

**Espalhamento de raios-X em ilhas  
auto-construídas de InAs**

Ângelo Malachias de Souza

Fevereiro de 2002

# **Espalhamento de raios-X em ilhas auto-construídas de InAs**

Ângelo Malachias de Souza

Orientador: Prof. Rogério Magalhães Paniago

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do  
grau de MESTRE EM FÍSICA

Fevereiro de 2002

## Agradecimentos

Ao professor Rogério Paniago, pela orientação sincera e paciente, pelas oportunidades que me proporcionou e por conceder crédito às minhas opiniões, acolhendo-as sempre construtivamente. Não há como agradecer-lhe a amizade...

Ao professor Luiz Cury, por me ensinar o caminho das pedras e pela amizade.

Aos professores Wagner Nunes e Marcus Baeta, pela paciência e dedicação ao crescimento das amostras e pelo interesse neste trabalho.

Ao professor Bernardo Neves pelo apoio com as medidas de AFM, pela disponibilidade e interesse.

Ao Stefan Kycia e Hartmunt Metzger, pela ajuda com as medidas de raios-X.

Aos amigos do Departamento de Física: Antônio, Guilherme, Giselle, Gustavo Aquino, Léo, Puli, Paulo Alfredo, Carlimar, Gustavo Sáfar e prof. Franklin Matinaga.

À minha mãe, por investir em minha educação, por confiar em minhas escolhas e pelo carinho com que me criou.

À Marina, pelo apoio infinito e amizade única.

À Ângela, por todo amor, alegria e carinho. Por iluminar meus dias, perfumar meus caminhos e trazer paz ao meu espírito.

Aos eternos amigos Fred, Camilo e Léo  $\pi$ , em especial ao Bruno Friche, por acreditar mais em mim que eu mesmo.

À tia Dirce e tia Gilda por tudo que fazem por mim e minha família.

Às instituições cujo apoio financeiro e infra-estrutura foram imprescindíveis: UFMG, LNLS, CNPq e CAPES (PROBRAL).

Este trabalho é dedicado à minha avó Francisca Alves Filgueiras, pelo seu exemplo de coragem, humildade e amor.

# RESUMO

Este trabalho é um estudo de propriedades químicas e estruturais de ilhas de InAs crescidas sobre GaAs (001) utilizando resultados de espalhamento superficial de raios-X com radiação síncrotron. A técnica de difração de raios-X sob incidência rasante foi empregada para diferenciar ilhas coerentes e incoerentes em amostras crescidas a diferentes temperaturas e com coberturas variadas. Para isto foi feito um modelo de uma ilha piramidal deformada que permitiu correlacionar dimensões e estado de deformação das nanoestruturas no plano do substrato. O grau de interdifusão de GaAs proveniente do substrato foi obtido nas ilhas de maneira original, medindo-se diretamente a deformação volumétrica das células cristalinas. A razão de Poisson estabeleceu um limite elástico para a deformação tetragonal. Qualquer variação nesta deformação foi associada à presença de átomos de Ga nas ilhas.

## **ABSTRACT**

In this work several structural and chemical properties of self-assembled InAs islands grown on GaAs(001) are studied using surface x-ray scattering with synchrotron radiation. The technique of x-ray diffraction under grazing incidence condition was employed to differentiate coherent and incoherent island in samples grown under different temperatures and with various coverages. We used a model of a strained pyramidal island to be able to interpret the x-ray results and correlate size and strain-state of these islands. The degree of GaAs interdiffusion in the islands was inferred from the variation of volume of the unit cell. The Poisson's ratio of the two materials involved establishes a limit of tetragonal distortion for this material. Any variation in this distortion is associated with the presence of Ga inside the islands.

# ÍNDICE

---

## RESUMO

## ABSTRACT

## INTRODUÇÃO .....1

## CAPÍTULO I – FORMAÇÃO DE ILHAS AUTO-CONSTRUÍDAS

### DE InAs EM GaAs .....2

A – Crescimento heteroepitaxial e deformação (*strain*) biaxial .....3

B – Modos de crescimento .....4

C – Etapas da formação de ilhas de InAs em GaAs .....6

D – Interdifusão .....9

E – Crescimento por MBE .....10

F – Referências .....12

## CAPÍTULO II – ESPALHAMENTO DE RAIOS-X EM

### SUPERFÍCIES .....13

A – Radiação síncrotron .....14

1 – Histórico .....14

2 – Princípios e propriedades fundamentais da radiação síncrotron. ....15

B – Óptica de raios-X .....17

C – Teoria cinemática de espalhamento de raios-X em superfícies .....21

D – Fator de estrutura .....24

E – Fator de forma .....27

F – Referências .....28

## CAPÍTULO III – TRANSIÇÃO COERÊNCIA-INCOERÊNCIA

### EM ILHAS DE InAs .....29

A – Reconstrução do padrão de espalhamento de uma ilha .....30

B – Difração de raios-X por incidência rasante (GID) .....34

C – Interdependência entre tamanho e *strain* .....37

D – Comparação com resultados de microscopia de força atômica (AFM) ..42

E – Conclusões .....44

F – Referências .....44

<b>CAPÍTULO IV – DETERMINAÇÃO ELÁSTICA DA</b>	
<b>INTERDIFUSÃO DE GaAs EM ILHAS DE InAs. .45</b>	
A – Altura de uma região deformada em relação ao substrato .....	46
B – Parâmetro de rede vertical .....	49
C – Interdifusão .....	53
1 – Interdifusão sem deformação elástica .....	53
2 – Interdifusão com deformação elástica .....	53
D – Conclusões .....	59
E – Referências .....	59
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>60</b>
<b>ANEXO – ARTIGO PUBLICADO</b>	
<b><i>APPLIED PHYSICS LETTERS</i> .....</b>	<b>61</b>

# INTRODUÇÃO

Pontos quânticos auto-construídos têm sido extensivamente estudados nas últimas duas décadas, mostrando apreciável aplicabilidade para desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos tais como lasers, transistores e detectores. Tais aplicações estão sujeitas a um considerável grau de conhecimento e controle dos processos de crescimento que conduzem às nanoestruturas com as especificações desejadas.

Embora um grande número de variáveis estejam incluídas no processo de formação de ilhas são poucas as características finais das mesmas que determinam seu potencial de utilização tecnológica. São elas:

- ausência de defeitos como discordâncias e erros de empilhamento, diretamente relacionados à eficiência quântica das nanoestruturas;
- homogeneidade de dimensões: volume, altura e comprimento das ilhas. A largura da distribuição de tamanho dos pontos quânticos é diretamente proporcional à largura das respostas espectral e eletrônica dos mesmos;
- interdifusão, visto que a composição química gera alterações na estrutura eletrônica das ilhas.

Este trabalho aborda, através de técnicas de espalhamento de raios-X, duas das três características cruciais listadas acima: coerência (ausência de defeitos) e interdifusão.

O capítulo I descreve sucintamente o processo de formação de ilhas auto-construídas de InAs em GaAs (001). O segundo capítulo trata do uso do espalhamento de raios-X para o estudo de superfícies. No capítulo III a coexistência de ilhas coerentes e incoerentes é observada. A correlação entre tamanho e estado de deformação destas revela detalhes acerca da transição coerência-incoerência para ilhas de InAs. Finalmente, o capítulo IV mostra um novo método, baseado nas propriedades elásticas dos sólidos, para obtenção do grau de interdifusão de GaAs nas ilhas de InAs.

# **CAPÍTULO I**

## **Formação de ilhas auto-construídas de InAs em GaAs**

Esse capítulo descreve as etapas do crescimento de ilhas de InAs em GaAs por Epitaxia por feixe molecular (MBE). São feitas apenas considerações estruturais sobre a formação das ilhas. Para tal, supõe-se que o sistema evolua através de estados momentâneos de equilíbrio termodinâmico, excluindo-se qualquer argumentação necessária ao entendimento da dinâmica de não-equilíbrio que permeia esse processo.

## A – Crescimento heteroepitaxial e deformação (*strain*) biaxial

O crescimento de filmes finos e pontos quânticos por técnicas como MBE e MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) tem possibilitado uma grande integração de dispositivos semicondutores em escala nanométrica. A maior parte dos fenômenos de interesse tecnológico na ciência de semicondutores ocorre na superfície destes materiais e requerem conhecimento e controle sobre os mecanismos de crescimento de camadas epitaxiais e nanoestruturas.

A fabricação de uma camada de material submetida a *strain* biaxial consiste em depositar, sobre um substrato de parâmetro de rede  $a_s$ , um material de parâmetro de rede  $a_m$ . Essas constantes tendem a se ajustar no plano da interface entre os dois materiais causando uma deformação na nova camada. As células cristalinas do filme depositado tendem a relaxar-se ao longo da direção de crescimento.

Considerando-se apenas a diferença entre os parâmetros de rede podem ocorrer as situações esquematizadas na Fig. 1.1. Na Fig. 1(a) os parâmetros de rede do material depositado e do substrato são iguais ou muito próximos. Nessa situação o material se ajusta facilmente ao substrato, fazendo com que o filme crescido praticamente não tenha restrições quanto à sua espessura. Nos casos (b) e (c) observa-se que a conformação do material ao substrato ocorre em decorrência de uma modificação do parâmetro de rede na direção perpendicular ao plano de deposição. Nesses casos a deformação biaxial à qual o material é submetido acarreta um armazenamento de energia elástica no filme. Ao ultrapassar uma certa espessura crítica  $h_0$  em que as propriedades elásticas do material não permitem mais que o filme permaneça no estado de deformação imposto pelo substrato surgirão defeitos como discordâncias ou erros de empilhamento. Tais defeitos dissipam a energia elástica, produzindo o relaxamento do sistema e gerando um novo estado de equilíbrio para coberturas maiores que  $h_0$ .

Do ponto de vista do crescimento epitaxial um filme que apresenta um registro perfeito em relação à rede cristalina do substrato em que foi depositado é denominado coerente. Para esse tipo de filme a energia elástica armazenada é máxima e depende da espessura do filme e descasamento de parâmetros de rede em relação ao substrato. Se o filme não guarda nenhum registro do substrato, temos um filme incoerente. Nesse caso o material depositado encontra-se completamente relaxado. A energia elástica, menor se comparada a um filme coerente, concentra-se nas discordâncias.

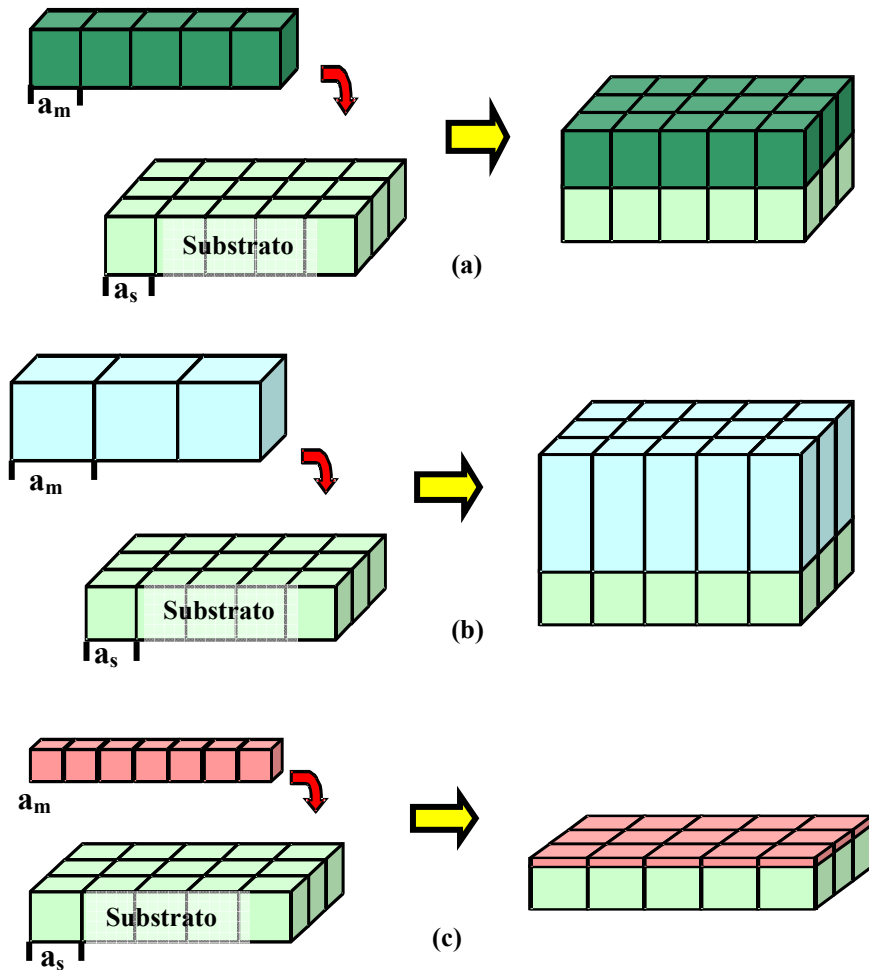


Fig. 1.1 - Ilustração esquemática do crescimento sobre um dado substrato de uma nova camada cristalina com: parâmetros de rede casados (a), submetida a *strain* compressivo (b) e a *strain* tensivo (c). As proporções entre parâmetros de rede foram exageradas para uma melhor visualização.

## B – Modos de crescimento

Apesar da diferença entre parâmetros de rede exercer um papel fundamental no processo de crescimento de filmes epitaxiais outras variáveis tais como afinidade química entre os materiais estão envolvidas, sendo também cruciais na determinação da evolução morfológica das camadas em crescimento.

Nota-se a existência de três modos [1] principais pelos quais os materiais se organizam durante sua deposição. Uma descrição aproximada desses modos de crescimento pode ser delineada em escala atômica. Em certos casos observa-se um crescimento camada por camada de material (**Frank-van der Merve** [2]). Nesse modo

a interação entre o substrato e a nova camada de átomos é maior que entre os átomos da própria camada. Cada nova camada começa a crescer somente quando a última estiver completa. No caso diretamente oposto, onde a interação entre os átomos vizinhos do material depositado é maior que a interação com o substrato, teremos o desenvolvimento de estruturas tridimensionais (ilhas). Nesse modo de crescimento (**Volmer-Weber** [3]) os átomos tendem a se conglomerar, sendo que a cada pequeno volume de material depositado observaremos um aumento no tamanho das ilhas adsorvidas.

Um modo de crescimento que envolve camadas e ilhas ocorre no caso intermediário (**Stranski-Krastanow** [4]). Após a formação de uma ou mais monocamadas epitaxiais ocorre a nucleação de ilhas. O descasamento estrutural entre o material e o substrato associado à orientação ou simetria das camadas completas em relação ao mesmo substrato são responsáveis por esse tipo de crescimento. Os três modos de crescimento são esquematizados em função da cobertura ( $\Theta$ ) em monocamadas (MC) na Fig. 1.2.

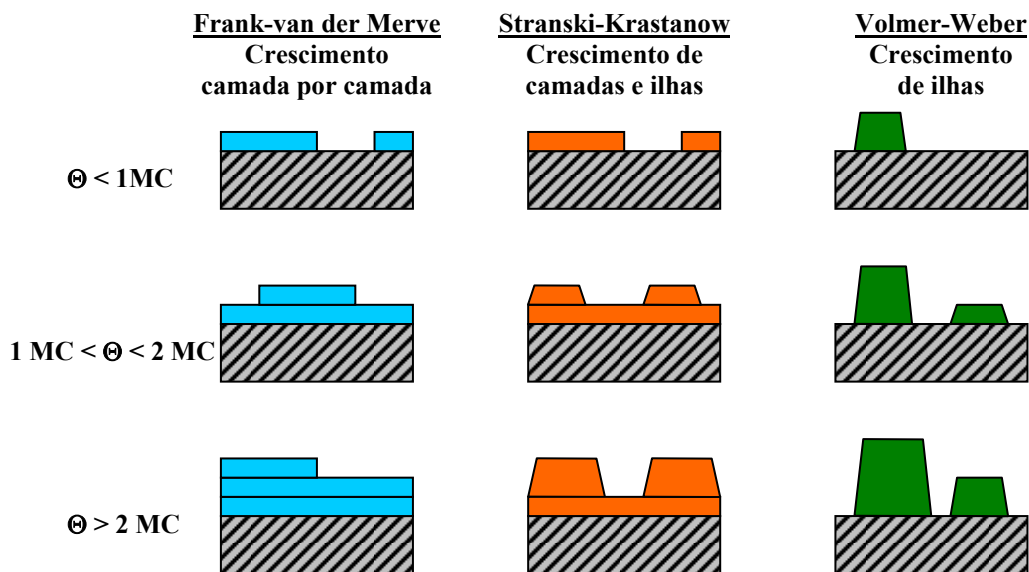


Fig. 1.2 - Representação esquemática dos três principais modos de crescimento para diferentes coberturas ( $\Theta$ ), em monocamadas. Os intervalos de cobertura no modo Stranski-Krastanow variam para diferentes materiais.

