definido como o deslocamento de uma célula unitária, uma discordância conhecida como parcial (ou imperfeita) surgirá na rede do cristal, como ilustra a Figura 2.9 (c). Neste caso, \vec{b} assume o valor da metade do vetor primitivo da rede. Aparentemente em adição a uma energia de discordância e uma energia elástica associada ao estresse de Peierls, esta configuração tem a contribuição de uma energia de descasamento divergente, causada pelo desalinhamento dos átomos deslocados na superfície AB. Devido a este comportamento, responsável

¹ Como as discordâncias presentes em uma rede fcc são conhecidas na literatura, um desenvolvimento detalhado sobre o estresse de Peierls tornou-se dispensável a esta tese. Maiores informações são encontradas na referência [53], *Theory of dislocations*, Caps. 8 e 9.

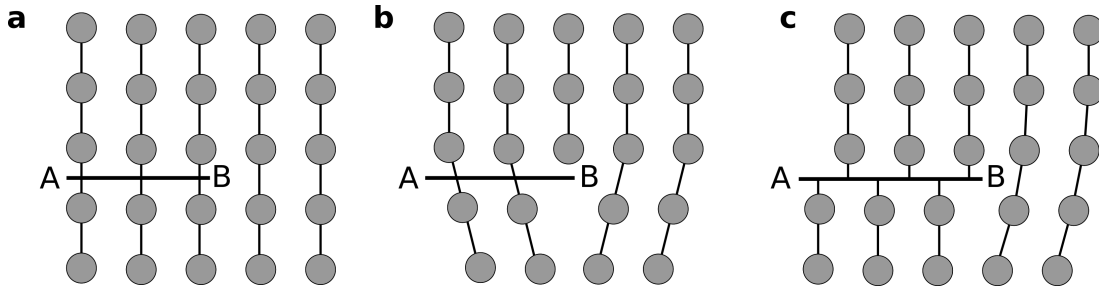


Figura 2.9 – (a) Corte em uma rede cristalina no qual o deslocamento ao longo de AB representa (b) uma discordância perfeita (completa) ou (c) um discordância imperfeita (parcial).

por acrescentar um termo à energia resultante do sistema, espera-se que todas as discordâncias em um cristal sejam completas (com menor energia), a exceção de casos especiais que não serão tratados nesta tese.

2.2.2.1 Energia de Frank

Para entender a propagação da discordância ao longo da rede cristalina, deve-se levar em consideração que as discordâncias são conservativas; isto é, uma discordância sempre terminará em um outra discordância, um defeito qualquer ou uma superfície do cristal. A conservação é dada pelo critério da Energia de Frank [54], no qual considera-se que a energia da discordância é proporcional a $\|\vec{b}\|^2$ e que uma discordância perfeita com vetor de Burgers \vec{b}_1 pode se dissociar em outras discordâncias perfeitas $\vec{b}_2 + \vec{b}_3$, como discutido anteriormente. Sendo assim, a lei (ou energia) de Frank é dada por

$$\|\vec{b}_1\|^2 > \|\vec{b}_2\|^2 + \|\vec{b}_3\|^2 \quad (2.2)$$

Esta equação mostra que qualquer discordância que apresente um vetor de Burgers múltiplo de um vetor da célula primitiva torna-se desfavorável energeticamente ao sistema. Porém, efeitos de elasticidade anisotrópicos podem levar a uma estabilidade das discordâncias do sistema que poderiam ser considerados desfavoráveis em um critério isotrópico, ou vice-versa.

2.2.2.2 Sistemas de deslizamento

Um sistema de deslizamento, definido pela Teoria de Discordâncias, é dado pela direção de deslizamento (vetor de Burgers) e pelo plano de deslizamento, e é representado como $\langle 110 \rangle \{111\}$, onde temos o vetor de Burgers em primeiro e o plano de deslizamento em segundo.

Os resultados de todos os métodos de estudo indicam que em cristais com rede tipo fcc, o sistema de deslizamento mais operativo é dado por $\langle 110 \rangle \{111\}$. Mais que isso, o vetor de Burgers dado por $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ é o menor vetor de Burgers, o que implica, pela energia de Frank (Eq. 2.2), ser também o mais favorável sistema de discordância a se formar. Porém, alguns sistemas de deslizamentos são observados em estudos por técnicas de microscopia, como a discordância de Lomer, que apresenta um sistema de deslizamento $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle \{100\}$ [55]. Esta discordância é observada em pontos quânticos III-V em trabalhos presentes na literatura [50, 56], e também será citado em nossos resultados apresentados no Capítulo 3. As discordâncias mais favoráveis energeticamente em diversas estruturas cristalinas estão listadas na Tabela 2.1. Nela, estão discriminados a estrutura cristalina, o vetor de Burgers e o plano de deslizamento para cada discordância citada.

Rede Cristalina	Vetor de Burgers	Plano de deslizamento
fcc	$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$	$\{111\}$
bcc	$\frac{1}{2} \langle 111 \rangle, \langle 100 \rangle$	$\{110\}$
hcp	$\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{0001\}$
diamante	$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$	$\{111\}$

Tabela 2.1 – Sistemas de discordâncias favoráveis energeticamente nas redes cristalinas cúbica de face centrada (fcc), cúbica de corpo centrado (bcc), hexagonal compacta (hcp) e diamante.

2.2.3 Discordâncias tipo *misfit* e *threading*

Uma discordância tipo *threading* (TD) é formada comumente em filmes crescidos epitaxialmente, logo quando ultrapassa-se uma espessura máxima dada para cada filme/substrato. Se o filme continuar a ser crescido, a discordância pode transformar-se em uma discordância tipo *misfit* (MD), que são caracterizadas como discordâncias longas, o que reduz a possibilidade de observar-se as TD que surgem inicialmente ou que são conectadas ao final de uma MD. Define-se também a TD como um defeito que se propaga na direção de crescimento do filme, já a discordância do tipo *misfit* propaga-se paralela à interface filme/substrato. A Figura 2.10 mostra imagens de TEM de defeitos tipo *threading* (a) e *misfit* (b) em pontos quânticos de InAs sobre GaAs [56] e em poços quânticos de GaAs/InGaAs/GaAs [50], respectivamente.

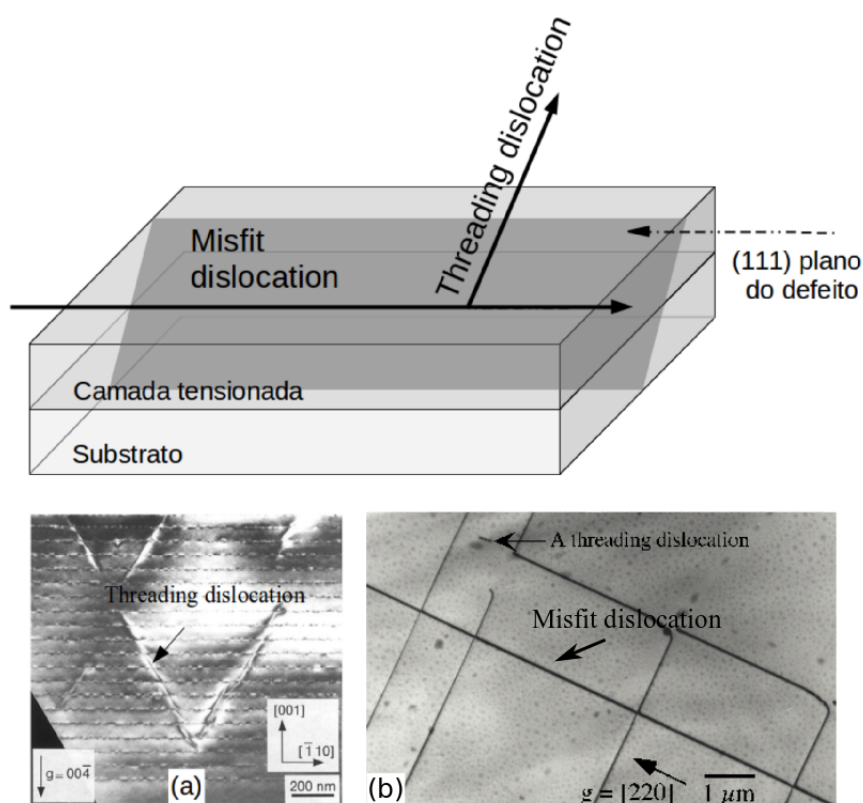


Figura 2.10 – Formação de discordâncias tipo *misfit* e *threading* em filmes crescidos epitaxialmente. (a) Imagem de TEM de pontos quânticos de InAs/GaAs. É possível observar uma *threading* na direção [111] [56]. (b) Imagem de TEM de um poço quântico simétrico de GaAs/InGaAs [50]. Nela vemos uma discordância tipo *misfit* nas direções [110] e $[\bar{1}10]$ e o final de uma discordância tipo *threading*.

2.2.4 Mecanismos de discordância em pontos quânticos III-V

Jin-Phillipp e Phillipp realizaram um estudo sistemático de discordâncias em heteroestruturas semicondutoras III-V, com ênfase em pontos quânticos de InGaAs/GaAs crescidos epitaxialmente, onde os mecanismos de formação dos defeitos em QDs, a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (do inglês *high resolution transmission electronic microscopy* - HRTEM), foram discutidos minuciosamente (os fenômenos estudados nestes pontos quânticos são semelhantes aos observados em sistemas de InAs/GaAs, porém a diferença encontra-se na quantidade de material depositado necessário para que se alcance a espessura crítica). Sabe-se que em estruturas do tipo diamante (fcc, por exemplo), uma discordância completa tem um vetor de Burgers de $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ e o plano de deslizamento {111}, porém em QDs III-V, as discordâncias podem apresentar diferenças devido ao formato do sistema.

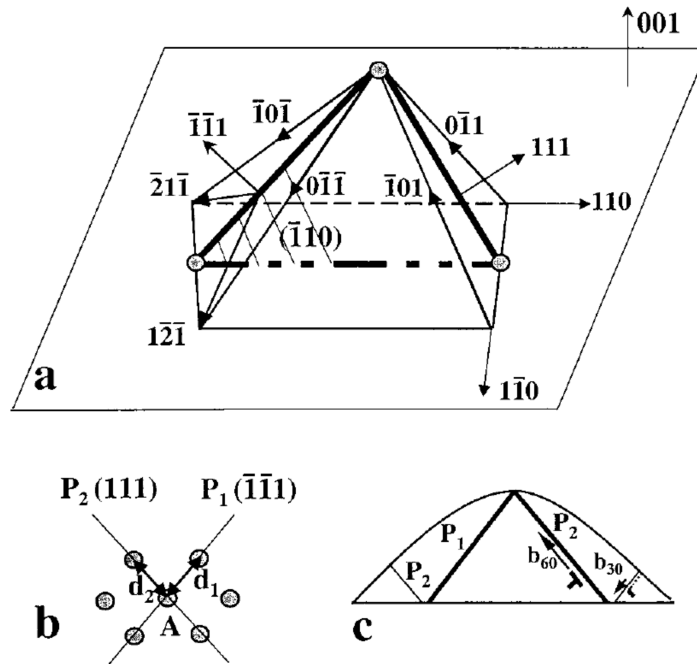


Figura 2.11 – (a) A geometria de sistemas de deslizamento $\langle \bar{1}10 \rangle \{111\}$ em um QD (001) e a imagem no plano (110). (b) Ilustração da tensão mecânica local em um ponto A da imagem no plano (110). (c) Imagem esquemática de um QD e os planos de deslizamento [50].

Devido ao formato simétrico de pontos quânticos, os dois conjuntos de planos $\{111\}$ marcados com linhas espessas na Figura 2.11 (P_2 do lado direito e P_1 do lado esquerdo) são equivalentes. Necessita-se assim discutir apenas um lado do QD. Sabemos que o relaxamento da tensão mecânica na interface é dado por uma deformação elástica ou plástica. Em uma deformação elástica, o sistema sofre uma variação extensiva ou compressiva de seu parâmetro de rede, retornando porém ao seu valor inicial tão logo o causador da deformação seja interrompido. Em uma deformação plástica, no entanto, cria-se no sistema uma variação da estrutura atômica que não retorna à sua condição original após o cessar da força responsável por tal deformação. No caso das discordâncias, estas surgem quando uma deformação plástica ocorre no sistema; e para isso, é necessário um movimento de deslizamento de um plano atômico. Tais processos levam comumente aos seguintes tipos de discordâncias na rede dos pontos quânticos:

- parciais² de 30° ,
- completas de 60° (*glissile*),

² Não confundir discordância parcial e relaxamento parcial, termo a ser introduzido no Capítulo 4.

- completas de 90° ou Lomer (*sessile*).

Dentre as deformações plásticas possíveis, os autores apresentaram a presença de um defeito que leva ao aparecimento de um plano extra (em metade da rede) paralelo, por exemplo, ao plano P_1 , que corresponde ao vetor de Burgers em P_2 tanto $\frac{a}{2}[0\bar{1}\bar{1}]$ ou $\frac{a}{2}[\bar{1}0\bar{1}]$ (Fig. 2.11 (a)). É discutido que dois vetores de Burgers que surgem no conjunto Λ de planos $\{111\}$, como é visto na Figura 2.11 (c), são preferencialmente discordâncias de 60° e igualmente prováveis de se formarem na rede da ilha. No entanto, uma vez que uma discordância de 60° tenha se formado, a probabilidade de surgimento de uma discordância semelhante com componente de *screw* da direção oposta da ilha, nos estágios seguintes do crescimento, torna-se maior que a formação de um defeito com a mesma componente de *screw*. Isto ocorre simplesmente porque o último gera um *strain* perpendicular maior à interface. Por exemplo, quando uma discordância de 60° com vetor Burgers igual a $\frac{a}{2}[0\bar{1}\bar{1}]$ é formada, a probabilidade de nucleação de outra discordância 60° com vetor de Burgers $\frac{a}{2}[\bar{1}0\bar{1}]$ é maior que $\frac{a}{2}[0\bar{1}\bar{1}]$, e vice-versa, quando a mesma discordância com o vetor $\frac{a}{2}[\bar{1}0\bar{1}]$ é formada inicialmente no ponto quântico.

Uma tensão mecânica de contração em P_2 é maior na base do QD, a discordância do tipo 60° desliza em direção à interface do InGaAs/GaAs. A partir da formação desta discordância, é possível também que ocorra a formação de discordâncias parciais de 30° com um vetor de Burgers de $\frac{a}{6}[\bar{2}1\bar{1}]$ ou $\frac{a}{6}[1\bar{2}\bar{1}]$, com o intuito de relaxar ainda mais as tensões presentes na ilha. Sendo assim, a combinação destes vetores podem levar à formação de um vetor de Burgers complexo do tipo $\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$, que deve satisfazer a equação para a energia de Frank (Eq. 2.2). Em pontos quânticos de grandes dimensões podem ocorrer mais de um tipo de discordância, como também uma discordância causada pela coalescência de QDs. Além disso, a interação entre duas discordâncias de 60° tipo *screw* em direções opostas, podem se tornar uma discordância de 90°, conhecida também como discordância de Lomer. Além disso, discute-se que pontos quânticos grandes, que em sua maioria são formadas pela coalescência de QDs menores), podem apresentar mais de uma discordância em sua rede, que levam também à formação de discordâncias de Lomer. Duas discordâncias de 60° discutidas no parágrafo anterior podem se combinar, a partir da propagação em planos perpendiculares, para formar discordâncias de 90° que apresentam os vetores de Burgers:

$$\begin{aligned} \frac{a}{2}[0\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{2}[\bar{1}0\bar{1}] &= \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}0], \text{ ou} \\ \frac{a}{2}[\bar{1}0\bar{1}] + \frac{a}{2}[0\bar{1}\bar{1}] &= \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}0]. \end{aligned}$$

O que fornece uma explicação natural à observação da maioria das discordâncias do tipo Lomer em pontos quânticos de InGaAs/GaAs ao invés de discordâncias individuais de 60° , comumente observadas em filmes crescidos epitaxialmente, como discutem Schwartzman e Sinclair na referência [57].

Essa discussão quantitativa apresentada por Jin-Phillipp e Phillipp foi baseada em uma análise detalhada de imagens de HRTEM, porém em nosso trabalho apresentado no Capítulo 4, tal análise não se mostrou necessária, já que a argumentação apresentada nesta tese faz uso de uma observação estatística de QDs e não de um comportamento individual das mesmas.

2.3 Propriedades eletrônicas de pontos quânticos

Pontos quânticos apresentam diversas características relevantes ao estudo de física básica e aplicada em escalas nanométricas [10, 58, 59]. No entanto, além das propriedades estruturais brevemente discutidas nas seções anteriores, propriedades eletrônicas e ópticas trouxeram uma revolução ao estudo e fabricação de dispositivos optoeletrônicos e para o desenvolvimento da área de computação quântica. Os QDs auto-organizados semicondutores são nanoestruturas que apresentam confinamento quântico em todas as direções, levando a uma densidade de estados com zero dimensionalidade, semelhante a átomos confinados em uma caixa. Tal confinamento leva à presença de níveis discretos de energia que dependem diretamente de fatores como tamanho, interação com campos eletromagnéticos, tensão mecânica, temperatura e até técnica de crescimento utilizado (contaminação química, difusão, etc). A Figura 2.12 ilustra a morfologia e a densidade de estados $D(E)$ em função da energia E de um (a) sólido volumétrico (*bulk*), (b) poço quântico, (c) fio quântico e (d) ponto quântico. Neste último tipo de sistema nota-se que a densidade de estados apresenta valores associados apenas a energias discretas. É possível encontrar na literatura diversos trabalhos que investigam a estrutura eletrônica de pontos quânticos a partir de medidas variadas, como por exemplo fotoluminescência [14, 60, 61], catodoluminescência [62], microscopia e espectroscopia de varredura por tunelamento [36, 63–66], e capacitância [67].

2.3.1 Confinamento quântico

Para confinar os estados eletrônicos em um material, deve-se criar uma barreira de potencial que restrinja o movimento dos portadores de carga presentes. As Figuras 2.13 (a) e (b) mostram uma imagem esquemática de uma heteroestrutura

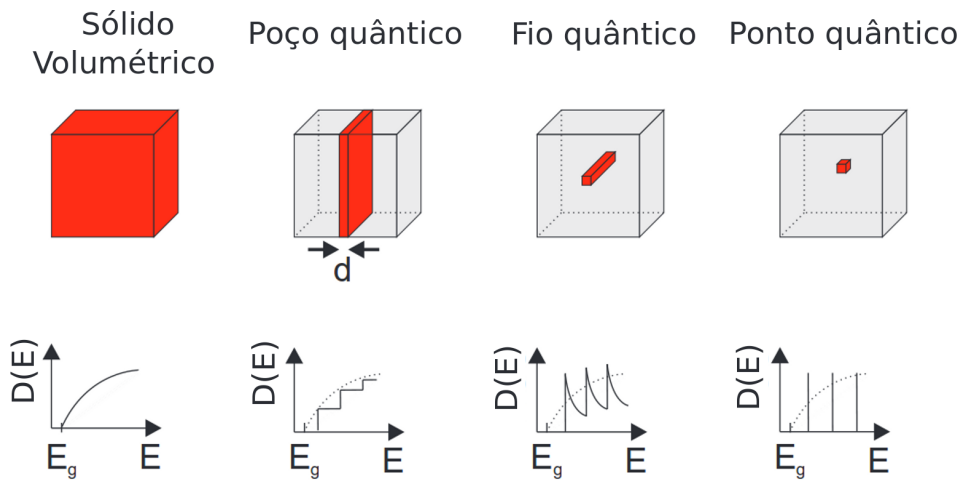


Figura 2.12 – Da esquerda para a direita: diagrama esquemático do confinamento quântico e da densidade de estados $D(E)$ em função da energia E associada a elétrons confinados em um sólido volumétrico (*bulk*), poço quântico, fio quântico e ponto quântico.

composta por camadas superior e inferior de GaAs envolvendo pontos quânticos de InAs, e um diagrama da estrutura de bandas do sistema, respectivamente. Os valores para os *gaps* do InAs (0,4 eV), WL (1,4 eV) e GaAs (1,5 eV) são reais e conhecidos na literatura. Em tal configuração, os elétrons e buracos presentes no InAs, anteriormente localizados em outras regiões do *bulk*, adquirem um confinamento espacial da função de onda ao longo de energias discretas, como está ilustrado na Figura 2.13 (b).

Nesta tese usaremos medidas de STM/S para uma observação experimental da densidade de estados local de nossas amostras e o método de aproximação de Schrödinger - considerando a massa efetiva [68–70] - para calcularmos os níveis de energia de um ponto quântico individual. Este modelo pode ser modificado para incluir maiores detalhes acerca do *strain* da rede que podem afetar crucialmente o potencial V e a massa efetiva do sistema m , como também satisfazer os formatos variados, por exemplo cubo, cilindro, pirâmide, cone e lente, que os pontos quânticos podem assumir.

A aproximação da equação de Schrödinger (considerando a massa m^* efetiva dos elétrons e buracos) a ser utilizada para pontos quânticos de formatos arbitrários, pode ser escrita como:

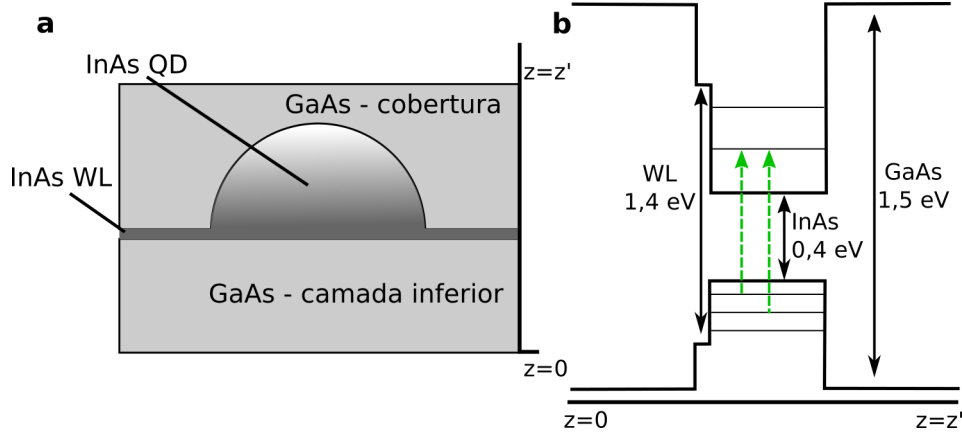


Figura 2.13 – (a) Esboço de um ponto quântico de InAs com barreiras energéticas formadas por camadas de GaAs. (b) Estruturas de bandas da imagem (a) onde são ilustrados os estados discretos de energia do ponto quântico, bem como a barreira à esquerda formada pela camada da WL e de GaAs e à direita por uma camada de GaAs.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \left(\nabla \frac{1}{m^*(\vec{r})} \cdot \nabla \right) + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (2.3)$$

onde $\Psi(\vec{r})$ é dado por

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{lmn} a_{lmn} \psi_{lmn}(\vec{r}) \quad (2.4)$$

que será determinado pelo formato de ponto quântico que deseja-se calcular a estrutura eletrônica, junto à condição de contorno imposta no cálculo. A definição de uma equação arbitrária foi discutida por Gangopadhyay e Nag [71], e Califano e Harrison [72], onde os autores apresentam resultados obtidos para pontos quânticos cilíndricos e piramidais, respectivamente, usando a equação 2.3, porém com diferentes expansões para $\Psi(\vec{r})$.

Em um estudo mais detalhado, Ngo e colaboradores apresentam na referência [69] resultados da estrutura eletrônica para diferentes formatos de pontos quânticos em função do volume usando a metodologia descrita acima. Nele, os autores observaram que os objetos que apresentam um topo mais afinado, como cones ou pirâmides, possuem estados com maior energia se comparados aos pontos com topografia mais ovalada (e.g. formato de lente). Porém, a mudança mais significativa está no tamanho das nanoestruturas; o aumento do volume dos QDs levam a uma variação considerável no estado fundamental de energia, tanto de buracos como de elétrons. E também a razão entre altura e raio, que os autores definem como *aspect ratio* - AR, é responsável

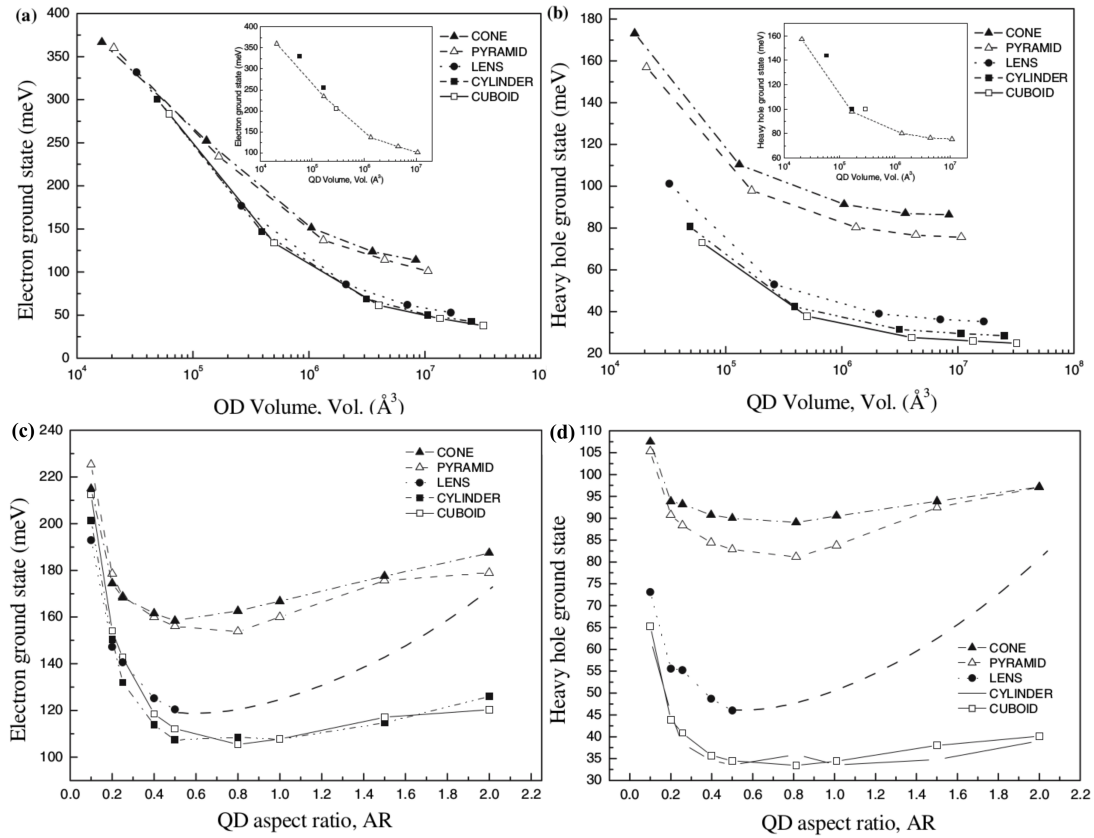


Figura 2.14 – Curvas dos estados de energia de buracos pesados e elétrons em função do volume do ponto quântico (a) e (b), respectivamente, e em função da razão entre altura e raio (c) e (d), respectivamente [69].

por alterar a estrutura de bandas do ponto. A Figura 2.14 mostra os resultados descritos neste parágrafo para pontos quânticos de InAs/GaAs em formato cúbico, piramidal, lente, cilíndrico e cone.

Diversos são os métodos experimentais usados para medir os níveis de energia discretos em um material nanoestruturado. Grundmann e Bimberg junto a outros colaboradores, publicaram diversos trabalhos sobre a estrutura de bandas de pontos quânticos de InAs a partir de cálculos teóricos e caracterização por luminescência [62, 73, 74]. Usando medidas de catodoluminescência, que é um método de luminescência baseada na excitação do sistema a partir da incidência de um feixe de elétrons, os autores investigaram pela primeira vez, em meados na década de 90, a densidade de estados de pontos quânticos individuais [62]. Tal observação foi possível considerando que este método de caracterização permite estudar uma quantidade de ~ 30 pontos, que é consideravelmente menor que o número de estruturas observadas por outras técnicas de espectroscopia ($\sim 10^6$ pontos) durante a mesma época. A Figura 2.15 mostra imagens de catodoluminescência resolvidas espacialmente e logo à direita, o

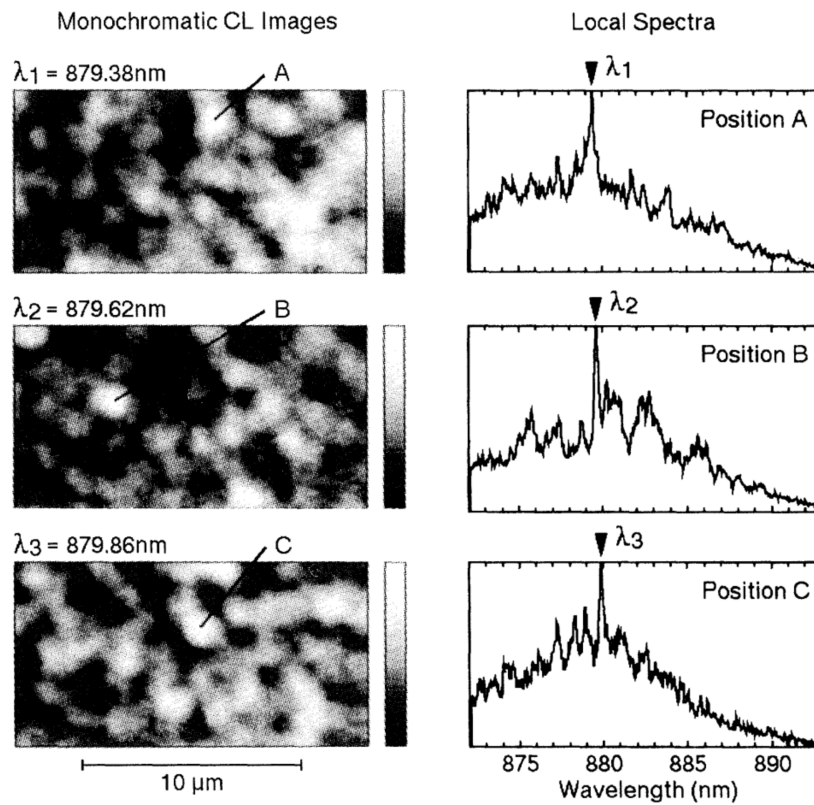


Figura 2.15 – Imagens de catodoluminescência em três regiões diferentes da amostra de pontos quânticos de InAs/GaAs. À direita o espectro referente à cada imagem mostrada à esquerda. Temperatura: 30 K [62].

espectro referente à luminescência mostrada na imagem.

Outro método usualmente escolhido para a investigação da densidade de estados dos pontos quânticos é a fotoluminescência (do inglês *photoluminescence* - PL) [14, 59, 73, 75, 76]. Devido à simplicidade da medição, o seu uso tornou-se uma das principais formas de caracterização de nanoestruturas que apresentam confinamento quântico. A partir do tamanho do *spot* do laser e da potência de excitação, pode-se excitar um número mínimo de aproximadamente 100 pontos quânticos, quantidade que permite estudar pontos individualmente, considerando a posição espectral da emissão do mesmo. A Figura 2.16 ilustra dois exemplos da literatura que retratam medidas de um conjunto de pontos quânticos (a) e de pontos pontos individuais (b).

No primeiro cenário (Fig. 2.16 (a)), espectros de fotoluminescência de pontos quânticos piramidais foram obtidos com diferentes potências de excitação [77]. A intensidade da transição do estado fundamental (1,1 eV), indicado no gráfico como $|001\rangle$, aumenta linearmente com a potência de excitação e começa a saturar próximo à densidade de excitação de $50\text{W}/\text{cm}^2$, momento no qual o segundo pico em

1,17 eV aparece, e que está associado à transição do segundo estado $|001\rangle$. Por último surge o terceiro estado excitado em aproximadamente 1,24 eV ($|002\rangle$). Vale ressaltar que neste tipo de medida, cada um dos estados identificados no gráfico é composto pela superposição da emissão dos pontos quânticos excitados, o que explica a largura do pico para cada transição observada.

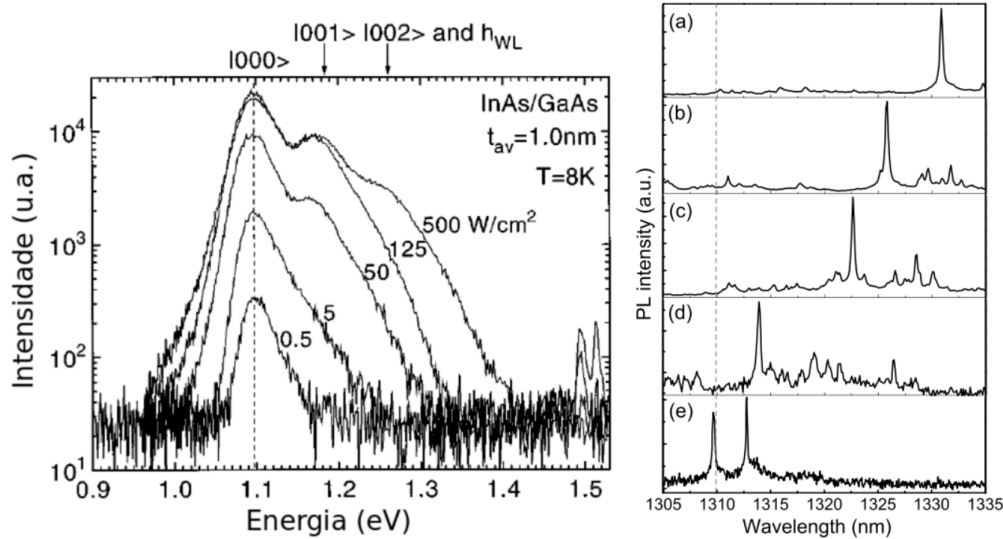


Figura 2.16 – À esquerda: Espectros de fotoluminescência de pontos quânticos de InAs/GaAs obtidos com diferentes potências. Figura modificada da referência [77]. À direita: Espectros de micro-fotoluminescência de pontos quânticos únicos de InAs/GaAs obtidos em diferentes posições da amostra [78].

Para uma caracterização de pontos quânticos individuais por fotoluminescência, usa-se um montagem micro-PL e uma potência da ordem de algumas dezenas de $W/\mu m^2$, como mostram os resultados da Figura 2.16 (b), onde as emissões presentes referem-se a medidas coletadas em diferentes regiões da amostra. Neste trabalho, Zhou e colaboradores [78] mostraram que é possível medir emissores de fótons únicos produzidos em pontos quânticos de InAs/GaAs usando um fotodiodo de silício.

As técnicas descritas acima, bem como outras presentes na literatura são úteis para a caracterização de pontos quânticos em conjunto ou individuais, porém a técnica de microscopia de varredura por tunelamento apresenta algumas vantagens em relação aos exemplos anteriores. Por esta técnica se tratar de um medida de resolução atômica, que fornece informações sobre a topografia e espectroscopia locais, em uma medida de STM/S é possível escolher no espaço real o ponto quântico a ser investigado a partir de uma imagem de microscopia por tunelamento da amostra. Logo, é possível obter não somente a imagem do ponto quântico, semelhante a uma imagem obtida por TEM ou SEM, mas também a densidade de estados local [5, 79, 80].

Urbieta e colaboradores [34] apresentaram resultados relevantes acerca da densidade de estados pontos quânticos de InAs/GaAs por medidas de STM/S. Para este experimento, os autores estudaram heteroestruturas formadas por várias camadas de pontos quânticos espaçados por uma larga camada de GaAs para evitar o acoplamento de estados e aumentar o confinamento quântico. A Figura 2.3.1 (a) mostra os resultados de microscopia por tunelamento obtida em corte transversal onde nota-se os pontos quânticos empilhados dentro da heteroestrutura.

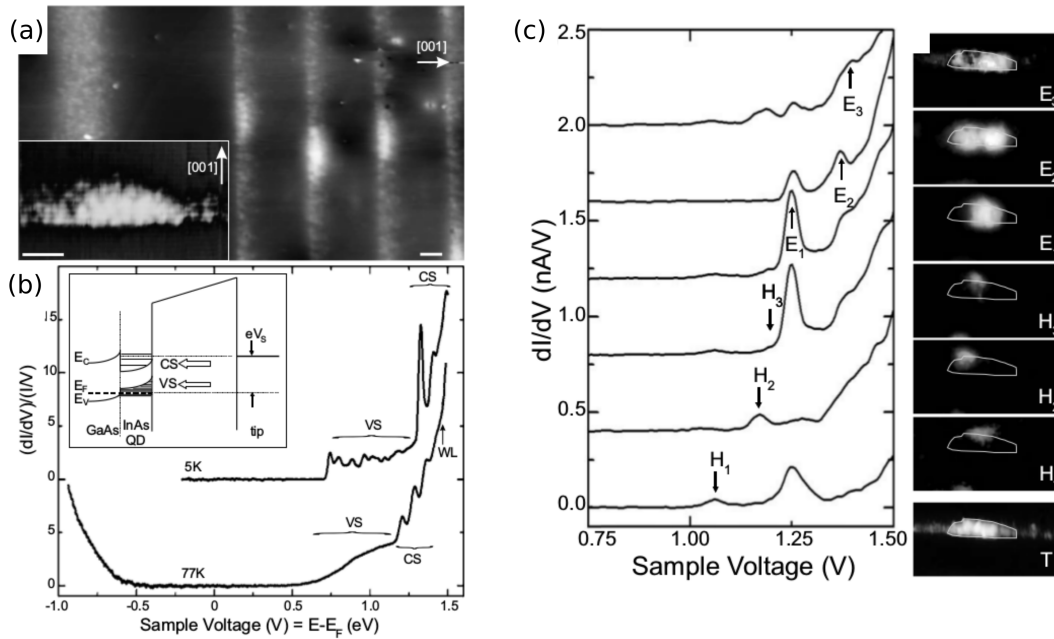


Figura 2.17 – (a) Imagem de STM de pontos quânticos de InGaAs embebidos em um poço de GaAs. À esquerda abaixo: Imagem de STM em alta resolução de um QD. (b) Espectro de tunelamento obtidos no centro de um ponto quântico clivado á temperatura ambiente e 77 K. VS e CS correspondem à banda de valência (*valence band states*) e à banda de condução (*conduction band states*), respectivamente. (c) À esquerda: Medidas de STS resolvidas espacialmente em diferentes regiões do ponto quântico a 5 K. À direita: Imagens de condutividade que foram obtidas para o mesmo ponto quântico, selecionando as Tensões Aplicadas (*Sample Voltage*) associadas aos estados H e E indicados em (a). Figuras modificadas da referência [34].

Os níveis de energia discretos dos buracos (VS) e dos elétrons (CS) são vistos nos gráficos de espectroscopia por tunelamento mostrados na Figura 2.3.1 (b). Nota-se que esta medida fornece a densidade de estados de um ponto quântico bem definido, o que torna a técnica espectroscópica mais eficiente que as convencionais citadas anteriormente. A Figura 2.3.1 (c), no entanto, apresenta o resultado mais relevante apresentado por esta técnica de STM/S para uma simples medida. Pode-se, após definir o estado de energia discretos que se deseja investigar, aplicar a tensão

relacionada a este e medir novamente uma imagem do ponto quântico. Como a técnica de STM é baseada no fluxo dos portadores de cargas da ponta do microscópio para a amostra (vice-versa), caso haja o tunelamento de buracos ou elétrons associada a determinada energia discreta, somente as regiões do ponto quântico que apresentam a densidade de probabilidade em se encontrar aquele estado, aparecerão claras na imagem de microscopia. Esta medida é conhecida como microscopia resolvida espacialmente e apresenta resultados interessantes acerca da estrutura eletrônica da nanoestrutura, que corrobora diretamente com as medidas de espectroscopia da mesma.

Medidas de STM/S, no entanto, apresentam algumas particularidades que tornam o experimento dependente de diversas condições externas como um substrato condutor, um sistema de ultra-alto vácuo e um sistema de crescimento ou clivagem *in-situ* para que não ocorra a formação de uma camada de óxido sobre a superfície que pode blindar o tunelamento entre os portadores de carga da ponta e os estados presentes na amostra. Os dois últimos itens são válidos para semicondutores III-V; outros materiais apresentam resultados satisfatórios obtidos a temperatura ambiente e em ar [80, 81].

Esta técnica, contudo, despertou a nossa atenção e nos motivou a usá-la para estudar pontos quânticos semicondutores III-V pelas seguintes razões:

1. A nossa facilidade em colocar uma nanomembrana semicondutora, composta por pontos quânticos, sobre um substrato condutor e assim caracterizar os pontos quânticos a partir de condições diferentes das apresentadas na literatura;
2. A pequena barreira de confinamento dos pontos quânticos, já que a cobertura nominal de GaAs é igual a 5 nm, o que leva a uma considerável diminuição da emissão por luminescência das nossas amostras (comumente usada para caracterização dos níveis eletrônicos de QDs).
3. Possibilidade de se investigar a densidade de estados discretos local em um ponto quântico individual.

2.3.2 Efeitos externos à heteroestrutura semicondutora

Nas medidas de espectroscopia por tunelamento realizadas nesta tese, dois efeitos externos podem alterar os níveis de energia observados no experimento: a depleção de cargas superficiais, causado pela presença de superfícies na heteroestruturas, e o efeito Stark, fenômeno gerado pelo campo elétrico externo local presente em medidas de STM/S.

2.3.2.1 Efeito Stark

O efeito Stark é um fenômeno elétrico análogo ao efeito Zeeman, no qual a presença de um campo magnético altera a posição dos níveis de energia do sistema. Quando um campo elétrico é aplicado, os portadores de carga que apresentam um momento de dipolo elétrico sofrerão uma separação dos níveis eletrônicos, que será diferente para o caso de níveis de buracos presentes na banda de valência e níveis de elétrons que se encontram na banda de condução [82–84]. A Figura 2.18 esboça qualitativamente a estrutura de bandas de uma estrutura confinada por barreiras, onde um campo elétrico $\vec{\mathcal{E}}$ foi aplicado. Nota-se que não somente ocorre um curvamento das bandas de valência e condução, como também a posição dos níveis de energia, representada na figura apenas pelo nível de energia fundamental (E_0), sofre uma variação tal que a transição torna-se menos energética quando um campo externo é aplicado.

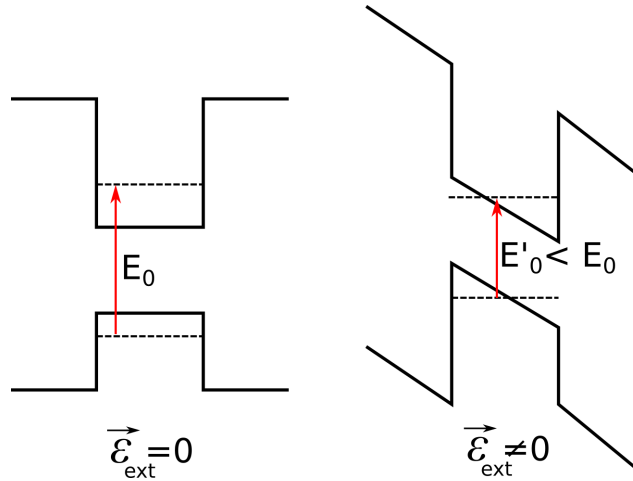


Figura 2.18 – Representação qualitativa da estrutura de bandas de um sistema confinado anteriormente e durante presença de um campo elétrico externo, $\vec{\mathcal{E}} = 0$ e $\vec{\mathcal{E}} \neq 0$, respectivamente.

Logo, na presença de um campo elétrico externo dado por $\vec{\mathcal{E}}$, o Hamiltoniano a ser investigado, previamente mostrado na equação 2.3, será escrito como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \left(\nabla \frac{1}{m^*(\vec{r})} \cdot \nabla \right) + V(\vec{r}) + e\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r} \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (2.5)$$

Resultados experimentais mostram que este efeito pode alterar consideravelmente o comportamento dos níveis de energia de nanoestruturas semicondutoras. Em um estudo proposto por Cao e colaboradores [85], foi observado como a resposta

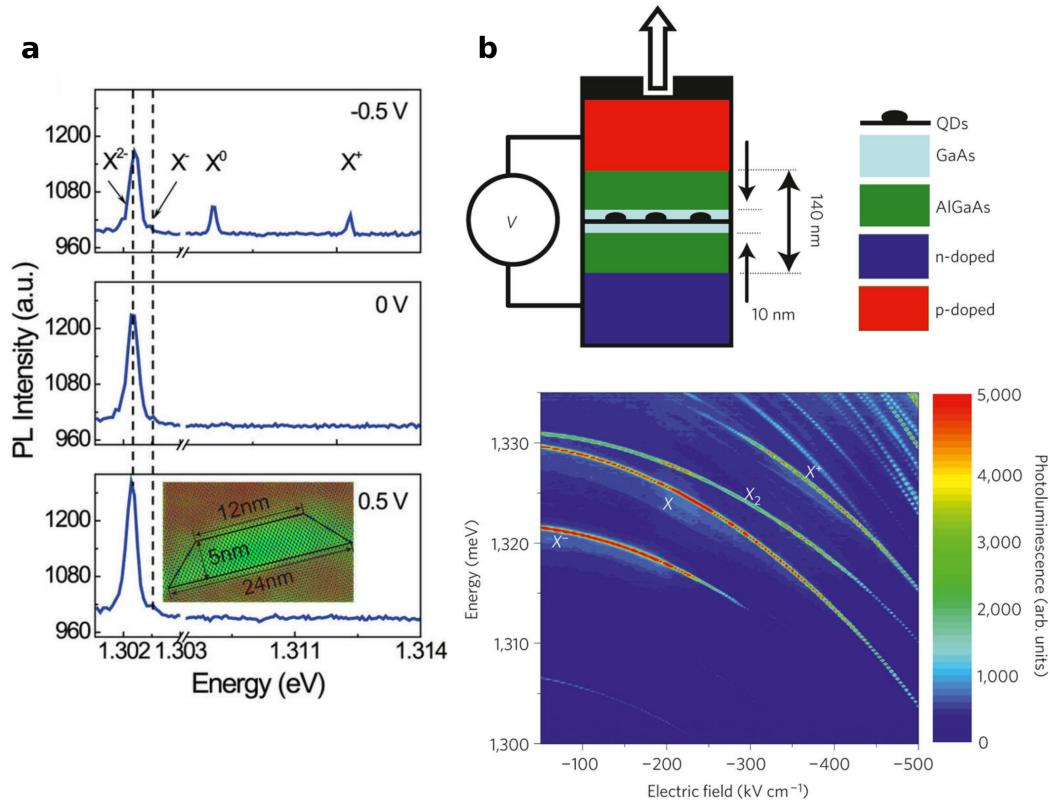


Figura 2.19 – Influência do campo elétrico externo nos estados excitônicos de pontos quânticos de InAs. (a) Fotoluminescência de um ponto quântico único sujeito a duas tensões diferentes $V = -0,5$ e $0,5$ V [85]. (b) (Acima) dispositivo formado por uma heteroestrutura III-V com pontos quânticos de InAs. (Embaixo) Energia dos estados excitônicos em função do campo elétrico aplicado [86].

dos níveis de buracos e elétrons em pontos quânticos InAs piramidais é fortemente alterado pela presença de campos elétrico e magnético. Nele, os autores mostraram que a manipulação do potencial – e consequentemente da função de onda $\Psi(\vec{r})$ – a partir da variação dos campos externos aplicados, fornece um método alternativo para controlar a distribuição de cargas no QD, como também pode ser uma nova maneira de promover a interação elétron-buraco em pontos quânticos únicos. A Figura 2.19 (a) mostra o espectro de um ponto quântico individual em função de tensão aplicada. Nota-se que a presença de um campo elétrico (tensão aplicada V^3) altera significativamente o espectro de fotoluminescência, onde estados excitônicos não observados em $V = 0$, podem ser vistos quânticos tensões diferentes ($V = -0,5$ e $0,5$ V) são aplicadas.

Outro trabalho relevante, no qual a presença do campo elétrico externo

³ Não confundir a Tensão Aplicada V com o potencial $V(\vec{r})$.

induzido gera o acoplamento dos estados excitônicos em um ponto quântico de InAs, é discutido por Bennett e colaboradores na referência [86]. A Figura 2.19 (b) mostra a estrutura do dispositivo formado por uma heteroestrutura III-V, estudado no artigo citado, e a energia dos éxcitons de um ponto quântico em função de um campo elétrico aplicado (abaixo na imagem). Neste trabalho, os autores descrevem uma técnica para controlar a separação dos estados de energia usando um campo elétrico vertical e assim facilitar a observação do acoplamento entre estes estados excitônicos dos pontos quânticos.

2.3.2.2 Região de depleção de cargas

A existência de uma superfície gera estados em toda a extensão do semicondutor em contato com o ar, inclusive no *gap*, dependendo do tipo de estados criados (doadores ou aceitadores) e da posição do nível de Fermi (E_F) na superfície, esses estados podem ser portadores de carga, que serão balanceados por uma carga oposta dentro do material semicondutor⁴. Uma discussão detalhada sobre a presença de superfícies em uma nanomembrana e como a depleção de cargas altera o deslocamento de cargas dentro da heteroestrutura, promovendo assim a emissão dos pontos quânticos de InAs, pode ser visto na dissertação de mestrado *Propriedades ópticas de pontos quânticos de InAs em nanomembranas semicondutoras*, UFMG, 2014 [88].

A posição do nível de Fermi no material semicondutor com superfície é determinada simplesmente pela condição de neutralidade das cargas, isto é, a densidade de carga dos estados de superfície (Q_{ss}) deve ser compensada por uma densidade de carga oposta dentro do semicondutor, conhecida como carga espacial (Q_{sc}), o que leva à condição de neutralidade $Q_{ss} = Q_{sc}$. Além disso, usa-se o fato de que a posição do nível de Fermi eV_s (conhecido como *pinning* do nível de Fermi) na interface superfície/heteroestrutura tem valores característicos para cada material [87].

Uma região de depleção em um semicondutor tipo *p* é mostrada esquematicamente na Figura 2.20. Estados de superfície doadores parcialmente vazios carregam uma carga positiva Q_{ss} . A compensação é obtida por uma quantidade igual de cargas espaciais Q_{sc} negativas devido a estados aceitadores do *bulk* E_A ocupados que são empurrados abaixo do nível de Fermi E_F . Essa carga espacial fixa no espaço está relacionada a uma curvatura negativa das bandas.

A distribuição de cargas espaciais é então relacionada à curvatura das bandas eletrônicas, isto é, o potencial na região de cargas espaciais [87], via equação de

⁴ Para maiores informações consultar o livro *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* [87], Hans Lüth, Cap. 7 (Space-Charge Layers at Semiconductor Interfaces) p. 323.

dopagem é dado por $eV_s \simeq 0,6$ eV [89], encontraremos que o alcance da região de depleção $d \simeq 200$ nm. Considerando que as nanomembranas estudadas nesta tese possuem espessura máxima de 15 nm, concluímos que a depleção de cargas terá uma influência considerável na estrutura de bandas das amostras, como será discutido no Capítulo 5.

3 Técnicas e métodos experimentais

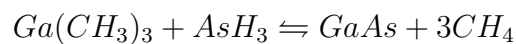
Neste capítulo descreveremos as principais técnicas experimentais usadas para fabricação e estudo de nanomembranas semicondutoras compostas por pontos quânticos de InAs/GaAs crescidos por MOVPE e MBE. No primeiro trabalho a ser apresentado, usamos difração de raio-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão para estudarmos as propriedades estruturais de discordâncias que surgem durante o crescimento epitaxial de semicondutores sob determinadas condições.

Para o segundo trabalho apresentado nesta tese estudamos duas amostras de QDs de InAs, uma descoberto e a outra coberto por uma camada de 5 nm de GaAs com o intuito de compreendermos a topografia e a densidade de estados local dos sistemas a partir de medidas de Microscopia e Espectroscopia de Varredura por Tunelamento em Ultra Alto Vácuo.

3.1 Técnicas de crescimento epitaxial

3.1.1 Epitaxia por deposição química de metalorgânicos em fase vapor

As amostras discutidas no Capítulo 4 foram crescidas pela técnica de Epitaxia por deposição de metalorgânicos em fase vapor (do inglês *Metalorganic vapour phase epitaxy* - MOVPE). O MOVPE faz uso de metais alquila do grupo III, um radical orgânico monovalente formado pela remoção de um átomo de hidrogênio de um hidrocarboneto saturado, (e.g. trimetil-gálio, $Ga(CH_3)_3$), e os hidretos do grupo V (e.g. arsina, AsH_3), para crescer finas camadas de materiais semicondutores III-V. Estes precursores fluem sobre um substrato aquecido onde eles reagem para formar um sólido. Como um exemplo, a reação geral para o crescimento de GaAs pode ser escrita como



Ao juntar diferentes metais alquila e hidretos, um grande número de semicondutores III-V binários, ternários e quaternários podem ser formados. MOVPE (ou MOCVD) [43] é também uma técnica altamente versátil e capaz de crescer uma larga gama de compostos semicondutores III-V que contenham os materiais P e Al, por exemplo.

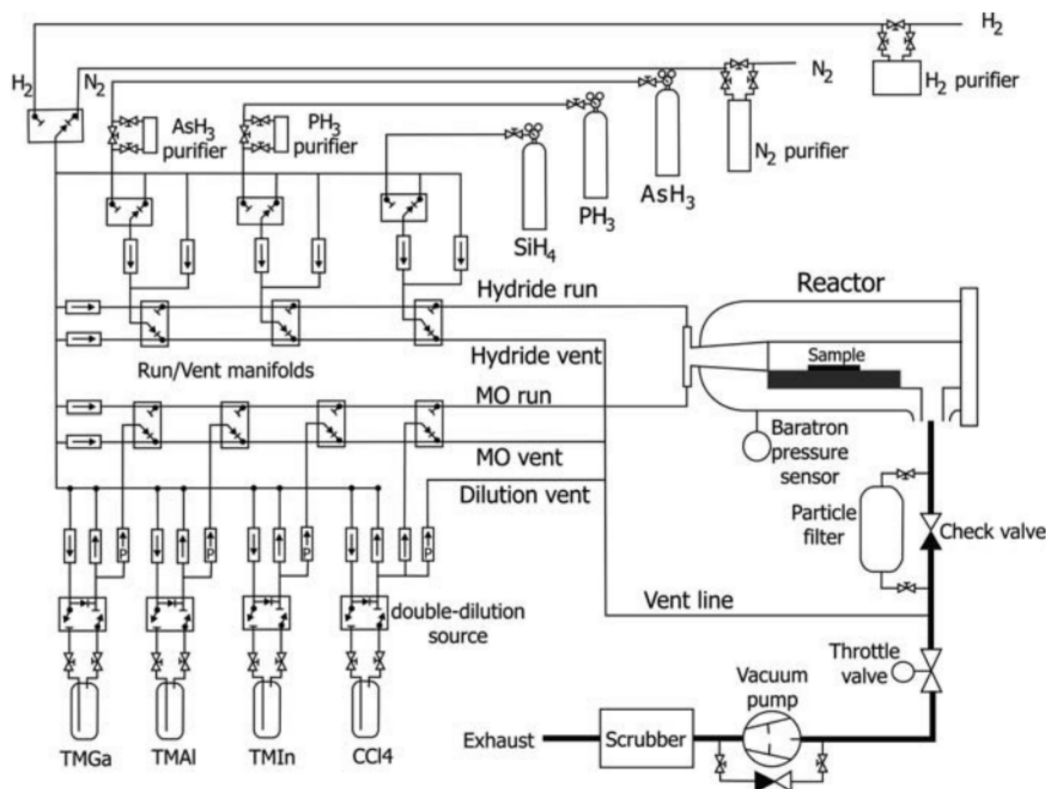


Figura 3.1 – Figura esquemática de um sistema de deposição química de metalorgânicos em fase vapor (modelo Airxtron 200/4) usado o crescimento de heteroestruturas semicondutoras III-V.

A Figura 3.1 mostra o esboço de um sistema esquemático de MOVPE. As fontes usadas para crescer QDs de InAs sobre GaAs são trimetil-índio (TMIn), trimetil-gálio (TMGa), trimetil-alumínio (TMAI) e arsina (AsH₃). Os metalorgânicos (com exceção do trimetil-índio) encontram-se líquidos e são mantidos em borbulhadores durante o crescimento. Hidrogênio purificado por paládio é usado como um gás portador, sendo borbulhado através da fonte. A quantidade de metalorgânicos captados pelos gases portadores é determinada pela temperatura do banho térmico e pressão da fonte. Os hidretos são armazenados em cilindros de alta pressão e fornecidos diretamente para o reator. Controladores de fluxo de massa são usados para levar os gases para a câmara de reação. Com o intuito de bloquear as pré-reações dos precursores, os hidretos e os metalorgânicos (MO) são levados separadamente em linhas de Hidretos e MO, respectivamente, antes de entrarem na câmara de reação. Dentro da câmara de reação, o substrato fica em uma placa de rotação de gás dentro de uma superfície de grafite que é aquecida por lâmpadas infravermelhas. As fontes são termicamente decompostas dentro da câmara de reação pelas temperaturas elevadas da superfície. As fontes e os subprodutos que não são usados passam através

de um filtro de carvão seco antes de serem jogados para a atmosfera.

Os resultados discutidos no Capítulo 4 foram obtidos em amostras compostas por pontos quânticos de InAs crescidos sobre um substrato de GaAs(001) no LabSem (PUC-Rio) a partir da técnica de deposição química de metalorgânicos em fase vapor, usando o reator *Aixtron AIX-200* (Fig. 3.2 (a)). Este reator foi operado em 100 mbar, com um fluxo de gás de hidrogênio por 71 min, e os precursores Trimetil-alumínio (TMAI), Trimetil-gálio (TMGa), Trimetil-índio (TMIn) e arsênio (AsH_3) como fontes de Alumínio (Al), Gálio (Ga), Índio (In) e Arsênio (As). O substrato de GaAs foi submetido a um tratamento prévio utilizando AsH_3 por 3 min a uma temperatura de 720°C e após, uma camada de GaAs de 500 nm foi crescida por 1420 s (taxa de crescimento de 0.35 nm/s) a temperatura de 630°C . No topo desta camada espessa, 40 nm de AlAs foram crescidos a uma taxa de 22 nm/s, formando uma camada sacrificial a ser corroída para liberar a nanomembrana.



Figura 3.2 – Foto do sistema para deposição química de metalorgânicos em fase vapor (MOVPE) modelo Aixtron AIX-200 semelhante ao encontrado no LabSem, PUC-Rio.

Por fim, 10 nm de GaAs foram crescidos com a mesma taxa de crescimento descrita previamente para a camada de GaAs por 28.5 s, e então, a uma temperatura de 490°C , 4.0 MLs de InAs foram depositados a uma taxa de 0.6 ML/s por 6.7 s, usando o Trimetil-índio como precursor de In. A densidade dos pontos quânticos auto-organizados crescidos sobre a camada de GaAs é de 2.1×10^{10} QDs/cm², e o diâmetro e a altura médios são 30(10) nm e 5(2) nm, respectivamente. A Figura 3.3

(a) apresenta a estrutura da amostra descrita anteriormente; enquanto a Figura 3.3 (b) nos mostra uma imagem de microscopia de força atômica dos QDs estudados.

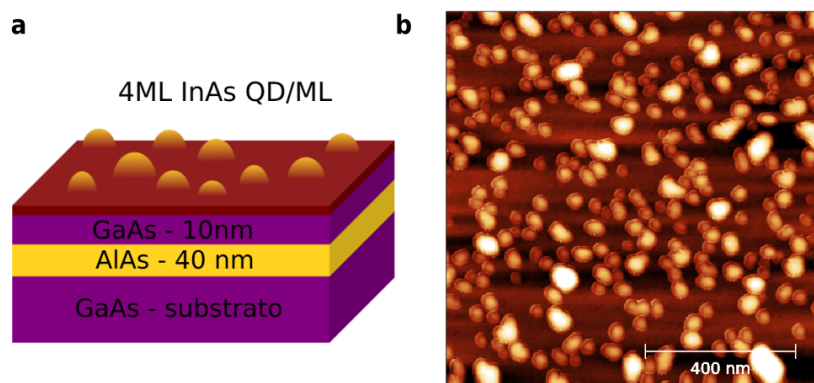


Figura 3.3 – (a) Representação da heteroestrutura semicondutora crescida por MOVPE estudada nesta tese. (b) Imagem de microscopia de força atômica dos pontos quânticos descobertos de InAs/GaAs.

3.1.2 Epitaxia por feixe molecular

Para segundo o trabalho apresentado nesta tese (Cap. 5) estudamos pontos quânticos de InAs crescidos epitaxialmente sobre GaAs, porém usando a técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (*Molecular Beam Epitaxy* - MBE) [43]. O MBE é uma técnica de crescimento que apresenta ferramentas capazes de acompanhar a evolução do crescimento da estrutura a fim de obter um qualidade satisfatória do material fabricado.

A Figura 3.4 mostra uma imagem esquemática básica de uma câmera de MBE. Neste tipo de sistema os elementos são aquecidos separadamente em células de efusão ou evaporadores de feixes de elétrons até que ocorra a sublimação dos materiais. Em frente às células dos elementos encontram-se obturadores mecânicos, controlados por computador, que garantem um controle preciso da quantidade de material evaporado e, conseqüentemente, da espessura da camada depositada. Na superfície do substrato ocorrem todos os processos químicos e físicos relacionados ao crescimento, dos quais podemos citar a adsorção dos átomos ou moléculas, a dissociação de moléculas, incorporação dos átomos na rede cristalina do substrato e desadsorção térmica das espécies não incorporadas. A temperatura usada nas células de efusão é responsável por determinar a taxa de de material enviada ao substrato, e a temperatura do substrato controla a quantidade de material adsorvido (ou difundido) na superfície. Além disso, durante a deposição usa-se difração por reflexão de elétrons em alta energia (*reflection high energy electron diffraction* - RHEED) para monitorar

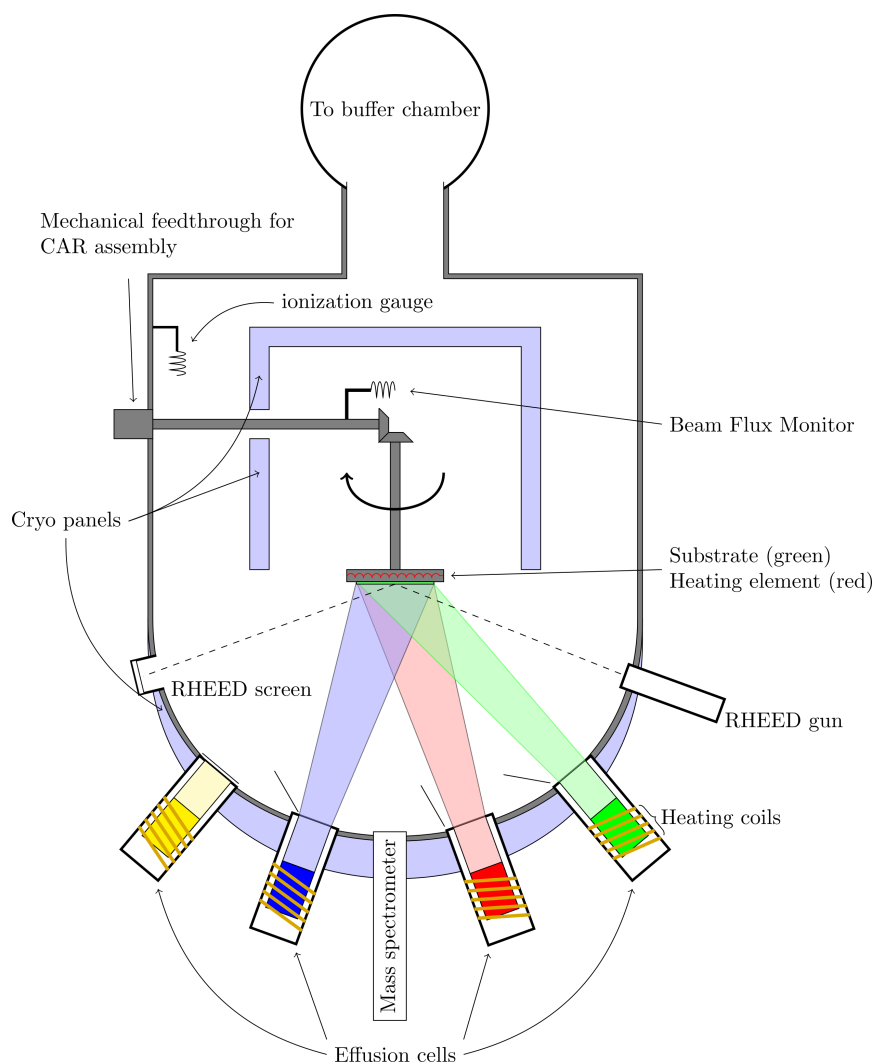


Figura 3.4 – Um esboço simplificado dos principais componentes de uma câmara de epitaxia por feixe molecular.

o crescimento das camadas. Sendo assim, a sistema de MBE apresenta diversas componentes que garantem uma precisão atômica do material crescido.