Uma distinção formal simples entre as condições para ocorrência de cada modo de crescimento pode ser feita em termos de tensão superficial ( $\gamma$ ), ou seja, a energia livre característica (por unidade de área) para se criar um novo pedaço de superfície.

Interpretando  $\gamma$  como a força por unidade de comprimento de contorno, o equilíbrio de forças em um ponto onde o substrato toca uma ilha tridimensional depositada requer que:

$$\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos\phi \quad (1)$$

onde  $\gamma_S$  é a tensão superficial na interface substrato/vácuo,  $\gamma_F$  a tensão filme/vácuo,  $\gamma_{S/F}$  a tensão da interface substrato/filme e  $\phi$  o ângulo entre  $\gamma_F$  e  $\gamma_{S/F}$  (ver Fig.3). Os dois modos limites de crescimento podem ser representados como:

- (i) crescimento de camadas:  $\phi = 0$ ,  $\gamma_S \geq \gamma_F + \gamma_{S/F}$  ;
- (ii) crescimento de ilhas:  $\phi > 0$ ,  $\gamma_S < \gamma_F + \gamma_{S/F}$  .

O modo Stranski-Krastanow pode ser explicado imaginando-se (Fig. 1.3) um gasto de energia (em forma de deformação elástica) para que a rede cristalina da nova estrutura se adapte à rede original do substrato. A transição do crescimento de camadas a ilhas ocorre quando saímos da região onde as forças de adesão do campo de tensão (*strain*) agem sobre o material.

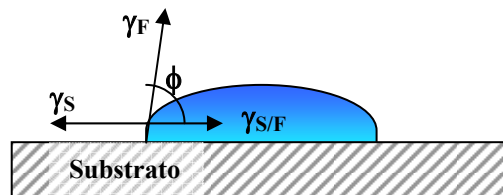


Fig. 1.3 - Figura simplificada de uma ilha crescida sobre o substrato

### C – Etapas da formação de ilhas de InAs em GaAs

O crescimento de InAs sobre GaAs ocorre no modo Stranski-Krastanow. A diferença entre os parâmetros de rede desses dois materiais é de aproximadamente 7%. Para um processo de deposição suficientemente lento nesse modo pode-se considerar que o sistema esteja praticamente em equilíbrio a cada instante de tempo. Deve-se admitir portanto que o sistema atravesse estados termodinamicamente metaestáveis e,

por fim, estabeleça-se uma configuração final de equilíbrio termodinâmico estável. É possível, então, destacar três etapas distintas, esquematizadas na fig. 1.4:

i) Inicialmente o crescimento é bidimensional. Enquanto a cobertura é menor que 1,6 monocamadas (MC) de InAs forma-se uma camada de molhadura (*wetting layer*). Essa camada está submetida a um *strain* biaxial no plano da interface com o substrato (fig 1.4.a).

ii) A partir da cobertura crítica [5] de 1,6 MC observa-se a formação de pequenas estruturas tridimensionais [6]. Essas ilhas de InAs são coerentes em relação ao substrato (adota-se também neste trabalho o termo tensionadas, referindo-se às ilhas coerentes). No interior dessas nanoestruturas acontece um relaxamento do parâmetro de rede no plano de deposição. Na base das ilhas (mais próximo ao substrato) a deformação do InAs é maior que no topo, onde o material encontra-se praticamente relaxado, com seu parâmetro de rede original (bulk). Esse gradiente de parâmetro de rede é, portanto, responsável por conservar o estado de coerência da ilha em relação ao substrato. Nesse caso há também um acúmulo de energia elástica nas ilhas (fig. 1.4.b).

O intervalo em que existem apenas ilhas coerentes (e submetidas a *strain*) estende-se até uma cobertura acerca de 2,3 MC (esse limite pode se alterar ligeiramente, de acordo com as condições de crescimento).

iii) Aumentando-se lentamente a cobertura para valores acima de 2,3 MC observa-se que as ilhas não são capazes de acumular elasticamente mais material. Ocorre então um relaxamento através de discordâncias, fazendo com que o material das ilhas adquira o parâmetro de rede do InAs bulk. A fig. 1.5 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma ilha incoerente, onde é possível observar duas discordâncias dentro da nanoestrutura. A transição coerência-incoerência dá-se de maneira gradativa para coberturas maiores que 2,3 MC [7].

No início apenas algumas ilhas se tornam incoerentes, havendo então uma coexistência dos dois tipos de estruturas (fig. 1.4.c). Ao se transformarem em depósitos de InAs relaxado (com o parâmetro de rede bulk) estas ilhas incoerentes (também denominadas relaxadas) tornam-se sítios preferenciais para adsorção do material em deposição. Isto acarreta um crescimento acelerado das nanoestruturas relaxadas. Conseqüentemente há uma estagnação das dimensões das ilhas coerentes, que em situações de crescimento fora do equilíbrio termodinâmico (a temperaturas mais elevadas) tendem a retrair-se ligeiramente, transferindo material para a vizinhança. Nesse estágio a diferenciação entre os dois tipos de ilhas é morfologicamente possível,

observando-se apenas suas dimensões [7]. As estruturas maiores são incoerentes, enquanto as menores permanecem coerentes. Com o decorrer do processo de deposição uma quantidade cada vez maior de ilhas passa a ser incoerente, culminando no relaxamento e posterior coalescência de todas as nanoestruturas.

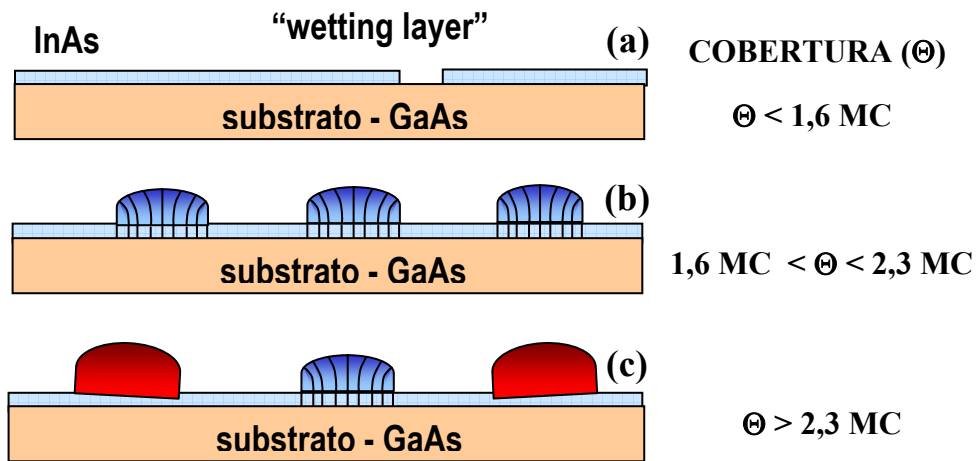


Fig. 1.4 – representação esquemática das etapas de crescimento das ilhas de InAs. (a) formação da wetting layer; (b) surgimento de ilhas coerentes e; (c) aparecimento de ilhas incoerentes.

Os intervalos de cobertura para cada etapa são vistos à direita.

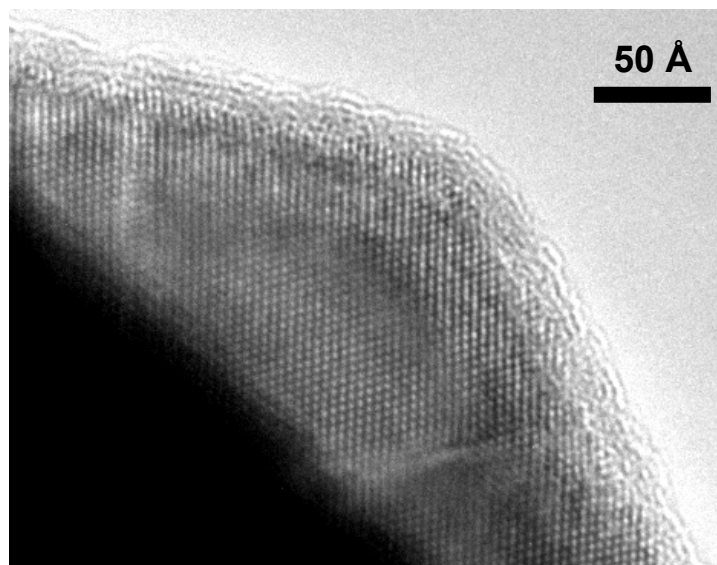


Fig. 1.5 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma ilha incoerente.

É possível visualizar as discordâncias presentes na nanoestrutura.

(Foto de Juan Carlos G. Pérez).

## D – Interdifusão

O processo de crescimento das ilhas de InAs em GaAs descrito na seção anterior não é isento de fenômenos como segregação e interdifusão dos materiais envolvidos. O crescimento desse tipo de nanoestrutura ocorre a altas temperaturas, proporcionando maior mobilidade atômica na superfície e permitindo troca de átomos ou moléculas com o substrato.

Uma constatação direta da existência de interdifusão pode ser feita comparando-se o volume de material existente nas ilhas de InAs e a quantidade depositada (em monocamadas). Sabe-se que, no processo de epitaxia, cerca de 1,6 monocamadas de InAs atuam na formação da *wetting layer*. Espera-se portanto que, para uma cobertura maior, a quantidade adicional de InAs esteja contida nas ilhas que se formaram.

Um estudo [8] utilizando a técnica de microscopia de varredura por tunelamento mostra que para altas temperaturas de crescimento (maiores que 420°C) o volume das ilhas (em monocamadas) é consideravelmente maior que o esperado a uma dada cobertura. Esse resultado é visto na fig. 1.6.

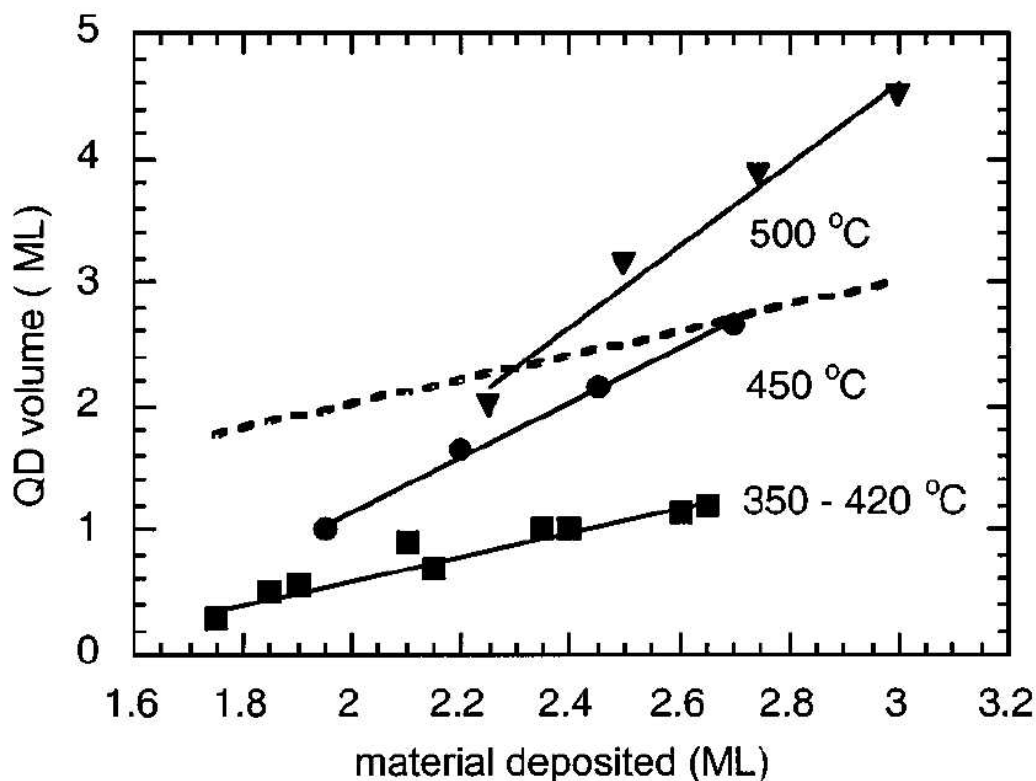


Fig. 1.6 – Volume total as ilhas de InAs (quantidade equivalente em monocamadas) em função do volume total depositado de InAs para algumas temperaturas de crescimento [8]. A linha pontilhada representa o volume esperado caso todo o material fosse incorporado apenas pelas ilhas (excluindo-se a *wetting layer*).

Esse estudo estima o grau de interdifusão de GaAs proveniente do substrato nas ilhas de InAs em cerca de 30% para 3 monocamadas de InAs depositadas a 500°C. Para temperaturas mais elevadas esse percentual tende a aumentar.

## **E – Crescimento por MBE**

No crescimento por MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) os materiais envolvidos (neste caso Ga, As e In) são armazenados em células de efusão na forma sólida. Esses materiais são, então, aquecidos de forma conveniente para que se evaporem e constituam um feixe atômico ou molecular cujo fluxo é basicamente controlado pela temperatura de cada célula. As células possuem obturadores que permitem interromper o feixe de material, isolando-as da câmara de crescimento. Para se crescer uma liga é necessário que duas ou mais células estejam abertas. A estequiometria de uma liga é determinada pela taxa de deposição de cada material (intimamente ligada ao fluxo molecular de cada célula).

O crescimento é realizado em ultra alto vácuo ( $10^{-10}$  Torr) na câmara principal. Nessa câmara o substrato encontra-se na região para qual os feixes de material provenientes das células de efusão convergem. O porta-substrato possui uma resistência elétrica responsável por seu aquecimento a temperatura adequada à deposição do material que se pretende crescer.

O processo de deposição pode ser monitorado por um sistema difração de elétrons refletidos de alta energia (RHEED) [9], constituído por um canhão de elétrons e uma tela fluorescente. O feixe eletrônico incide na superfície da amostra sob um ângulo rasante, sendo sensível apenas às camadas atômicas mais superficiais. O padrão de difração resultante pode ser visto numa tela de fluorescente, relacionando-se diretamente à rugosidade da superfície. Um esquema simplificado do funcionamento de um sistema MBE é visto na Fig. 1.7.