No Capítulo 5 apresentaremos os resultados das medidas de Microscopia e Espectroscopia por Tunelamento de pontos quânticos de InAs sobre GaAs. As amostras foram crescidas por MBE (câmara Karl Eberl MBE Komponenten) pelo Prof. Dr. Christoph Deneke no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). As heteroestruturas são formadas por um substrato de GaAs(001) / AlAs(40 nm) / GaAs(10 nm) / QDs/WL de InAs(2.2 MLs) como mostram a Figura 5.1 (a). Dois tipos de amostras foram estudadas: pontos quânticos de InAs descobertos (1) e cobertos (2), onde uma fina camada de GaAs (5 nm) foi crescida sobre estas nanoestruturas para favorecer o confinamento quântico dos estados eletrônicos dos

QDs.

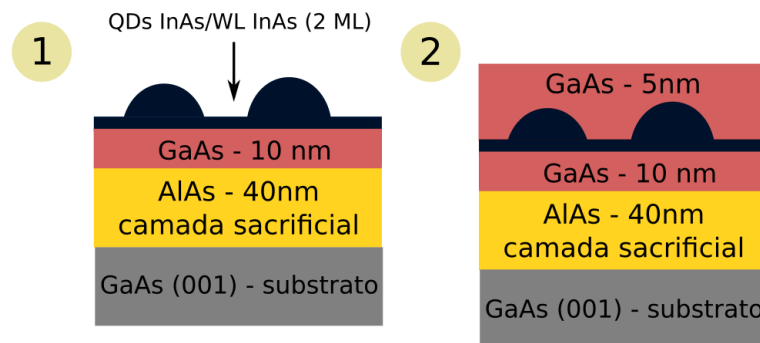


Figura 3.5 – Esboço das heteroestruturas usadas neste trabalho: pontos quânticos de InAs (1) descobertos e (2) cobertos.

3.2 Fabricação de nanomembranas semicondutoras

Nesta seção explicaremos detalhadamente quais são as etapas necessárias para a fabricação de nanomembranas semicondutoras. Inicialmente nos atentaremos a uma descrição breve da estrutura padrão das amostras para facilitar o entendimento do processamento de uma nanomembrana. Como descrito na seção anterior, todas as amostras estudadas nesta tese são compostas por uma camada de AlAs (40 nm), 10 nm GaAs e por fim pontos quânticos de InAs (podendo estes estarem recobertos ou não). As camadas foram crescidas epitaxialmente sobre um substrato de GaAs (001) tal como apresentadas. A Figura 3.6 esboça os processos utilizados para a fabricação de uma NM semicondutora, onde a camada superior em magenta representa o GaAs/InAs (heteroestrutura), a camada amarela o AlAs e na base, outra camada magenta representando o substrato de GaAs.

A primeira etapa do processamento consiste em usar litografia óptica para definir as regiões a serem corroídas. Cobrimos a superfície da amostra com o fotoresiste *S1813* (camada roxa), fotossensível à luz UV. Colocamos sobre a amostra uma máscara com padrões de buracos de 10 μm espaçados por 30 μm e, usando uma fotoalinhadora, definimos o padrão descrito ao longo de toda a amostra, como mostra a Figura 3.6 (a).

Em seguida, usamos uma solução de $\text{HBr}:\text{Kr}_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{CH}_3\text{COOH}(2 : 1 : 1)$ (setas verticais em verde) por 40 seg, para corroer as camadas de InAs/GaAs expostas pelos buracos até acessarmos a camada sacrificial AlAs (Fig. 3.6 (b)). Com uma solução de HF 50% diluída em $\text{H}_2\text{O}(1 : 800)$ (setas horizontais em azul), corroemos

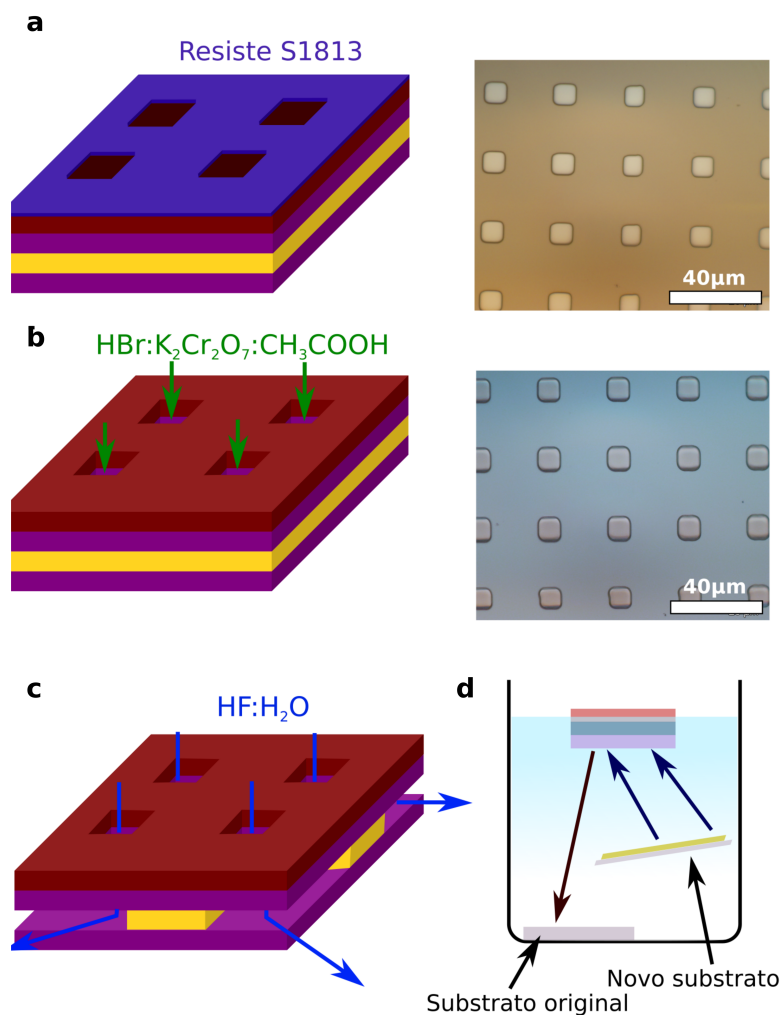


Figura 3.6 – Etapas para a produção de nanomembranas de QDs de InAs/GaAs (esquerda) e imagens de microscopia óptica após a execução de cada etapa (direita). (a) Regiões de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ são definidas usando litografia óptica. (b) Uma corrosão vertical é realizada para expor a camada sacrificial (AlAs). (c) A camada sacrificial é corroída e (d) a nanomembrana é transferida para o substrato de interesse.

horizontalmente a camada de AlAs por um período de 10 min, como mostra a Figura 3.6 (c). Após esta etapa, colocamos a amostra em um béquer com H₂O DI, para interromper a corrosão e soltar a nanomembrana de 15 nm do substrato original (Fig.3.6 (d)) [14,16]. Ao final, retiramos a nanomembrana da água utilizando o substrato de interesse [13, 90]. No caso das amostras estudadas nesta tese, os substratos utilizados foram uma fita de *Kapton* de 25 μm para as medidas de difração de raio-X (Fig. 3.7 (a)), uma grade (*Holey Carbon*) para as medidas de TEM (Fig. 3.7 (b)) e um substrato de Au⁺(111)/Mica para medidas de STM/S (Fig. 3.7 (c)).

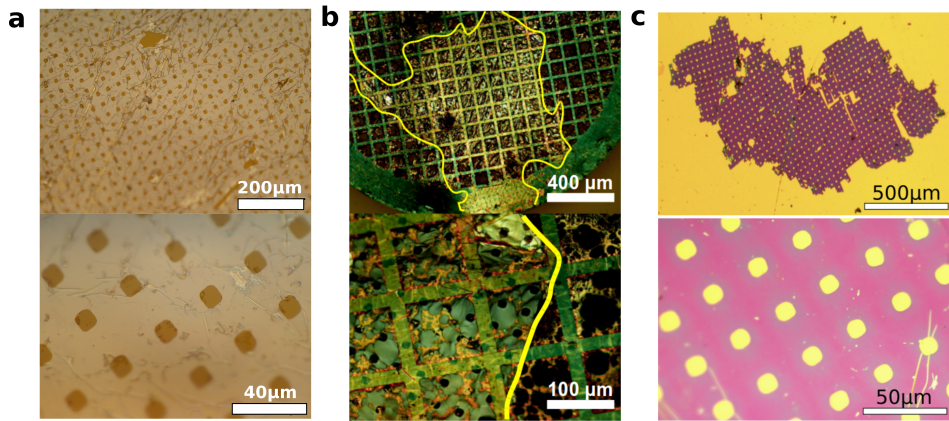


Figura 3.7 – Nanomembranas semicondutoras sobre os substratos (a) fita de *Kapton*, (b) grade (*Holey Carbon*) e (c) $\text{Au}^+(111)$ /Mica.

3.3 Difração de raio-x

As principais discussões deste trabalho foram motivadas pela deformação do parâmetro de rede a de QDs de InAs quando estas crescem epitaxialmente sobre uma superfície de GaAs(001). Para obtermos informações sobre este comportamento, usamos a técnica de difração de raio-X (*X-ray diffraction* - XRD) como ferramenta para uma análise qualitativa e não destrutiva da estrutura cristalina a ser estudada [91, 92].

As medidas apresentadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha XRD2 cuja óptica é composta por um espelho Rh e um monocromador formado por dois cristais de Si(111) que definem a energia a ser utilizada, e um difratômetro de 4+2 círculos que permite a movimentação $\theta - 2\theta$ da amostra e do detector, respectivamente. Um esquema da linha XRD2 é mostrado na Figura 3.8. Usamos duas geometrias de difração para estudarmos as amostras: geometria de transmissão de raio-X (método Laue) e difração por incidência rasante (do inglês *grazing incidence diffraction* - GID) [92]. Como a deformação do parâmetro de rede do InAs neste caso é biaxial, estamos interessados em observar a resposta da técnica na direção radial do espaço recíproco.

De maneira geral, um cristal produzirá uma reflexão, ao sofrer incidência de um feixe (raio-X, nêutrons, elétrons, etc), apenas quando a diferença entre os caminhos dos feixes refletidos levar a uma interferência construtiva que satisfaça a lei de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$. Considerando os vetores de onda incidente \vec{k}_i e refletido \vec{k}_f , podemos encontrar o vetor transferência de momento $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$, que nos fornece características acerca da estrutura cristalina do material no espaço

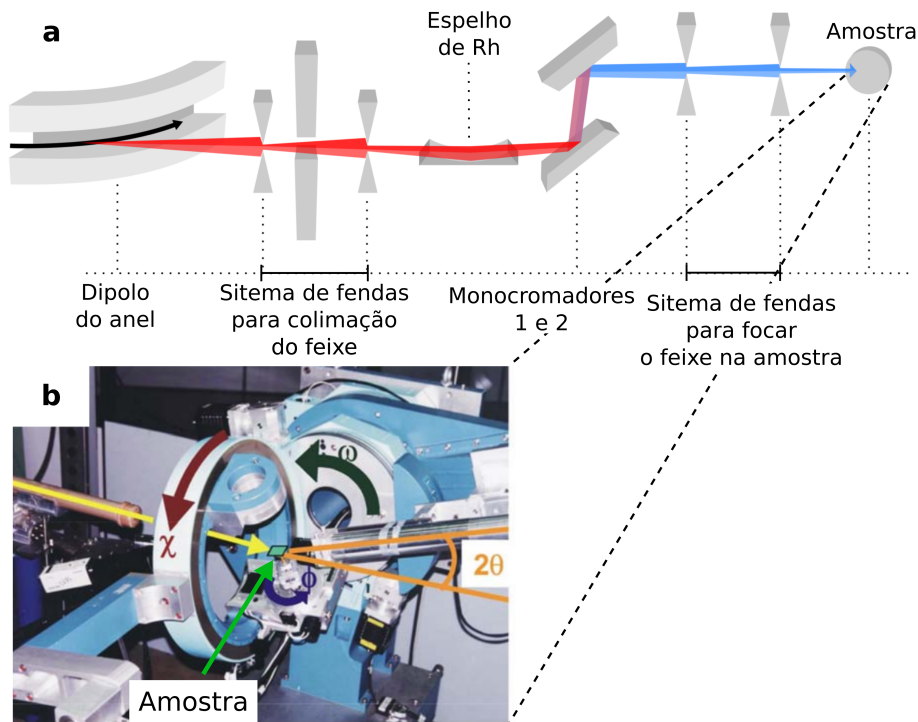


Figura 3.8 – (a) Esboço esquemático do arranjo óptico da linha de luz XRD2 utilizada para a realização das medidas de difração de raio-X. Figura modificada da referência [93]. (b) Detalhes do arranjo experimental. Figura modificada da referência [94].

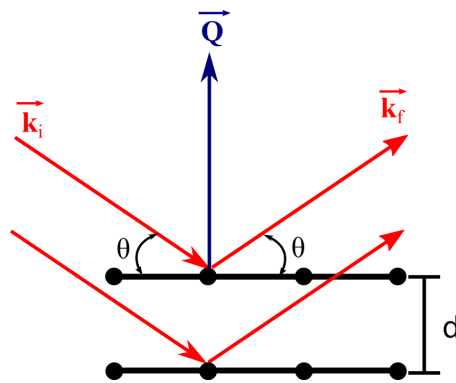


Figura 3.9 – Ilustração da lei de Bragg. A diferença de caminho entre os dois raios é dada $2d \sin \theta$, onde d é a distância entre os planos considerados e θ , o ângulo de incidência.

recíproco. Na Figura 3.9 está ilustrada a lei de Bragg em geometria coplanar. Se considerarmos, como mostra a figura, os ângulos de incidência e reflexão iguais, encontramos $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = 2\pi/\lambda$. A partir deste valor, é simples obtermos o módulo de $Q = k_f - k_i = (4\pi/\lambda) \sin \theta$.

Ao decompor o vetor \vec{Q} encontramos três componentes \vec{q}_r , \vec{q}_a e \vec{q}_z , que

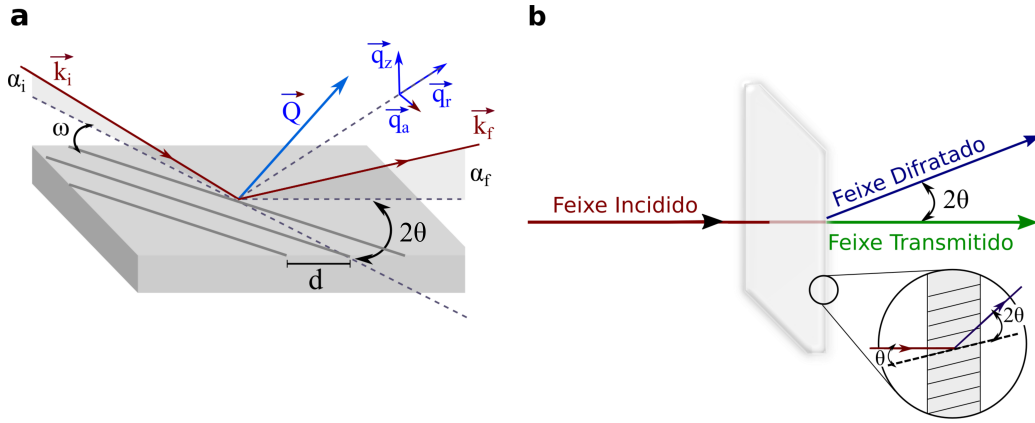


Figura 3.10 – Técnicas para medidas de difração de raio-X. (a) difração por incidência rasante e (b) difração por transmissão de raio-X.

nos fornecem informações distintas sobre a estrutura do material. A componente \vec{q}_r nos mostra as variações do parâmetro de rede do cristal (deformações); \vec{q}_a , ao ser medido em uma região com parâmetro de rede fixo, nos leva ao tamanho e forma do cristal (no qual o feixe foi incidido) para uma dada condição de Bragg. E as medidas ao longo de \vec{q}_z são realizadas a fim de se obter informações da estrutura cristalina do material ao longo da direção de crescimento [94].

As medidas de difração de raio-X deste trabalho foram realizadas em dois tipos de amostras: fixas e livres do substrato original (nanomembranas). Para o primeiro grupo usamos o método de GID que faz uso da baixa penetração da radiação para ângulos próximos aos ângulo crítico e da difração dos planos cristalinos perpendiculares à superfície [29, 92]. Em uma montagem experimental de GID, o feixe incidente e o detector estão em planos diferentes, como ilustra s Figura 3.10 (a). A amostra é iluminada por um feixe rasante, sendo α_i inferior ao ângulo crítico (condição para a reflexão externa total). O feixe refletido α_f será coletado pelo detector em ângulos não coplanares em relação à superfície da amostra.

Usando as relações descritas nos parágrafos anteriores e, considerando os ângulos indicados na Figura 3.10 (a), as componentes do vetor de transferência podem ser escritas como:

$$q_r = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen} \frac{2\theta}{2} \quad (3.1)$$

$$q_a = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen} \frac{2\theta}{2} \operatorname{sen} \Delta\omega \quad (3.2)$$

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} (\operatorname{sen} \alpha_i + \operatorname{sen} \alpha_f) \quad (3.3)$$

Neste trabalho usaremos apenas as informações extraídas do vetor \vec{q}_r , já que estamos interessados em estudar a deformação do parâmetro de rede do InAs no plano. Os resultados também serão apresentados em gráficos de Intensidade *versus* H,K,L ou q_r (que é uma representação direta do espaço recíproco), como mostra o exemplo da Figura 3.11. Escolhemos essa notação por ser possível extrair diretamente as informações acerca das deformações cristalinas da amostra.

Em sistemas cúbicos a relação entre a distância interplanar d e o parâmetro de rede a é dada por

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3.4)$$

E sabendo que a relação entre o módulo da componente q_r com a distância interplanar associada aos índices de Miller é:

$$q_r = \frac{2\pi}{d_{hkl}}, \quad (3.5)$$

Pode-se a partir das equações 3.4 e 3.5, obter as variáveis de interesse para quaisquer medidas de XRD descritas neste trabalho.

Para o estudo em nanomembranas, usamos medidas de difração de raio-X na geometria de transmissão, como mostra a Figura 3.10 (b). A medição e os resultados obtidos por esta técnica são análogos aos fornecidos pelo método de GID; porém, neste caso, como a amostra é extremamente fina e o sinal fornecido pela estrutura cristalina é consideravelmente inferior ao do substrato, usa-se medidas de difração por transmissão de raio-X para observar diretamente o parâmetro de rede no plano da interface InAs/GaAs, reduzindo drasticamente o espalhamento anteriormente causado pela presença do substrato.

Malachias e colaboradores [95] realizaram um estudo sistemático sobre QDs de InAs/GaAs crescidas por MBE com deposições nominais de 1.9 ML (**A**) e 3,0 ML de InAs (**C**). A Figura 3.11 (a) mostra varreduras ao longo da direção radial (220) (que fornece q_r , como citado anteriormente) das amostras **A** e **C**. Ao lado esquerdo do pico característico da reflexão do GaAs vemos as reflexões referentes aos pontos quânticos de InAs. Ambas amostras apresentam um pico largo formado pela soma de QDs tensionados (perfil gaussiano em cinza escuro), enquanto para a amostra **C** observa-se um pico mais estreito em $q_{\text{radial}} = 2,97 \text{ \AA}^{-1}$ que representa os QDs relaxados (perfil gaussiano em cinza claro).

A amostra **C** apresenta um número superior de pontos quânticos relaxados, o que leva o sistema a ser considerado parcialmente incoerente, e que é explicado pela cobertura de InAs depositado epitaxialmente. Já a amostra **A**, que apresenta uma

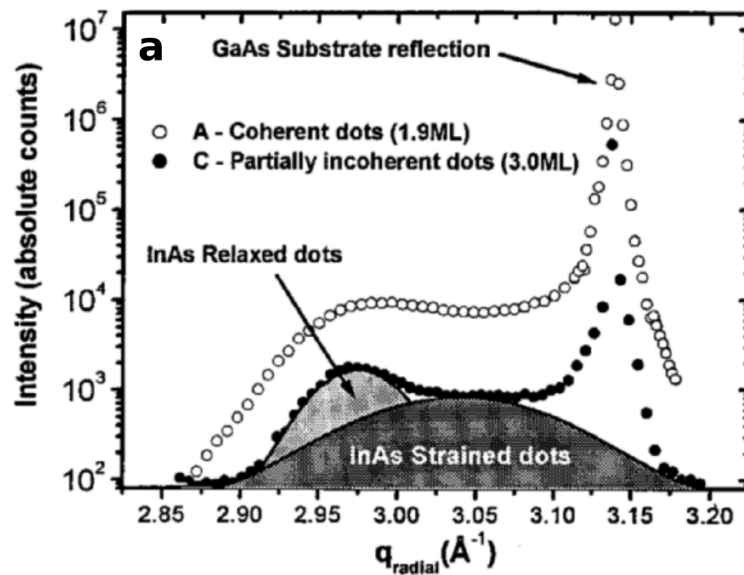


Figura 3.11 – Medidas de difração de raio-x ao longo da direção radial em QDs de InAs crescidos sobre GaAs(001). **A** (círculos abertos) são QDs formados por 1,9 ML de InAs e **C** (círculos fechados) são QDs formados por 3,0 ML de InAs. As duas curvas gaussianas esboçadas na amostra **C** apenas indicam a contribuição de QDs relaxados (cinza claro) e sob compressão (cinza escuro) [95].

contribuição pequena de pontos relaxados, é considerada coerente, porque a grande maioria dos QDs crescidos estão tensionados. Os autores atribuem esse comportamento à deposição nominal de InAs que, como também discutido na Seção 2.1, é um dos fatores determinantes para o aparecimento de defeitos e, conseqüentemente, de pontos relaxados.

3.3.1 Difração anômala de raio-X

Realizamos também em nossas amostras medidas de difração anômala [96–98] na borda do Ga para descobrirmos se, durante o crescimento epitaxial dos pontos estudados, ocorreu uma interdifusão de Ga nestes QDs. Para explicarmos essa medida, devemos considerar que normalmente podem ocorrer dois tipos de interação ao incidir-se um fóton de raio-X em um átomo: o fóton pode ser absorvido pelo átomo levando à expulsão de um elétron durante o processo, ou este fóton pode ser espalhado após a colisão. A quantidade de energia que um átomo de um material irá absorver depende apenas de seu número atômico; assim, cada elemento terá uma energia característica a ser usada para a identificação do mesmo em um determinado sistema. O trabalho realizado por Coelho e colaboradores [99], discutido brevemente

nos parágrafos seguintes, exemplifica como esta medida é interessante para estudos da interdifusão de materiais ao longo do crescimento de semicondutores.

A Figura 3.12 mostra os resultados de medidas de difração anômala nas bordas do Ga e do As para descobrir se há interdifusão destes elementos durante o crescimento de QDs de InP/GaAs em temperatura diferentes, 500 °C e 530 °C. O eixo horizontal representa q_r (Eq. 3.1).

O pico fino localizado em $q_r \sim 3.15 \text{ \AA}^{-1}$ é referente ao GaAs e a contribuição logo abaixo de $q_r = 3.05 \text{ \AA}^{-1}$ corresponde ao InP. Já o pico largo localizado entre estes valores corresponde a QDs tensionados de InP, como explicado na seção anterior. Variando a energia dos fótons de raio-X na vizinhança da borda de absorção atômica, pode-se observar uma mudança na intensidade da reflexão que corresponde à presença de determinado elemento químico. Os autores usaram as energias $E_1 = 10367 \text{ eV}$ e $E_2 = 11867 \text{ eV}$ que correspondem às bordas do Ga e As, respectivamente, e as energias $E_3 = 10268 \text{ eV}$ e $E_4 = 10751 \text{ eV}$ para as medidas abaixo da energia de absorção da borda dos materiais Ga e As, respectivamente.

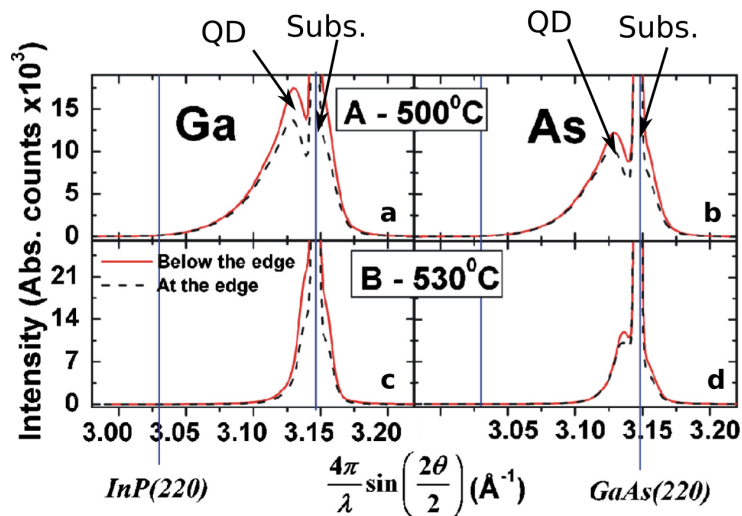


Figura 3.12 – (a) e (c) varreduras das amostras de pontos quânticos de InP/GaAs na borda do Ga e abaixo dela. (d) e (f) mostram varreduras na borda K do As e abaixo dela. O contraste observado é diretamente relacionado com a presença de Ga ou As. [99].

As medidas de difração anômala na borda do Ga estão indicadas nas Figuras 3.12 (a) e (c); já as Figuras 3.12 (b) e (d) referem-se às medidas na borda do As. Claramente vemos que na reflexão (220) do GaAs em 3.15 \AA^{-1} (Figs. 3.12 (a) e (c)) há um contraste entre as reflexões na borda e abaixo dela, o que nos mostra a presença de Ga no pico correspondente ao GaAs. E na região do pico correspondente

ao *bulk* de InP não é possível observar contraste algum, como esperado. No entanto, na região do pico referente a QDs tensionados, nota-se um contraste considerável, o que nos leva a afirmar que há uma interdifusão do Ga nestes pontos. A partir de uma análise análoga, observa-se um resultado semelhante para o As (Figs. 3.12 (b) e (d)) onde também há uma interdifusão do As nos pontos de InP.

Este e tantos outros trabalhos que usam difração anômala de raio-X nos mostram que esta medida possibilita o estudo dos materiais presentes em heteroestruturas sem a necessidade de danificar a amostra. No Capítulo 4, mostraremos como está técnica tornou-se útil para analisarmos os resultados obtidos em um de nossos trabalhos.

3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy* -TEM) é uma técnica baseada na interação de elétrons em alta energia com objetos de espessura nanométrica [23, 100–102]. Usa-se o TEM para o estudo das propriedades estruturais: desde imagens com resolução atômica até informações sobre a estrutura cristalina de um material. Como os elétrons são partículas carregadas, produzem sinais variados ao interagirem com um corpo, sendo possível extrair diversas informações sobre um objeto de interesse após a colisão elétron-objeto. A Figura 3.13 exemplifica alguns dos possíveis sinais mensuráveis em uma medida de TEM.

Um microscópio eletrônico de transmissão segue os mesmos princípios de um microscópio óptico, e como tal, a sua resolução máxima é definida pelo comprimento de onda da partícula que interage com o material. Em um microscópio óptico a resolução máxima alcançada é da ordem do comprimento de onda da luz visível, entre 400 e 700 nm, o que limita consideravelmente o seu potencial para o estudo de estruturas nanométricas. No entanto, como o TEM faz uso de elétrons, que podem ser acelerados com variadas energias (na ordem de centenas de keV), uma resolução altíssima é obtida (inferior a nanômetros), o que nos permite observar objetos nanométricos com considerável facilidade. Para calcularmos o comprimento de onda dos elétrons (que nos dará a resolução da medida), usamos a equação de de Broglie dada por:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV \cdot (1 + eV/2mc^2)}}, \quad (3.6)$$

onde m é a massa do elétron e eV é a energia do elétron acelerado.

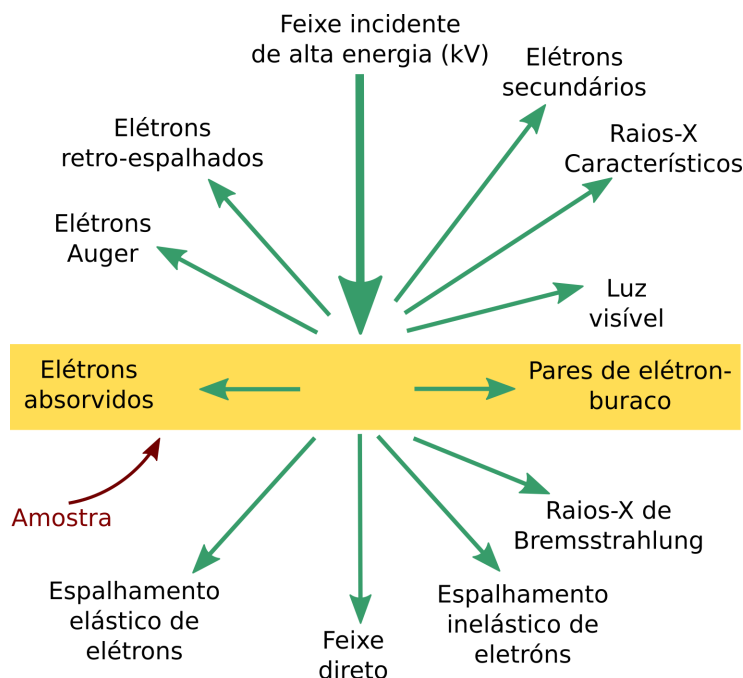


Figura 3.13 – Sinais gerados quando um feixe de elétrons de alta energia interage com uma amostra fina.

Na Figura 3.14 vemos alguns dos valores para o comprimento de onda relativístico (e clássico), que podem ser obtidos apenas variando a energia de aceleração dos elétrons (eV) [100]. A partir desta tabela, nota-se claramente que a técnica de TEM permite explorar campos da natureza até então pouco acessíveis.

TABLE 1.2 Electron Properties as a Function of Accelerating Voltage

Accelerating voltage (kV)	Non-relativistic wavelength (nm)	Relativistic wavelength (nm)	Mass ($\times m_0$)	Velocity ($\times 10^8$ m/s)
100	0.00386	0.00370	1.196	1.644
120	0.00352	0.00335	1.235	1.759
200	0.00273	0.00251	1.391	2.086
300	0.00223	0.00197	1.587	2.330
400	0.00193	0.00164	1.783	2.484
1000	0.00122	0.00087	2.957	2.823

Figura 3.14 – Propriedades dos elétrons em função da Tensão de Aceleração. Tabela retirada da referência [100].

Descreveremos sucintamente os componentes de um microscópio eletrônico de transmissão, a partir das Figuras 3.15 (a) e (b). De cima para baixo, o microscópio pode ser dividido em três grupos principais: (i) gerador de feixe de elétrons, (ii) o conjunto de lentes e projetores (iii) e o sistema conversor de imagem eletrônica em imagem visível.