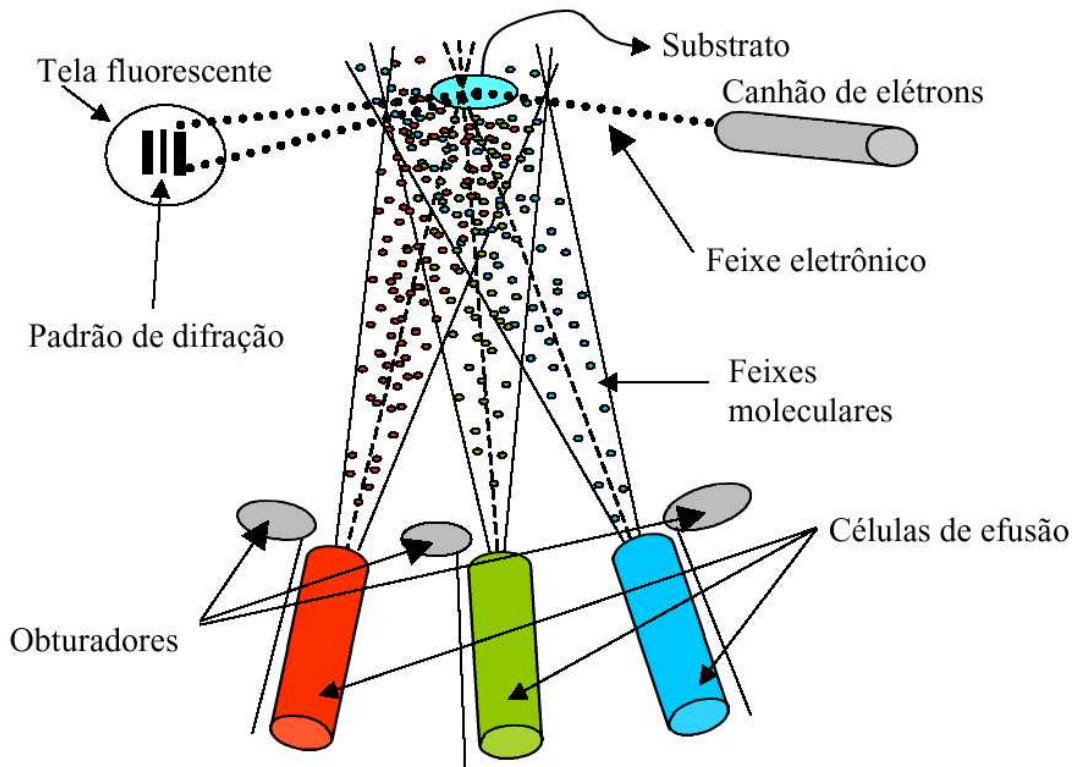


Fig. 1.7 – Esquema simplificado de funcionamento de um sistema de MBE

As amostras utilizadas nesse trabalho foram crescidas num sistema *Riber 2300* com três câmaras: uma câmara de entrada-saída de substratos; uma câmara de recozimento e movimentação de substratos e a câmara de crescimento. Os substratos de GaAs utilizados são tratados termicamente na câmara de recozimento (a 400°C por 4 horas) e na câmara de crescimento (a cerca de 600°C) para desorção da camada de óxido. Inicia-se então a deposição de um buffer de 1 µm de GaAs a uma taxa de crescimento de 1 MC/s. Em seguida é crescida uma super-rede de curto período de GaAs / AlAs com a finalidade de suavizar a superfície e impedir a propagação de defeitos. A temperatura do substrato é, então, lentamente reduzida até a temperatura de crescimento da camada de InAs (geralmente inferior a 540°C). Nesse intervalo é depositada uma nova camada de 0,5 µm de GaAs. Sobre essa última camada de GaAs são crescidas as ilhas de InAs. Todas as etapas do crescimento são executadas com uma sobrepressão de arsênio (fluxo de  $As_4 \sim 10^{-5}$  Torr).

Uma descrição mais detalhada sobre o funcionamento de um sistema MBE encontra-se em [10]. O crescimento de ilhas de InAs é descrito de maneira mais completa em [11, 12].

## F – Referências

- [1] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Springer Verlag (Berlin-Heidelberg, 1995).
- [2] Frank F. C. and Van der Merwe J.H., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **198**, 265 (1949).
- [3] Volmer M. and Weber A., *Z. Phys. Chem.*, **119**, 277 (1926).
- [4] Stranski I. N. and Von Krastanow L., *Akad. Wiss. Let. Mainz Math-Natur. KL IIIb*, **146**, 797 (1939).
- [5] C. Priester, M. Lanoo, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 93 (1995)
- [6] Y. Nabetani, T. Ishikawa, S. Noda, A. Sasaki, *J. Appl. Phys.*, **76**, 347 (1994)
- [7] D. Leonard, K. Pond, P.M. Petroff, *Phys. Rev. B*, **50**, 11687 (1994).
- [8] P.B. Joyce, T.J. Krzyzewski, G.R. Bell, B.A. Joyce, T.S. Jones, *Phys Rev. B*, **58**, R15981 (1998)
- [9] C. Heyn, D. Endler, K. Zhang, W. Hansen, *J. Crys. Growth*, **210**, 421 (2000)
- [10] M. V.B. Moreira – Dissertação de mestrado – UFMG (1987).
- [11] G. Medeiros-Ribeiro – Tese de Doutorado – UFMG (1996).
- [12] Juan Carlos G. Pérez – Tese de Doutorado – UFMG (2000).

## **CAPÍTULO II**

### **Espalhamento de raios-X em superfícies**

Neste capítulo discute-se o espalhamento superficial de raios-X utilizando radiação síncrotron. O estudo de nanoestruturas é possível através da difração de raios-X sob incidência rasante, sensível à superfície.

## **A – Radiação Síncrotron**

### ***1 - Histórico***

Pouco tempo após o trabalho pioneiro de Röntgen com raios-X (1895) Liénard (1898) e Schott (1912) estabeleceram os fundamentos para o desenvolvimento da teoria da eletrodinâmica clássica da radiação síncrotron. Esse trabalho inicial foi seguido pela descoberta do elétron e tornou-se fundamental no desenvolvimento dos primeiros aceleradores de partículas, da década de 20 até o começo da Segunda Guerra Mundial. Durante as décadas de 40 e 50 os físicos produziram partículas carregadas de alta energia utilizando grandes aceleradores cíclotrons em que estas partículas, eletricamente carregadas, tinham seu movimento restrito à órbitas circulares devido a um campo magnético. As energias necessárias aos experimentos envolvendo partículas elementares exigiam que estas fossem aceleradas próximo a velocidade da luz para experiências de colisão. Sabia-se, entretanto, que a principal causa da perda de energia durante o processo de aceleração das partículas carregadas era a emissão de radiação eletromagnética.

No final dos anos 40 Blewett, Elder e outros observaram radiação síncrotron pela primeira vez. As comparações dos resultados experimentais com as previsões teóricas foram feitas na década de 50 em Cornell (Estados Unidos) e Moscou (Rússia).

Inicialmente a propriedade da radiação síncrotron que mais atraiu a atenção de cientistas externos à comunidade de física de partículas foi o suave e contínuo espectro de emissão, que se estendia do infravermelho distante até a região dos raios-X. Esse contínuo de radiação (fig. 2.1), particularmente na região de raios-X, consistia-se numa oportunidade única para o desenvolvimento da espectroscopia atômica e molecular (uma grande vantagem sobre as outras fontes existentes, excepcionalmente dispendiosas ou de difícil manutenção).

Nos anos 60 a expansão das atividades em física de partículas possibilitou a execução dos primeiros experimentos com aplicação da radiação síncrotron. Nessa primeira fase o uso parasita da radiação encontrou vários inconvenientes como a variação da emissão da fonte síncrotron durante a aceleração (intensidade variando fortemente com o tempo) e o fato das partículas serem extraídas para utilização em experimentos de colisão a altas energias.

As primeiras experiências de espectroscopia de raios-X com alta resolução, espalhamento de raios-X a baixo ângulo e microscopia de raios-X foram realizadas no início da década de 70, atestando o extraordinário fluxo de fótons proveniente das fontes em uso.

A considerável inconveniência do trabalho parasita junto aos físicos de altas energias e a rápida expansão da comunidade científica com atividades relacionadas à radiação síncrotron levaram a construção dos aceleradores com propósito único de fornecer radiação. O primeiro síncrotron dedicado surgiu em 1968 em Wisconsin (Estados Unidos) e a primeira fonte síncrotron dedicada ao uso de raios-X tornou-se operacional em 1981, em Daresbury (Inglaterra). Em menos de dez anos (1970-80) a minimização da radiação síncrotron cedeu espaço à maximização e otimização da mesma como prioridade na engenharia de construção de novos aceleradores. [1]

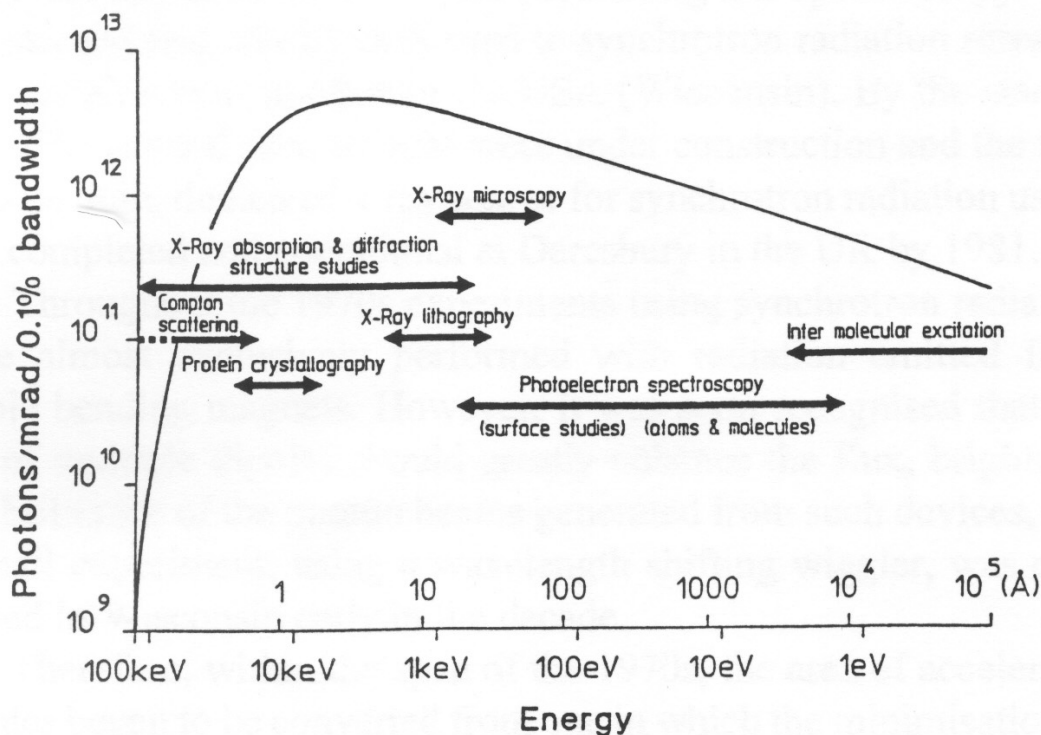


Fig. 2.1 – Espectro de radiação síncrotron emitido de um magneto do SRS Daresbury Laboratory (Inglaterra). O contínuo estende-se até a frequência de 500 MHz (energia  $10^{-5}$  eV).

## 2 – Princípios e propriedades fundamentais da radiação síncrotron

A radiação síncrotron é obtida através da aceleração de um feixe de elétrons (ou pósitrons). Essa aceleração é feita inicialmente de forma linear e, em seguida, o feixe de elétrons é confinado em uma órbita fechada. O confinamento ocorre em um anel de

armazenamento, que consiste em um ambiente de ultra-alto-vácuo, com magnetos nas seções curvas. Tais magnetos são responsáveis pela deflexão radial das partículas eletricamente carregadas, vinculando-as ao circuito fechado do anel e, conseqüentemente, produzindo radiação. O número de elétrons envolvidos no processo é de cerca de  $10^{12}$ . Como estão sujeitos a velocidades relativísticas a produção de radiação pelos “pacotes” de elétrons que percorrem a órbita do anel é contínua do ponto de vista do observador estacionário (cada volta leva cerca de  $10^{-12}$  segundos, devido às velocidades relativísticas dos elétrons). Uma representação esquemática com os principais componentes de um anel de armazenamento é vista na fig. 2.2.

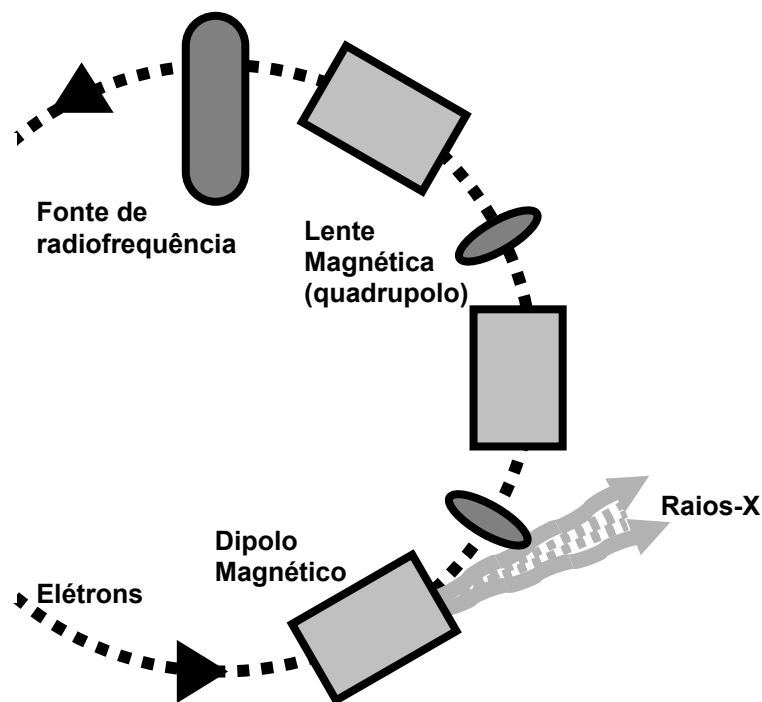


Fig. 2.2 – Representação esquemática dos principais componentes de um anel de armazenamento de elétrons para obtenção de radiação síncrotron.

A radiação emitida nos magnetos é tangencial à órbita do anel, criando um pico de extrema intensidade nessa direção. Possui também um alto grau de colimação (emissão em um ângulo sólido de 1 miliradiano), polarização linear no plano da órbita dos elétrons, estrutura temporal bem definida e intensidade e posição extremamente estáveis. Soma-se a isso um fator de intensidade que, para a região dos raios-X duros ( $0,5\text{\AA}$  a  $2,0\text{\AA}$ ), chega a ser  $10^8$  vezes maior que em fontes convencionais de laboratório. Esta última característica possibilita a realização de experiências de espalhamento de

raios-X em superfícies pois a interação desta radiação com a matéria condensada é extremamente pequena.

## B – Óptica de raios-X

A propagação de uma onda eletromagnética plana com equação

$$E(\mathbf{r}) = E_0 \exp[i \cdot (\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega \cdot t)] \quad (1)$$

em um meio caracterizado por um índice de refração  $n$  obedece a equação de Helmholtz.

$$\nabla \times \nabla \times E(\mathbf{r}) + k^2 n^2 E(\mathbf{r}) = 0 \quad (2)$$

Onde  $k = 2\pi/\lambda$  é o vetor de onda (com comprimento de onda  $\lambda$ ).

O índice de refração do meio para raios-X é dado por

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (3)$$

onde

$$\delta = \lambda^2 \cdot \frac{N \cdot r_e \cdot Z}{2\pi} \quad (4)$$

( $N$  é a densidade de massa;  $r_e = 2,814 \times 10^{-5}$  Å o raio do elétron clássico)

e

$$\beta = \frac{\lambda\mu}{4\pi} \quad (5)$$

( $\mu$  é o coeficiente de absorção fotoelétrica).

Para valores típicos ( $\lambda$  e número atômico  $Z$ ) temos  $\beta$  e  $\delta$  da ordem de  $10^{-5}$ . O *ângulo crítico de reflexão externa total* é, utilizando-se o índice de refração dado por (3)

$$\alpha_c = (2\delta)^{\frac{1}{2}} = \lambda \cdot \left[ \frac{N \cdot r_e \cdot Z}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

e geralmente varia de 0.1 a 1.0 grau [2].

Consideremos então uma onda plana de raios-X (inicialmente no vácuo) que incide sobre a superfície atômica lisa de um cristal com um ângulo rasante  $\alpha_i$  de valor próximo ao ângulo crítico. A onda incidente é caracterizada por seu vetor de onda ( $\mathbf{k}_i$ ). Parte desta onda será refletida (com vetor de onda  $\mathbf{k}_r$ ) e a outra parte transmitida ( $\mathbf{k}_t$ ). A fig. 2.3 esquematiza a geometria da situação descrita acima.