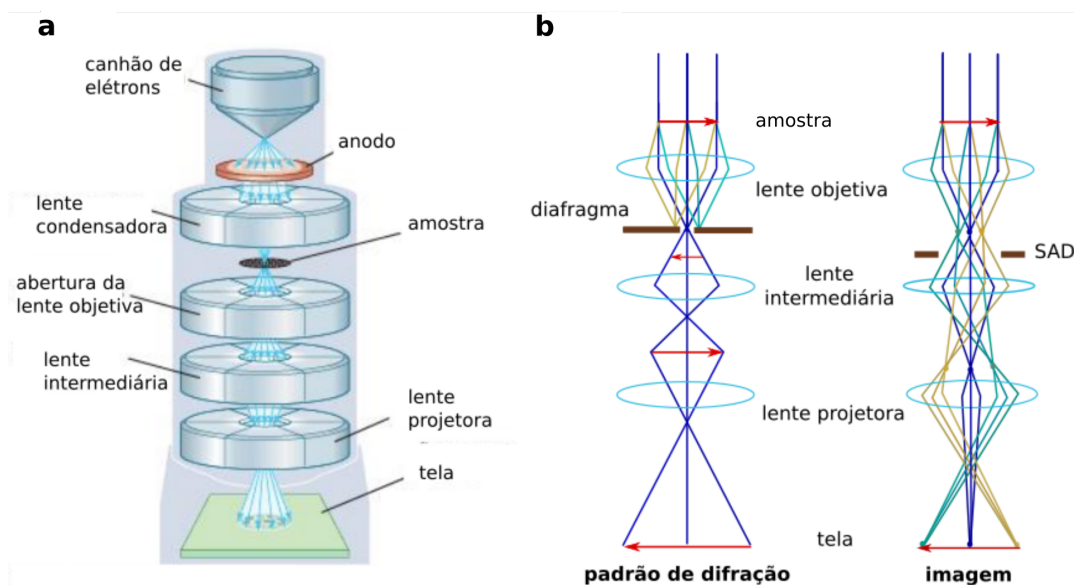


Figura 3.15 – (a) Ilustração dos componentes básicos de um TEM. (b) Diagrama de raios que mostram a formação de uma imagem e uma medida do padrão de difração de uma amostra.

O primeiro item é composto por um filamento, um circuito de polarização elétrica, um cilindro Wehnelt (semelhante a uma grade de proteção), e um anodo de extração (responsável pela emissão dos elétrons). O feixe gerado é então colimado no objeto por um conjunto de lentes condensadoras, como vemos na Figura 3.15 (a). Após atravessar a amostra, que está fixa sobre uma grade de transmissão, o feixe é coletado por um conjunto de lentes objetivas. Nesta etapa escolhe-se coletar informações sobre o padrão de difração da amostra ou a imagem da mesma, ao fechar ou abrir um diafragma conhecido como *Selected-Area Diffraction* - SAD. O diagrama de raios, ilustrado na Figura 3.15 (b), esboça simplificada como ocorre esta seleção. Após este processo, lentes projetam o padrão de difração (ou a imagem) na superfície da tela fluorescente ou CCD [100].

3.4.1 Formação de Imagens de Campo Claro e Escuro

Inicialmente, precisamos saber que o princípio operacional de um Microscópio Eletrônico é baseado na amplitude de contraste de amplitude que usualmente fornecerá dois tipos de imagens devido à interação dos elétrons com um objeto. Por isso, define-se dois modos básicos de extração de imagens: Campo Claro e Campo Escuro. O modo de operação mais comum é o de Campo Claro (*Bright Field* - BF), em que a imagem é formada diretamente pela absorção (ou espalhamento) dos elétrons incididos sobre a amostra selecionando o feixe principal ao longo do eixo

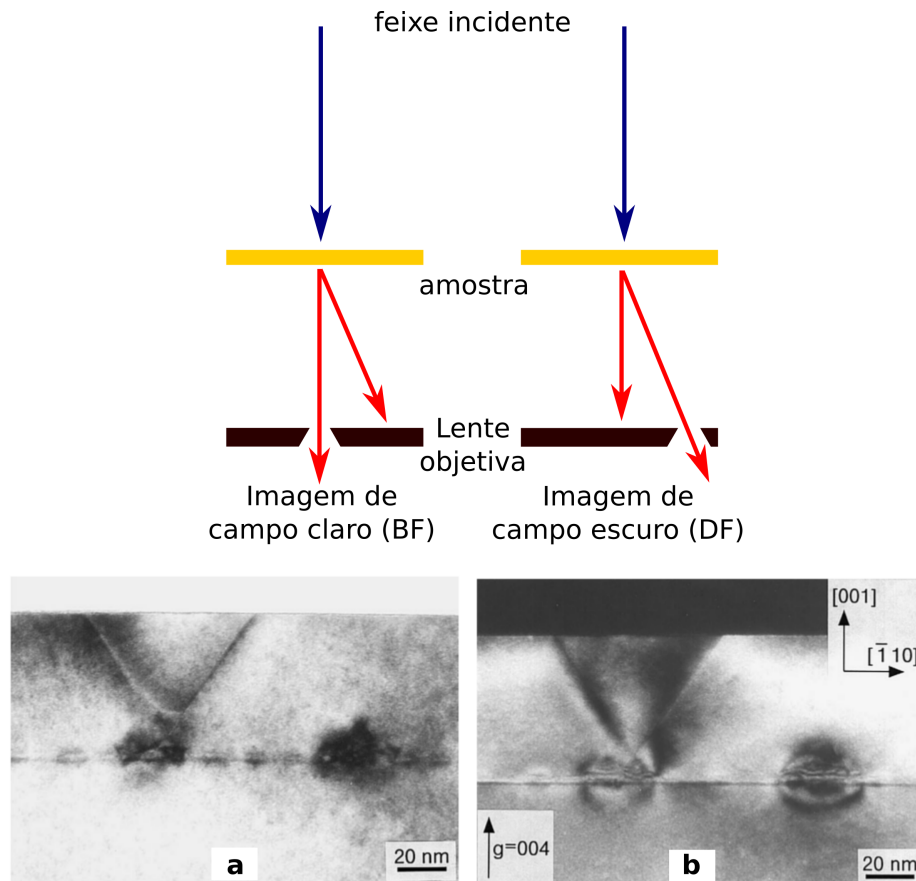


Figura 3.16 – Ilustração do processo de formação de imagens de campo claro e campo escuro após o feixe incidir sobre a amostra. Imagens de TEM obtidas em *cross-section* na direção (110) de pontos quânticos de InAs/GaAs medidas em (a) campo claro e (b) campo escuro ($\vec{g}=004$). Figura modificada da referência [56].

óptico. Regiões mais espessas ou com maior número atômico aparecem mais escuras, enquanto regiões com características contrárias são vistas em cores mais claras.

Se, ao contrário do feixe principal transmitido, seleciona-se qualquer outro feixe difratado, pode-se obter uma imagem de Campo Escuro (*Dark Field* - DF). Neste caso, usa-se estes feixes difratados para formar a imagem e, portanto, qualquer região que não espalhe o feixe incidente terá intensidade nula. Em geral, as regiões não cristalinas da amostra, assim como as regiões cristalinas que não difratem na direção selecionada, terão intensidade zero. Torna-se então extremamente relevante as imagens de DF, já que estas carregam principalmente as informações cristalográficas do material.

Citamos como exemplo medidas de campo claro e campo escuro obtidas em pontos quânticos de InAs/GaAs crescidos epitaxialmente. A Figura 3.16 (a) nos

mostra uma imagem de BF em geometria *cross-section*, onde nota-se a presença de uma discordância do tipo *threading*, como já descrita no Capítulo 2. Já uma imagem de DF, adquirida na mesma posição, porém selecionando o vetor de difração $\vec{g}^1=004$, indica que a discordância permanece visível mesmo quando observada a partir do feixe difratado. Estas medidas nos permitem estudar como os defeitos se propagam ao longo da estrutura cristalina do material.

3.4.2 Formação de padrões de Moiré

Um padrão de Moiré é definido como uma interferência criada pelo descasamento de dois conjuntos de linhas (ou grades) entre si, levando à formação de uma determinada repetição (ou padrão) que pode ser identificada pelo surgimento de franjas periódicas. Normalmente define-se dois tipos principais de padrões de Moiré, translacional e rotacional, considerando que os outros podem ser derivados destes primeiros. A Figura 3.17 ilustra exemplos de franjas periódicas que surgem pelo descasamento de dois conjuntos de linhas periodicamente espaçadas.

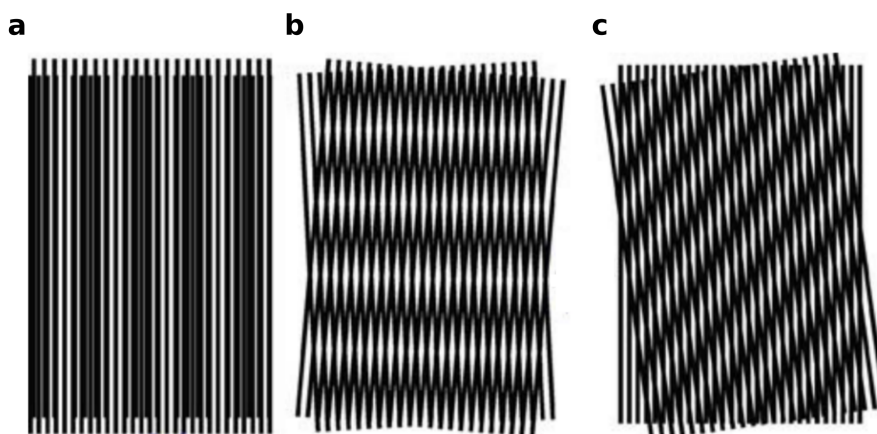


Figura 3.17 – Ilustração de dois conjuntos de linhas sobrepostas que apresentam três tipos de franjas de Moiré. Os tipos de sobreposições levam ao padrão (a) translacional: conjuntos com periodicidades diferentes deslocados horizontalmente entre si. (b) rotacional: conjuntos com a mesma periodicidade, porém rotacionados um em relação ao outro e (c) misto: conjuntos com periodicidades diferentes (tal como um Moiré translacional), porém com uma rotação relativa entre eles (Moiré rotacional) [100].

A partir dessa definição, considerando os planos da rede cristalina como conjuntos de linhas periodicamente espaçadas, é possível extrair informações relevantes

¹ \vec{g} é o vetor da rede recíproca.

sobre um cristal ou uma heteroestrutura, apenas examinando o comportamento de um padrão de Moiré que pode surgir em uma medida de TEM. Um método simplificado e eficaz de analisar o espaçamento e a orientação das franjas de Moiré é considerar a distância entre as franjas (ou periodicidade) de Moiré M dada por

$$M = \frac{d_2 d_1}{d_1 - d_2} . \quad (3.7)$$

onde d_1 e d_2 representam as distâncias interplanares dos materiais presentes.

Vale ressaltar que apesar das franjas de Moiré não formarem imagens diretas da estrutura cristalina, elas trazem informações sobre o espaçamento da rede e sua orientação. Por exemplo, a partir de um M observado, podemos encontrar uma determinada distância interplanar e desta extrair o valor do parâmetro de rede de um material, se o espaçamento do outro for bem definido. Sabendo também que discordâncias surgem a partir de defeitos em um cristal² e que estas geram um possível descasamento da rede, pode-se obter informações sobre discordâncias a partir dos padrões de Moiré observados.

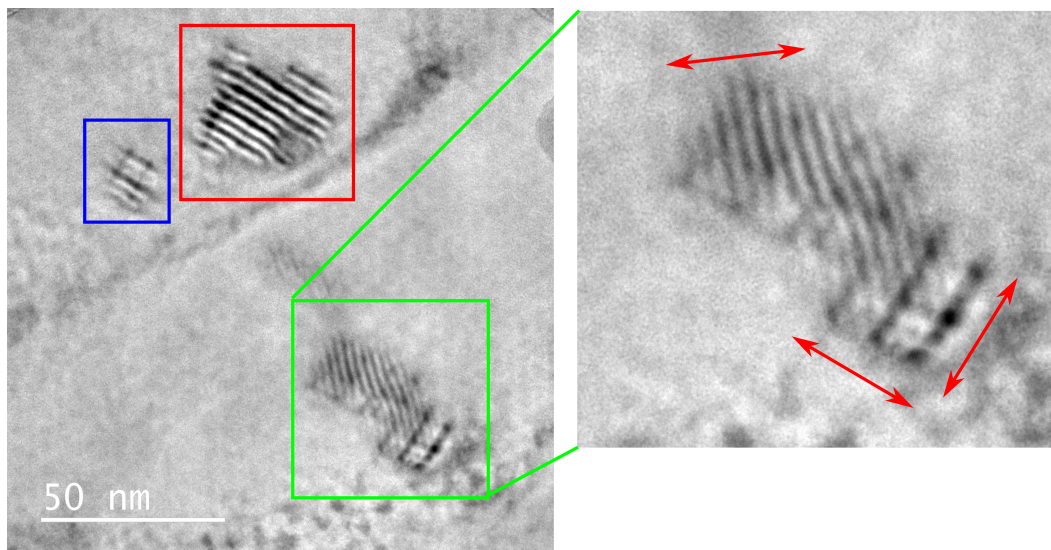


Figura 3.18 – Imagem de TEM da superposição de dois pontos quânticos de InAs/GaAs com periodicidade diferente gerando padrões de Moiré.

As imagens de campo claro foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG em colaboração com o pesquisador Rodrigo Andrade, usando o Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-12 - SpiritBiotwin FEI - 120 kV. A Figura 3.18 mostra exemplos de QDs de InAs/GaAs crescidos por MOVPE estudados neste trabalho. Como vemos nessa figura, os pontos apresentam um formato ligeiramente

² Para maiores informações, consultar a Seção 2.2.

ovalado, tamanhos variados, e padrões de Moiré claramente observados em todas as estruturas desta imagem. Como será explicado adiante, as franjas vistas em nossos sistemas estão associadas às discordâncias que surgem em pontos quânticos semicondutores auto-organizados durante o crescimento epitaxial. Tais discordâncias surgem devido ao descasamento do parâmetro de rede do material depositado em relação à rede cristalina do substrato.

Analisando a delimitada pelo quadrado vermelho, nota-se apenas um padrão de Moiré, com periodicidade pequena, que se propaga na direção $\langle 110 \rangle$ ao longo de toda o ponto; já a estrutura dentro do quadrado azul apresenta um padrão de Moiré com uma periodicidade maior. Por fim, observamos um comportamento interessante no terceiro grupo de QDs (linha verde) onde padrões de Moiré em direções variadas são observados (as direções de propagação estão indicadas pelas setas vermelhas). Nota-se também que este terceiro sistema é formado por mais de um QD que, devido às condições de crescimento, surge a partir da coalescência de QDs menores.

3.5 Microscopia de Varredura por Tunelamento

A microscopia de varredura por tunelamento (do inglês *Scanning Tunneling Microscopy* - STM) é uma técnica que permite obter imagens de superfície com resolução atômica a partir do fenômeno de tunelamento quântico [79, 103–106]. Quando uma ponta condutora é colocada suficientemente próxima à superfície que deseja-se estudar, a diferença de tensão aplicada entre ambos pode levar ao tunelamento dos elétrons através da barreira de ar/vácuo entre eles.

A Figura 3.19 ilustra os principais elementos de um microscópio de varredura por tunelamento. Uma ponta terminada em poucos átomos, usualmente feita de tungstênio (W) ou uma liga de platina e irídio (Pt-Ir), é fixada a um sistema de piezoelétricos, com eixos de movimento x , y e z . Primeiro, aproxima-se a ponta da amostra por um deslocador grosseiro em z e aplica-se uma diferença de potencial entre elas, até que seja gerado uma corrente de tunelamento que se estabeleça entre a ponta e a amostra. Convencionalmente a ponta encontra-se aterrada, o que torna a tensão V a tensão da amostra. Se $V > 0$, se estabelece que os elétrons passam dos estados ocupados da ponta para os estados desocupados da amostra. Caso $V < 0$, o processo de tunelamento será inverso ao descrito anteriormente. Uma vez que a corrente de tunelamento está estabilizada, a diferença de tensão aplicada pode ser variada, e com isso coleta-se informações a partir das mudanças que surgem na corrente.

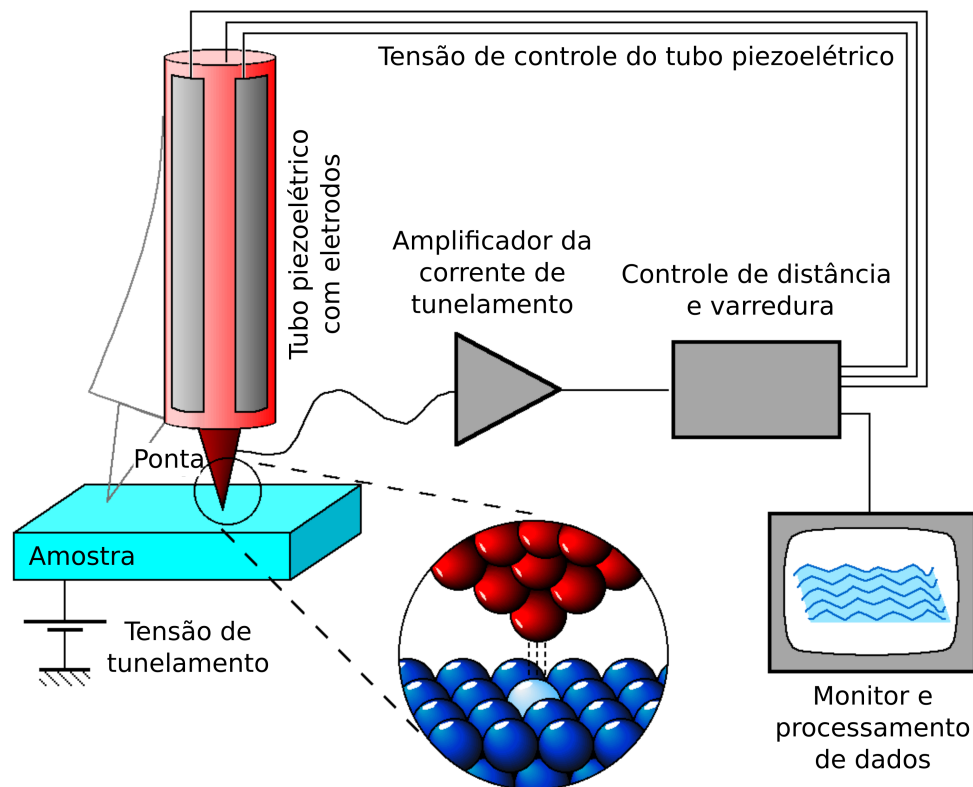


Figura 3.19 – Esquema de um microscópio de varredura por tunelamento.

Se a ponta é movida através da amostra no plano x, y , as mudanças presentes na altura da superfície ou densidade de estados local podem variar a corrente de tunelamento. Esta mudança da corrente em função da posição da ponta pode ser medida (modo de altura constante) ou pode-se medir o deslocamento em z da ponta, ao manter-se a corrente constante (modo de operação corrente constante). No modo de corrente constante, o *feedback* eletrônico ajusta a altura z variando-se a tensão aplicada ao piezoelétrico na direção z . Ao varrer uma determinada região no plano $x - y$, se for detectada uma corrente maior que o valor de referência do sistema, o sistema de *feedback* conectado aos piezoelétricos fará com que a ponta se afaste da superfície da amostra, diminuindo a corrente. Caso a corrente detectada seja menor, a ponta irá se aproximar a fim de aumentar a corrente de tunelamento. Desta forma, a superfície da amostra estudada será mapeada em imagens de topografia e corrente mostradas na tela de um computador, em geral num padrão de escala de cores [103].

Além da topografia da amostra, o microscópio de varredura por tunelamento permite medir a distribuição da densidade de estados local da mesma. A esta medida damos o nome de espectroscopia de varredura por tunelamento (do inglês *Scanning Tunneling Spectroscopy - STS*). Para realizar esta caracterização, mantêm-se a ponta

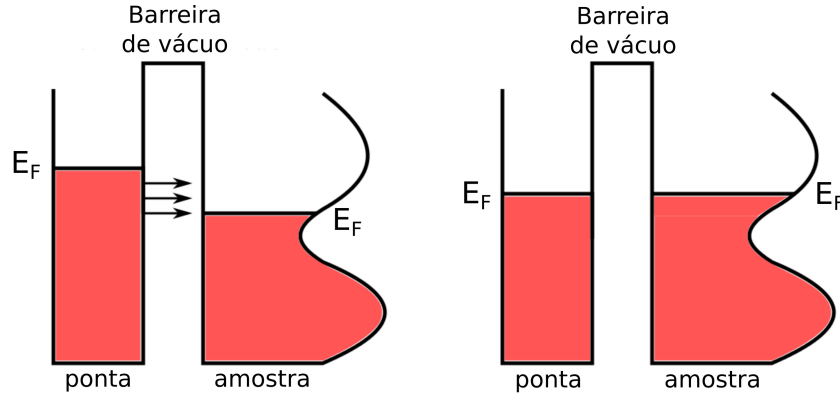


Figura 3.20 – Esquema para a representação do tunelamento entre a ponta e amostra. (a) Ao se aplicar uma tensão positiva na amostra, os elétrons passarão dos estados ocupados da ponta para a amostra. (b) O tunelamento continua até que os níveis de Fermi dos dois materiais se igualem.

do microscópio fixa, e a corrente de tunelamento é medida em função da energia dos elétrons ao variar-se a tensão entre a ponta e a amostra. De maneira sucinta, podemos explicar este fenômeno tomando a Figura 3.20 como uma ilustração física do processo.

Inicialmente, como explicamos nos parágrafos anteriores, a ponta e a amostra encontram-se suficientemente afastadas tal que não haja interação entre elas. Note que a densidade de estados da ponta é constante; no entanto, a amostra apresenta uma densidade de estados variável associada à energia, o que significa que a corrente de tunelamento também será variável de acordo com o número de estados a serem preenchidos. Ao aproximarmos a ponta da amostra e aplicarmos uma diferença de potencial entre os materiais (uma tensão negativa por exemplo), os elétrons tenderão a fluir dos estados ocupados da amostra para os estados desocupados da ponta até que o nível de Fermi (com energia E_F) entre ambos se iguale.

Como a técnica de espectroscopia consiste em medir a corrente de tunelamento num determinado ponto da amostra em função da tensão aplicada, podemos encontrar, a partir destes dados, a densidade de estados da amostra naquele ponto em questão. Desta forma, sabendo que a corrente de tunelamento I é proporcional a

$$I \propto \int_0^{eV} LDOS_{ponta}(E_F - eV + \varepsilon) LDOS_{amostra}(E_F - eV + \varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.8)$$

onde V é a tensão aplicada e $LDOS_{ponta}$ e $LDOS_{amostra}$ representam a densidade de estados local da ponta e amostra, respectivamente.

Considerando também, como já mencionado, que a densidade de estados da

ponta é constante, podemos chegar a uma relação que nos fornecerá a densidade de estados da amostra a partir da derivada da corrente de tunelamento em função da tensão V :

$$\frac{dI}{dV} \propto LDOS_{amostra}(E_F - eV + \varepsilon)d\varepsilon . \quad (3.9)$$

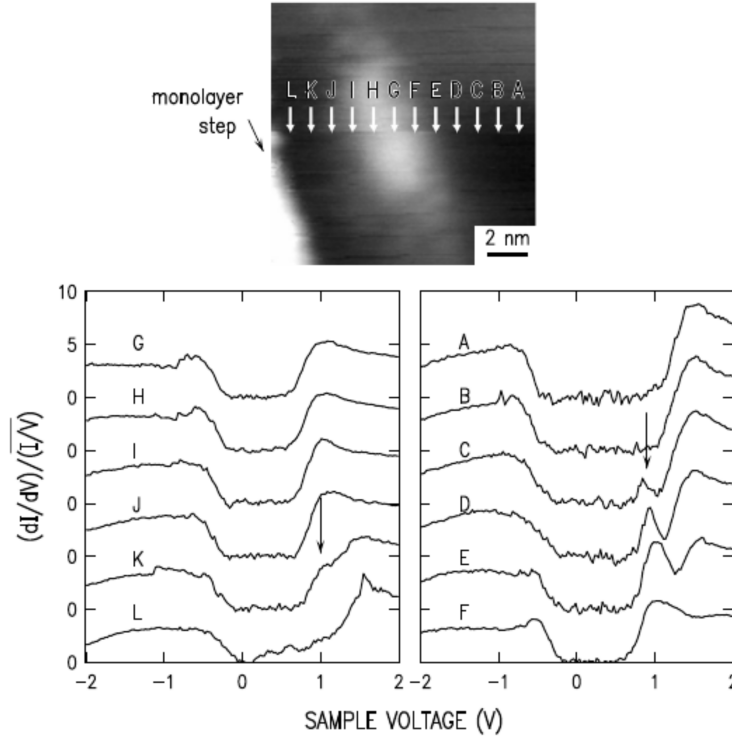


Figura 3.21 – Imagem de STM (topo) associada com os espectros de tunelamento de um QD de InAs. Espectros foram adquiridos nas posição marcadas com A – L na imagem [36].

Para obter um espectro da energia (eV) em função da densidade de estados local da amostra, podemos calcular a derivada da corrente I em função da tensão aplicada V , como descrito na equação acima, ou podemos usar um amplificador *lock-in* para medir diretamente dI/dV . Aqui, a tensão aplicada V_0 é modulada por uma pequena tensão alternada (AC) do tipo $V_m \sin(\omega t)$. Esta modulação causa também uma resposta na corrente de tunelamento. A amplitude da corrente modulada é sensível à curva $I - V$. Para $V_m \ll V_0$, a corrente de tunelamento pode ser expandida em série de potência:

$$I(V_0 + V_m \sin \omega t) = I(V_0) + \frac{dI}{dV} \cdot V_m \sin(\omega t) + \frac{1}{4} \frac{d^2 I}{dV^2} \cdot V_m^2 (1 - \cos(\omega t)) + \dots \quad (3.10)$$

O *lock-in* cria então um sinal contínuo (DC) proporcional a dI/dV . Obtém-se ao final uma curva dI/dV em função de V .

A fim de ilustrar experimentos de STM e STS, mostramos a Figura 3.21 onde uma medida de STM de um ponto quântico (topo) e os espectros de tunelamento $A - L$ obtidos ao longo deste mesmo ponto quântico [36]. Neste trabalho, os autores discutem que, ao mudar-se a posição de medida sobre o ponto quântico, a contribuição dos estados quânticos observados podem variar (indicado pelas setas verticais), como já mostrado também na Figura 2.3.1 da Subseção 2.3.1.

4 Mecanismos de relaxamento anisotrópico em pontos quânticos de InAs/GaAs

Neste capítulo estudaremos os mecanismos de relaxação em pontos quânticos de InAs/GaAs em uma nanomembrana com 15 nm de espessura usando as técnicas Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Raio-X Synchrotron. Os resultados deste trabalho foram publicados no artigo *Observation of partial relaxation mechanisms via anisotropic strain relief on epitaxial islands using semiconductor nanomembranes*, *Nanotechnology* **28** 305702 (2017).

No Capítulo 3 foram descritos o método de fabricação de nanomembranas semicondutoras e como estas novas estruturas nos permitem explorar diversas técnicas comumente usadas para caracterização. Destacaremos o uso da técnica de TEM, amplamente conhecida em estudos de pontos quânticos semicondutores, mas que, devido à limitação imposta pelo substrato original no qual a amostra encontra-se fixa (majoritariamente medidas em *cross-section* são realizadas), reduz consideravelmente a observação de características estruturais, como defeitos, formados durante os processos de crescimento ou fabricação de amostras. A liberação da heteroestrutura do substrato onde ela foi crescida possibilitou-nos realizar uma análise estatística em espaço real que nos levou a observar um comportamento anisotrópico durante os processos de relaxamento do *strain* que ocorrem em crescimentos epitaxiais de semicondutores.

Nas últimas seções deste capítulo, discutiremos os tipos de relaxamento que ocorrem em nossos QDs de InAs. Além dos pontos quânticos coerentes ou completamente relaxados, ambos já reportados na literatura, a existência de QDs parcialmente relaxados foi observada, que surgem a partir de defeitos formados por discordâncias de 60° do tipo *sessile* que se propagam desde a superfície dos pontos quânticos até a interface InAs/GaAs, e produzem um relaxamento da rede ao longo das direções $\langle 110 \rangle$. Embora defeitos individuais não foram diretamente observados, nossos resultados evidenciaram a presença de processos de relaxamento até então não discutidos na literatura.

4.1 Difração de Raio-X

Na Seção 3.3, discutimos sobre as medidas de difração de raio-X (XRD) usadas neste trabalho e brevemente sobre a linha *XRD2*, no Laboratório de Luz Nacional Síncrotron (*LNLS-Campinas*), onde realizamos estas medidas. Para uma melhor discussão fenomenológica, usamos as geometrias de transmissão e incidência rasante, com uma energia fixa de 6 keV e, em ambos os casos um difratômetro de 6 círculos foi usado.

Sabe-se que o processamento de uma nanomembrana com pontos quânticos crescidos epitaxialmente leva a um relaxamento mensurável do parâmetro de rede. Baseado no interesse em estudar quantitativamente este comportamento, usamos geometria de transmissão nas medidas de difração de raio-X para medirmos as amostras liberadas do substrato original (depositadas sobre o *Kapton*, como descrito na Seção 3.2). A Figura 4.1 mostra um esquema da medida. Nesta condição, a intensidade relativa dos picos é uma consequência dos eventos de espalhamento único (aproximação de Born) e suas áreas são diretamente proporcionais ao volume de material iluminado [95, 107]. Os QDs fixos ao substrato original, comumente estudadas na literatura, foram medidas usando difração de incidência rasante com o objetivo de compararmos os resultados aos obtidos para as NM.

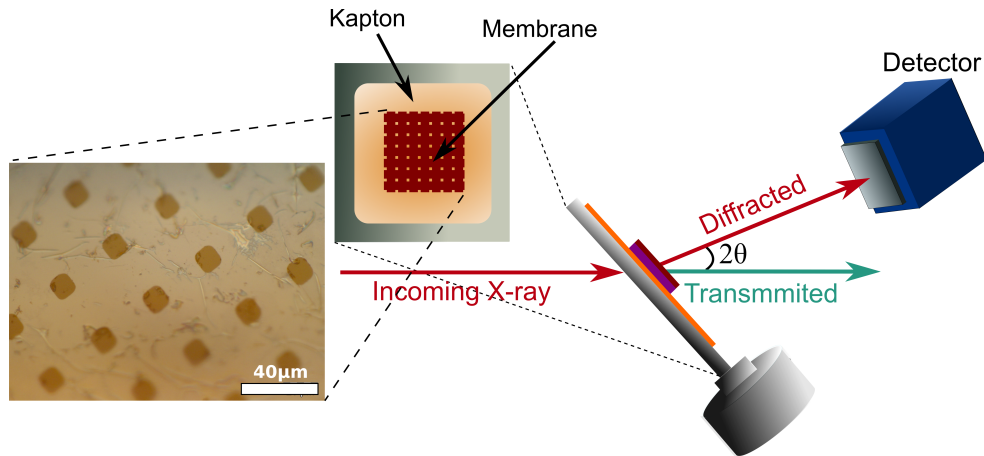


Figura 4.1 – Figura esquematizada da medida de difração de raio-X por transmissão realizada em uma nanomembrana depositada sobre o *Kapton*. À esquerda uma imagem óptica de nossas amostras.

Inicialmente realizamos medidas de reflexão longitudinal (radial) na vizinhança do GaAs (220) da amostra fixa ao substrato, como mostrado na Figura 4.2 (a). Para facilitar a análise, traçamos perfis gaussianos que servem como guias visuais indicando as principais contribuições observadas (onde a soma é dada pela linha tracejada) e o centro de massa dos picos presentes é exibido. Além da contribuição intensa

do GaAs em $H = K = 2$ (como esperado), outras contribuições são vistas abaixo de $H = K = 1,95$. Como a nossa motivação está em estudar o comportamento dos pontos quânticos de InAs, torna-se necessário extrairmos o parâmetro de rede (a) das medidas de difração de raio-X. Para isso, usamos as equações 3.4 e 3.5 descritas na Seção 3.3 para encontrar uma equação que nos forneça o valor de a .

Sabe-se previamente que

$$d_{GaAs(220)} = \frac{a_{GaAs}}{\sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2}}, \quad (4.1)$$

considerando $H=2, K=2, L=0$.