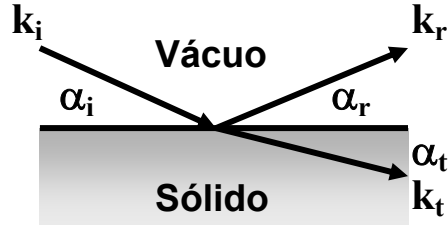


Fig. 2.3 – Geometria de incidência rasante de uma onda plana de raios-X.

A solução da equação de Helmholtz resulta em uma onda refletida num ângulo igual ao de incidência (refletividade especular) e uma onda transmitida. Essas duas componentes são dadas por

$$E_r = R(\alpha_i)E_i \quad (\text{onda refletida}) \quad (7)$$

$$E_t = T(\alpha_i)E_i \quad (\text{onda transmitida}) \quad (8)$$

onde  $\alpha_i$  é o ângulo de incidência e  $E_i$  o campo elétrico da onda incidente.  $T$  e  $R$  são matrizes de reflexão e transmissão (conhecidas como matrizes de transferência de Fresnel). As intensidades das ondas transmitida e refletida são:

$$|T(\alpha_i)|^2 = \left| \frac{2 \operatorname{sen}(\alpha_i)}{\operatorname{sen}(\alpha_i) + \sqrt{\operatorname{sen}^2(\alpha_i) - 2\delta + 2i\beta}} \right|^2 \quad (9)$$

$$|R(\alpha_i)|^2 = \left| \frac{\operatorname{sen}(\alpha_i) - \sqrt{\operatorname{sen}^2(\alpha_i) - 2\delta + 2i\beta}}{\operatorname{sen}(\alpha_i) + \sqrt{\operatorname{sen}^2(\alpha_i) - 2\delta + 2i\beta}} \right|^2 \quad (10)$$

A fig. 2.4 mostra  $|T(\alpha_i)|^2 \equiv (E_t/E_i)^2$  e  $|R(\alpha_i)|^2 \equiv (E_r/E_i)^2$  em função do ângulo de incidência  $\alpha_i$  normalizado por  $\alpha_c$  para um valor fixo de  $\delta$  e vários valores da razão  $\beta/\delta$ .

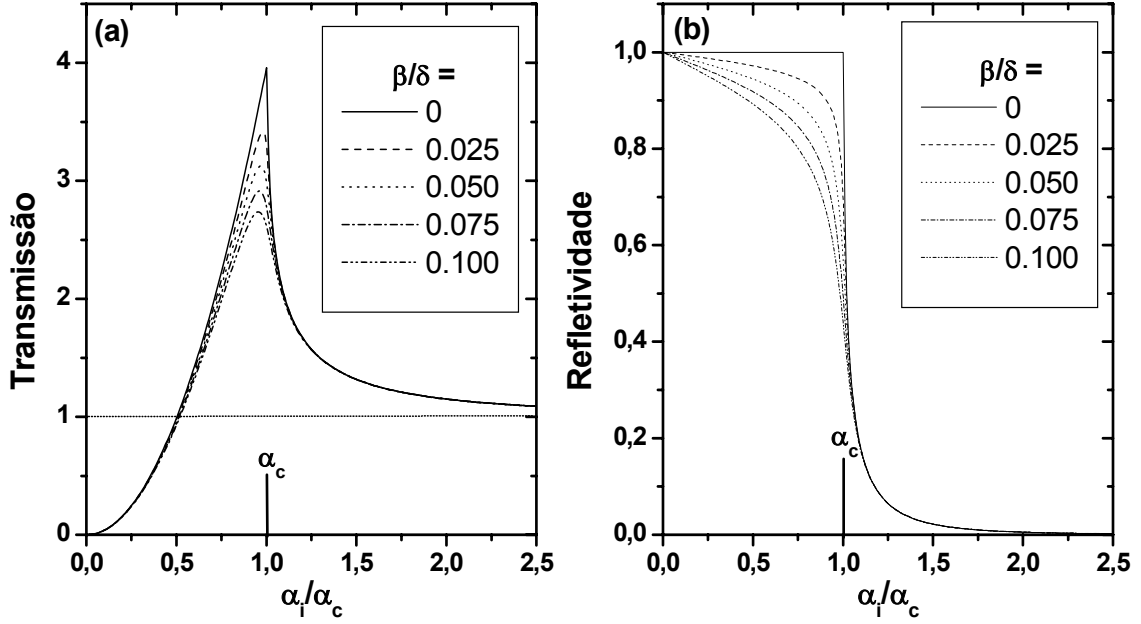


Fig. 2.4 – a) Transmissão e b) refletividade especular do campo elétrico em função do ângulo de incidência dos raios-X ( $\alpha_i$ ) e do coeficiente de absorção  $\beta$ .

O máximo de intensidade no gráfico de transmissão se origina do acoplamento coerente na superfície entre o campo das ondas incidente, refletida e transmitida dos feixes de raios-X (a maneira não usual como  $|T|^2$  é definido aqui deve-se a Vineyard [5]).

A onda transmitida penetra pouco no sólido, sendo atenuada exponencialmente. Portanto apenas a superfície será atingida pelos raios-X. A propagação do campo elétrico dentro do sólido é dada por

$$E(\vec{r}') \propto \exp(i \cdot \text{Re}\{\vec{k}' \cdot \vec{r}'\}) \cdot \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \quad (11)$$

onde  $z$  é a profundidade em relação à superfície e  $L$  a penetração característica da radiação. A profundidade de penetração tem a forma [3, 4]

$$L \equiv |\text{Im}\{\vec{k}'_z\}|^{-1} = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot l} \quad \text{com} \quad (12)$$

$$l = 2^{-1/2} \left\{ (2\delta - \text{sen}^2 \alpha_i) + \left[ (\text{sen}^2 \alpha_i - 2\delta)^2 + 4\beta^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2} \quad (13)$$

que tem o valor assintótico  $l_0 = \lambda / 2\pi\alpha_c \approx 50\text{\AA}$  para  $\alpha_i \rightarrow 0$  (onda evanescente), equivalente a cerca de 10 monocamadas de material. O campo dessa onda evanescente viaja paralelamente à superfície para um cristal de transparência ideal ( $\beta = 0$ ). Neste caso, para  $\alpha_i < \alpha_c$ , tem-se  $\text{Re}\{\vec{k}'\} = \vec{k}_{//}$  (que é a componente do vetor de onda paralela

à superfície). Para  $\alpha_i > \alpha_c$ , ainda com  $\beta = 0$ , a penetração é infinita pois não há absorção fotoelétrica por parte do cristal.

Ao variar-se o ângulo de incidência é possível, portanto, estudar camadas mais internas do material. Na fig. 2.5 a profundidade de penetração  $L_i$  da onda evanescente (“distorcida”) é vista para diferentes valores de  $\beta/\delta$ . Para o estudo de superfícies através do espalhamento desta onda evanescente é necessário utilizar a “aproximação de onda distorcida de Born” [5].

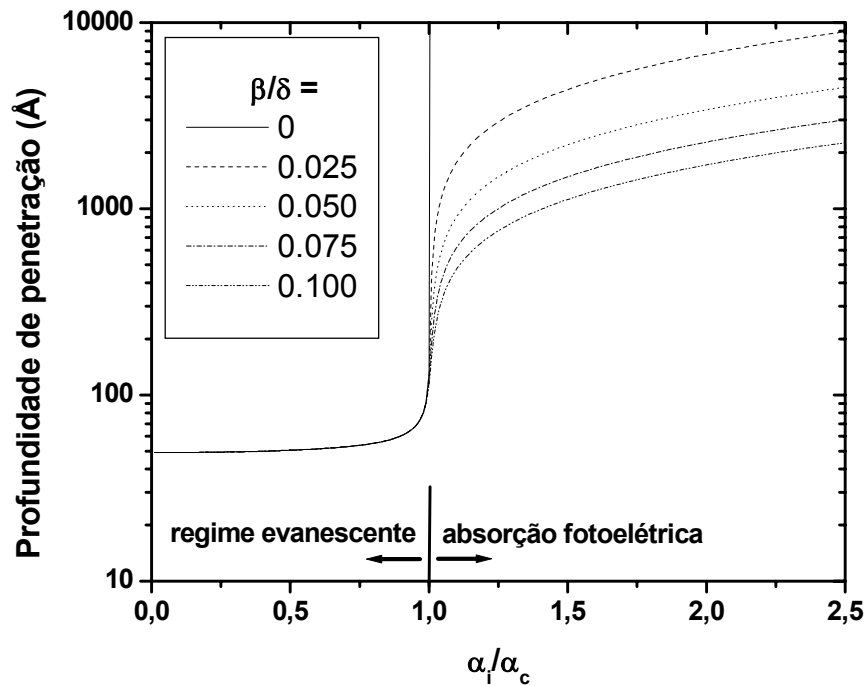


Fig. 2.5 – Profundidade de penetração de raios-X evanescentes em função do ângulo de incidência  $\alpha_i$ .

O estudo de superfícies ou estruturas expostas deve ser feito, portanto, através da análise dos feixes incidente e refletido. O feixe transmitido revelará informações acerca de regiões mais internas do material. Esta informação é relevante no caso em que o objeto de interesse (defeitos, impurezas, nanoestruturas) encontra-se coberto (enterrado). [6]

## C – Teoria Cinemática de Espalhamento de raios-X em Superfícies

Consideremos a fig. 2.6, que leva em conta a reflexão e difração de raios-X nos planos atômicos perpendiculares à superfície de uma ilha. A onda incidente atinge o cristal em um ângulo rasante ( $\alpha_i$ ) da ordem do ângulo crítico, criando uma onda refletida e uma onda evanescente (eq. 11) que viaja paralelamente à superfície. Esta onda é espalhada pela nanoestrutura em um ângulo  $2\theta$  paralelo à superfície, com um ângulo rasante de saída  $\alpha_f$ . Isso ocorre devido à difração superficial de Bragg nos planos atômicos da ilha perpendiculares à superfície, sendo

$$2\theta = 2 \operatorname{sen}^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d}\right), \quad (14)$$

onde  $d$  é a distância entre os planos de Bragg da ilha.

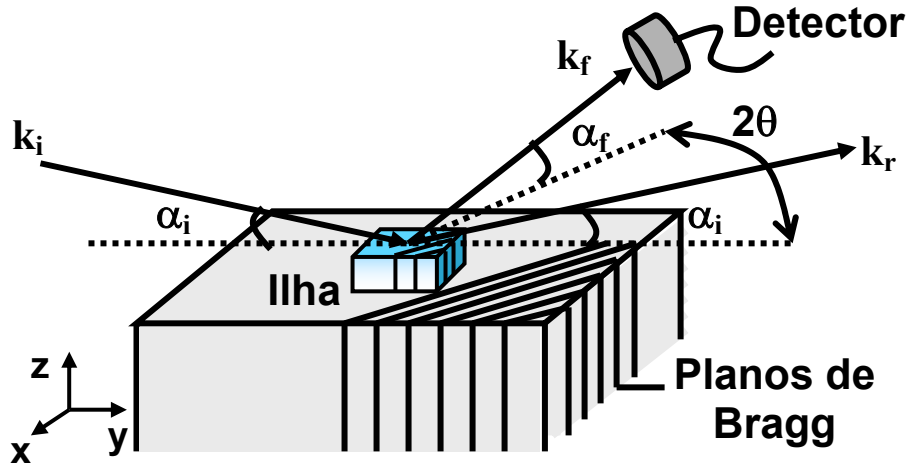


Fig. 2.6 – Geometria de difração superficial de raios-X.  $\mathbf{k}_i$ ,  $\mathbf{k}_r$  e  $\mathbf{k}_f$  são os vetores de onda das ondas incidente, refletida e espalhada, respectivamente.

Na situação acima (fig. 2.6) a superfície do substrato ocupa o plano  $z = 0$ . O feixe incidente tem vetor de onda  $\mathbf{k}_i = k_0[0, \cos(\alpha_i), -\operatorname{sen}(\alpha_i)]$ , cujo módulo  $k_0$  corresponde a  $k_0 = 2\pi / \lambda$ . A onda espalhada tem vetor de onda  $\mathbf{k}_f = k_0[\operatorname{sen}(2\theta) \cos(\alpha_f), \cos(2\theta) \cos(\alpha_f), \operatorname{sen}(\alpha_f)]$  com o mesmo módulo. A transferência de momento é dada por

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = k_0 \begin{pmatrix} \operatorname{sen}(2\theta) \cos(\alpha_f) \\ \cos(2\theta) \cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i) \\ \operatorname{sen}(\alpha_f) + \operatorname{sen}(\alpha_i) \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Para a aproximação de onda distorcida de Born, utilizada na teoria cinemática de espalhamento de raios-X em superfícies [2, 5] o índice de refração ( $n^2$ ) da eq. 2 deve ser

substituído por  $n^2(\mathbf{r}) = n_0^2(z) + (1-n_\Delta^2)\chi_\Delta(\mathbf{r})$  [7]. O substrato tem índice de refração  $n_0^2(z)$  que é igual a 1 para  $z > 0$  (vácuo) e um valor constante  $n_s$  para  $z < 0$  (dentro do substrato). O índice de refração para as ilhas é representado por  $n_\Delta$ . O termo  $(1-n_\Delta^2)\chi_\Delta(\mathbf{r})$  é, portanto, responsável pelo fenômeno de espalhamento dentro das ilhas. A função  $\chi_\Delta(\mathbf{r})$  é uma função degrau, que tem valor 1 dentro das ilhas e 0 fora das mesmas ( $\chi_\Delta(\mathbf{r}) = 0$  para o substrato). Portanto deve-se agora resolver a equação inhomogênea de Helmholtz (ref. 5):

$$\nabla \times \nabla \times E(\vec{r}) + k_0^2 n_0^2(z) E(\vec{r}) = -k_0^2 (1 - n_\Delta^2) \chi_\Delta(\vec{r}) E(\vec{r}). \quad (16)$$

De modo semelhante as eqs. 7 e 8 (solução da eq. 2) a eq. 16 tem solução dada pelas equações de Fresnel

$$E_f = \exp(i\vec{k}_{xy} \cdot \vec{r}_{xy}) \cdot [\exp(ik_z z) + R_F \exp(-ik_z z)]; \text{ (onda refletida/espalhada / } z > 0) \quad (17)$$

$$E_t = \exp(i\vec{k}_{xy} \cdot \vec{r}_{xy}) \cdot [T_F \exp(i\tilde{k}_z z)]. \quad \text{(onda transmitida / } z < 0) \quad (18)$$

A onda incidente foi decomposta em componentes paralelas à superfície ( $k_{xy}$  e  $r_{xy}$ ) e componentes perpendiculares à mesma ( $k_z$  e  $r_z$ ) com  $k_z = -\sqrt{k_0^2 - |\vec{k}_{xy}|^2}$  e  $\tilde{k}_z = -\sqrt{n_s^2 k_0^2 - |\vec{k}_{xy}|^2}$  (para o substrato, com índice de refração  $n_s$ ).

A refletividade  $R_F$  e a transmissão  $T_F$  são dadas por

$$T_F = \frac{2k_z}{k_z + \tilde{k}_z} \quad \text{e} \quad R_F = \frac{k_z - \tilde{k}_z}{k_z + \tilde{k}_z}. \quad (19)$$

A amplitude da onda espalhada pode ser obtida tratando-se as ilhas como uma perturbação e tomando-se o termo de primeira ordem [8]

$$E_{esp}(\vec{r}) = -k_0^2 (1 - n_\Delta^2) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{4\pi r'} \int_{z \geq 0} E_0(\vec{r}', -\vec{k}_f) \chi_\Delta(\vec{r}') E_0(\vec{r}', \vec{k}_i) d^3 r'. \quad (20)$$

Como o espalhamento em questão origina-se exclusivamente das ilhas, acima do substrato, deve-se substituir  $E_0$  pela expressão da eq. 17. Esta onda (eq. 17) possui dois termos: um termo correspondente a uma onda espalhada e outro para uma onda refletida. A amplitude da onda espalhada pode também ser vista como uma soma de integrais (transformadas de Fourier)

$$\tilde{\chi}_\Delta(\vec{q}'_{xy}, \pm k_z^i \pm k_z^f) = \int d^3 r' e^{-iq_{xy} \cdot r_{xy} - i(\pm k_z^i \pm k_z^f)z} \chi_\Delta(\vec{r}'), \quad (21)$$

em que cada uma das combinações de sinais para os vetores de onda espalhado ( $k_f$ ) e incidente ( $k_i$ ) podem ser interpretados como diferentes processos de espalhamento,

conforme a ilustração da fig. 2.7. Os termos gerados a partir da última equação são fatores de forma (seção E deste capítulo) para cada tipo de espalhamento (fig. 2.7).