Sabe-se também que existe uma relação direta entre os valores obtidos na medida de difração de raio-X (Fig. 4.2), que chamaremos de H^{local} , e a distância interplanar

$$d_{220}^{local} \cdot H^{local} = H^{GaAs} \cdot d_{GaAs(220)}, \quad (4.2)$$

onde consideramos também os mesmos valores para H, K, L .

Usando as equações 4.1 e 4.2, calculamos os valores dos parâmetros de rede associados às reflexões indicadas na Figura 4.2 (a). O pico posicionado em $H, K = 1,8860$, com respectivo $\langle a \rangle = 0,5994$ nm, refere-se ao parâmetro de rede médio local (no plano) do InAs relaxado. Próximo ao pico do GaAs centrado em $H, K = 1,9993$ (com parâmetro de rede médio local igual a $\langle a \rangle = 0,5655$ nm, observamos uma contribuição larga, centrada em $H, K = 1,9400$, que se estende ao longo de quase toda varredura e denota a existência de QDs coerentes, onde a variação do *strain* ocorre continuamente desde a base até o topo dos pontos [108]. Estas contribuições em espaço recíproco foram amplamente estudadas em QDs de InAs/GaAs crescidos epitaxialmente [95, 109, 110] e estão associadas a deformações plástica e elástica, respectivamente, que ocorrem durante a crescimento auto-organizado de pontos quânticos semicondutores [111]. No entanto, além destes resultados conhecidos, nossas medidas mostraram a existência de um pico inesperado em $H, K = 1,9440$ e $\langle a \rangle = 0,5816$ nm. Com a finalidade de compreendermos este resultado, medimos também nanomembranas fabricadas a partir da mesma heteroestrutura apresentada na Figura 4.2 (a).

A Figura 4.2 (b) mostra picos obtidos nas NM usando geometria de transmissão de raio-X, como mencionamos anteriormente. Todos os picos abaixo de $H, K = 1,98$ aparecem deslocados para valores de H, K menores, enquanto a reflexão referente ao GaAs apresentou um pequeno deslocamento para H, K maiores ($H, K = 1,9995$). Mesmo esta variação estando dentro da incerteza esperada para o

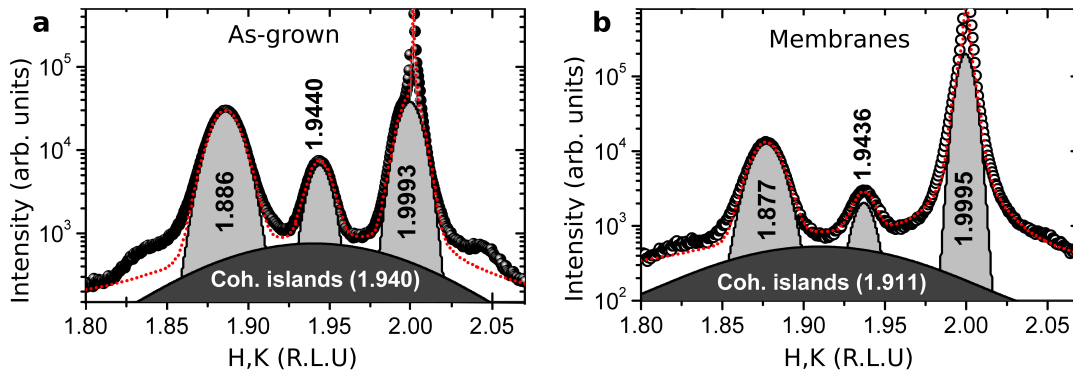


Figura 4.2 – Medidas de difração de raio-X obtidas próxima à reflexão (220) do GaAs. (a) amostra como crescida, sob geometria GID; (b) medidas em geometria de transmissão de uma amostra livre do substrato original (nanomembrana) sobre uma folha de *Kapton* de $25 \mu\text{m}$. A posição dos principais picos está assinalada em unidades da rede recíproca do GaAs.

experimento, podemos também associá-la a um pequeno *strain* extensivo do GaAs, imposto pela composição dos QDs de InAs e WL, e que surge ao liberarmos a fina camada de GaAs (10 nm) do substrato original. Já os picos que apresentam H,K inferiores à posição do GaAs são observados em H, K = 1,8770, 1,9436 e 1,9110 correspondendo respectivamente aos pontos quânticos de InAs relaxados ($\langle a \rangle = 0,6023 \text{ nm}$), ao pico desconhecido ($\langle a \rangle = 0,5817 \text{ nm}$) e à larga contribuição referente a QDs coerentes ($\langle a \rangle = 0,5914 \text{ nm}$). Estes valores são satisfatórios já que, ao contrário do GaAs, quando retiramos a heteroestrutura do substrato original, o *strain* presente nos pontos sofre um relaxamento no plano.

Sabe-se que durante o crescimento epitaxial de QDs de InAs, é possível que alguns pontos quânticos de InGaAs se formem devido a interdifusão de Gálio [112], o que explicaria a presença da reflexão em H, K = 1,9440 da Figura 4.2 (a). Assim, usamos medidas de difração anômala próximas à borda K do Ga para descobrirmos a composição química das estruturas. A Figura 4.3 mostra os resultados de varredura a 10270 eV e 10367 eV. Nela vemos que não há contraste na intensidade para valores de H, K menores que 1,98, enquanto na vizinhança do pico do substrato (H, K \sim 1,9990) um contraste considerável na intensidade é observado. Este resultado nos assegura que todas os picos abaixo de H, K = 1,98 são majoritariamente originados por estruturas de InAs. Além disso, é conhecido que QDs de InAs crescidas com temperatura abaixo de 500°C apresentam uma quantidade desconsiderável de Ga, o que corrobora com os nossos resultados já que os pontos deste trabalho foram crescidas a 490°C [107, 113].

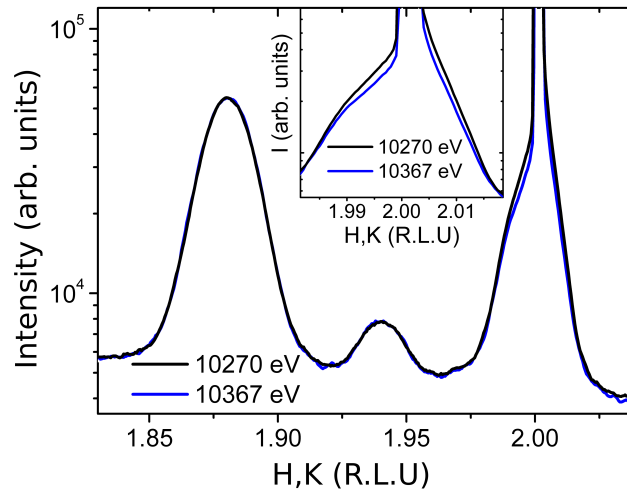


Figura 4.3 – Nanomembrana medida em geometria de transmissão usando as energias 10270 e 10367 eV (borda-K do Ga). Contrastes de intensidade entre as duas curvas devem-se à presença de átomos de Ga.

4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Ao transferirmos uma nanomembrana para a grade usada em um microscópio eletrônico (Fig. 3.3 (f)), obtém-se facilmente imagens de microscopia eletrônica de transmissão, como mostra a Figura 4.4. Nestas figuras as áreas claras correspondem à presença de GaAs, enquanto as áreas escuras, circulares ou elípticas medindo lateralmente entre 10 e 80 nm, correspondem aos pontos quânticos de InAs. Com esta magnificação, vemos também padrões de Moiré na maioria dos QDs produzidos pela diferença entre o parâmetros de rede do InAs no plano e do substrato de GaAs. Nota-se na Figura 4.4 (com área de aproximadamente $1 \mu\text{m}^2$) que estes padrões aparecem ao longo de uma das direções $\{110\}$ em uma fração das estruturas e ao longo das direções $[110]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$, simultaneamente, em outros pontos.

Chamamos atenção para a pequena parcela de QDs que não apresentam padrões de Moiré em nenhuma direção, sendo identificadas como pontos quânticos coerentes (sob *strain*), como já apresentado na seção anterior. Este comportamento ocorre devido à variação contínua de *strain* desde a base até o topo, que evita a ocorrência do descasamento abrupto entre a rede do InAs e do GaAs.

Para otimizar as medidas de TEM, realizou-se um alinhamento a partir de imagens de resolução atômica do GaAs em uma região entre os pontos. Após essa calibração inicial, direcionou-se novamente as medidas para uma ilha que apresentasse padrões de Moiré. Girou-se então a amostra em um ângulo $\theta = \pm 4^\circ$ e notou-se que

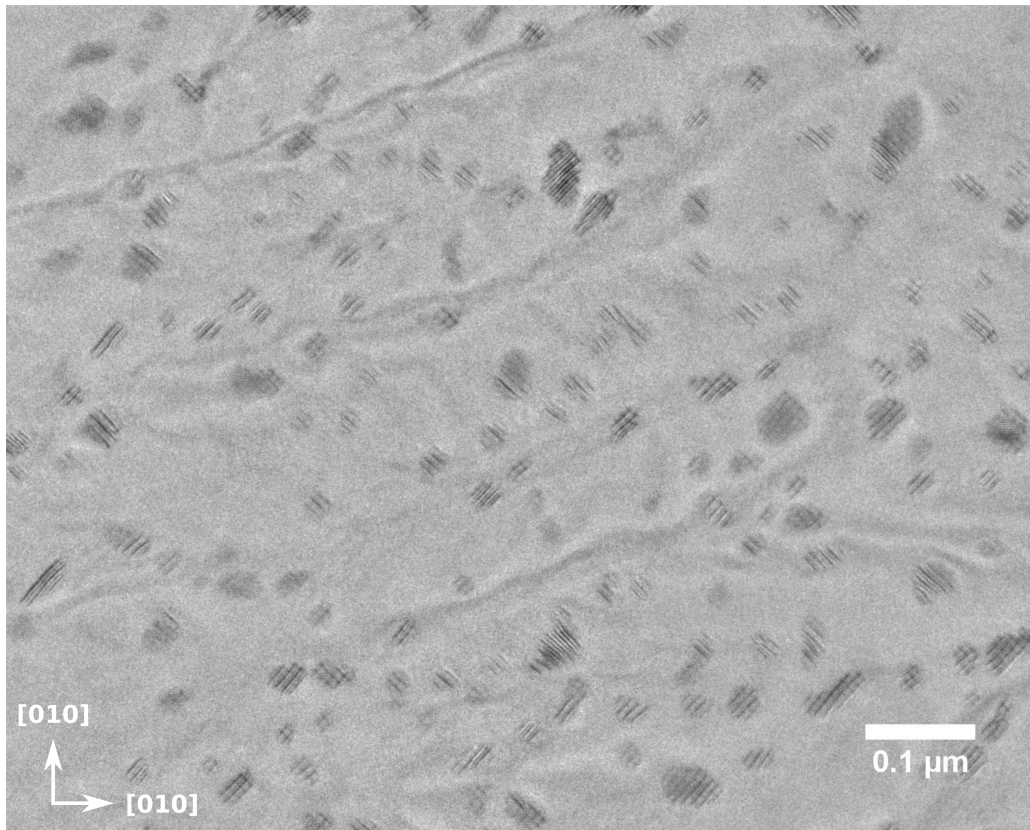


Figura 4.4 – Imagem de TEM de uma nanomembrana de InAs/GaAs. As regiões escuras definem as ilhas. Padrões de Moiré são observados ao longo das direções $\{110\}$.

estes padrões permaneciam estáveis, o que nos garantiu que estes estavam associados à amostra e não a um artefato experimental. Além disso, ao obter-se imagens em diferentes posições na amostra, perdia-se a resolução atômica do GaAs devido à superfície ondulada que surge ao fabricarmos uma nanomembrana, no entanto os padrões de Moiré nos pontos quânticos se mostraram robustos, sendo vistos em diversas regiões.

Imagens detalhadas dos tipos de QDs que observamos são vistas na Figura 4.5. Nesta imagem vemos exemplos de uma ilha coerente (Fig. 4.5 (a)), pontos quânticos com padrões de Moiré em apenas uma direção (Fig. 4.5 (b)), e que será apresentada neste trabalho como uma ilha parcialmente coerente, e também uma ilha com padrões de Moiré em ambas as direções 4.5 (e).

Neste trabalho escolhemos usar simulações por elementos finitos (EF) para compreendermos melhor o surgimento dos padrões de Moiré. Para estas simulações, considerou-se QDs com formato de lente, largura de 20 nm e altura de 5 nm. As figuras de EF foram feitas a partir das posições atômicas calculadas para todos os átomos

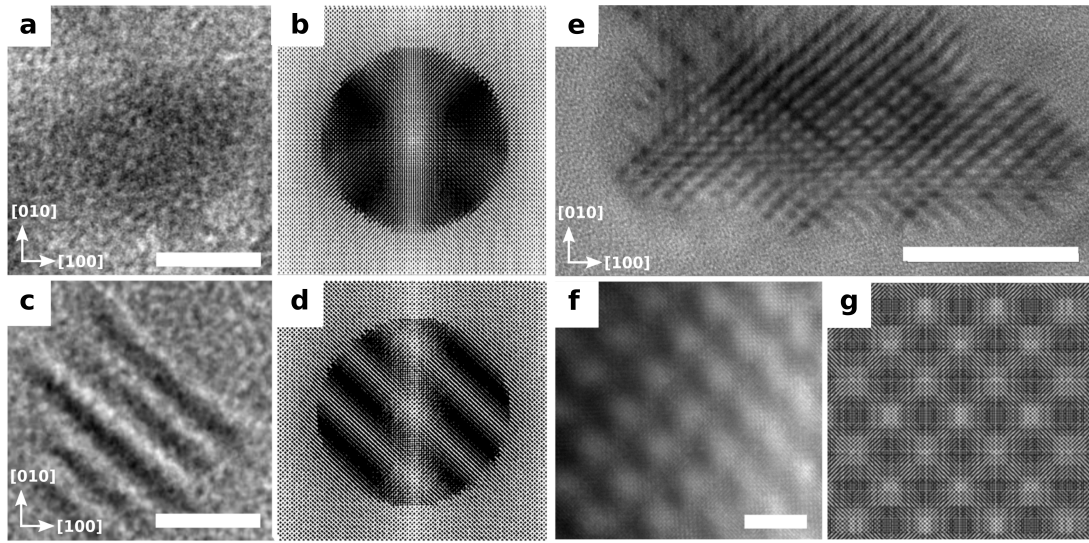


Figura 4.5 – Imagens de TEM de QDs (a) coerente, (c) relaxado ao longo da direção $[1\bar{1}0]$ e sob *strain* ao longo da direção $[1\bar{1}0]$, (e) relaxada em ambas direções $\{110\}$ e (f) com resolução atômica (HRTEM) de uma região do ponto mostrada na imagem (e). As barras de escala são 10 nm em (a) e (c), 40 nm em (e) e 2 nm em (f). Imagens (b), (d) e (g) obtidas por simulação por elementos finitos (EF), das imagens experimentais à esquerda. As linhas largas claras presentes nas imagens (b) e (d) são artefatos da simulação.

(vistos como pontos escuros) que compõem os pontos quânticos e nanomembrana após o relaxamento do *strain*. As simulações foram realizadas pelo aluno de doutorado da UFMG, Lucas Marçal.

Ao usar um *strain* biaxial de 6,2% no plano da interface do GaAs/InAs, obtêm-se a projeção mostrada na Figura 4.5 (b), e que não apresenta padrões de Moiré. Este resultado pode ser considerado um pouco contraditório, visto que QDs crescidos epitaxialmente sobre materiais com parâmetro de rede igual ou menor a 4% e altura de 20 nm apresentam padrões de Moiré, como é visto em QDs de Si/Ge [114]. No entanto, a ausência dos padrões de Moiré nos pontos quânticos estudados pode ser explicada considerando que, apesar da diferença entre os parâmetros de rede do InAs e GaAs ser $\sim 7\%$, a altura dos QDs é consideravelmente menor (em média 5 nm), e existe um forte gradiente de *strain* paralelo ao plano da interface que muda da base (com o valor do parâmetro de rede do GaAs) até o topo, onde alcança o valor do parâmetro de rede do InAs.

Para recuperar o padrão de Moiré observado na Figura 4.5 (c), QDs com as mesmas dimensões foram usados em EF, mas com um *strain* uniaxial ao longo de uma direção e zero *strain*, ou não tensionado (direção $[1\bar{1}0]$), ao longo da componente

perpendicular. Tal configuração gera um padrão de Moiré ao longo da direção $[1\bar{1}0]$, como mostra a Figura 4.5 (d). Consideramos então este resultado como a primeira evidência de que um relaxamento anisotrópico pode ocorrer em um único QD do nosso sistema, sendo efetivo em uma direção, e não afetando a rede na direção perpendicular.

A Figura 4.5 (e) de TEM mostra um ponto quântico com padrões de Moiré perpendiculares e com a mesma periodicidade (M) \simeq 3 nm em ambas as direções. Encontramos QDs semelhantes ao longo amostra, mas selecionamos esta imagem por ser uma das maiores comumente observadas. Pelo formato apresentado, consideramos que este ponto provavelmente é formado pela coalescência de QDs menores durante o crescimento. A Figura 4.5 (f) nos mostra uma imagem de resolução atômica obtida em uma pequena região da figura anterior. Usamos esta figura como referência para a simulação indicada à direita (Fig. 4.5 (g)). Neste caso geramos simplesmente um *slab* de poucos nanômetros de InAs no topo de um *slab* de 10 nm de GaAs com uma diferença de parâmetro de rede de 6.2%. Vemos que os resultados apresentados corroboram satisfatoriamente com as medidas experimentais de TEM.

Interessados em correlacionar os resultados estruturais de TEM e difração de raio-X, analisamos 135 QDs ao total que possuem ao todo 164 padrões de Moiré. Para um maior entendimento, apresentamos os pontos quânticos detalhadamente na Tabela 4.1. Um total de 28 QDs são coerentes (C), 46 são parcialmente coerentes (PC) e apresentam está estatística de padrões de Moiré nas direções $\langle 110 \rangle$, e 60 QDs apresentam franjas em $[110]$ e $[1\bar{1}0]$ simultaneamente, as quais chamaremos de incoerentes (C). Destas, 13 apresentam periodicidades de 3 nm em ambas direções, 6 pontos apresentam comportamento semelhante, porém com periodicidade de 7 nm, e 41 apresentam padrões de Moiré diferentes, com 3 nm e 7 nm, coexistindo em direções perpendiculares.

Dentre os resultados investigados neste trabalho, um dos mais intrigantes é a presença de um comportamento anisotrópico nos pontos, observado nas medidas de TEM nos QDs que apresentam periodicidade de Moiré perpendiculares, porém com valores distintos. Vemos que este comportamento é majoritário nos pontos quânticos não coerentes e está claramente representado na Figura 4.6 (a). Uma área ampliada da imagem anterior pode ser vista na Figura 4.6 (b), onde as setas vermelhas indicam franjas de Moiré separadas por 7 nm e, em azul, uma separação de 3 nm. Este resultado foi simulado por elementos finitos, como indica a Figura 4.6 (c). Apesar do tamanho do ponto não ser o mesmo, ao usar os valores de 3,0% e 6,2% para os valores de *strain* simulados, recuperou-se satisfatoriamente as periodicidades de

Tipo de QD	Quantidade	Periodicidade M (nm)
C	28	0
PC	46	3
I	13	3 em $[110]$ e $[1\bar{1}0]$
I	6	7 em $[110]$ e $[1\bar{1}0]$
I	41	3 em $[1\bar{1}0]$ e 7 em $[110]$ ou 3 em $[110]$ e 7 em $[1\bar{1}0]$

Tabela 4.1 – Quantidade de QDs coerentes (C), parcialmente coerentes (PC) e incoerentes (I) associadas ao número de pontos quânticos que apresentam distintos valores para a periodicidade do padrão de Moiré.

7 nm e 3 nm, respectivamente. Coletando a periodicidade de cada uma dos pontos quânticos analisados, construímos a análise estatística indicada na Figura 4.7. Vale destacar que a análise estatística é realizada referindo-se à periodicidade dos padrões observados e não uma investigação dos QDs onde as franjas aparecem.

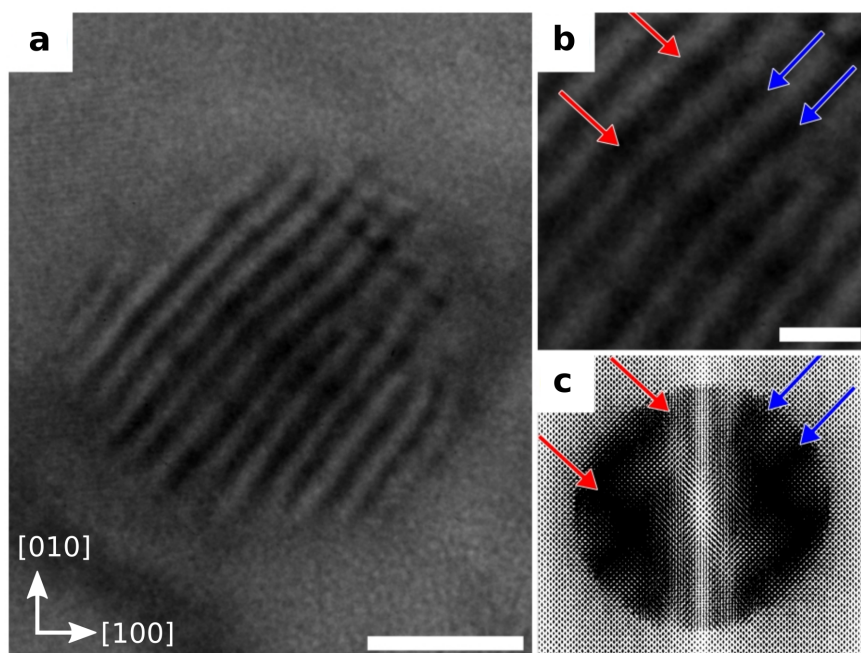


Figura 4.6 – (a) Imagem de TEM de uma ilha com periodicidades de Moiré de 3nm e 7 nm (barra de escala 20 nm). (b) Ampliação do QD da Figura (a) (barra de escala 5 nm). (c) Imagem obtida por simulação de elementos finitos para uma QD com 20 nm de diâmetro.

Primeiro, o histograma da Figura 4.7 (a) mostra a periodicidade do padrão de Moiré em função do número de ilhas. A periodicidade $x = 0$ representa as ilhas coerentes, com diâmetro médio de 21,5 nm e majoritariamente circulares (forma isotrópica). Os padrões de Moiré visto em ilhas parcialmente coerentes e incoerentes, estão indicados em $x > 0$ e são divididos em três categorias apresentadas nas Figuras 4.7 (b), (c) e (d):

1. padrões de Moiré que aparecem em apenas uma direção (Fig. 4.7 (b));
2. padrões de Moiré que aparecem em ambas as direções 110, porém considerando apenas as periodicidades observadas ao longo do eixo menor do ponto quântico (Fig. 4.7 (c));
3. padrões de Moiré em ambas as direções, porém contando somente as franjas que aparecem no eixo maior do ponto quântico (Fig. 4.7 (d)).

A partir desta análise, usamos a equação 3.7, já descrita na seção TEM¹ para calcularmos o parâmetro de rede médio $\langle a \rangle$ baseado no valor médio da periodicidade do padrão de Moiré $\langle M \rangle$ e relação entre o parâmetro de rede e a distância planar (eq. 4.2).

$$d_{220}^{local} = \frac{d_{GaAs(220)} \cdot \langle M \rangle}{\langle M \rangle - d_{GaAs(220)}}, \quad (4.3)$$

Pontos quânticos com franjas em apenas uma direção exibem uma periodicidade média de 3,09 nm, parâmetro de rede $\langle a \rangle$ nm e *strain* de 6,91(2)% em relação ao parâmetro de rede do GaAs. Para este tipo de QD, sabemos que 43% dos padrões de Moiré aparecem ao longo do eixo maior do QD e 57% dos padrões aparecem ao longo do eixo menor, representando um cenário de relaxamento aproximadamente independente da anisotropia da forma dos pontos quânticos. Neste caso, o diâmetro médio dos QDs aumenta para 24,8 nm, indicando que tal processo de relaxamento anisotrópico permite uma maior incorporação de In durante a deposição, resultando em pontos maiores.

Padrões de Moiré que aparecem em ambas as direções {110} dos QDs pode ser estudados dividindo estes padrões em dois grupos de medidas: periodicidade abaixo de 5,5 nm e periodicidade de acima deste valor. Este valor limite de 5.5 nm foi escolhido como o valor médio entre os centros de distribuições das periodicidades dos padrões de Moiré. A periodicidade média para o primeiro grupo (lado esquerdo)

¹ Para mais informações, consultar a Seção 3.4.

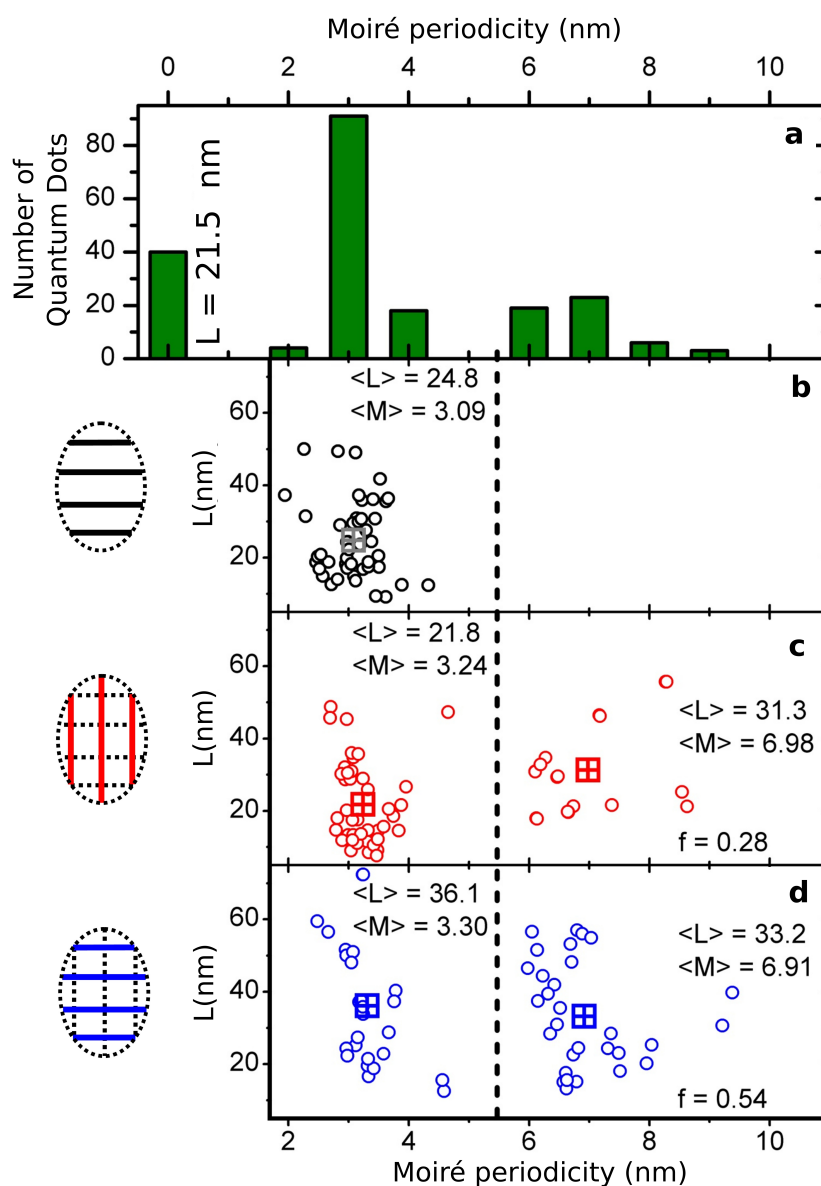


Figura 4.7 – (a) Visão geral das periodicidades de Moiré observadas em nossas amostras, usando TEM. Pontos quânticos coerentes estão representados na região onde a periodicidade de Moiré é nula. Comprimento do QD *versus* distribuição da periodicidade de Moiré para pontos que (b) apresentam padrões em apenas uma direção e (c) apresentam padrão em direções perpendiculares. A distribuição mostra apenas para os QDs que apresentam periodicidade de Moiré no eixo menor. (d) Análise similar a apresentada na Figura (c), porém neste caso selecionamos os padrões que se encontram ao longo do eixo maior dos pontos quânticos.

Tipo de QD	$\langle d_{220} \rangle$ (nm)	$\langle a \rangle$ (nm)	$\langle \text{relaxação} \rangle$ (%)
	XRD/TEM	XRD/TEM	XRD/TEM
C	0.2910(3)/—	0.5941(5)/—	4.617(1)/—
PC	0.2056(3)/0.206(1)	0.5817(5)/0.582(2)	2.902(1)/2.96(2)
I	0.2129(3)/0.213(1)	0.6023(5)/0.603(2)	6.553(1)/6.64(2)

Tabela 4.2 – Comparação entre os dados extraídos das medidas de difração de raio-X (valores à esquerda) e TEM (valores à direita) obtidas nos QDs coerentes (C), parcialmente coerentes (PC) e incoerentes (I) de InAs/GaAs estudadas neste trabalho. Os valores $\langle d \rangle$, $\langle a \rangle$ e $\langle \text{relaxação} \rangle$ são referentes à rede no plano.

é 3,24 nm ao longo do eixo menor (Fig. 4.7 (c)) e 3,30 nm ao longo do eixo maior (Fig. 4.7 (d)). Estes valores nos dão $\langle a \rangle = 0,602$ nm em ambos os casos e este valor aproxima-se consideravelmente do $\langle a \rangle$ calculado em pontos quânticos com padrões de Moiré em apenas uma direção.

O segundo caso, onde a periodicidade é maior que 5,5 nm, o valor de $\langle M \rangle$ é centrado próximo ao valor de 7 nm ao longo de ambos os eixos curto e longo, os quais valem 6,91 nm e 6,94 nm, respectivamente. Estes valores nos dão $\langle a \rangle = 0,582$ nm e um *strain* de 2,96% em relação ao GaAs. Dentre os padrões de Moiré com periodicidade acima de 5,5 nm, 67% destes foram encontrados ao longo do eixo maior, enquanto 33% se encontram ao longo do eixo menor. Tal fato indica que o aparecimento de defeitos ocorre preferencialmente ao longo do eixo maior dos pontos quânticos.

Usando os valores de d_{220} e a calculados a partir dos resultados de difração de raio-X e microscopia eletrônica de transmissão, montamos a Tabela 4.2 que nos mostra uma concordância satisfatória quantitativa para os valores de $\langle d \rangle$ e $\langle a \rangle$ determinados por XRD e TEM.

4.3 Discordâncias em pontos quânticos de InAs/GaAs

Introduzimos no Capítulo 2 algumas das propriedades estruturais de QDs de InAs crescidas sobre GaAs. Discutimos alguns dos fenômenos de relaxamento da rede que surgem durante o crescimento epitaxial, e são responsáveis pela formação de discordâncias na rede cristalina do material depositado. Após as medidas de difração

de raio-X e TEM apresentadas anteriormente, encontramos um comportamento característico em nossos pontos quânticos a ser discutido a seguir.

Os resultados experimentais apresentados na Tabela 4.2 indicam a presença de dois cenários de relaxamento da rede. O primeiro mostra um relaxamento total, em que o parâmetro de rede do InAs no QD assume aproximadamente o valor do *bulk* de InAs (7% em relação ao parâmetro de rede do GaAs), e o segundo caso exhibe um relaxamento parcial, isto é, o parâmetro de rede do InAs permanece sob *strain*, porém com metade do valor esperado para um QD coerente de InAs crescido sobre GaAs. A partir desta análise estatística e usando a Teoria de Discordância, explicamos satisfatoriamente ambos os resultados observados em nossas amostras. Para um melhor entendimento, conservaremos em inglês alguns termos comumente usados na literatura, tal como no Capítulo 2.

Sabe-se que estruturas compostas por materiais III-V apresentam predominantemente dois sistemas de discordância, dependendo da magnitude do descasamento da rede e da energia de nucleação [50, 53, 56]:

- discordância de 90° do tipo *sessile* (ou discordância de Lomer) ao longo da direção $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$, no plano $\{001\}$.
- discordância de 60° do tipo *glissile*, ao longo da direção $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$, no plano $\{111\}$.