Escrevendo em termos das transformadas de Fourier representadas pelas funções características  $\tilde{\chi}_\Delta(q_{xy}, q_z)$  a amplitude da onda espalhada é dada por

$$E_{esp}(\vec{r}) = -k_0^2(1 - n_\Delta^2) \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{4\pi r} \left[ \tilde{\chi}_\Delta(q_{xy}, q_z) + R_f \tilde{\chi}_\Delta(q_{xy}, -p_z) + R_i \tilde{\chi}_\Delta(q_{xy}, p_z) + R_i R_f \tilde{\chi}_\Delta(q_{xy}, q_z) \right], \quad (22)$$

com  $p_z = k_z^f + k_z^i$ . As refletividades das ondas incidente e de saída são  $R_i$  e  $R_f$ , respectivamente.

Cada termo da eq. 22 é relacionado a um processo de espalhamento esquematizado na fig. 2.7. O primeiro termo relaciona-se a um evento de espalhamento simples em uma ilha. O segundo termo equivale a possibilidade de espalhamento por uma ilha e posterior reflexão pelo substrato. No terceiro termo a reflexão pelo substrato ocorre primeiro, seguida pelo espalhamento dos raios-X por uma ilha. Por último, o quarto termo reflete a possibilidade de uma dupla reflexão pelo substrato, com o espalhamento por uma ilha entre as duas reflexões. Os três últimos termos são multiplicados por coeficientes de reflexão pois cada vez que os raios-X são refletidos pela superfície do substrato em que se encontram as ilhas ocorre uma atenuação dependendo do ângulo de incidência.

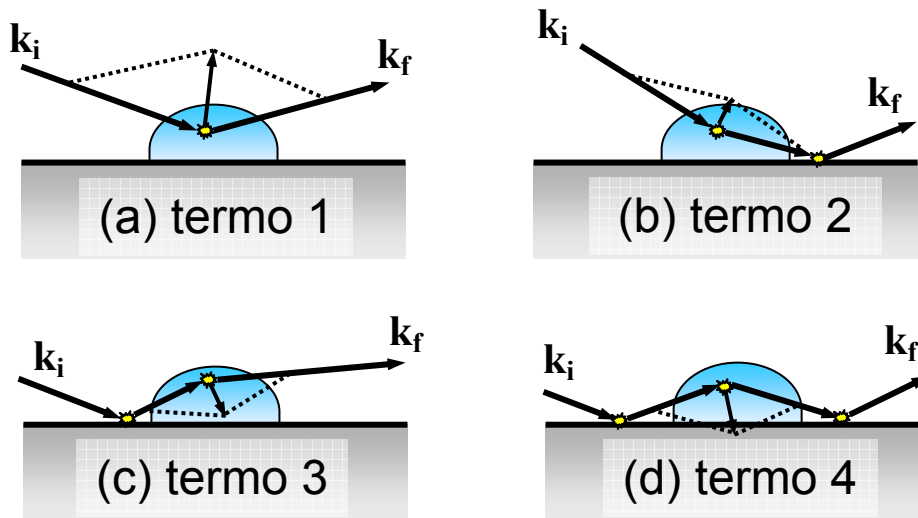


Fig. 2.7 – Os quatro termos de intensidade espalhada, de acordo com a eq. 22. (a) O feixe incidente é espalhado em uma ilha e vai diretamente para o detector. (b) O feixe espalhado é refletido pela superfície e então vai para o detector. (c) O feixe é refletido e espalhado em seguida. (d) O feixe incidente e espalhado são refletidos. As setas indicam a transferência de momento.

A seção de choque diferencial é dada por [7, 8]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r^2 |E_{esp}(\vec{r})|^2 = \frac{k_0^4 |1 - n_\Delta^2|^2}{(4\pi)^2} S(\vec{k}_{xy}, k_z^i, k_z^f), \quad (23)$$

onde  $d\Omega$  é o elemento infinitesimal de ângulo sólido. Assim, a intensidade espalhada medida por um detector é obtida integrando-se a eq. 23 no ângulo sólido definido pelas fendas na frente do detector de raios-X. Esta intensidade é proporcional ao quadrado do fator de estrutura ( $S \propto F * F$ ), dado por (seção D deste capítulo):

$$S(\vec{k}_{xy}, k_z^i, k_z^f) = \left| \tilde{\chi}_\Delta(q_{xy}, q_z) + R_f \tilde{\chi}_\Delta(q_{xy}, -p_z) + R_i \tilde{\chi}_\Delta(q_{xy}, p_z) + R_i R_f \tilde{\chi}_\Delta(q_{xy}, q_z) \right|^2. \quad (24)$$

## D – Fator de estrutura

A forma geral da amplitude do campo elétrico uma onda de raios-X (de frequência  $\nu$  e comprimento de onda  $\lambda$ ) espalhada por um átomo numa célula cristalina é dada por [9]

$$E_{esp}^{átomo} = K \cdot f_n e^{i\{2\pi\nu t - (2\pi/\lambda)[R - (\vec{q}_0 \cdot \vec{R}_m^n)]\}}, \quad (25)$$

onde  $K \equiv E_0 e^2 / mc^2 R$  ( $E_0$  é o campo elétrico incidente;  $e$  e  $m$  são carga e massa do elétrons, respectivamente;  $c$  é a velocidade da luz;  $R$  a distância à origem do espalhamento).  $f_n$  é o *fator de espalhamento atômico* [9, 10].  $q_0$  é o vetor transferência de momento unitário, dado pela diferença entre os vetores de onda incidente e de saída (semelhante a eq. 15) normalizada.  $\vec{R}_m^n$  é o vetor posição do átomo relativo à origem:

$$\vec{R}_m^n = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \vec{r}_n, \quad (26)$$

onde  $\vec{r}_n$  é a posição do átomo  $\mathbf{n}$  na célula unitária e os outros termos especificam a posição da célula unitária dentro do cristal.

O resultado da eq. 25 pode ser estendido para um cristal com muitos átomos (ou qualquer conjunto de átomos). Para isso devemos efetuar uma soma sobre todos os átomos e outra soma incluindo todas as células unitárias. Considere-se, por exemplo, um cristal com a forma de um paralelepípedo de dimensões  $N_1 \mathbf{a}_1$ ,  $N_2 \mathbf{a}_2$ ,  $N_3 \mathbf{a}_3$  paralelas aos eixos  $\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3$  do cristal. A amplitude da onda espalhada, para esse caso será

$$E_{esp}^{cristal} = K \cdot e^{2\pi i[\nu - (R/\lambda)]} \sum_n f_n e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{q}_0 \cdot \vec{r}_n)} \times \left[ \sum_{m_1=0}^{N_1-1} e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{q}_0 \cdot m_1 \vec{a}_1)} \sum_{m_2=0}^{N_2-1} e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{q}_0 \cdot m_2 \vec{a}_2)} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{q}_0 \cdot m_3 \vec{a}_3)} \right]. \quad (27)$$

O resultado da eq. 27 foi expresso como o produto de quatro somatórias. A primeira somatória envolve as posições  $\mathbf{r}_n$  de todos os  $n$  átomos de uma célula unitária. Como este valor depende apenas da estrutura da célula unitária é conhecido como *fator de estrutura*. As outras três somatórias (em colchetes) possuem caráter geométrico, variando de acordo com o formato do objeto envolvido no espalhamento (nesse caso um paralelepípedo). Elas indicam os limites das regiões onde existem átomos no cristal, sendo conhecidas como *fator de forma* (seção E).

O fator de estrutura é designado por  $F$ , onde

$$F = \sum_n f_n e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{q}_0 \cdot \vec{r}_n)}. \quad (28)$$

Na determinação da estrutura cristalina de um sólido o fator de estrutura desempenha papel fundamental pois nele está definido o tipo de empacotamento atômico. A eq. 28 depende apenas do vetor posição na célula unitária  $\mathbf{r}_n = x_n \mathbf{a}_1 + y_n \mathbf{a}_2 + z_n \mathbf{a}_3$  dado em termos das componentes  $x_n$   $y_n$   $z_n$  ao longo de  $\mathbf{a}_1$   $\mathbf{a}_2$   $\mathbf{a}_3$ , respectivamente.

Para uma reflexão  $hkl$  o interesse está voltado para o valor do fator de estrutura quando a Lei de Bragg é satisfeita para um conjunto de planos atômicos. Em espaço recíproco isto ocorre quando  $(\mathbf{q}_0 / \lambda) = \mathbf{H}_{hkl}$ . O vetor  $\mathbf{H}_{hkl}$  tem a forma  $\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$  com  $\mathbf{b}_1$   $\mathbf{b}_2$   $\mathbf{b}_3$  vetores recíprocos de  $\mathbf{a}_1$   $\mathbf{a}_2$   $\mathbf{a}_3$ . Substituindo  $\mathbf{r}_n$  e  $(\mathbf{q}_0 / \lambda)$  na eq. 28 tem-se o fator de estrutura para uma reflexão de Bragg

$$F_{hkl} = \sum_n f_n e^{2\pi i(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot (x_n \vec{a}_1 + y_n \vec{a}_2 + z_n \vec{a}_3)} = \sum_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}. \quad (29)$$

A eq. 29 expressa o fator de estrutura na sua forma mais simples e usual. Se o fator de estrutura de uma dada reflexão for nulo a intensidade desta também será nula.

Um átomo que ocupa uma posição de coordenadas  $(x_n, y_n, z_n)$  numa célula unitária de uma estrutura cúbica de face centrada (FCC) tem três vizinhos mais próximos com coordenadas  $(x_n + 1/2, y_n + 1/2, z_n)$ ;  $(x_n + 1/2, y_n, z_n + 1/2)$ ;  $(x_n, y_n + 1/2, z_n + 1/2)$ . Se cada célula contém  $n$  átomos, existem  $(n / 4)$  grupos de quatro átomos com o mesmo fator de espalhamento atômico. O fator de estrutura pode ser expresso como a soma sobre os grupos de 4 átomos:

$$F_{hkl} = \sum_{\frac{n}{4}} f_n \{ e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} + e^{2\pi i(h[x_n + \frac{1}{2}] + k[y_n + \frac{1}{2}] + lz_n)} + e^{2\pi i(h[x_n + \frac{1}{2}] + ky_n + l[z_n + \frac{1}{2}])} + e^{2\pi i(hx_n + k[y_n + \frac{1}{2}] + l[z_n + \frac{1}{2}])} \} \quad (30)$$

Que pode ser escrito de forma mais simples

$$F_{hkl} = \left[ 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)} \right] \sum_{\frac{n}{4}} f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (31)$$

Se  $m$  é um inteiro temos  $e^{\pi im} = (-1)^m$ . O termo entre colchetes da eq. 31 assume o valor 4 para  $hkl$  não-mistos (todos pares ou todos ímpares) e zero para  $hkl$  mistos. Assim uma estrutura cúbica de face centrada é reconhecida por não possuir reflexões com índices mistos. Portanto

$$hkl \text{ não-mistos:} \quad F_{hkl} = 4 \sum_{\frac{n}{4}} f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} ; \quad (32)$$

$$hkl \text{ mistos:} \quad F_{hkl} = 0. \quad (33)$$

Para os materiais envolvidos neste trabalho (GaAs e InAs) temos um empacotamento do tipo blenda de zinco, em que os átomos de um elemento ocupam as posições de uma rede FCC deslocada de  $\frac{1}{4}$  em todas as direções em relação à rede FCC do outro elemento. Tomando o GaAs como exemplo e considerando um átomo de gálio posicionado na origem, teremos os primeiros vizinhos com coordenadas fracionárias ( $x_n, y_n, z_n$ )

$$\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \end{array} \quad \text{As} \rightarrow$$

Utilizando a eq. 32 com as posições 0 0 0 para o Ga e  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  para o As o fator de estrutura será dado por

$$hkl \text{ não-mistos:} \quad F_{hkl} = 4 \left[ f_{Ga} + f_{As} e^{(\pi i/2)(h+k+l)} \right]. \quad (34)$$

Neste caso a eq. 34 pode assumir valores reais ou complexos. Entretanto, a intensidade espalhada é proporcional ao quadrado do fator de estrutura:

$I \propto F_{hkl}^2 = F_{hkl} F_{hkl}^*$ . Então

$$\begin{aligned} F_{hkl}^2 &= 16 \left[ f_{Ga} + f_{As} e^{(\pi i/2)(h+k+l)} \right] \cdot \left[ f_{Ga} + f_{As} e^{-(\pi i/2)(h+k+l)} \right] \\ &= 16 \left[ f_{Ga}^2 + f_{As}^2 + 2f_{Ga}f_{As} \cos \frac{\pi}{2}(h+k+l) \right]. \end{aligned} \quad (35)$$

Temos então o fator de estrutura para o GaAs e, substituindo-se Ga por In, também para o InAs. A tabela 2.1 mostra os valores dos fatores de estrutura para InAs e

GaAs utilizando-se o número atômico ( $Z$ ) dos três elementos no lugar do fator de espalhamento [11]. ( $f_{\text{Ga}} = Z_{\text{Ga}} = 31$ ;  $f_{\text{As}} = Z_{\text{As}} = 33$ ;  $f_{\text{In}} = Z_{\text{In}} = 31$ )

Reflexão	Fator de estrutura	GaAs	InAs
$h + k + l = 4n$	$F_{hkl}^2 = 16(f_{\text{Ga,In}} + f_{\text{As}})^2$	$6,6 \times 10^4$	$1,1 \times 10^5$
$h + k + l = (2n+1)2$	$F_{hkl}^2 = 16(f_{\text{Ga,In}} - f_{\text{As}})^2$	64	$4,1 \times 10^3$
$h k l$ todos ímpares	$F_{hkl}^2 = 16(f_{\text{Ga,In}}^2 + f_{\text{As}}^2)$	$3,3 \times 10^4$	$5,6 \times 10^4$
$h k l$ mistos	$F_{hkl}^2 = 0$	0	0

Tabela 2.1 – Fatores de estrutura para GaAs e InAs. As últimas colunas mostram os valores numéricos para o caso em que o fator de espalhamento atômico é igual ao número atômico de cada elemento.

As reflexões mais intensas para os dois materiais são as do tipo  $h + k + l = 4n$ , como por exemplo (2 2 0); (4 0 0); (0 2 2). As reflexões menos intensas (não nulas) são as reflexões em que  $h + k + l = (2n + 1)2$ , como (2 0 0); (2 2 2); (4 2 0). Para o GaAs a intensidade do tipo de reflexão anterior é muito baixa devido à proximidade dos números atômicos de Ga e As (31 e 33, respectivamente). O caso em que  $h k l$  são todos ímpares engloba reflexões como (1 1 1) e (3 3 3).

## E – Fator de forma

As três somatórias entre colchetes da eq. 27 constituem o fator de forma para um cristal em forma de paralelepípedo com dimensões  $N_1\mathbf{a}_1$ ,  $N_2\mathbf{a}_2$ ,  $N_3\mathbf{a}_3$ . Considerando-se o caso mais geral, em que o objeto responsável pelo espalhamento de raios-X tem uma forma arbitrária e uma densidade de carga  $\rho(r)$  que depende da posição  $r$ , o fator de forma  $\mathfrak{F}$  pode ser aproximado por uma integral do tipo [12]

$$\mathfrak{F} = \int \rho(\vec{r}) \chi(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \quad (36)$$

onde a função  $\chi(r)$  é uma função degrau que vale 1 para posições dentro do objeto e zero para posições externas a ele.