Como as heteroestruturas estudadas neste trabalho foram crescidas sobre um substrato de GaAs $\{001\}$, o primeiro tipo de discordância torna-se mais efetivo, porque a projeção do vetor de Burgers na direção do descasamento no plano de interface $\{001\}$ é duas vezes maior que a projeção do vetor das discordâncias de 60° . Considerando também a energia de nucleação em heteroestruturas semicondutoras que apresentam um grande descasamento da rede [115–118] (como observado em nossas amostras), é conhecido que nos estágios finais da relaxação plástica uma discordância do tipo discordância de 90° é usualmente formada.

Supõem-se que essa discordância se propague a partir do substrato até a superfície da heteroestrutura crescida, porém em nosso caso, sabendo que o substrato usado possui uma baixíssima densidade de defeitos devido à sua alta qualidade, atribuímos a formação dessa discordância à coalescência de QDs menores que formam QDs grandes (≥ 60 nm), como também pela presença de duas discordâncias de 60° (com componentes opostas de discordância do tipo *screw*) que nucleiam heterogeneamente na superfície de pontos quânticos como meio-anéis *half-loops*, até a região de

interface no plano $\{111\}$ $[11\bar{5}-118]$ e conseqüentemente geram uma discordância de 90° no plano (001) na interface substrato-QD ou próximo a esta. Desconsideramos a presença de uma discordância do tipo *threading* gerada a partir do substrato e que poderia formar discordâncias tipo *edge* na interface, já que esse comportamento exige também um substrato de baixa qualidade.

Durante o estágio inicial da relaxamento plástico, os dois tipos descritos acima (*sessile* e *glissile*) são possíveis de ocorrer, considerando que os vetores de Burgers conservam o mesmo módulo, levando assim à mesma energia de nucleação (Energia de Frank). Espera-se então que, para que o parâmetro de rede se encontre completamente relaxado, é necessário a presença de uma discordância do tipo *sessile*. Entretanto, pode ocorrer a formação de discordâncias de 60° do tipo *glissile*, que produz em nossos pontos quântico um relaxamento parcial da rede. Esses comportamentos estão esboçados nas Figuras 4.8 (a) e (b), respectivamente. Pode-se notar que estes processos de relaxamento ocorrem na direção perpendicular à propagação da discordância (ou defeito). Esta afirmação corrobora com os nossos resultados de TEM, uma vez que a periodicidade do padrão de Moiré (que indica o relaxamento da rede) se propaga na direção perpendicular ao descasamento da rede, ou seja, à discordância.

Ao considerarmos estes processos de relaxamento satisfatórios para justificar os resultados experimentais observados, necessitamos fazer algumas considerações que explicam o nosso entendimento. Sabe-se que a redução da área de crescimento (na escala de μm) ocasiona uma diminuição considerável nas densidades de discordância tipo *misfit* e *threading* em heteroestruturas semicondutoras crescidas epitaxialmente, por inibir os processos de nucleação das discordâncias, como a propagação de TD gerada no substrato, discutido detalhadamente nas referências [115, 116]. A dimensão dos pontos quânticos em nosso trabalho, e o fato de que o substrato possui uma baixa densidade de defeitos (como mencionamos anteriormente), torna razoável reafirmarmos que a propagação de discordâncias geradas no substrato até os pontos quânticos é mínima. O primeiro mecanismo de nucleação de discordâncias, que não é afetado pela dimensão do QD, são nucleações que ocorrem em *half-loops* na superfície do ponto (Figs. 4.8 (a) e (b)) ou nucleações que se formam na superfície do substrato em contato com a borda dos QDs, por ser uma região altamente tensionada que pode atuar como um núcleo formador de defeitos.

Relaxamentos anisotrópicos foram previamente reportados por Barnett e colaboradores [119, 120] em heteroestruturas de InGaAs/GaAs, onde os materiais estudados foram crescidos com uma densidade de InAs menor que a usada por nós (considerando que nossos pontos quânticos são formadas majoritariamente por InAs,

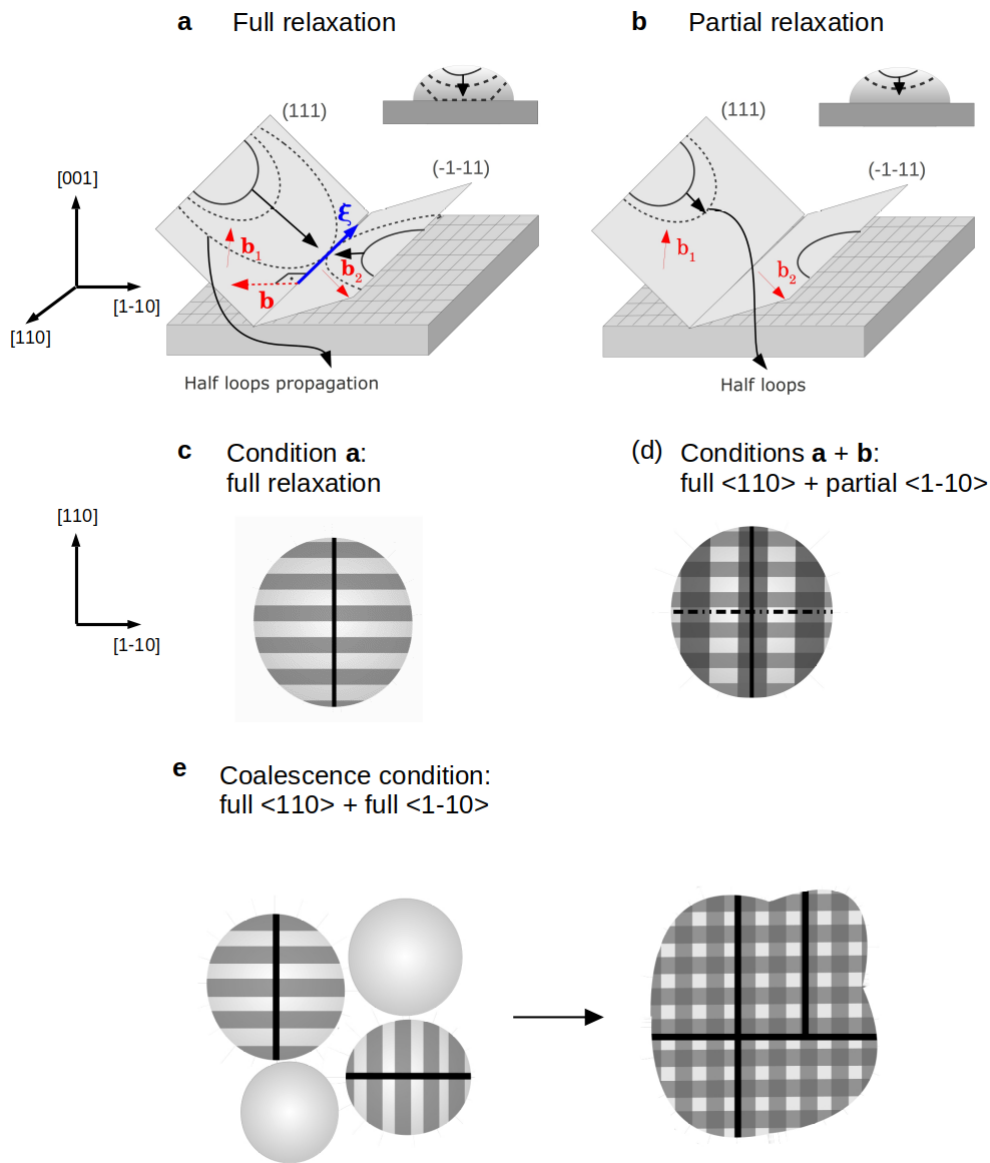


Figura 4.8 – (a) Discordância de 90° do tipo *sessile* formada pela junção da propagação de *half-loops* de discordâncias de 60° do tipo *glissile*, da superfície à interface. Esta discordância leva ao relaxamento total observado nos QDs. (b) Discordância que leva ao relaxamento parcial, causado pela não propagação dos *half-loops* descritos na Figura (a). (c) Esboço de um ponto quântico que apresenta relaxamento total em uma única direção gerado pelo processo da Figura (a). A linha preta em negrito representa a direção de propagação da discordância. (d) Esboço de um QD com relaxamentos total (linha preta em negrito) e parcial (linha pontilhada), formados pelos processos descritos esboçados em (a) e (b). (e) Coalescência de QDs menores gerando um QD grande que apresenta relaxamentos totais em ambas as direções.

como mostrado anteriormente nos resultados de difração de raio-X). Consequentemente o descasamento das redes do substrato e do material depositado é inferior,

levando ao surgimento de um filme bidimensional. Em nosso caso, onde a alta concentração de InAs favorece a formação de QDs, espera-se que os mecanismos de relaxamento plástico ocorram por modos diferentes se comparado ao exemplo citado. Ao longo de nossas pesquisas, com o intuito de encontrarmos uma explicação satisfatória para os resultados obtidos, constatamos que este trabalho é o primeiro a mostrar uma relaxação anisotrópica observada em sistemas com um alto descasamento do parâmetro de rede, quando em QDs pequenos crescidos epitaxialmente. Baseado nas configurações de relaxação discutidas em [115,116], propomos a seguinte explicação para os vários estados de relaxamento observados e nossos pontos quânticos.

A formação de QDs pequenos apresentando relaxamentos ao longo de apenas uma direção, como representadas na Figura 4.8 (c) ou relaxamento parcial em uma direção e total na direção perpendicular (Fig. 4.8 (d)) podem ocorrer devido ao seguinte processo: nas etapas iniciais do relaxamento, *half-loops* das discordâncias de 60° são formados na superfície das ilhas, propagam até a interface substrato-QD e se anexam a outra discordância de 60° complementar para formar uma discordância de 90° ao longo da direção $\langle 110 \rangle$. A Figura 4.8 (a) esboça este comportamento. Como o descasamento é relaxado em uma dada direção, nucleações heterogêneas de *half-loops* na superfície das ilhas são menos favoráveis e o acúmulo de discordâncias de 60° reduz, o que torna menos favorável que discordâncias complementares se formem e se unam para produzir discordâncias de 60° na direção perpendicular.

Nota-se que os centros de nucleações heterogêneas na superfície das ilhas são fontes pontuais onde a tensão acumula e alcança o valor crítico para que a nucleação de uma discordância ocorra. Assim, mesmo que a formação de uma discordância em uma dada direção não afetasse a formação de discordâncias na direção perpendicular, o relaxamento total da tensão no QD gerado por uma discordância vai liberar a energia da tensão na superfície, tornando menos favorável o surgimento de uma discordância adicional. Em alguns casos, o acúmulo de discordâncias de 60° é completamente dissipado e então nenhum relaxamento ocorre, enquanto em alguns casos, a mesma discordância remanescente fornece um mecanismo de relaxamento menos efetivo em uma direção (como mostra a Figura 4.8 (b)), e a descasamento da rede não será relaxado plasticamente por uma discordância de 60° , mas sim por uma tensão elástica ao longo da direção da interface substrato-QD.

Como já citado, os pontos quânticos mais largos são usualmente formados pela coalescência de QDs menores e apresentam relaxamentos totais em ambas direções, provavelmente devido à formação de grades regulares de discordâncias de 90° , devido a junções de discordâncias de 60° , como já mencionamos acima,

como também devido à tensão gerada pela coalescência de QDs menores, como indicado na Figura 4.8 (e). Ademais, consideramos que a assimetria na distribuição de discordâncias observadas ao longo dos eixos menor e maior, como mostramos na Figura 4.7 apresentada na seção anterior, pode ocorrer devido a taxas de nucleações diferentes das discordâncias conhecidas como α (rica em *In*) e β (rica em *Ga*), comumente presentes em semicondutores III-V, que exibem uma razão de 2 : 1 para configurações do tipo *bulk* [121].

5 Espectroscopia por tunelamento de pontos quânticos em nanomembranas semicondutoras

Neste capítulo apresentaremos um estudo de microscopia e espectroscopia de varredura por tunelamento (STM/STS) de pontos quânticos de InAs/GaAs presentes em nanomembranas semicondutoras. Mostraremos que o uso do método de corrosão química seletiva, explicado detalhadamente no Capítulo 3, possibilitou-nos usar a técnica de STM/S em heteroestruturas semicondutoras de 15 nm de espessura, anteriormente estudadas apenas em condições de clivagem ou crescimento *in situ*, ou transferidas em vácuo do sistema de crescimento (MBE, MOCVD) para a câmara de ultra-alto vácuo de um STM. A transferência da heteroestrutura de espessura nanométrica para um substrato de Au(111), permitiu-nos coletar informações sobre a densidade de estados dos pontos quânticos crescidos sob uma camada de GaAs de 10 nm e recobertos por 5 nm do mesmo material, apesar da presença de uma camada de óxido nativo sobre a fina heteroestrutura.

5.1 Microscopia e espectroscopia de pontos quânticos de InAs por tunelamento quântico

As nanomembranas apresentadas neste capítulo foram fabricadas a partir do processo de corrosão química da camada sacrificial (AlAs), como previamente descrito na Seção 3, no qual a heteroestrutura, após ser removida do substrato de GaAs original, foi colocada sobre um substrato de Au⁺(111)/Mica atômica e plana. As heteroestruturas são formadas por um substrato de GaAs(001) / AlAs(40 nm) / GaAs(10 nm) / QDs/WL de InAs(2.2 MLs) como mostram a Figura 5.1 (a). Dois tipos de amostras foram estudadas: pontos quânticos descobertos (1) e cobertos (2), onde uma fina camada de GaAs (5 nm) foi crescida sobre as nanoestruturas de InAs para favorecer o confinamento quântico dos estados eletrônicos do sistema. As imagens da nanomembrana depositada sobre o substrato de Au podem ser vistas na Figura 5.1 (b).

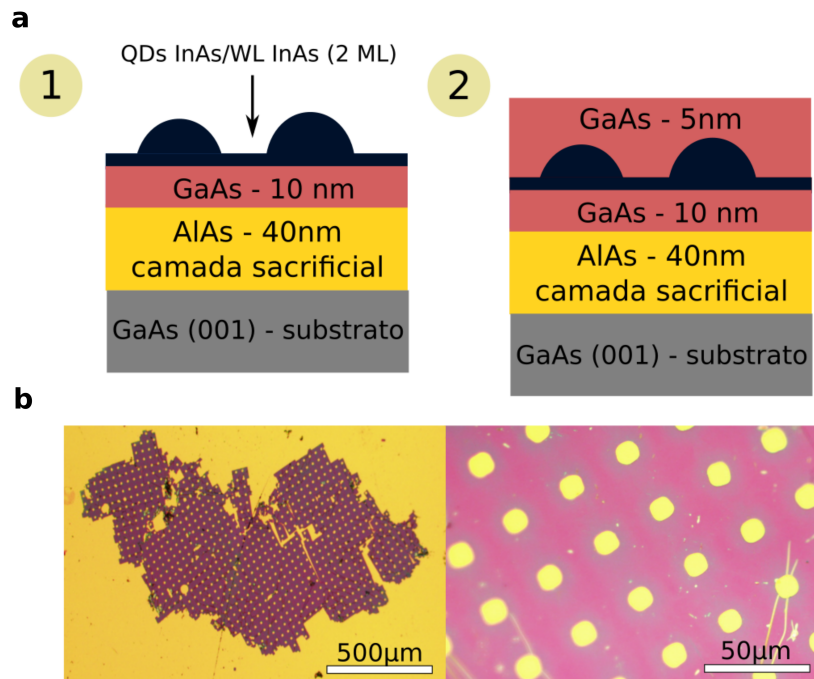


Figura 5.1 – (a) Esboço das heteroestruturas usadas neste trabalho: pontos quânticos de InAs (1) descobertos e (2) cobertos. (b) Imagens de microscopia óptica da nanomembrana sobre o substrato de Au.

As medidas de microscopia e espectroscopia de varredura por tunelamento foram realizadas no microscópio de ultra-alto vácuo (UHV) Omicron-GmbH VT-STM usando pontas de tungstênio preparadas *in-situ*. A título de ilustração, imagens do STM utilizado, que se encontra no laboratório de Nanoscopia UHV, são vistas na Figura 5.2. Todas as imagens de STM foram obtidas com temperaturas de 300 K e 20 K, e ambas apresentaram resultados semelhantes; além disso, usamos o modo de corrente constante para a aquisição de todas as imagens de STM.

Ao longo do experimento, notamos que espectros obtidos com tensões aplicadas V_s na amostras de 1,6 V ou 2,0 V, e correntes de tunelamento I_{tip} entre 60 pA e 100 pA não apresentavam mudanças consideráveis, sendo assim escolhemos usar $V_s = 1,6$ V e $I_{tip} = 100$ pA em todas as medidas. Para encontrar a densidade de estados em função da tensão aplicada a partir de um espectro de tunelamento, efetuamos a derivada dI/dV das medidas de $I(V)$. Lembramos que dI/dV é proporcional à densidade de estados¹ e V é proporcional à energia ($E=eV$). Além desta técnica de microscopia, usou-se também microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) para caracterizar a topografia das amostras logo após o crescimento epitaxial.

As Figuras 5.3 (a) e (c) mostram imagens de AFM ($1 \mu m^2$) e STM ($100 \times$

¹ Para maiores informações, consultar a Seção 3.5.

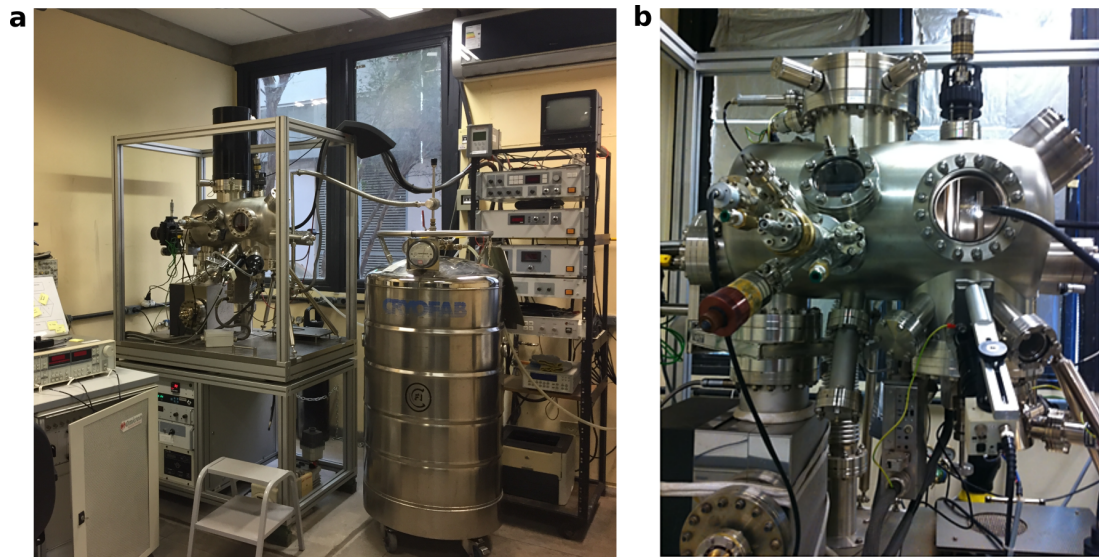


Figura 5.2 – (a) Microscópio de varredura por tunelamento em Ultra Alto Vácuo para medidas em baixa temperatura. (b) Imagem com maior proximidade mostrando sistema STM.

100 nm²) da amostra descoberta, respectivamente. Em ambas as imagens é possível observar a morfologia das nanoestruturas de InAs, que são identificadas como regiões mais claras (maior contraste) nas figuras por se encontrarem na superfície da heteroestrutura. A altura dos QDs são compatíveis em ambas as medidas (~5 nm).

Posteriormente realizamos medidas semelhantes nas amostras cobertas, que podem ser vistas nas Figuras 5.3 (b) e (d). Nelas, vemos que a medida de AFM tornou-se ineficiente para observar QDs na amostra coberta, considerando que tal técnica faz uso da interação direta da ponta do microscópio com a superfície da amostra; no entanto, as medidas de STM apresentam resultados satisfatórios para a caracterização das amostras cobertas. Este fenômeno é explicado qualitativamente pela Figura 5.3 (e). Como a técnica de microscopia por tunelamento faz uso não somente da topografia como também do fenômeno de tunelamento de portadores de carga entre a ponta do microscópio e a amostra, é possível observarmos a estrutura da amostra além da superfície, como é o caso da Figura 5.3 (d); no entanto, devido a ondulações que surgem durante a transferência da nanomembrana para o novo substrato, não foi possível obter uma imagem de STM em áreas muito extensas de ambas as amostras. Observamos que para se obter um resultado satisfatório e reprodutível, foi necessário mapear as amostras a uma taxa de varredura baixa e mesmo sob esta condição, ao varremos uma área superior à (300 × 300) nm², notávamos que a corrente de tunelamento tornava-se significativamente instável - fato que diversas vezes levou à destruição da ponta do STM.

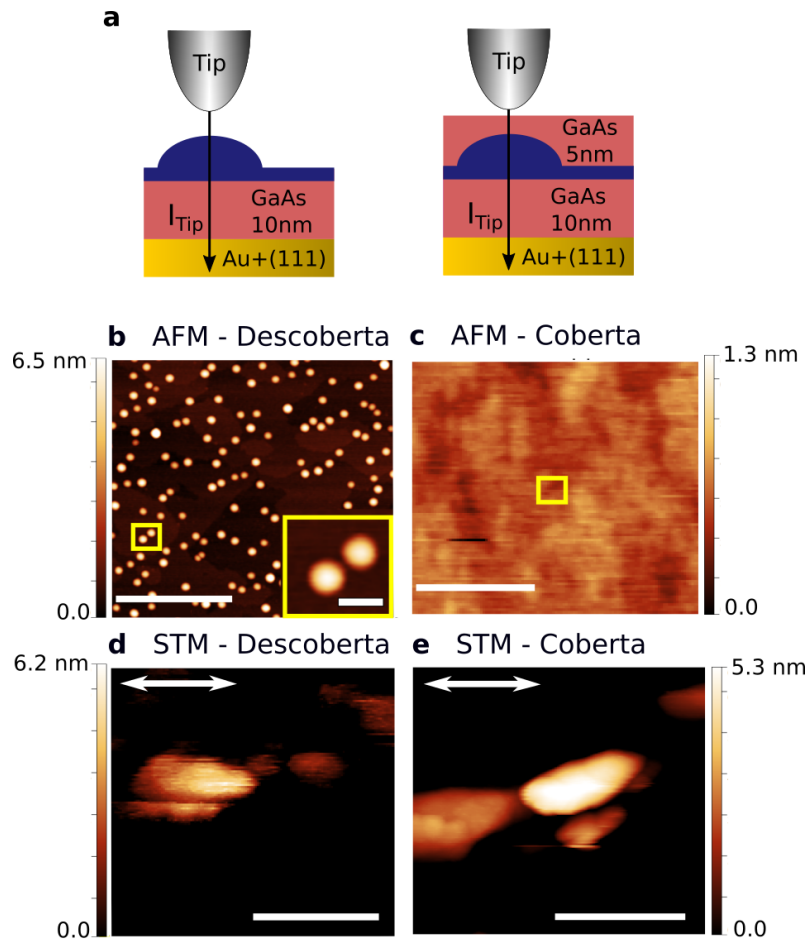


Figura 5.3 – A imagem (a) mostra um esboço da medida de STM/S em nossas amostras. (b) e (c) Imagens de microscopia de força atômica de QDs descobertos e cobertos, respectivamente. Barra de escala: 400 nm. Os quadrados amarelos em (b) e (c) representam uma área de $100 \times 100 \text{ nm}^2$. (d) e (e) Imagem de microscopia de varredura por tunelamento de uma área de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ das amostras descobertas e cobertas, respectivamente. Barra de escala: 40 nm. As imagens de STM foram obtidas usando $V_s=1,6 \text{ V}$, $I_{tip}=100 \text{ pA}$ e $T = 20 \text{ K}$.

A espectroscopia de tunelamento da amostra descoberta é vista na Figura 5.4. Três regiões diferentes foram medidas ao longo da amostra e observou-se que apesar das pequenas oscilações presentes em todas as curvas, não foram verificados quaisquer diferenças significativas entre os espectros medidos sobre o QD (regiões verde e azul) e sobre o substrato/WL (vermelho), somente oscilações fracas em posições arbitrárias. Os limites dos *gaps* do GaAs e do InAs são identificados na Figura 5.4. A assimetria apresentada na espectroscopia pode ser justificada a partir da função de onda da corrente de tunelamento, que apresenta uma componente exponencial em função da tensão aplicada [103].

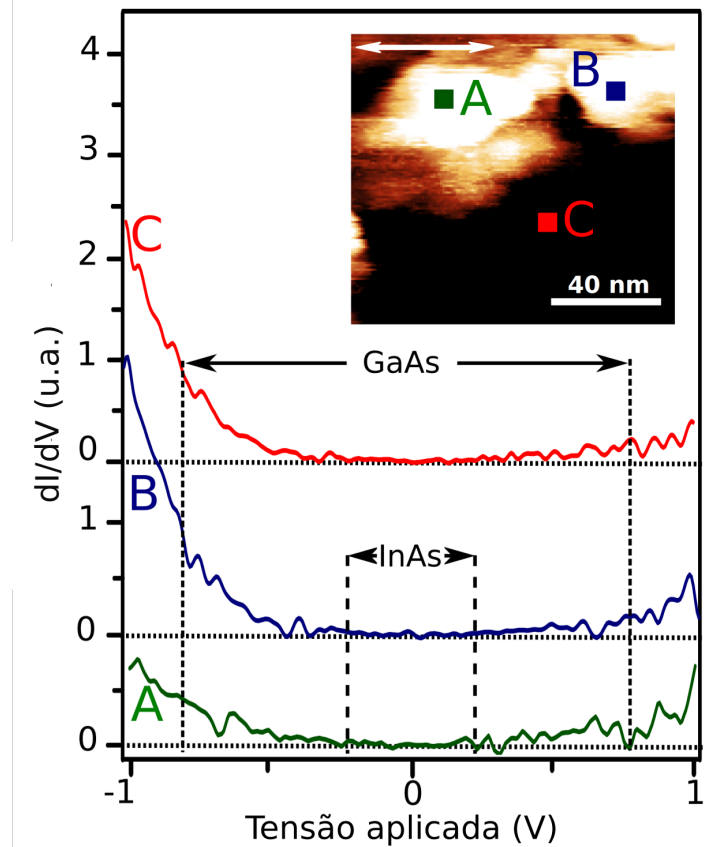


Figura 5.4 – Espectroscopia por tunelamento obtida na amostra de pontos quânticos descobertos. A imagem à direita mostra a morfologia por STM da região onde a espectroscopia foi medida. A imagem e a espectroscopia foram obtidas com $V_s=1,6$ V e $I_{tip}=100$ pA à temperatura de 20 K.

Ao contrário deste resultado, Maltezopoulos e colaboradores [35] publicaram um estudo em pontos quânticos de InAs/GaAs crescidas sobre um substrato de GaAs(001) dopado tipo *p* (que garante o tunelamento através da amostra), no qual foram observados os estados eletrônicos das nanoestruturas, mesmo sem a cobertura de GaAs que, como previamente discutido na Seção 2.3.1, foi considerado em alguns trabalhos essencial para medidas de espectroscopia por tunelamento em pontos quânticos de InAs [34, 36]. No entanto, os autores afirmam que para se obter medidas de espectroscopia confiáveis (e reproduzíveis), é estritamente necessário que a superfície da amostra não apresente uma camada de óxido formada pela exposição ao ar. Para tal, os QDs investigados no trabalho citado foram transferidos sob vácuo da câmara de crescimento MBE para o STM-UHV. Baseado nessa informação, propusemos que a camada de óxido de 1 ~ 3 nm [37–40] é a responsável para explicar os resultados de espectroscopia obtidos em nossos QDs descobertos.

Em seguida medidas de STS foram realizadas nas pontos quânticos recobertos

por GaAs. Nos resultados vistos na Figura 5.5 é possível notar que, ao contrário dos espectros dos QDs de InAs, nesta situação observamos claramente picos intensos que foram associados aos estados de energia discretos de pontos quânticos de InAs.

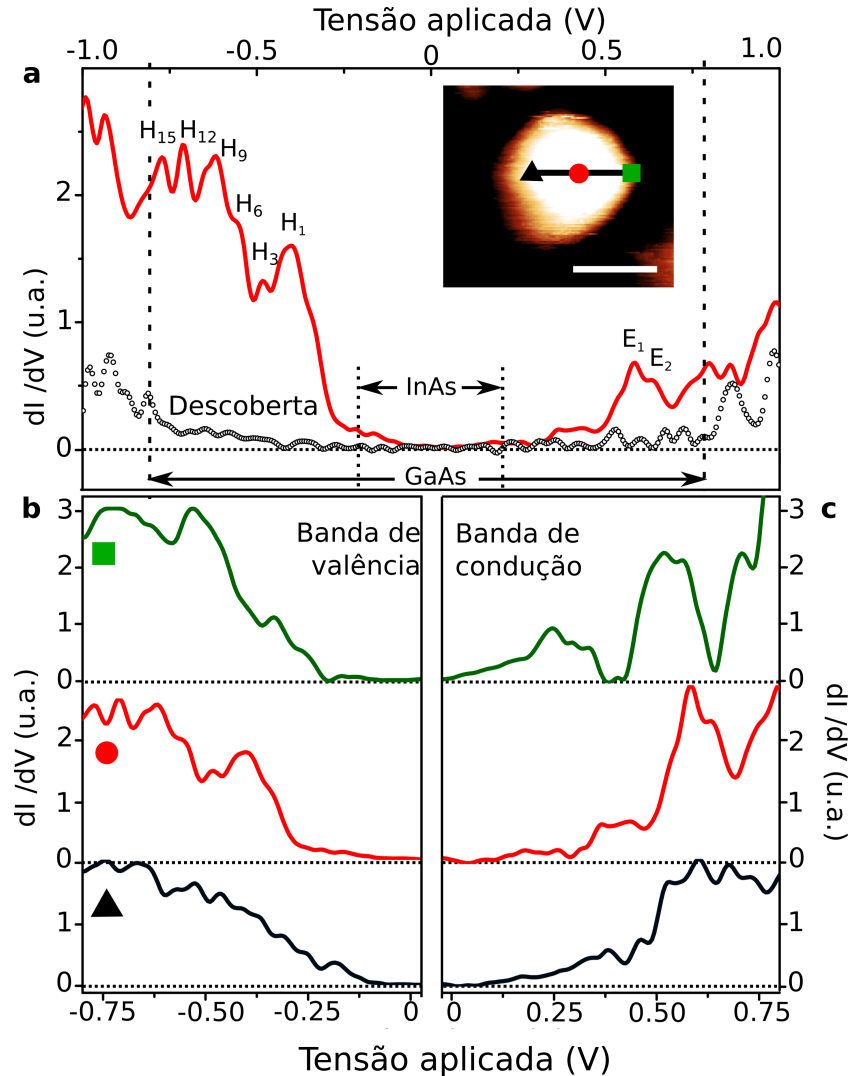


Figura 5.5 – Espectro por tunelamento obtido no centro do ponto quântico (curva vermelha) mostrado na imagem à direita e em um QD descoberto (curva de círculos pretos). Os estados observados na banda de valência e condução são representados por H e E, respectivamente. (b) Curvas dI/dV obtidas em posições diversas do mesmo ponto quântico medido em (a). A densidade de estados é referente à banda de valência. (c) Curvas dI/dV associadas à densidade de estados da banda de condução. As posições estão indicadas por formas geométricas, vistas também na imagem de STM. As curvas em (b) e (c) apresentam escalas A imagem e a espectroscopia foram obtidas com $V_s=1,6$ V e $I_{tip}=100$ pA à temperatura de 20 K. Barra de escala na imagem de STM em (a): 10 nm.

A Figura 5.5 (a) mostra espectros comparativos entre as amostras descoberta

(círculos pretos) e coberta (linha vermelha), onde vemos claramente a presença de picos intensos os pontos quânticos recobertos. Observamos também outros espectros obtidos no mesmo ponto quântico (Figs. 5.5 (b) e (c)), porém em regiões diferentes como podem ser identificados na imagem de STM mostrada no canto superior à direita. Para fins de esclarecimento, nota-se que os espectros indicados nas letras (b) e (c) apresentam valores distintos de dI/dV , 0 a 3 V e 0 a 0,75 V para as bandas de valência e condução, respectivamente. Nosso entendimento leva-nos a considerar os picos intensos como níveis de energia dos pontos quânticos, considerando que estes são observados nas regiões entre $-0,40$ e $-0,78$ V, e entre $0,55$ e $0,76$ V, que correspondem à região entre os *gaps* do InAs e do GaAs, como já apresentado nos capítulos anteriores. Assim, para uma melhor discussão dos dados observados, usamos a nomenclatura H_i e E_i , vista na Figura 5.5 (a), para identificar os estados considerados níveis de buracos e elétrons do ponto quântico, respectivamente.

Analisando as medidas da Figuras 5.5 (b) e (c), percebemos que os picos não se encontram nas mesmas regiões dos três espectros. A justificativa para este fenômeno está na distribuição espacial da função de onda dos estados discretos no ponto quântico, uma vez que as medidas de STS foram obtidas em diferentes regiões do mesmo QD. Nas referências [35, 36] os autores usaram medidas de varredura em linha sobre um ponto quântico individual onde foi observado a variação da intensidade dos estados observados localmente, como pode ser visto nas Figuras 5.6 (a) e (b)), retiradas da referência [35]. Além destes, outros estudos apresentados na literatura [34, 35] mostram por imagens de STM a distribuição da função de onda dos estados eletrônicos da nanoestrutura analisada. Para tal, realizou-se uma espectroscopia resolvida espacialmente onde uma imagem de STM é obtida usando, como tensão aplicada, um valor associado ao estado que deseja-se caracterizar. Como a técnica de STM envolve imagens de topografia a partir do tunelamento através da amostra, somente as regiões no qual um determinado estado encontra-se espacialmente aparecerá na medida de STM. A Figura 5.6 demonstra este tipo de medida realizada em pontos quânticos de InAs/GaAs [35]. Contudo, é necessário comentar que nos trabalhos citados não existe uma barreira do GaAs entre a ponta do STM e a amostra, já que na referências os autores realizaram medidas em QDs sem cobertura [35] ou em corte transversal [34]. Em nosso caso, as medidas foram realizadas por cima da amostra, e conseqüentemente apresentam a barreira de GaAs no caminho, ou seja, a tensão aplicada mínima deve ser referente ao *gap* do GaAs ($\sim 1,5$ V). Este fato justifica porque não foi possível obter um resultado de espectroscopia resolvida no espaço em nossa amostra coberta.

Neste ponto da discussão encontra-se em aberto uma justificativa satisfatória

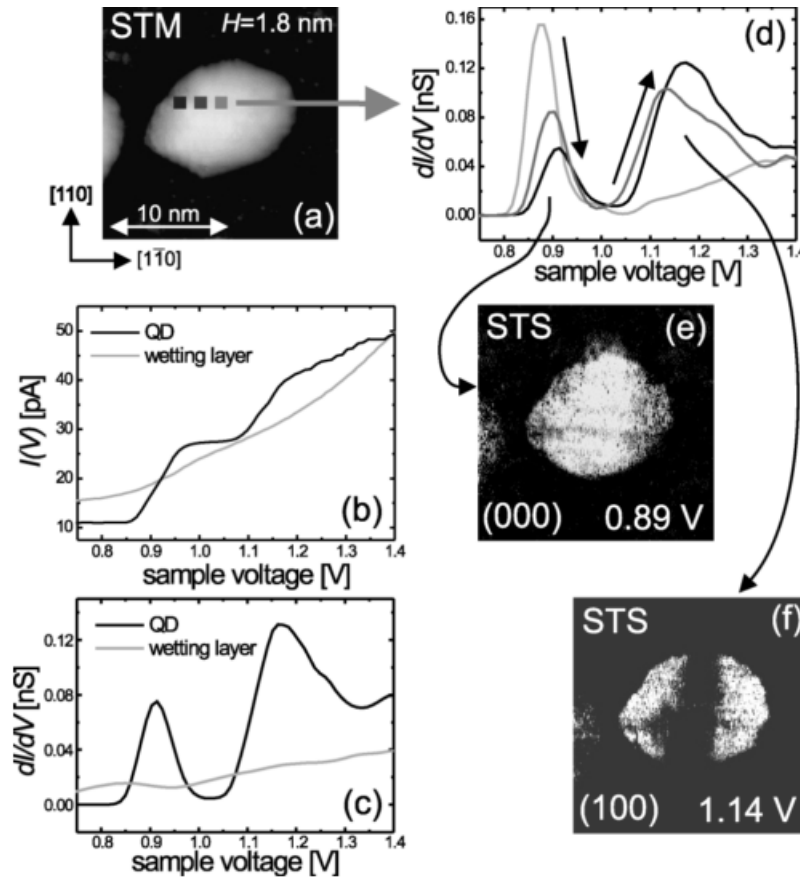


Figura 5.6 – STM/S em um ponto quântico de InAs/GaAs. (a) Imagem de corrente constante, $V_{\text{sample}} = 1.7 \text{ V}$, $I_{\text{tip}} = 50 \text{ pA}$. Altura e direção cristalográfica estão indicadas. (b) Curva $I(V)$ medida nos pontos quânticos e na *wetting layer*, V_{sample} , $I_{\text{tip}} = 50 \text{ pA}$. (c) Curvas dI/dV obtidas simultaneamente usando o *lock-in*. (d) Curvas dI/dV obtidas em diferentes posições indicadas na imagem (a). (e) e (f) dI/dV resolvidas espacialmente com $V_{\text{sample}} = 0.89 \text{ V}$ e $V_{\text{sample}} = 1.14 \text{ V}$, respectivamente. Figura retirada da referência [35].

para o fato de observarmos os estados dos pontos quânticos somente nas amostras cobertas, considerando que ambas as amostras apresentam a mesma camada de óxido e que, como citado acima, referências mostram que é possível medir os níveis eletrônicos de pontos quânticos de InAs descobertas por STS. Para explicarmos este fenômeno, consideramos fundamental discutir sobre dois efeitos presentes em uma nanomembrana exposta ao ar após o crescimento epitaxial: **1.** depleção de cargas espaciais e **2.** camada de óxido.

O efeito que a camada de depleção de cargas gera em nossas heteroestruturas é explicado a seguir. A partir das equações propostas no Capítulo 2 (eqs. 2.6, 2.8 e 2.7) construímos o diagrama de bandas de ambas as amostras, como mostra a Figura 5.7. Para tal, consideramos uma baixa dopagem tipo p , comumente presente em amostras

crescidas por MBE, de valor $N_A = 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ e, a partir das equações citadas, encontramos o o valor para o alcance da região de depleção $d = 200 \text{ nm}$. Levando em conta as equações 2.6, 2.8 e 2.7, sabe-se que a região de depleção ocasionada por um potencial elétrico presente, é descrita por uma equação exponencial. A soma quantitativa destes potenciais atuantes leva à curvatura observada na Figura 5.7.

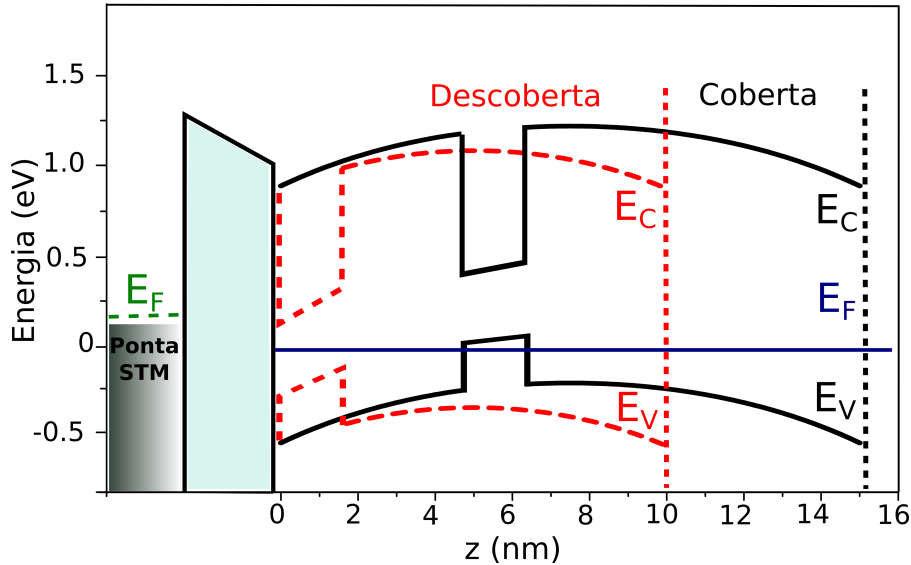


Figura 5.7 – Esboço da região de depleção presente nas heteroestruturas de pontos quânticos descobertos (linha em preto) e coberto (linha pontilhada em vermelho).

O curvamento de bandas causado pela depleção modifica a posição do nível de Fermi dentro do material, bem como o comportamento dos portadores de carga na heteroestrutura, porém a depleção de cargas não altera a estrutura eletrônica do material - a distância entre os níveis discretos de energia dentro do ponto quântico, bem como o número de estados existentes permanecem iguais à configuração anterior à depleção das cargas. Contudo, fenômenos não estáticos sofrem interferência da região de depleção na amostra. Medidas de espectroscopia óptica [14] e elétricas [122] mostram como a presença da depleção de cargas é responsável por modificar a resposta do material. Os resultados apresentados para a amostra coberta também podem ser explicados a partir da Figura 5.7. Nela vemos que a camada de depleção afetará os pontos quânticos descobertos de forma mais significativa por esta apresentar uma assimetria consideravelmente maior na estrutura de bandas que pode ser responsável pela menor probabilidade de manter os portadores de carga dentro da nanoestrutura.

O outro efeito capaz de interferir na estrutura dos QDs é a presença de uma camada de óxido. Em ambas as nossas amostras toda a superfície da heteroestrutura é exposta ao ar - após o crescimento, durante a fabricação das NMs e anteriormente às medidas de STM/S-UHV. Todavia, o processo de oxidação torna-se mais destrutivo

para os pontos quânticos descobertos do que os cobertos, pois no primeiro caso toda a superfície dos QDs sofre o efeito da camada de óxido, enquanto nos QDs cobertos somente a superfície da camada de GaAs irá deteriorar-se com a oxidação. Nas amostras cobertas este efeito não afetará diretamente os QDs e, conseqüentemente, não irá alterar as propriedades eletrônicas dos pontos quânticos. Para o caso das amostras descobertas (QDs expostos) consideramos que a oxidação gera defeitos estruturais em toda a superfície dos pontos quânticos capazes de aprisionar cargas e modificar as propriedades eletrônicas das mesmas, bem como danificar a estrutura cristalina do material.

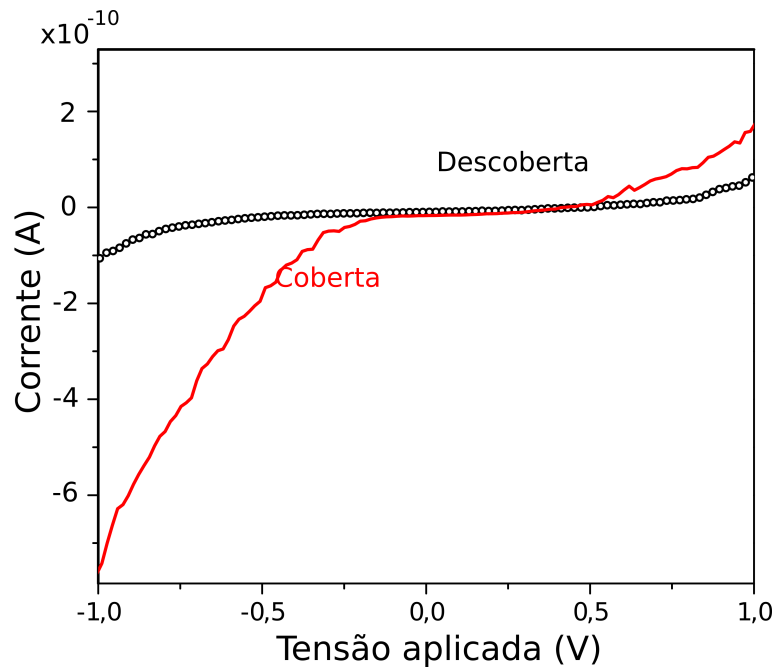


Figura 5.8 – Curva $I(V)$ das amostras coberta (linha vermelha) e descoberta (círculos pretos) obtidas com tensão aplicada na amostra de $V_s = 1,6$ V, corrente de tunelamento $I_{tip} = 100$ pA e $T = 20$ K.

É conhecido também que a presença da camada de óxido nativo aumenta a resistividade local do sistema à medida em que a espessura do óxido torna-se maior, o que implica em uma resposta consideravelmente menos eficiente das nanoestruturas. Este último efeito pode ser verificado pela medida $I(V)$ vista na Figura 5.8. Considerando que ambas as amostras foram medidas com a mesma tensão $V_s = 1,6$ V e corrente de tunelamento $I_{tip} = 100$ pA, espera-se que as curvas $I(V)$ apresentem resultados semelhantes se as amostras tivessem camadas de óxido similares. Entretanto, observa-se que a amostra descoberta (mais fina que a coberta em sua espessura total), apresenta uma corrente menor para tensões aplicadas inferiores ao gap do GaAs. Desta forma, considerando que estamos comparando curvas $I-V$ (medidas

de STS) com a ponta posicionada no sobre topo central dos QDs, é válido afirmar que a camada de óxido formada no topo dos pontos quânticos de InAs descobertos deve ser mais espessa que o óxido formado acima da camada de GaAs, deteriorando fortemente a resposta eletrônica das nanoestruturas.

5.1.1 Cálculos dos estados eletrônicos de pontos quânticos de InAs/GaAs

Após os resultados obtidos experimentalmente, cálculos foram realizados com o intuito de se obter um entendimento completo sobre os espectros da amostra coberta, levando em consideração tanto a presença da região de depleção, como o efeito Stark causado devido as medidas de STM/S. Os resultados apresentados a seguir foram calculados em colaboração com o Dr. Carlos A. P. Murillo, do Departamento de Física, Universidad Del Valle na Colômbia, a partir do método proposto por Gangopadhyay e colaboradores [71] que faz uso da aproximação da massa efetiva para encontrar os autovalores da equação de Schrödinger.

Tal como descrito brevemente na Seção 2.3, a equação de Schrödinger para os elétrons da banda de condução e para os buracos da banda de valência, quando existe a presença de um campo elétrico \mathcal{E} é dado por:

$$\left[\mp \frac{1}{2} \left(\nabla \frac{m_e}{m_{\pm}^*} \cdot \nabla \right) + (V_{(\pm)} \mp e|\vec{\mathcal{E}}|z) \right] \Psi_{\pm}(\vec{r}) = E_{\pm} \Psi_{\pm}(\vec{r}), \quad (5.1)$$

onde $m_+ = m_e^*(\vec{r})$ e $m_- = m_h^*(\vec{r})$ são as funções da massa efetiva das partículas em uma heteroestrutura, respectivamente. $V_+ = V_{CB}$ e $V_- = V_{VB}$ representam o perfil da estrutura de bandas ao longo da direção de crescimento da amostra estudada. Para simular os resultados obtidos pelo STM, introduziu-se um campo externo longitudinal $\vec{\mathcal{E}}$ gerado pelos portadores de carga da ponta que atravessam por tunelamento a amostra, ou vice-versa. Escolhe-se a energia de Rydberg $R_y = 13.6$ eV tal que a equação 5.1 torna-se adimensional. A equação 5.1 pode se tornar um problema de autovalor considerando os pontos a seguir: primeiro computa-se os $g_{lmn}(\vec{r}) = R_{lm}(r)\phi_m(\varphi)Z_n(z)$, com uma geometria cilíndrica de raio R e largura L , onde

$$\begin{aligned} R_{lm}(r) &= \frac{\sqrt{2}}{R J_{l+1}(\alpha_{lm})} J_l \left(\alpha_{lm} \frac{r}{R} \right), \\ \phi_m(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(il\varphi), \\ Z_n(z) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left(\frac{n\pi}{L} z \right). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Aqui $J_l(x)$ é a função de Bessel de primeira ordem. Considera-se o cilindro feito do mesmo material do substrato, ou seja, a heteroestrutura é crescida ao longo da direção cristalográfica (001). Assim, expansão da função de onda é tal que $\Psi_{\pm}(\vec{r}) = \sum_{lmn} C_{lmn}^{k,\pm} g_{lmn}(\vec{r})$, o que leva a um problema de autovalor do tipo

$$(A^{(\pm)})_{l'm'n'}^{lmn} - E\delta_{l'l}\delta_{m'm}\delta_{n'n} = 0, \quad (5.3)$$

onde a matriz característica $A_{l'm'n',lmn}$ assume a forma (ver Ref. [68] para mais detalhes):

$$\begin{aligned} (A^{(\pm)})_{l'm'n'}^{lmn} = & \mp \int dV g_{l'm'n'}^*(\vec{r}) \nabla \left(\frac{m_e}{m_{\pm}^*(\vec{r})} \right) \cdot \nabla g_{lmn}(\vec{r}) \\ & \mp \int dV \left(\frac{m_e}{m_{\pm}^*(\vec{r})} \right) g_{l'm'n'}^*(\vec{r}) \nabla^2 g_{lmn}(\vec{r}) \\ & + \int dV g_{l'm'n'}^*(\vec{r}) V_{\pm}(\vec{r}) g_{lmn}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (5.4)$$

Como proposto na referência [71], qualquer heteroestrutura semicondutora que deseje-se estudar pode construída como descrito a seguir. Primeiro retira-se do cilindro inicial a área referente à geometria da estrutura presente, como poços ou pontos quânticos, que deve ser composta do material de interesse, como por exemplo pontos quânticos de InAs crescidos em um poço de GaAs. Desta maneira, pode-se construir uma heteroestrutura como as estudadas amplamente nas referências [68, 123, 124]. O procedimento geral para a construção de um amostra a ser numericamente estudada está ilustrado na Figura 5.9 e leva à matriz característica

$$\begin{aligned} A_{l'm'n'}^{lmn} = & [A_{l'm'n'}^{lmn}]_{cil}^{sbt} \\ & + \sum_i \left([A_{l'm'n'}^{lmn}]_{QD_i}^{mat} - [A_{l'm'n'}^{lmn}]_{QD_i}^{sbt} \right) \\ & + \sum_i \left([A_{l'm'n'}^{lmn}]_{QW ell_i}^{mat} - [A_{l'm'n'}^{lmn}]_{QD_i}^{sbt} \right), \end{aligned} \quad (5.5)$$

onde $[\dots]_{camada}^{material}$ indica a região, e o material, a serem substituídos, como explicado anteriormente. *sbt* e *mat* são abreviações para substrato e material, respectivamente. A matriz completa $A_{l'm'n'}^{lmn}$, com dimensão dada por $dim(A) = l_{max} \times m_{max} \times n_{max}$, é diagonalizada numericamente usando a sub-rotina LAPACK [125].

No caso deste trabalho, a técnica de STM permite estudar os pontos quânticos isoladamente, assim, pela construção, pode-se escolher uma estrutura que preserve a simetria azimutal, fixando perfeitamente um ponto quântico centrado na seção transversal do cilindro. Desta maneira, l se torna um bom numero quântico e pode-se

diagonalizar a matriz para cada l independentemente, sendo $A_{l'm'n'}^{lmn} = A_{m'n'}^{(l)mn} \delta_{l,l'}$ e, consequentemente $\dim(A) = n_{max} \times m_{max}$.

As variáveis escolhidas para os cálculos descritos foram pontos quânticos com formato de lente, altura de $h_0 = 5 \text{ nm}$, raio de $R_0 = 15 \text{ nm}$ e a heteroestrutura é formada por $W_{GaAs}(10 \text{ nm})/ WL_{InAs}(1 \text{ nm})/ QD_{InAs}(5 \text{ nm})/ W_{GaAs}(5 \text{ nm})$, onde W, WL e QD significam as camadas de GaAs, *wetting layer* e pontos quânticos, respectivamente. A diagonalização da matriz característica foi realizada com uma dimensão típica de 6000×6000 for $l = 0, 1, 2, 3$ e 4 , para o qual os resultados apresentam uma boa convergência. Os potenciais elétricos usados foram $1, 6 \text{ V}$ e a equação 2.8, citada no Capítulo 3.

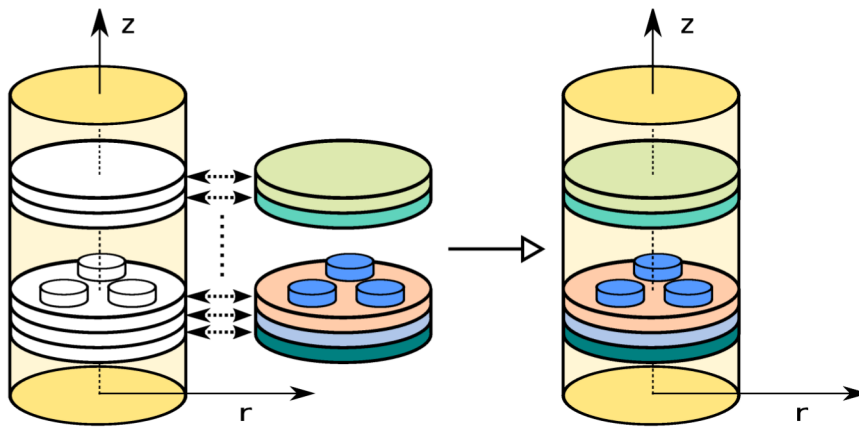


Figura 5.9 – Construção da heteroestrutura semicondutora usada para os cálculos teóricos.

A Tabela 5.1 mostra os estados de buraco e elétrons calculados pelo método teórico descrito acima e os resultados experimentais indicados na Figura 5.5 (a). Observamos de início que os estados de elétrons obtidos teoricamente satisfazem os resultados experimentais apresentados na Figura 5.5 e também na última coluna da Tabela 5.1. Contudo, para os estados de buracos é necessário uma discussão mais detalhada.

A princípio, devemos lembrar que a resolução em energia do STS é aproximadamente $4kT$ [103] (onde $k = 8,6173324 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ é a constante de Boltzmann e $T(K)$ a temperatura usada durante a espectroscopia), que em nosso caso assume o valor de $\sim 10 \text{ meV}$. Contudo, considerando que a diferença entre os estados obtidos pelo cálculo teórico (primeira coluna da Tabela 5.1) é 4 meV ou menos, uma associação direta entre os estados de energia teóricos e experimentais não é realizável. Assim, criamos a segunda coluna presente na Tabela 5.1 com os valores médios dos níveis eletrônicos de buracos que apresentam uma diferença igual ou menor que 10 meV , o qual chamamos de “Níveis de buraco (sobreposição)”.

Níveis de buraco (teórico) (eV)	Níveis de buraco (sobreposição) (eV)	# Nível
-0.4008	<u>0.401</u>	<u>H₁</u>
-0.4338		
-0.4339	-0.439	H ₂
-0.4447		
-0.4451		
-0.4779	<u>-0.478</u>	<u>H₃</u>
-0.4785		
-0.4938		
-0.4967	-0.497	H ₄
-0.4986		
-0.5003		
-0.5181	-0.524	H ₅
-0.5306		
-0.5470		
-0.5540	<u>-0.555</u>	<u>H₆</u>
-0.5582		
-0.5644	-0.578	H ₇
-0.5775		
-0.5981		
-0.5985	-0.600	H ₈
-0.6038		
-0.6178	<u>-0.618</u>	<u>H₉</u>
-0.6366		
-0.6398	-0.640	H ₁₀
-0.6452		
-0.6736	-0.674	H ₁₁
-0.6990		
-0.7008	<u>-0.704</u>	<u>H₁₂</u>
-0.7223	-0.722	H ₁₃
-0.7425		
-0.7428	-0.743	H ₁₄
-0.7618	<u>-0.762</u>	<u>H₁₅</u>
-0.7803	-0.780	H ₁₆
Níveis de elétron (teórico) (eV)	Níveis de elétron (experimental) (eV)	# Nível
0.572	0.58	E ₁
0.667	0.63	E ₂

Tabela 5.1 – Valores teóricos e experimentais obtidos para os estados confinados de elétrons e buracos observados nas bandas de condução e valência, respectivamente.

Também nesta segunda coluna, os estados de buracos (sobrepostos a partir da condição descrita no parágrafo anterior) foram divididos em dois grupos. O primeiro em **negrito e sublinhado**, representando os estados correspondentes aos valores experimentais e o segundo grupo, que correspondem aos valores teóricos que não foram diretamente observados no espectro experimental (Fig.5.5 (a)). Na segunda coluna da Tabela observamos que a diferença entre os estados corresponde a valores entre 20 meV e 30 meV ($H_1, H_3, H_6, H_9, H_{12}, H_{15}$). Tal resultado é satisfatório considerando que nos estudos sobre pontos quânticos de InAs presentes na literatura usualmente a diferença entre os estados eletrônicos, observados principalmente por medidas de fotoluminescência, é de aproximadamente 30 meV para pontos quânticos coerentes de InAs/GaAs [14, 77, 126].

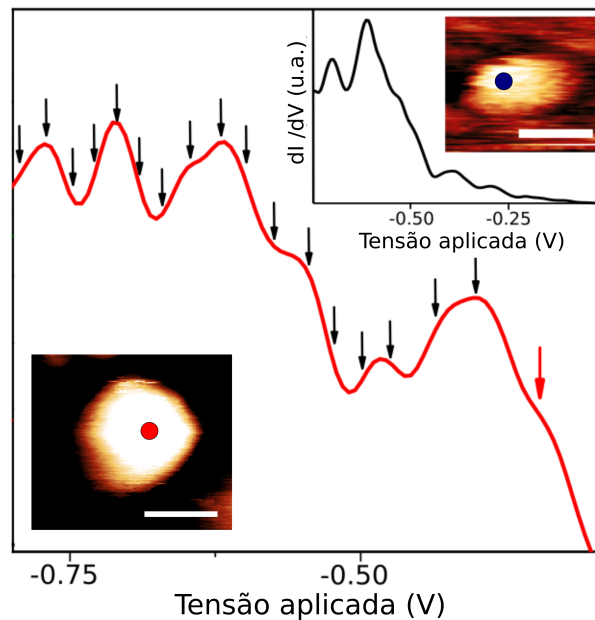


Figura 5.10 – Espectro dI/dV da banda de valência do ponto quântico coberto (obtido na região do círculo vermelho), como já mostrado na Figura 5.5. As setas em preto indicam os estados excitônicos do QD e a seta em vermelho indica a presença de um estado dentro do *gap* do InAs. No topo à direita: Espectro dI/dV da banda de valência de outro ponto quântico, obtido na região definida pelo círculo azul escuro. As espectroscopias e as imagens foram obtidas com $V_s=1,6$ V e $I_{tip}=100$ pA à temperatura de 20 K. Barra de escala na imagem de STM em (a): 10 nm.

No entanto, a Figura 5.10 mostra em detalhes o espectro da banda de valência do ponto quântico coberto apresentado em Fig. 5.5. Nela, observamos que diversos estados excitônicos, indicados por setas em preto, são vistos, o que nos levar a dizer que, apesar da sobreposição de estados que apresentam energia entre 3 meV e 4 meV,

os estados que apresentam diferença de aproximadamente 10 meV, correspondente à resolução do STM, como descrito no parágrafo anterior, pode ser observado, contribuindo assim para a validação dos estados de buracos encontrados por cálculos teóricos, apresentados na segunda coluna da Tabela 5.1. No canto superior á direita, vemos um espectro associado a outro ponto quântico da mesma amostra, no qual é possível observar também a presença de estados excitônicos dos QDs.

6 Conclusões

Apresentamos nesta tese um estudo sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de pontos quânticos de InAs/GaAs livres do substrato original. Para tal, fizemos uso da fabricação de nanomembranas, que mostrou-se extremamente eficaz para a observação de fenômenos físicos até então inexplorados ou sob condições distintas das comumente utilizadas para a fabricação e medida experimental. Os trabalhos desta tese foram realizados após a transferência de nanoestruturas semicondutoras para diferentes substratos, possibilitando o uso de técnicas completas para a obtenção informações novas, apresentadas no primeiro trabalho, e resultados consistentes com a literatura sob condições de medidas simples e eficazes, como é visto no segundo trabalho.

A primeira discussão aborda uma análise estatística sobre o *strain* no plano, observado em uma heteroestrutura composta por ilhas de InAs/GaAs, via microscopia eletrônica de transmissão e difração de raio-X por transmissão. Tais medidas foram possíveis devido à fina espessura das nanomembranas utilizadas (~ 10 nm). Mostramos neste trabalho que estados de relaxamento de nanoestruturas podem ser obtidas com relevância estatística a partir de uma análise obtida em NMs investigadas por TEM. Em particular, a observação de estados de relaxamento de *strain* intermediários da rede do material, que poderia levar a um cenário inconclusivo se observado apenas por difração de raio-X, tornou-se claro com uma observação direta de imagens das ilhas por TEM. Foi mostrado que nas nanoestruturas estudadas, ilhas que apresentam relaxamento completo (total) em apenas uma direção, bem como ilhas que apresentam uma combinação de relaxamento parcial e total em direções perpendiculares, são a maioria dos objetos observados em nosso estudo. Tal fato revela que os cenários de espessura crítica entre a formação de ilhas coerentes e o surgimento de ilhas incoerentes pode ser detalhado em processos mais refinados, como relaxamento parcial e surgimento e propagação das discordâncias. Esta análise propicia uma rica e inesperada evolução de relaxamento de *strain* em sistemas epitaxiais. Imagens de sessão transversal obtidas por HRTEM foram comumente utilizadas para a observação de defeitos singulares em nanoestruturas cristalinas e filmes finos, que levam à informações locais sobre o sistema de deslizamento (vetor de

Burgers, plano de deslizamento, direção de propagação da discordância, etc), porém em tal configuração somente um número pequeno de objetos em uma plano limitado pode ser analisado. Em nosso trabalho, embora discordâncias ou defeitos da rede não possam ser diretamente observados, suas implicações ao longo da rede são claramente identificadas.

No segundo trabalho apresentado nesta tese, levamos em consideração a facilidade em se transferir uma heteroestrutura semicondutora para o substrato de interesse, o que nos possibilitou o estudo da densidade de estados confinados em pontos quânticos de InAs cobertos por uma fina camada de GaAs. A metodologia que propusemos nessa discussão está em tornar o uso do STM mais versátil, oferecendo uma alternativa à necessidade de sistemas de medidas com crescimento *in-situ*, por exemplo. Mostramos que a transferência de uma nanomembrana semicondutora para a superfície de substratos condutores (Au em nosso caso) permite realizar medidas de microscopia e espectroscopia de varredura por tunelamento com resolução suficiente para observar os níveis energéticos de buracos e elétrons nos pontos quânticos. A condição de medida local da técnica de STS permite identificar nanoestruturas individuais na membrana (como pontos quânticos ou estruturas nanométricas). Apesar da camada de óxido nativo, usualmente com $1 \sim 3$ nm, a aquisição dos dados de STS foram satisfatórios nas ilhas cobertas por GaAs e os resultados são compatíveis com os estudos presentes na literatura, onde usualmente obtém-se espectros por tunelamento sob condições de crescimento e medidas que impeçam a oxidação da superfície. Permanece, entretanto, uma limitação para as medidas de espectroscopia em nossas amostras descobertas.

Em resumo, ao longo do doutorado investigamos o uso de nanomembranas como uma possibilidade em se explorar propriedades físicas apenas modificando variáveis que apresentam-se estáticas em sistemas fixos ao substrato. Assim, características como espessura ou depleção (que depende da dopagem) em uma NM, são complementares a alterar propriedades físicas como tamanho da nanoestrutura, crescimento de barreiras, composição e temperatura de crescimento, que são definidos ao longo do processo tradicional de fabricação de uma estrutura semicondutora.