O fator de forma é assim conhecido, portanto, por depender da configuração geométrica do objeto. As considerações em torno da forma do(s) objeto(s) espalhador(es) são de grande importância para experimentos de espalhamento de raios-

X, principalmente no caso de nanoestruturas, cujo formato e tamanho depende de vários fatores como orientação epitaxial, modo de crescimento, temperatura de crescimento, entre outros.

## F – Referências

- [1] I. Munro, *X-RAYS: The First Hundred Years*, John Wiley & Sons, 1996
- [2] H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces: Evanescent x-ray and Neutron Scattering*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 126 (Springer, Berlin, 1994).
- [3] H. Dosch, B. W. Batterman, D. C. Wack, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1144 (1986).
- [4] H. Dosch, *Phys. Rev. B*, **35**, 2137 (1987).
- [5] G. H. Vineyard, *Phys. Rev. B*, **26**, 4146 (1982).
- [6] W. C. Marra, P. Eisenberger, A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6927 (1979).
- [7] M. Rauscher, R. Magalhães-Paniago, H. Metzger, J. Domke, J. Peisl, H.-D. Pfannes, J. Schulze, I. Eisele, *J. Appl. Phys.*, **86**, 6763 (1999).
- [8] M. Rauscher, T. Salditt, H. Spohn, *Phys. Rev. B*, **52**, 16855 (1995).
- [9] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications (1969).
- [10] O fator de espalhamento atômico ( $f_n$ ) depende do número atômico do material ( $Z$  – número de elétrons).
- [11] O fator de espalhamento atômico decresce com o aumento do vetor de transferência de momento.
- [12] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover Publications (1969).

## **CAPÍTULO III**

### **Transição coerência-incoerência em ilhas de InAs**

A transição coerência-incoerência, já mencionada no Capítulo I, é estudada neste capítulo através de difração de raios-X por incidência rasante (GID – *Grazing Incidence Diffraction*). Um modelo simples de uma ilha piramidal deformada possibilita a associação entre o parâmetro de rede local em uma ilha e seu tamanho lateral. A comparação entre o tamanho lateral da ilha e seu estado de deformação permite a diferenciação entre nanoestruturas coerentes e incoerentes, revelando a interdependência entre tamanho e deformação. [1]

## A – Reconstrução do padrão de espalhamento de uma ilha

A determinação do formato de uma ilha de InAs crescida em GaAs (001) pode ser feita experimentalmente, através de medidas de microscopia de varredura por tunelamento [2, 3], difração de elétrons [4] e espalhamento de raios-X [5]. A estes resultados experimentais somam-se previsões teóricas baseadas na minimização da energia elástica para nanoestruturas [6]. Estes resultados conduzem ao formato esquematizado na fig. 3.1.

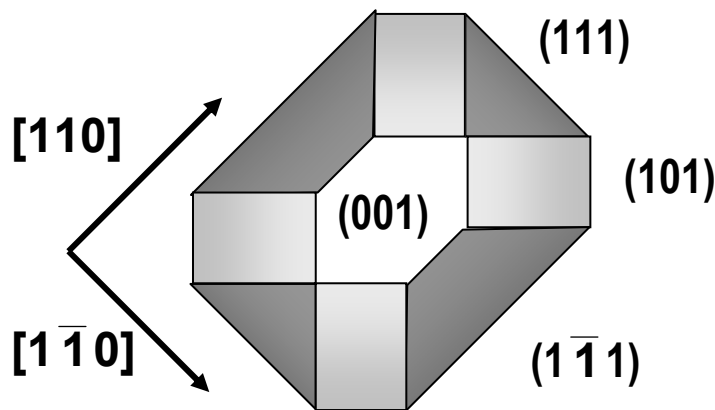


Fig. 3.1 – Formato de uma típica ilha coerente de InAs crescida sobre GaAs (001) com sobrepressão de arsênio. Os índices cristalográficos que aparecem entre parênteses referem-se às facetas da ilha. As direções cristalográficas em relação ao substrato estão entre colchetes [5, 6].

Uma ilha coerente deste tipo apresenta uma altura que varia de 40Å a 100Å e largura na base de 180Å a 300Å. Seu comprimento na direção [110] é cerca de 20% maior em relação ao comprimento na direção [1 $\bar{1}$ 0].

O padrão de espalhamento de uma nanoestrutura pode ser obtido levando-se em conta o fator de forma associado ao seu formato e tamanho e o fator de estrutura do material do qual a ilha é composta. Para uma ilha de InAs crescida em GaAs o fator de estrutura para os dois materiais encontra-se na tabela 2.1 do capítulo 2. Resta, então, o cálculo do fator de forma da ilha.

A escolha de um modelo de ilha para o qual pretende-se calcular o fator de forma depende fortemente do grau de resolução espacial a ser obtido numa experiência de espalhamento de raios-X. Se a resolução permite evidenciar detalhes da estrutura tais como facetas, eixos de simetria e formato geométrico, deve-se incorporar estes detalhes no cálculo do fator de forma. Por outro lado, esta incorporação aumenta substancialmente o número de parâmetros de ajuste, favorecendo o surgimento de

interpretações e resultados ambíguos e tornando o ajuste teórico mais tedioso e de difícil interpretação. Deve-se procurar, portanto, manter a simplicidade do modelo sem perda substancial de informação. Alternativamente é possível, partindo-se de um modelo mais simples, incorporar paulatinamente características relevantes até que o grau de aproximação desejado seja atingido.

As considerações fundamentais acerca das ilhas de InAs, representando o mínimo a ser incorporado num modelo para espalhamento de raios-X, são listadas abaixo:

- A ilha deve ser vista como uma pilha de átomos cuja propriedade morfológica básica é seu tamanho (comprimento);
- a distância lateral entre os átomos de uma camada horizontal de largura  $L$  de uma ilha coerente varia com a altura  $h$  em relação ao substrato devido a existência de um gradiente de parâmetros de rede (discutido na seção C do capítulo I) dentro da mesma. Esta situação, ilustrada na fig. 3.2, faz com que o sinal de espalhamento de uma ilha seja correspondente ao espalhamento de várias camadas horizontais, cada uma com um parâmetro de rede específico;
- a amostra possui ilhas de diferentes tamanhos. Como consequência o modelo deve incorporar uma distribuição de tamanho cujo significado deve-se à existência de regiões de diferentes dimensões em ilhas distintas, mas com o mesmo parâmetro de rede.

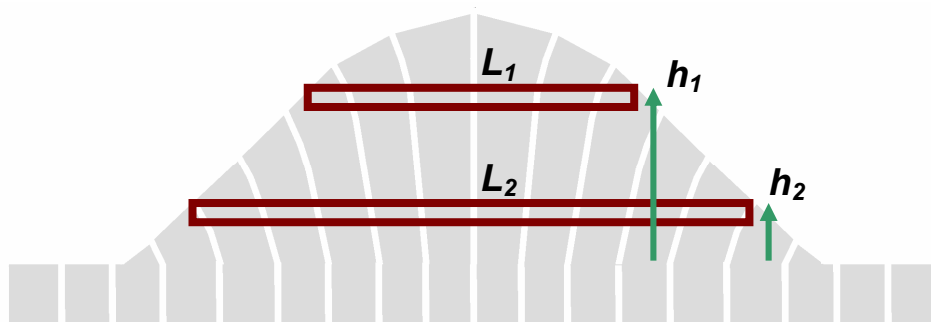


Fig. 3.2 – Representação do gradiente de parâmetro de rede existente em uma ilha coerente de InAs. As setas representam a altura das camadas de átomos destacadas, em relação ao substrato.

Inicialmente considerando-se o primeiro tópico exposto acima, o modelo mais simples para uma camada horizontal de átomos é um círculo [7] ou um quadrado. No primeiro caso o tamanho de uma camada depende-se apenas do raio do círculo e, no segundo, do comprimento lateral do quadrado. Para atender ao segundo tópico deve-se considerar as contribuições de várias camadas com os parâmetros de rede existentes em uma ilha coerente. Entretanto, como será visto mais adiante, o tipo de espalhamento

realizado neste capítulo permite separar o sinal das regiões com o mesmo parâmetro de rede. O terceiro tópico será satisfeito efetuando-se uma soma sobre os possíveis tamanhos das ilhas.

Como foi visto no capítulo II o estudo de nanoestruturas expostas na superfície de uma amostra é possível através de geometrias de espalhamento em que o feixe de raios-X incida sobre esta amostra com ângulo rasante (da ordem do ângulo crítico  $\alpha_c$ ). Neste caso a transferência de momento na direção perpendicular à superfície é muito pequena em relação às componentes no plano dessa. Os ângulos  $\alpha_i$  e  $\alpha_f$  são, em geral, menores que  $1^\circ$  e  $q_z = \text{sen}(\alpha_i) + \text{sen}(\alpha_f)$  pode ser considerado nulo.

A intensidade de espalhamento é proporcional ao quadrado do fator de forma, que pode ser calculado utilizando-se a equação 36 do capítulo II. Consideremos um arranjo em que  $N^2$  átomos estejam dispostos num quadrado de lado  $L$ , espaçados por um parâmetro de rede constante  $d$ . Os vetores de transferência de momento no plano do quadrado de átomos serão  $q_r$  e  $q_a$  (seção B deste capítulo), paralelos aos eixos  $x$  e  $y$ , respectivamente. A situação descrita acima é esquematizada na fig. 3.3.

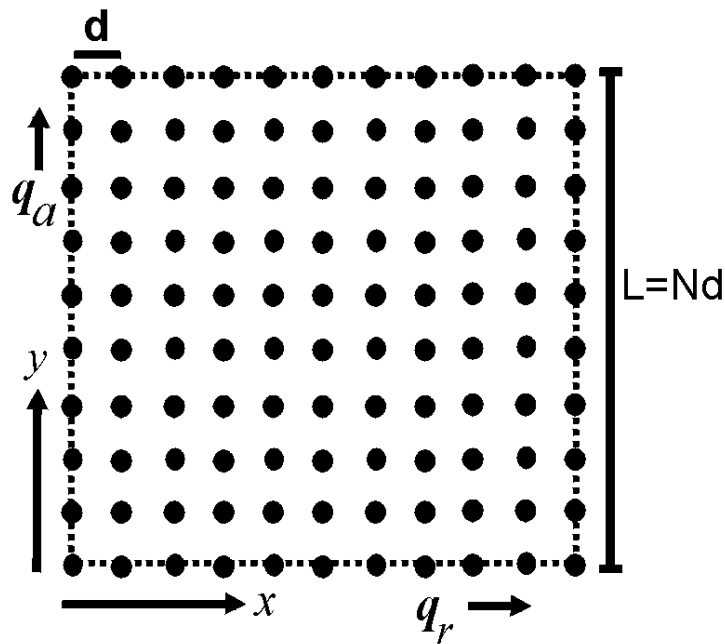


Fig. 3.3 – Representação de um arranjo quadrado de átomos espaçados por uma distância  $d$ .

A intensidade de espalhamento para uma estrutura deste tipo é:

$$I \propto \left| \int e^{iq_r \cdot x} \rho(x) dx \cdot \int e^{iq_a \cdot y} \rho(y) dy \cdot \int e^{iq_z \cdot z} \rho(z) dz \right|^2. \quad (1)$$

A integral em  $z$  tem valor constante, pois  $q_z$  é zero e  $\rho(z)$  é uma função degrau com valor nulo na região externa à amostra ( $z > 0$ ) e valor constante dentro da amostra ( $z < 0$ ). As densidades de carga  $\rho(x)$  e  $\rho(y)$  devem ter a forma:

$$\rho(x) = \sum_{j=0}^{N-1} \delta(x - jd) \text{ e } \rho(y) = \sum_{g=0}^{N-1} \delta(y - gd), \quad (2)$$

em que a função delta de Dirac representa a existência de carga apenas nas posições ocupadas pelos átomos. Substituindo as densidades de carga (2) em (1)

$$I \propto \left| \sum_{j=0}^{N-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iq_r x} \delta(x - jd) \cdot \sum_{g=0}^{N-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iq_a y} \delta(y - gd) \right|^2 \quad (3)$$

$$\Rightarrow I \propto \left| \sum_{j=0}^{N-1} (e^{iq_r d})^j \cdot \sum_{g=0}^{N-1} (e^{iq_a d})^g \right|^2. \quad (4)$$

Pode-se substituir as somatórias na equação 4 pelas progressões geométricas correspondentes. Então,

$$I \propto \left| \frac{e^{iq_r Nd} - 1}{e^{iq_r d} - 1} \cdot \frac{e^{iq_a Nd} - 1}{e^{iq_a d} - 1} \right|^2. \quad (5)$$

Na seção B deste capítulo, veremos que, no tipo de espalhamento realizado  $q_a$  é pequeno ( $q_a \ll 1$ ). Utilizando-se aproximação  $\exp(idq_a) \approx 1 + idq_a$  e substituindo na equação 5

$$I \propto \left| \frac{e^{iq_r Nd} - 1}{e^{iq_r d} - 1} \cdot \frac{e^{iq_a Nd} - 1}{idq_a} \right|^2. \quad (6)$$

O resultado da equação 6 é o fator de forma para um arranjo quadrado de átomos. No tipo de medida realizada neste capítulo o valor de  $q_r$  será fixo. Entretanto, há uma certa distribuição de tamanhos das camadas laterais, nas diversas ilhas, que possuem o mesmo parâmetro de rede. Somando-se sobre as contribuições de todos os parâmetros de rede dentro da ilha, obtemos a equação 7, que generaliza o resultado da equação 6 para o espalhamento de uma ilha completa

$$I(q_a, q_r, q_z) \propto \left| \sum_{j=1}^M \frac{e^{iL_j q_a} - 1}{idq_a} \cdot \frac{e^{iN_j d_j q_r} - 1}{e^{id_j q_r} - 1} e^{iq_z h_j} \right|^2. \quad (7)$$

## B – Difração de raios-X por incidência rasante (GID)

A geometria de espalhamento utilizada nos experimentos deste capítulo é vista na fig. 3.4. O feixe de raios-X incide na amostra com um ângulo rasante  $\alpha_i$ , sendo espalhado pelos planos atômicos perpendiculares à superfície em um ângulo  $2\theta$  relativo à direção dos feixes incidente e refletido e um ângulo  $\alpha_f$  em relação ao substrato. O ângulo  $\omega$  é o ângulo de rotação da amostra. [8]

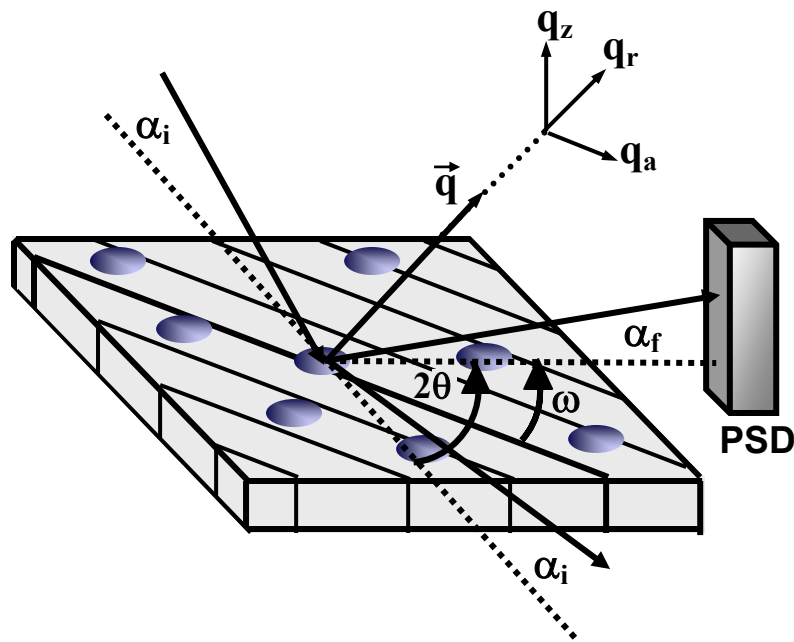


Fig. 3.4 – Geometria de difração de raios-x por incidência rasante. As direções das componentes do vetor transferência de momento estão indicadas na figura.