Referências

- [1] J. Rudolph, R. Hey, and P. V. Santos. Long-range exciton transport by dynamic strain fields in a GaAs quantum well. *Physical Review Letters*, 99(4):1–4, 2007. Citado na página 10.
- [2] O. D. D. Couto, F. Iikawa, J. Rudolph, R. Hey, and P. V. Santos. Anisotropic spin transport in (110) GaAs Quantum wells. *Physical Review Letters*, 98(3):1–4, 2007. Citado na página 10.
- [3] P. Gupta, A. A. Rahman, S. Subramanian, S. Gupta, A. Thamizhavel, T. Orlova, S. Rouvimov, S. Vishwanath, V. Protasenko, M. R. Laskar, H. G. Xing, D. Jena, and A. Bhattacharya. Layered transition metal dichalcogenides: promising near-lattice-matched substrates for GaN growth. *Nature Publishing Group*, 2015. Citado na página 10.
- [4] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105:136805, Sep 2010. Citado na página 10.
- [5] Z. Sun, I. Swart, C. Delerue, D. Vanmaekelbergh, and P. Liljeroth. Orbital and charge-resolved polaron states in CdSe dots and rods probed by scanning tunneling spectroscopy. *Physical Review Letters*, 102(19):100–103, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 35.
- [6] U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz, and O. Millo. Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots. *Nature*, 400(6744):542–544, 1999. Citado na página 10.
- [7] S. Birindelli, M. Felici, J. S. Wildmann, A. Polimeni, M. Capizzi, A. Gerardino, S. Rubini, F. Martelli, A. Rastelli, and R. Trotta. Single photons on demand from novel site-controlled GaAsN/GaAsN:H quantum dots. *Nano Letters*, 14(3):1275–1280, 2014. Citado na página 10.
- [8] A. Lenz. Atomic structure of capped In(Ga)As and GaAs quantum dots for optoelectronic devices. 2008. Citado na página 10.
- [9] R. Ferreira, O. Verzelen, and G. Bastard. Optical properties of excitonic polarons in semiconductor quantum dots. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 21(2-4):164–170, 2004. Citado na página 10.

- [10] D. Bimberg, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O. G. Schmidt, M. H. Mao, V. M. Ustinov, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kopev, Z. I. Alferov, S. S. Ruvimov, U. Gosele, and J. Heydenreich. InAs-GaAs quantum dots: From growth to lasers. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 194(1):159–173, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 29.
- [11] D. Loss and D. P. DiVincenzo. Quantum computation with quantum dots. *Phys. Rev. A*, 57:120–126, Jan 1998. Citado na página 10.
- [12] R. Trotta, J. S. Wildmann, E. Zallo, O. G. Schmidt, and A. Rastelli. Highly Entangled Photons from Hybrid Piezoelectric-Semiconductor Quantum Dot Devices. *Nano Lett.*, 14(6):3439–3444, 2014. Citado na página 10.
- [13] F. Cavallo and M. G. Lagally. Semiconductor nanomembranes: a platform for new properties via strain engineering. *Nanoscale Research Letters*, 7:171–182628, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 48.
- [14] L. A. B. Marçal, B. A. T. Rosa, G.A.M. Safar, R.O. Freitas, O. G. Schmidt, P. S. S. Guimarães, Ch. Deneke, and A. Malachias. Observation of Emission Enhancement Caused by Symmetric Carrier Depletion in III-V Nanomembrane Heterostructures. *ACS Photonics*, 1(9):863–870, 2014. Citado 8 vezes nas páginas 10, 12, 13, 29, 33, 48, 91 e 97.
- [15] B. L. T. Rosa, L. A. B. Marçal, R. R. Andrade, L. D. Pinto, W. N. Rodrigues, P. L. Souza, M. P. Pires, R. W. Nunes, and A. Malachias. Observation of partial relaxation mechanisms via anisotropic strain relief on epitaxial islands using semiconductor nanomembranes. *Nanotechnology*, 28(30):305702, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 18.
- [16] A. Malachias, Y. Mei, R. K. Annabattula, Ch. Deneke, P. R. Onck, and O. G. Schmidt. Wrinkled-up Nanochannel Networks: Long-Range Ordering, Scalability, and X-ray Investigation. *ACS Nano*, 2:1715–1721, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 48.
- [17] C. C. B. Bufon, J. D. C. Gonzalez, D. J. Thurmer, D. Grimm, M. Bauer, and O. G. Schmidt. Self-assembled ultra-compact energy storage elements based on hybrid nanomembranes. *Nano Lett.*, 10:2506, 2010. Citado na página 10.
- [18] D. Grimm, C. C. B. Bufon, Ch. Deneke, P. Atkinson, D. J. Thurmer, F. Schaffel, S. Gorantla, A. Bachmatiuk, and O. G. Schmidt. Rolled-up nanomembranes as compact 3d architectures for field effect transistors and fluidic sensing applications. *Nano Lett.*, 13:213, 2013. Citado na página 10.

- [19] J. Liang, L. Huang, N. Li, Y. Huang, Y. Wu, S. Fang, J. Oh, M. Kozlov, Y. Ma, F. Li, R. Baughman, and Y. Chen. Electromechanical actuator with controllable motion, fast response rate, and high-frequency resonance based on graphene and polydiacetylene. *ACS Nano.*, 5:4508, 2012. Citado na página 10.
- [20] J. Viventi, D-H. Kim, J. D. Moss, Y-S. Kim, J. A. Blanco, N. Annetta, A. Hicks, J. Xiao, Y. Huang, D. J. Callans, J. A. Rogers, and B. Litt. A Conformal, Bio-Interfaced Class of Silicon Electronics for Mapping Cardiac Electrophysiology. *Science Translational Medicine*, 2(24), 2010. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 11.
- [21] L. Sun, G. Qin, J-H. Seo, G. K. Celler, W. Zhou, and Z. Ma. 12-GHz Thin-Film Transistors on Transferable Silicon Nanomembranes for High-Performance Flexible Electronics. *Small*, 6(22):2553–2557, 2010. Citado na página 11.
- [22] Ingrid D. Barcelos, Luciano G. Moura, Rodrigo G. Lacerda, and Angelo Malachias. Observation of strain-free rolled-up CVD graphene single layers: Toward unstrained heterostructures. *Nano Letters*, 14(7):3919–3924, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 12.
- [23] A. Rosenauer. Transmission Electron Microscopy of Semiconductor Nanostructures. 199(May):130–140, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 55.
- [24] L. Canali, J. W. G. Wildöer, O. Kerkhof, and L. P. Kouwenhoven. Low temperature STM on InAs (110) accumulation surfaces. *Applied Physics A*, 66(110):113–116, 1998. Citado na página 13.
- [25] B. Alicja, Z. Jiong, G. S. Madhukar, M. I. G. Gonzalez, W. Jerzy, L. Changgu, E. Juergen, and R. M. Hermann. Low Voltage Transmission Electron Microscopy of Graphene. *Small*, 12(10):1251–1251, 2015. Citado na página 13.
- [26] A. W. Robertson and J. H. Warner. Atomic resolution imaging of graphene by transmission electron microscopy. *Nanoscale*, 5:4079–4093, 2013. Citado na página 13.
- [27] M.-I. Richard, V. Favre-Nicolin, G. Renaud, T. U. Schüllli, C. Priester, Z. Zhong, and T.-H. Metzger. Multiple scattering effects in strain and composition analysis of nanoislands by grazing incidence x rays. *Applied Physics Letters*, 94(1), 2009. Citado na página 13.

- [28] T. Metzger. Shape, size, strain and correlations in quantum dot systems studied by grazing incidence X-ray scattering methods. *Thin Solid Films*, 336(1-2):1–8, 1998. Citado na página 13.
- [29] M. Sharma, M. K. Sanyal, I. Farrer, D. A. Ritchie, A. B. Dey, A. Bhattacharyya, O. H. Seeck, J. Skiba-Szymanska, M. Felle, A. J. Bennett, and A. J. Shields. Density dependent composition of InAs quantum dots extracted from grazing incidence x-ray diffraction measurements. *Scientific Reports*, 5:15732, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 51.
- [30] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson, and M. Persson. Scanning tunneling spectroscopy of Cl vacancies in NaCl films: Strong electron-phonon coupling in double-barrier tunneling junctions. *Physical Review Letters*, 95(22):1–4, 2005. Citado na página 13.
- [31] B. J. LeRoy, J. Kong, V. K. Pahilwani, C. Dekker, and S. G. Lemay. Three-terminal scanning tunneling spectroscopy of suspended carbon nanotubes. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(7):1–5, 2005. Citado na página 13.
- [32] T. L. Cocker, V. Jelic, M. Gupta, S. J. Molesky, J. A. J. Burgess, G. Reyes, L. V. Titova, Y. Y. Tsui, M. R. Freeman, and F. A. Hegmann. An ultrafast terahertz scanning tunnelling microscope. *Nature Photonics*, 7(8):620–625, 2013. Citado na página 13.
- [33] M. Ternes. Scanning tunneling spectroscopy at the single atom scale. 3465, 2006. Citado na página 13.
- [34] A. Urbieto, B. Grandidier, J. P. Nys, D. Deresmes, D. Stiévenard, A. Lemaître, G. Patriarche, and Y. M. Niquet. Scanning tunneling spectroscopy of cleaved InAs/GaAs quantum dots at low temperatures. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(15):1–6, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 14, 35, 87 e 89.
- [35] T. Maltezopoulos, A. Bolz, C. Meyer, C. Heyn, W. Hansen, M. Morgenstern, and R. Wiesendanger. Wave-function mapping of inas quantum dots by scanning tunneling spectroscopy. *Physical Review Letters*, 91(19):2–5, 2003. Citado 4 vezes nas páginas 14, 87, 89 e 90.
- [36] S. Gaan, Guowei He, R. M. Feenstra, J. Walker, and E. Towe. Electronic states of InAs/GaAs quantum dots by scanning tunneling spectroscopy. *Applied*

- Physics Letters*, 97(12), 2010. Citado 6 vezes nas páginas 14, 29, 64, 65, 87 e 89.
- [37] P. J. Grunthaner, R. P. Vasquez, and F. J. Grunthaner. Chemical depth profiles of the GaAs/native oxide interface. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 17(5):1045–1051, 1980. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 87.
- [38] G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani, and M. Gendry. Oxides on GaAs and InAs surfaces: An x-ray-photoelectron-spectroscopy study of reference compounds and thin oxide layers. *Phys. Rev. B*, 49:11159–11167, Apr 1994. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 87.
- [39] K. Smaali, A. El Hdiy, M. Molinari, and M. Troyon. Band-Gap Determination of the Native Oxide Capping Quantum Dots by Use of Different Kinds of Conductive AFM Probes: Example of InAs/GaAs Quantum Dots. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(6):1455–1459, June 2010. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 87.
- [40] L. Ye and T. Gougousi. Indium Diffusion and Native Oxide Removal During the Atomic Layer Deposition (ALD) of TiO₂ Films on InAs(100) Surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(16):8081–8087, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 87.
- [41] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov. *Quantum Dot Heterostructures*. Wiley, England, 1999. Citado na página 16.
- [42] Andreza Germana da Silva. *Propriedades Ópticas e Elétricas de Pontos Quânticos Semicondutores de InAs*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Curso de Pós-Graduação em Física, 2008. Citado na página 16.
- [43] D. Bimberg V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov. *Epitaxy of Nanostructures*. NanoScience and Technology. Springer, 1 edition, 2004. Citado 4 vezes nas páginas 16, 19, 42 e 45.
- [44] D. Leonard, K. Pond, and P. M. Petroff. Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs. *Phys. Rev. B*, 50:11687–11692, Oct 1994. Citado na página 17.
- [45] F. Glas, C. Guille, P. Harnoc, and F. Houzay. TEM study of molecular beam epitaxy island growth InAs on GaAs. *Ins. Phys. Conf.*, 87(Sect. 2):71, 1983. Citado 3 vezes nas páginas 17, 18 e 19.

- [46] H. Ibach and H. Lüth. *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science Authors*. Springer, 2009. Citado na página 18.
- [47] J. Zou, D. J. H. Cockayne, and B. F. Usher. Misfit dislocations and critical thickness in InGaAs/GaAs heterostructure systems. *Journal of Applied Physics*, 73(2):619–626, 1993. Citado na página 18.
- [48] C. Himwas, S. Panyakeow, and S. Kanjanachuchai. Optical properties of as-grown and annealed InAs quantum dots on InGaAs cross-hatch patterns. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):496, Aug 2011. Citado na página 18.
- [49] N. D. Zakharov, P. Werner, U. Gösele, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, N. A. Cherkashin, N. A. Bert, B. V. Volovik, V. M. Ustinov, and N. A. Maleev. Reduction of Defect Density in Structures With InAs-GaAs Quantum Dots Grown at Low Temperature for 1.55 [..proportional]m Range. *MRS Proceedings*, 672:O8.5, 2001. Citado na página 18.
- [50] N. Y. Jin-Phillipp and F. Phillipp. Defect formation in self-assembling quantum dots of InGaAs on GaAs: a case study of direct measurements of local strain from HREM. *Journal of Microscopy*, 194:161–170, 1999. Citado 5 vezes nas páginas 18, 25, 26, 27 e 78.
- [51] J. T. Ng, U. Bangert, and M. Missous. Formation and role of defects in stacked large binary InAs/GaAs quantum dot structures. *Semiconductor Science and Technology*, 22(2):80, 2007. Citado na página 18.
- [52] W. J. Schaffer, M. D. Lind, S. P. Kowalczyk, and R. W. Grant. Nucleation and strain relaxation at the InAs/GaAs(100) heterojunction. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1(3):688–695, 1983. Citado na página 19.
- [53] J. P. Hirth and J. Lothe. *Theory of Dislocations*. Krieger Publishing Company, 2 edition, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 78.
- [54] F. C. Frank. Answer by frank in discussion of a paper by n. f. mott that introduced what became known as frank's rule. *Physica*, 15:31, 1949. Citado na página 24.
- [55] A. Korner and H. P. Karnthaler. Glide dislocations on cube planes in a low stacking-fault energy alloy. *physica status solidi (a)*, 75(2):525–535, 1983. Citado na página 25.

- [56] K. Shiramine, Y. Horisaki, D. Suzuki, S. Itoh, Y. Ebiko, S. Muto, Y. Nakata, and N. Yokoyama. TEM observation of threading dislocations in InAs self-assembled quantum dot structure. *Journal of Crystal Growth*, 205(4):461 – 466, 1999. Citado 4 vezes nas páginas 25, 26, 58 e 78.
- [57] A. F. Schwartzman and R. Sinclair. Metastable and equilibrium defect structure of II-VI/GaAs interfaces. *Journal of Electronic Materials*, 20:805–814, 1991. Citado na página 29.
- [58] T. A. Nguyen, S. Mackowski, H. Rho, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. Wrobel, K. Fronc, J. Kossut, G. Karczewski, M. Dobrowolska, and J. Furdyna. Resonant photoluminescence and excitation spectroscopy of CdSe/ZnSe and CdTe/ZnTe self-assembled quantum dots. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 737:71–76, 2003. Citado na página 29.
- [59] Z. L. Miao, Y. W. Zhang, S. J. Chua, Y. H. Chye, P. Chen, and S. Tripathy. Optical properties of InAs/GaAs surface quantum dots. *Applied Physics Letters*, 86(3):1–3, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 33.
- [60] J. G. Cederberg, F. H. Kaatz, and R. M. Biefeld. The impact of growth parameters on the formation of InAs quantum dots on GaAs(1 0 0) by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 261(2-3):197 – 203, 2004. Citado na página 29.
- [61] D. Gammon, E. S. Snow, B. V. Shanabrook, D. S. Katzer, and D. Park. Fine Structure Splitting in the Optical Spectra of Single GaAs Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.*, 76:3005–3008, Apr 1996. Citado na página 29.
- [62] M. Grundmann, J. Christen, N. N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov. Ultranarrow Luminescence Lines from Single Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.*, 74:4043–4046, May 1995. Citado 3 vezes nas páginas 29, 32 e 33.
- [63] S. Kohmoto, H. Nakamura, S. Nishikawa, and K. Asakawa. Spatially site-controlled InAs quantum dot lattices. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 13(2-4):1131–1134, 2002. Citado na página 29.
- [64] V. D. Dasika, R. S. Goldman, J. D. Song, W. J. Choi, N. K. Cho, and J. I. Lee. Nanometer-scale measurements of electronic states in InAs/GaAs quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 106(1), 2009. Citado na página 29.

- [65] T. A. Nguyen, S. Mackowski, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. Wrobel, K. Frone, G. Karczewski, J. Kossut, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, and W. Heiss. Resonant spectroscopy of II-VI self-assembled quantum dots: Excited states and exciton-longitudinal optical phonon coupling. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 70(12):1–8, 2004. Citado na página 29.
- [66] M. Morgenstern, V. Gudmundsson, R. Dombrowski, Chr Wittneven, and R. Wiesendanger. Nonlocality of the exchange interaction probed by scanning tunneling spectroscopy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(20):1–4, 2001. Citado na página 29.
- [67] K. H. Schmidt, C. Bock, M. Versen, U. Kunze, D. Reuter, and A. D. Wieck. Capacitance and tunneling spectroscopy of InAs quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 95(10):5715–5721, 2004. Citado na página 29.
- [68] Carlos Alberto Parra Murillo. Study of Semiconductor Heterostructures with Embedded Quantum Dots: Micropillars and Photodetectors. Master’s thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 94.
- [69] C. Y. Ngo, S. F. Yoon, W. J. Fan, and S. J. Chua. Effects of size and shape on electronic states of quantum dots. *Phys. Rev. B*, 74:245331, Dec 2006. Citado 3 vezes nas páginas 30, 31 e 32.
- [70] P. Harrison. *Front Matter*. Wiley-Blackwell, 2016. Citado na página 30.
- [71] S. Gangopadhyay and B. R. Nag. Energy levels in three-dimensional quantum-confinement structures. *Nanotechnology*, 8(1):14, 1997. Citado 3 vezes nas páginas 31, 93 e 94.
- [72] M. Califano and P. Harrison. Presentation and experimental validation of a single-band, constant-potential model for self-assembled InAs/GaAs quantum dots. *Phys. Rev. B*, 61:10959–10965, Apr 2000. Citado na página 31.
- [73] M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg. InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure. *Physical Review B*, 52(16):11969–11981, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- [74] M. Grundmann and D. Bimberg. Theory of random population for quantum dots. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 55(15):9740–9745, 1997. Citado na página 32.

- [75] A. S. Baimuratov, I. D. Rukhlenko, M. Y. Leonov, A. y G. Shalkovskiy, A. V. Baranov, and A. V. Fedorov. Phonon-assisted photoluminescence from a semiconductor quantum dot with resonant electron and phonon subsystems. *Optics Express*, 22(16):19707, 2014. Citado na página 33.
- [76] T. Godde, D. Schmidt, J. Schmutzler, M. Aßmann, J. Debus, F. Withers, E. M. Alexeev, O. Del Pozo-Zamudio, O. V. Skrypka, K. S. Novoselov, M. Bayer, and A. I. Tartakovskii. Exciton and trion dynamics in atomically thin MoSe₂ and WSe₂: Effect of localization. *Physical Review B*, 94(16):1–7, 2016. Citado na página 33.
- [77] M. Grundmann, N. N. Ledentsov, O. Stier, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov. Excited states in self-organized InAs/GaAs quantum dots: Theory and experiment. *Appl. Phys. Lett.*, 68:979, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 97.
- [78] P. Y. Zhou, X. M. Dou, X. F. Wu, K. Ding, M. F. Li, H. Q. Ni, Z. C. Niu, D. S. Jiang, and B. Q. Sun. Single-photon property characterization of 1.3 μ m emissions from InAs/GaAs quantum dots using silicon avalanche photodiodes. *Scientific Report*, 2014. Citado na página 34.
- [79] P. Liljeroth, L. Jdira, K. Overgaag, B. Grandidier, S. Spellerb, and D. Vanmaekelbergha. Can scanning tunnelling spectroscopy measure the density of states of semiconductor quantum dots? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(33):3845, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 61.
- [80] H. M. Hill, A. F. Rigosi, K. T. Rim, G. W. Flynn, and T. F. Heinz. Band Alignment in MoS₂/WSe₂ Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures Probed by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. *Nano Letters*, 16(8):4831–4837, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 36.
- [81] T. Chagas, T. H. R. Cunha, M. J. S. Matos, D. D. dos Reis, K. A. S. Araujo, A. Malachias, M. S. C. Mazzoni, A. S. Ferlauto, and R. Magalhaes-Paniago. Room temperature observation of the correlation between atomic and electronic structure of graphene on cu(110). *RSC Adv.*, 6:98001–98009, 2016. Citado na página 36.
- [82] E. J. Sie, J. W. McLver, Y. H. Lee, L. Fu, J. Kong, and N. Gedik. Valley-selective optical Stark effect in monolayer WS₂. *Nature Materials*, 14(3):290–294, 2015. Citado na página 37.

- [83] Y-H. Kuo, Y. K. Lee, Y. Ge, S. Ren, J. E. Roth, T. I. Kamins, D. A. B. Miller, and J.S. Harris. Strong quantum-confined Stark effect in germanium quantum-well structures on silicon. *Nature*, 437:1334–1336, 2005. Citado na página 37.
- [84] G. O. de Sousa, D. R. da Costa, Andrey Chaves, G. A. Farias, and F. M. Peeters. Unusual quantum confined Stark effect and Aharonov-Bohm oscillations in semiconductor quantum rings with anisotropic effective masses. *Phys. Rev. B*, 95:205414, May 2017. Citado na página 37.
- [85] S. Cao, J. Tang, Y. Gao, Y. Sun, K. Qiu, Y. Zhao, M. He, J-A. Shi, L. Gu, D. A. Williams, W. Sheng, K. Jin, and X. Xu. Longitudinal wave function control in single quantum dots with an applied magnetic field. *Nano Letters*, 5(8041), 2015. Citado na página 38.
- [86] A. J. Bennett, M. A. Pooley, R. M. Stevenson, M. B. Ward, R. B. Patel, A. B. de la Giroday, N. Sköld, I. Farrer, C. A. Nicoll, D. A. Ritchie, and A. J. Shields. Electric-field-induced coherent coupling of the exciton states in a single quantum dot. *Nature Physics*, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 39.
- [87] U. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer, Germany, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 39, 40 e 41.
- [88] Bárbara L. T. Rosa. Propriedades ópticas de pontos quânticos de InAs em nanomembranas semicondutoras. Master’s thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014. Citado na página 39.
- [89] M. D. Pashley, K. W. Haberern, R. M. Feenstra, and P. D. Kirchner. Different Fermi-level pinning behavior on n- and p-type GaAs(001). *Physical Review B*, 48(7):4612–4615, 1993. Citado na página 41.
- [90] J. A. Rogers, M. G. Lagally, and R. G. Nuzzo. Synthesis, assembly and applications of semiconductor membranes. *Nature*, 477:45–52, 2011. Citado na página 48.
- [91] U. Pietsch, V. Holy, and T. Baubach. *High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures*. 1999. Citado na página 49.
- [92] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of modern X-ray physics*. 2001. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 51.
- [93] LNLS - Linha de Luz XRD2. <http://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/xrd2/overview/>. Citado na página 50.

- [94] Angelo Malachias de Souza. *X-ray Study of Strain, Composition, Elastic energy and Atomic ordering in Ge islands on Si(001)*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 51.
- [95] A. Malachias, R. Magalhaes-Paniago, B. R. A. Neves, W. N. Rodrigues, M. V. B. Moreira, H.-D. Pfannes, A. G. de Oliveira, S. Kycia, and T. H. Metzger. Direct observation of the coexistence of coherent and incoherent InAs self-assembled dots by x-ray scattering. *Applied Physics Letters*, 79(26):4342–4344, 2001. Citado 4 vezes nas páginas 52, 53, 67 e 68.
- [96] R. Nietubyc, E. Sobczak, J.B. Pełka, S. Mackowski, E. Janik, G. Karczewski, and G. Goerigk. Anomalous small angle x-ray scattering study of cdte quantum dots in znte. *Journal of Alloys and Compounds*, 328(1):206 – 210, 2001. Proceedings of the 5th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science. Citado na página 53.
- [97] T. U. Schulli, M. Sztucki, V. Chamard, T. H. Metzger, and D. Schuh. Anomalous x-ray diffraction on InAs/GaAs quantum dot systems. *Applied Physics Letters*, 81(3):448–450, 2002. Citado na página 53.
- [98] M. Sharma, M. K. Sanyal, B. Satpati, O. H. Seeck, and S. K. Ray. Anomalous x-ray scattering study of the growth of inverted quantum hut structures in a Si-Ge superlattice emitting strong photoluminescence. *Phys. Rev. B*, 89:205304, 2014. Citado na página 53.
- [99] L. N. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, A. Malachias, J. G. Zelcovit, and M. A. Cotta. Resonant x-ray scattering from self-assembled InP/GaAs(001) islands: Understanding the chemical structure of quaternary quantum dots. *Applied Physics Letters*, 92(2), 2008. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 54.
- [100] C. B. Carter D. B. Williams. *Transmission Electron Microscopy*. Springer US, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 55, 56, 57 e 59.
- [101] M. Benyoucef and J. P. Reithmaier. Structural transformations in self-assembled semiconductor quantum dots as inferred by transmission electron microscopy. *Semicond. Sci. Technol.*, 28:1–9, 2013. Citado na página 55.
- [102] Y. Androussi, T. Benabbas, and A. Lefebvre. Moiré-like fringes in transmission electron microscopy images of coherently strained semiconductor islands. *Ultramicroscopy*, 171(1):239–250, 1999. Citado na página 55.

- [103] C. Julian Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 1993. Citado 4 vezes nas páginas 61, 62, 86 e 95.
- [104] T. H. Ly, M. H. Chiu, Ming Y. Li, J. Zhao, D. J. Perello, M. O. Cichocka, H. M. Oh, Sang H. Chae, H. Y. Jeong, F. Yao, L. J. Li, and Y. H. Lee. Observing grain boundaries in CVD-grown monolayer transition metal dichalcogenides. *ACS Nano*, 8(11):11401–11408, 2014. Citado na página 61.
- [105] Y. Hasegawa, H. Kiyama, Q. K. Xue, and T. Sakurai. Atomic structure of faceted planes of three-dimensional InAs islands on GaAs(001) studied by scanning tunneling microscope. *Applied Physics Letters*, 72(18):2265–2267, 1998. Citado na página 61.
- [106] R. M. Feenstra, G. Meyer, F. Moresco, and K. H. Rieder. Low-temperature scanning tunneling spectroscopy of n-type GaAs(110) surfaces. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 66(16):1–9, 2002. Citado na página 61.
- [107] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, K. Nordlund, W. V. Schoenfeld, , and P. M. Petroff. Determination of strain fields and composition of self-organized quantum dots using x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 63:035318, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 69.
- [108] I. Kegel, T. H. Metzger, P. Fratzl, J. Peisl, A. Lorke, J. M. Garcia, and P. M. Petroff. Interdependence of strain and shape in self-assembled coherent InAs islands on GaAs. *EPL (Europhysics Letters)*, 45(2):222, 1999. Citado na página 68.
- [109] A. Malachias, M. Stoffel, M. Schmidbauer, T. Ü. Schüllli, G. Medeiros-Ribeiro, O. G. Schmidt, Rogerio Magalhaes-Paniago, and T. H. Metzger. Atomic ordering dependence on growth method in Ge:Si(001) islands: Influence of surface kinetic and thermodynamic interdiffusion mechanisms. *Phys. Rev. B*, 82:035307, Jul 2010. Citado na página 68.
- [110] M.-I. Richard, A. Malachias, J.-L. Rouvière, T.-S. Yoon, E. Holmström, Y.-H. Xie, V. Favre-Nicolin, V. Holý, K. Nordlund, G. Renaud, and T.-H. Metzger. Tracking defect type and strain relaxation in patterned Ge/Si(001) islands by x-ray forbidden reflection analysis. *Phys. Rev. B*, 84:075314, Aug 2011. Citado na página 68.

- [111] J. Stangl, V. Holý, and G. Bauer. Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures. *Rev. Mod. Phys.*, 76:725–783, Sep 2004. Citado na página 68.
- [112] A Malachias, W N Rodrigues, M V B Moreira, S Kycia, and R Magalhaes-Paniago. Determination of Ga interdiffusion in InAs : GaAs(001) islands by x-ray reciprocal space mapping. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(10A):A249, 2003. Citado na página 69.
- [113] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, B. A. Joyce, and T. S. Jones. Composition of InAs quantum dots on GaAs(001):direct evidence for (In, Ga)As alloying. *Physical Review B*, 1998. Citado na página 69.
- [114] Y. Androussi, T. Benabbas, and A. Lefebvre. Moiré-like fringes in transmission electron microscopy images of coherently strained semiconductor islands. *Ultramicroscopy*, 2002. Citado na página 72.
- [115] E. A. Fitzgerald, G. P. Watson, R. E. Proano, D. G. Ast, P. D. Kirchner, G. D. Pettit, and J. M. Woodall. Nucleation mechanisms and the elimination of misfit dislocations at mismatched interfaces by reduction in growth area. *Journal of Applied Physics*, 65(6):2220–2237, 1989. Citado 3 vezes nas páginas 78, 79 e 81.
- [116] E.A. Fitzgerald. Dislocations in strained-layer epitaxy: theory, experiment, and applications. *Materials Science Reports*, 7(3):87 – 142, 1991. Citado 3 vezes nas páginas 78, 79 e 81.
- [117] K. H. Chang, P. K. Bhattacharya, and R. Gibala. Characteristics of dislocations at strained heteroepitaxial InGaAs/GaAs interfaces. *Journal of Applied Physics*, 66(7):2993–2998, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 78 e 79.
- [118] Y. B. Bolkhovityanov, A. S. Deryabin, A. K. Gutakovskii, and L. V. Sokolov. Mechanisms of edge-dislocation formation in strained films of zinc blende and diamond cubic semiconductors epitaxially grown on (001)-oriented substrates. *Journal of Applied Physics*, 109(12):123519, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 78 e 79.
- [119] S. J. Barnett, A. M. Keir, A. G. Cullis, A. D. Johnson, J. Jefferson, G. W. Smith, T. Martin, C. R. Whitehouse, G. Lacey, G. F. Clark, B. K. Tanner, W. Spirkl, B. Lunn, J. C. H. Hogg, P. Ashu, W. E. Hagston, and C. M. Castelli. In situ X-ray topography studies during the molecular beam epitaxy growth of

- InGaAs on (001) GaAs: effects of substrate dislocation distribution on strain relaxation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(4A):A17, 1995. Citado na página 79.
- [120] D. J. Dunstan. Strain and strain relaxation in semiconductors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1997. Citado na página 79.
- [121] L. Wang, M. Li, M. Xiong, and L. Zhao. Effect of interfacial bonds on the morphology of InAs qds grown on GaAs (311) b and (100) substrates. *Nanoscale Research Letters*, 4(7):689, Apr 2009. Citado na página 82.
- [122] J. S. Ross, P. Klement, A. M. Jones, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Kitamura, W. Yao, D. H. Cobden, and X. Xu. Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe₂ pn junctions. *Nature Nanotechnology*, 9:268–272, 2014. Citado na página 91.
- [123] D. Alvarenga, C. A. Parra-Murillo, R. M. S. Kawabata, P. S. S. Guimaraes, K. Unterrainer, M. P. Pires, G. S. Vieira, J. M. Villas-Boas, M. Z. Maialle, M. H. Degani, P. F. Farinas, N. Studart, , and P. L. Souza. Exceptionally Narrow-Band Quantum Dot Infrared Photodetector. *IEEE J. of Quantum Electronics*, 2012. Citado na página 94.
- [124] D. Alvarenga, C. A. Parra-Murillo, G. M. Penello, R. Kawabata, W. N. Rodrigues, D. R. Miquita, W. Schmidt, P. S. S. Guimaraes, M. P. Pires, K. Unterrainer, and P. L. Souza. Simultaneous positive and negative photocurrent response in asymmetric quantum dot infrared photodetectors. *J. of Appl. Phys.*, 2013. Citado na página 94.
- [125] MultiMedia LLC. <http://www.netlib.org/lapack/>. Citado na página 94.
- [126] G. A. Sáfar, W. N. Rodrigues, L. A. Cury, H. Chacham, M. V. B. Moreira, S. L. S. Freire, and A. G. de Oliveira. Effect of Te as surfactant on the optical properties of InAs self-assembled quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, 71(4):521, 1997. Citado na página 97.