Os raios-X difratados são coletados por um detector sensível à posição, que mede a intensidade em função do ângulo de saída  $\alpha_f$  (num intervalo entre 0 e  $1^\circ$ ). O espalhamento é medido como função de  $q_{radial} = q_r = (4\pi/\lambda)\text{sen}(2\theta/2)$ ,  $q_{angular} = q_a = (4\pi/\lambda)\text{sen}(2\theta/2)\text{sen}[(2\theta/2)-\omega]$  e  $q_z = (2\pi/\lambda)[\text{sen}(\alpha_i) + \text{sen}(\alpha_f)]$  (muito pequeno neste caso).

As amostras com ilhas de InAs utilizadas neste trabalho foram crescidas em substratos *epi-ready* de GaAs (001). Suas características são vistas abaixo:

- amostra A: 1,9 MCs de InAs depositadas a  $500^\circ\text{C}$ ;
- amostra B: 1,9 MCs de InAs seguidas por 30 MCs de GaAs e novamente 1,9 MCs de InAs (formando uma bicamada de ilhas) depositadas a  $500^\circ\text{C}$ ;
- amostra C: 3,0 MCs de InAs depositadas a  $535^\circ\text{C}$ .

A taxa de deposição de InAs era de 0,16 MC/s. A amostra C foi crescida a uma temperatura maior para favorecer a interdifusão de material proveniente do substrato e com maior cobertura visando a formação de ilhas incoerentes.

Os experimentos relativos às amostras A e B foram realizados na linha de luz TRÖIKA II – ID10b do síncrotron europeu ESRF (Grenoble, França). As medidas referentes à amostra C foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS (Campinas, Brasil). As montagens experimentais, muito semelhantes, são vistas na fig. 3.5. Nos dois casos o ângulo  $\alpha_i$  é definido através de um círculo independente (que não é visto na figura). O valor utilizado para este ângulo ( $\alpha_i$ ) foi de  $0,25^\circ$  para as amostras A e B e  $0,3^\circ$  para a amostra C.

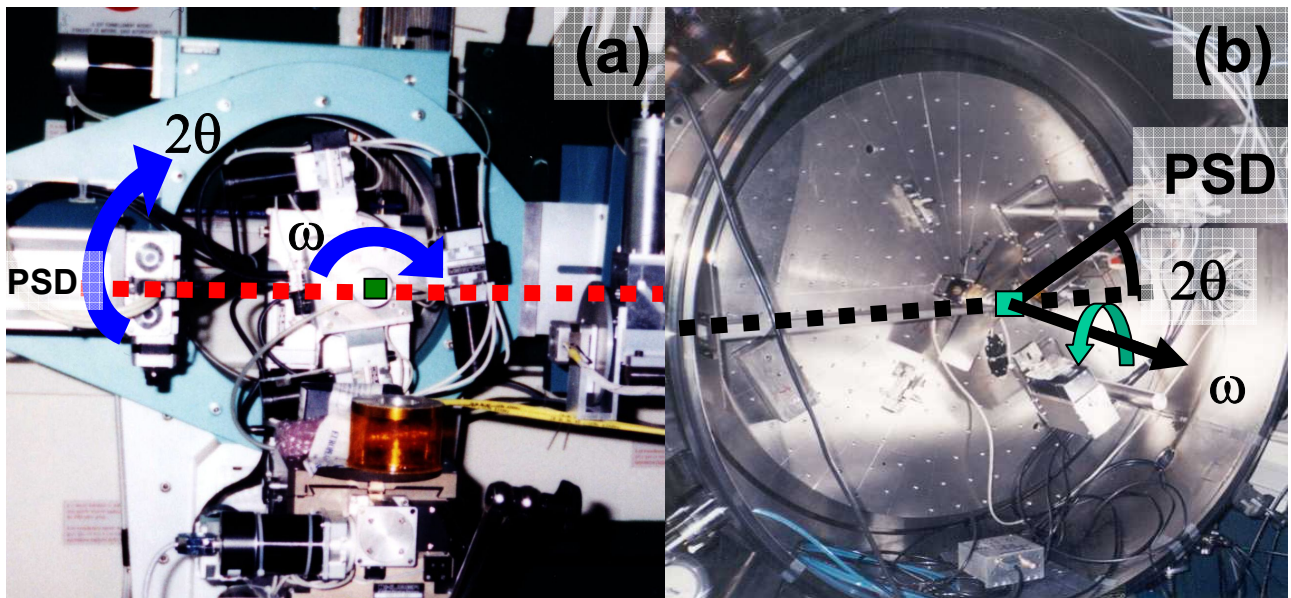


Fig. 3.5 – Montagens experimentais para difração de raios-X por incidência rasante nos difratômetros das linhas (a) TRÖIKA II – ID10b (ESRF – Grenoble) e (b) XD1 (LNLS – Campinas).

Essencialmente dois tipos de varreduras em espaço recíproco podem ser realizadas em uma montagem com geometria equivalente às figs. 3.4 e 3.5. Uma **varredura radial** é feita acoplando-se os ângulos  $\omega$  e  $2\theta$ , com a condição  $q_a = 0$  ( $\omega = 2\theta/2$ ). Pela lei de Bragg,  $\lambda = [2d\text{sen}(2\theta/2)]$ , percebe-se que este tipo de varredura é sensível aos parâmetros de rede e, conseqüentemente, estados de deformação da amostra. Para cada valor de  $2\theta$  obtém-se sinal de espalhamento proveniente de regiões com um parâmetro de rede específico.

Uma **varredura angular** é realizada fixando-se o ângulo  $2\theta$  e movimentando-se apenas  $\omega$ , ou seja, com  $q_r$  fixo e variando-se apenas  $q_a$ . Este tipo de varredura é sensível

ao tamanho de uma região com um dado parâmetro de rede (determinado por  $2\theta$  através da lei de Bragg:  $d = [\lambda/2\text{sen}(2\theta/2)]$ ).

A fig. 3.6 mostra uma varredura radial na direção (2 2 0) entre os picos de Bragg de InAs (bulk) e GaAs em espaço recíproco para as amostras A e C. A presença de uma considerável intensidade entre as duas posições evidencia a existência de um gradiente de parâmetros de rede dentro das ilhas de InAs. Caso contrário, se as ilhas fossem estruturas totalmente relaxadas com o parâmetro de rede do InAs bulk ( $6,06\text{\AA}$ ), este resultado mostraria dois picos isolados, correspondendo a InAs e GaAs ( $a = 5,65\text{\AA}$ ) volumétricos [8].

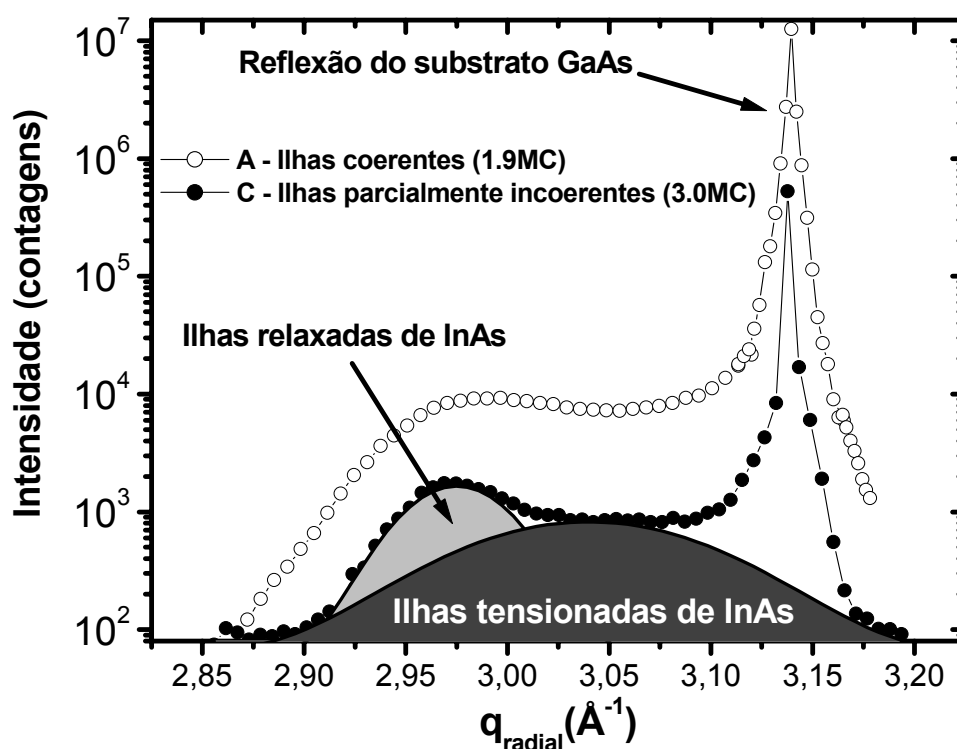


Fig. 3.6 – Varreduras radiais ao longo da direção (2 2 0) para as amostras A: 1,9 MCs de InAs e C: 3,0 MCs de InAs. As duas gaussianas que aparecem abaixo da varredura da amostra C somente indicam as contribuições das ilhas relaxadas (incoerentes – cinza claro) e das ilhas tensionadas (coerentes – cinza escuro).

A varredura radial da amostra C exibe uma intensidade difratada extra próximo à posição equivalente ao InAs bulk. Considerando-se que a cobertura nominal de InAs desta amostra é maior que a cobertura de InAs da amostra A e, para 3,0 MCs parte das ilhas já passaram pela transição coerência-incoerência, pode-se dizer que a amostra C possui ilhas relaxadas com parâmetro de rede do InAs bulk ( $6,06\text{\AA}$ ). Entretanto as

varreduras da fig. 3.6 não permitem a obtenção de nenhum outro tipo de informação acerca das nanoestruturas pois são resultados da convolução de efeitos relacionados à tamanho e estado de deformação (*strain*) das ilhas. Portanto, embora a varredura radial seja capaz de identificar a coexistência de ilhas coerentes e incoerentes na superfície da amostra, é insuficiente para separar quantitativamente as contribuições dos dois tipos de nanoestruturas.

### C – Interdependência entre tamanho e strain

Para determinar a relação entre tamanho e *strain* nas ilhas faz-se necessário o uso de varreduras angulares, com  $q_r$  fixo e variando-se  $q_a$  em torno de  $q_a = 0$ . O perfil do espalhamento obtido desta maneira é dependente do fator de forma da estrutura em questão. No caso das ilhas o fator de forma vem da eq. 6, na qual é possível observar a dependência em relação ao tamanho da ilha ( $Nd = L$ ).

A fig. 3.7 mostra esquematicamente a reconstrução da ilha de acordo com a equação 6. Cada camada quadrada de átomos possui um parâmetro de rede característico, que torna-se acessível ao fixar-se  $q_r$  ( $2\theta$ ), de acordo com a lei de Bragg.

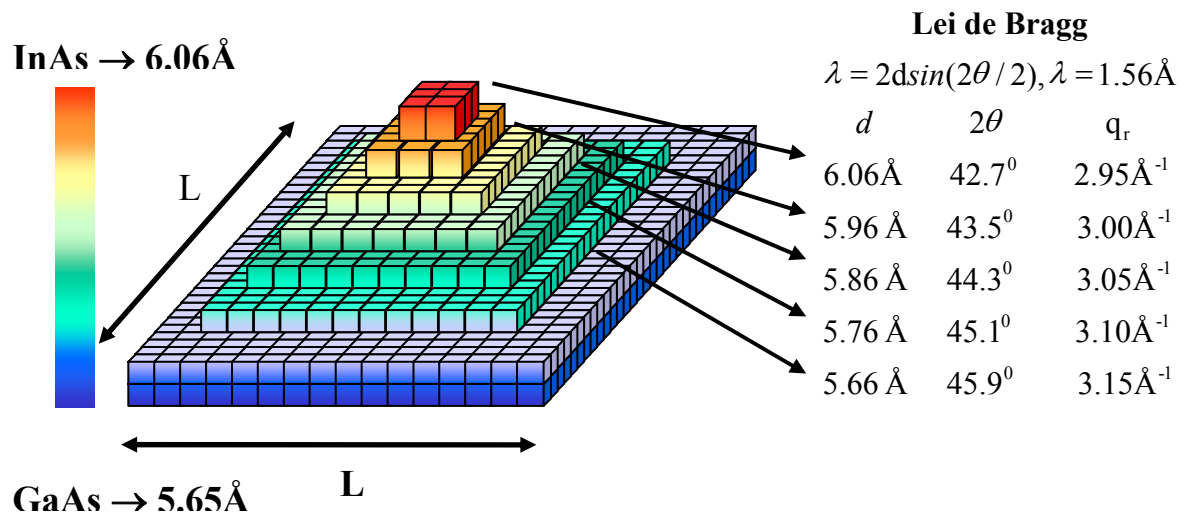


Fig. 3.7 – Representação esquemática do modelo de ilha correspondente à eq. 6. A tabela à direita mostra como a escolha de  $q_r$  é equivalente à seleção de uma região com determinado parâmetro de rede.

Uma varredura angular efetuada para um valor de  $q_r$  correspondente a uma região com parâmetro de rede intermediário entre GaAs e InAs ( $q_r = 3,05 \text{ \AA}^{-1}$ , amostra A) é vista na fig. 3.8. A figura mostra os ajustes efetuados diretamente com a eq. 6 e

com uma distribuição de tamanhos [10] associada à mesma. A largura do pico deste tipo de varredura (centrado em  $q_a = 0$ ) é inversamente proporcional ao tamanho da região analisada, como mostrado no quadro do canto superior direito da mesma figura. Os gráficos deste quadro são resultados da eq. 6 para dois diferentes valores de  $L$ .

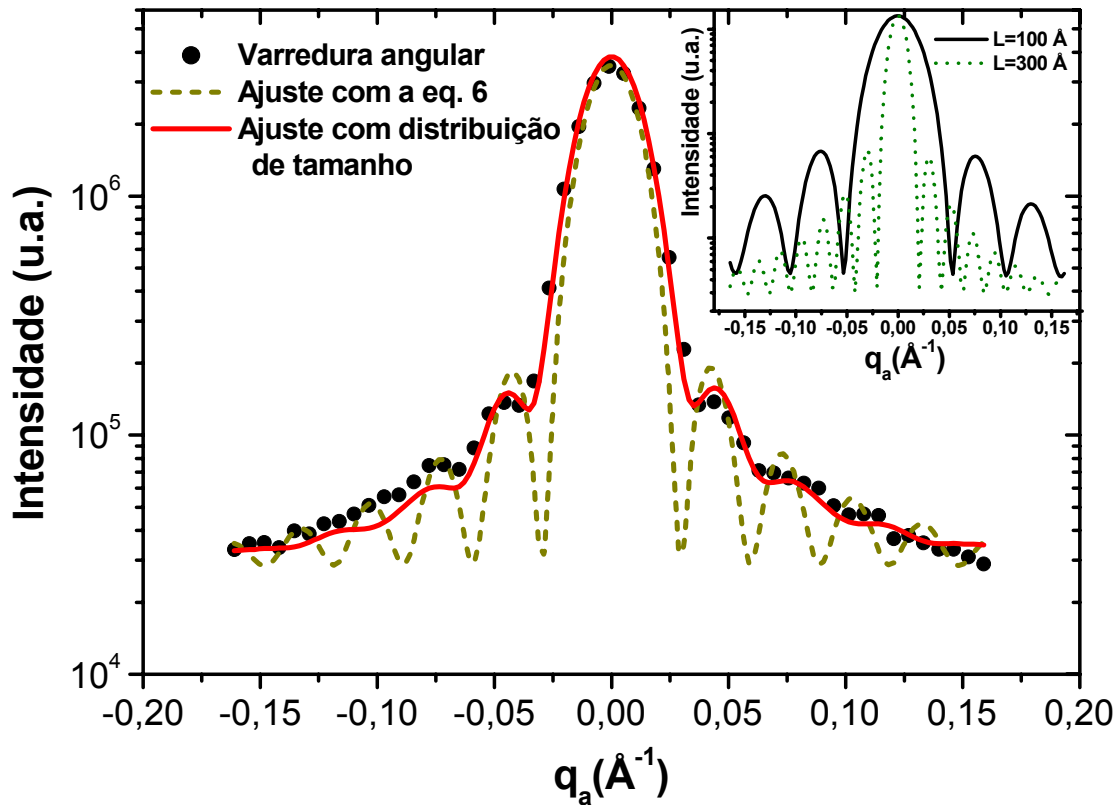


Fig. 3.8 – Varredura angular para  $q_r = 3,05 \text{ Å}^{-1}$  (amostra A). Os ajustes foram realizados através da eq. 6, com (linha contínua) e sem (linha pontilhada) distribuição de tamanhos.

O quadro do canto superior direito da figura mostra os gráficos gerados a partir da expressão de equação 6 para  $L = 100 \text{ Å}$  e  $L = 300 \text{ Å}$ .

Para relacionar-se tamanho e *strain* nas ilhas de InAs varreduras angulares foram efetuadas nas amostras A, B e C. A figura 3.9 mostra estas varreduras angulares para a amostra A, com  $q_a$  correspondendo à direção  $[1 \bar{1} 0]$ . As varreduras iniciam-se próximo ao ponto da rede recíproca do GaAs ( $q_r = 3,15 \text{ Å}^{-1}$ ) e vão até a posição do InAs bulk ( $q_r = 2,94 \text{ Å}^{-1}$ ).

Como a largura destes perfis de difração é inversamente proporcional ao tamanho dos objetos espalhadores [9] algumas considerações podem ser feitas acerca da origem da intensidade espalhada destes “cortes” angulares. Na fig. 3.9 (amostra A), enquanto  $q_r$  torna-se menor (regiões com maior parâmetro de rede) o máximo central se alarga, indicando uma diminuição das dimensões dos objetos espalhadores. O inverso

vale para as varreduras com  $q_r$  maior (menor parâmetro de rede), onde o máximo central é mais fino, correspondendo a uma região com comprimento lateral maior.

As ilhas são, portanto, largas em regiões onde o parâmetro de rede é próximo ao do GaAs (ou seja, na base das nanoestruturas) e estreitas no topo, em que o material encontra-se relaxado [7]. Uma representação do tamanho das regiões que originam cada varredura angular encontra-se à direita da figura. Como há uma mudança gradual no perfil de difração em função de  $q_r$ , pode-se dizer que essas ilhas são monotonicamente deformadas (coerentes) da base ao topo.

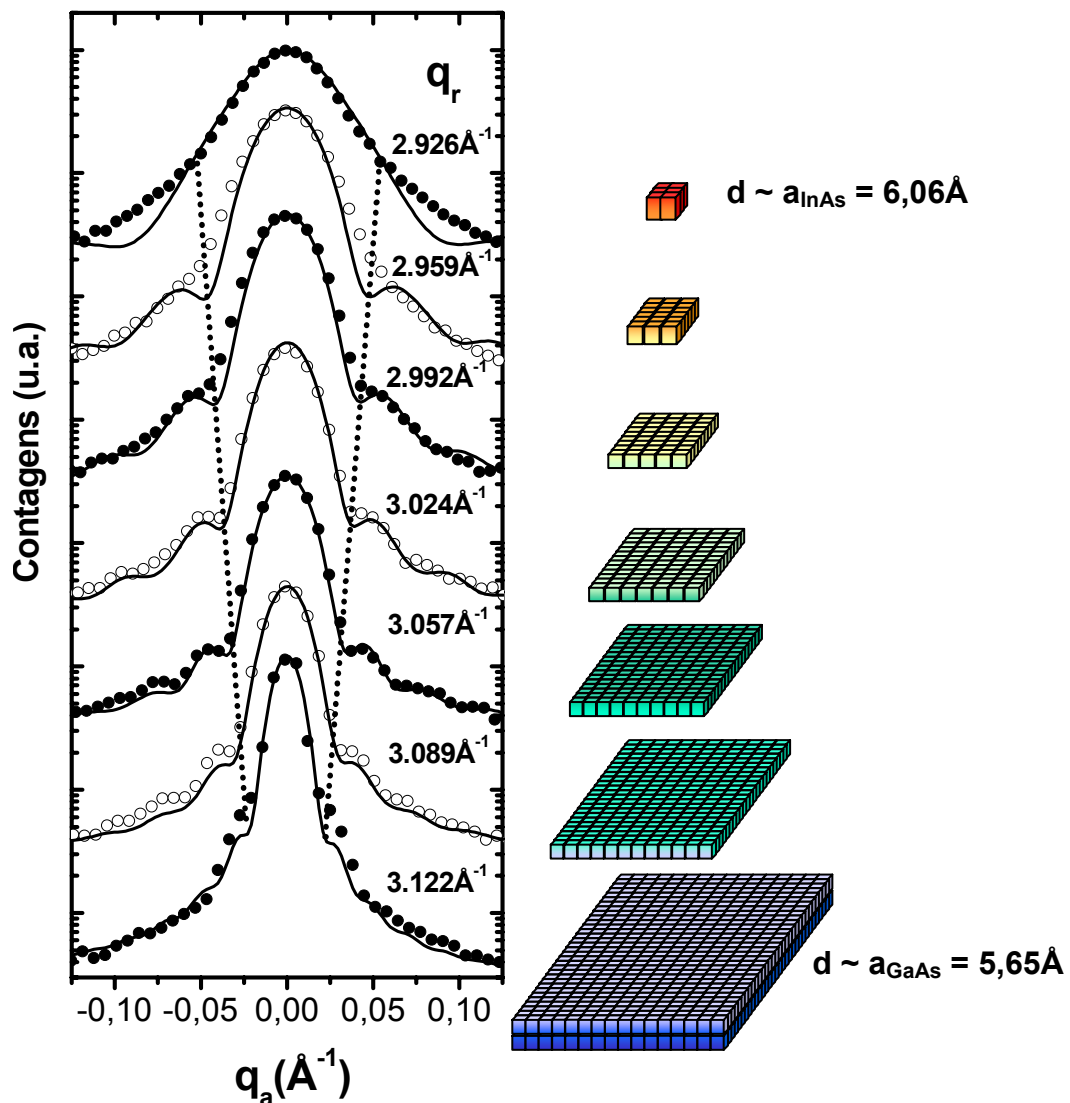


Fig. 3.9 – Varreduras angulares em diferentes posições de  $q_r$ , para a amostra A (ilhas coerentes). As linhas contínuas são ajustes utilizando a eq. 6 com uma distribuição de tamanho de aproximadamente 50%. À direita do gráfico estão representadas esquematicamente as dimensões das regiões responsáveis pelos perfis de espalhamento de cada varredura angular. As varreduras estão deslocadas por um fator 10. As linhas pontilhadas foram desenhadas para indicar a largura a meia altura de cada varredura angular.

O máximo central dos cortes angulares das amostras B e C (fig. 3.10 (a) e (b)) exibe um comportamento diferente. No intervalo entre  $q_r = 3,12\text{\AA}^{-1}$  até aproximadamente  $q_r = 3,00\text{\AA}^{-1}$  as varreduras angulares mostram a mesma tendência ao alargamento vista na amostra A. Entretanto, próximo à posição do InAs bulk o máximo central torna-se estreito novamente, indicando a existência de ilhas maiores e relaxadas.

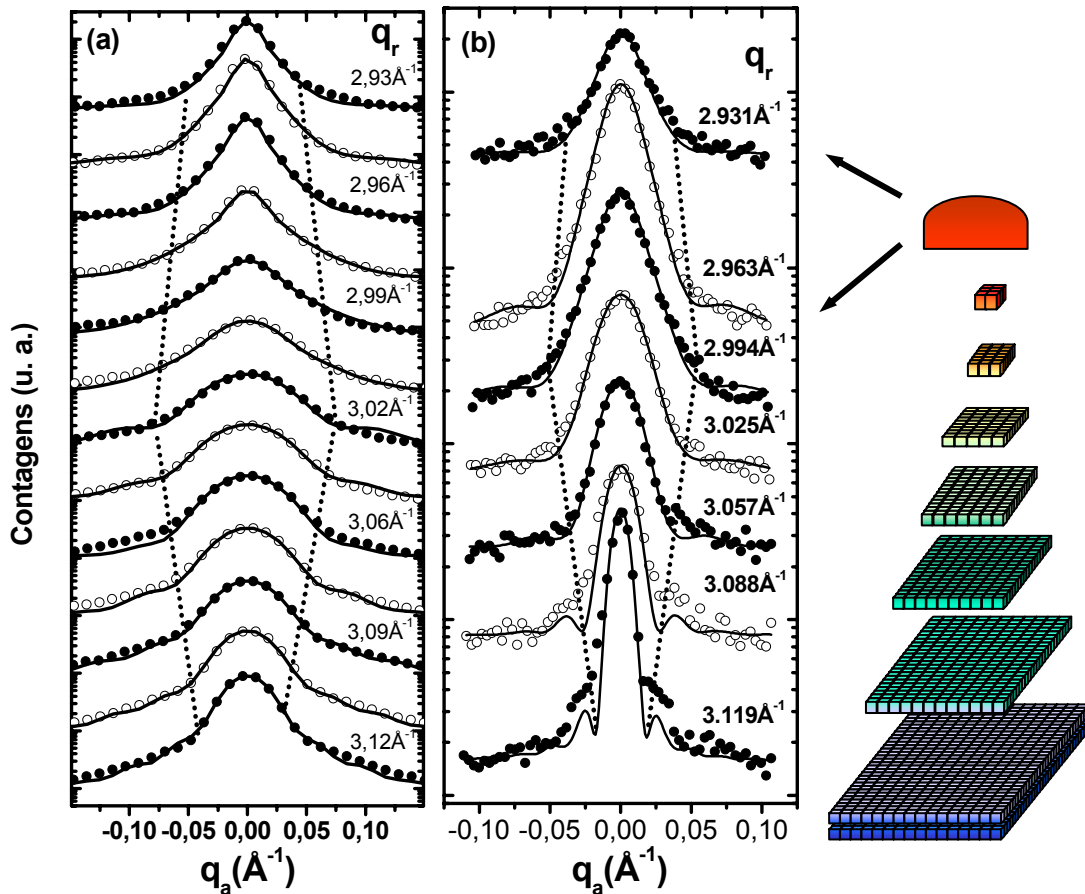


Fig. 3.10 – Varreduras angulares em diferentes posições de  $q_r$  para as amostras B e C. As duas amostras possuem ilhas coerentes e incoerentes, sendo estas últimas responsáveis pelo estreitamento das varreduras angulares para  $q_r < 3,00\text{\AA}^{-1}$ . À direita dos gráficos estão representados os tipos de estrutura responsáveis pelos perfis de espalhamento. Para valores de  $q_r$  próximos ao InAs o perfil equivale ao espalhamento da média em tamanho de uma ilha incoerente

A existência de ilhas incoerentes na amostra C deve-se à maior cobertura (3,0 MC), superior ao limite da transição coerência-incoerência. Na amostra B, entretanto, a cobertura (1,9 MC) encontra-se no intervalo de formação de ilhas coerentes. As ilhas incoerentes desta bicamada surgiram em pontos da superfície em que discordâncias

geradas pela primeira camada de ilhas favoreceram a nucleação das nanoestruturas relaxadas.

Um gráfico do tamanho lateral  $L$  das ilhas em função do parâmetro de rede  $d$  é visto a seguir, na fig. 3.11.

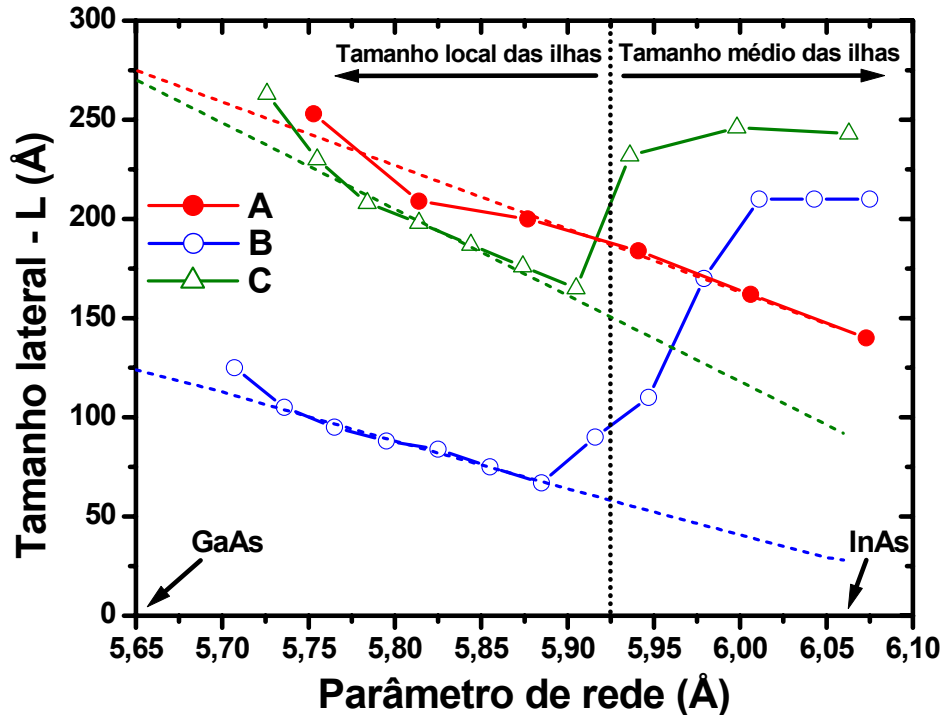


Fig. 3.11 – Tamanho lateral das ilhas em função do parâmetro de rede. As linhas retas são ajustes lineares para as ilhas coerentes. Para as ilhas parcialmente relaxadas (amostras B e C) os valores acima de 5,93Å correspondem ao tamanho médio destas.

No gráfico da fig. 3.11 a amostra A (ilhas coerentes) apresenta uma variação linear do tamanho lateral em função do parâmetro de rede [7]. As amostras B e C, além da contribuição das ilhas coerentes (próximo ao valor do GaAs), também mostram maiores tamanhos laterais próximo à posição do InAs. Estes valores relacionam-se com o tamanho médio das ilhas incoerentes, enquanto os tamanhos relacionados às ilhas coerentes correspondem às dimensões locais das regiões com um determinado parâmetro de rede. Os pontos de transição entre as regiões das ilhas coerentes e incoerentes (em torno de 5,93Å) representam a existência de *strain* residual dentro das ilhas incoerentes.

Ajustes lineares foram feitos para todos os pontos associados a ilhas coerentes nas amostras A, B e C. Estes ajustes permitem obter uma estimativa para o tamanho da base destas ilhas, possibilitando uma comparação entre o tamanho das estruturas

coerentes e incoerentes. Tais ajustes são necessários pois varreduras angulares próximas ao parâmetro de rede do GaAs sofrem forte influência do substrato.

O formato da equação das retas é  $L(\Delta d) = L_0 - D\Delta d$ , onde  $L_0$  é o tamanho da base das ilhas (em Å),  $D$  é um parâmetro de ajuste e  $\Delta d$  é diferença em relação ao parâmetro de rede do GaAs (Å). Obtivemos os resultados  $L = 280\text{Å} - 130\Delta d$ ,  $L = 120\text{Å} - 100\Delta d$  e  $L = 270\text{Å} - 170\Delta d$ , para as amostras A, B e C, respectivamente. Os valores de  $L_0$  são uma extrapolação para o tamanho da base das ilhas coerentes, representando um limite inferior, pois sabe-se que próximo ao substrato as ilhas tendem a ser maiores.

O resultado da fig. 3.11 permite diferenciar ilhas coerentes e incoerentes pelo seu estado de *strain* (relacionado ao seu tamanho) sem margem para ambiguidades. É possível também, em uma amostra com cobertura muito próxima à da transição coerência-incoerência, obter-se o tamanho máximo de uma ilha coerente e o tamanho mínimo de uma ilha incoerente, para uma dada condição de crescimento.

## D – Comparação com resultados de microscopia de força atômica (AFM)

Para confirmar a capacidade da técnica de raios-X para diferenciar ilhas tensionadas e relaxadas foi feita uma comparação direta com medidas de AFM vistas na fig. 3.12

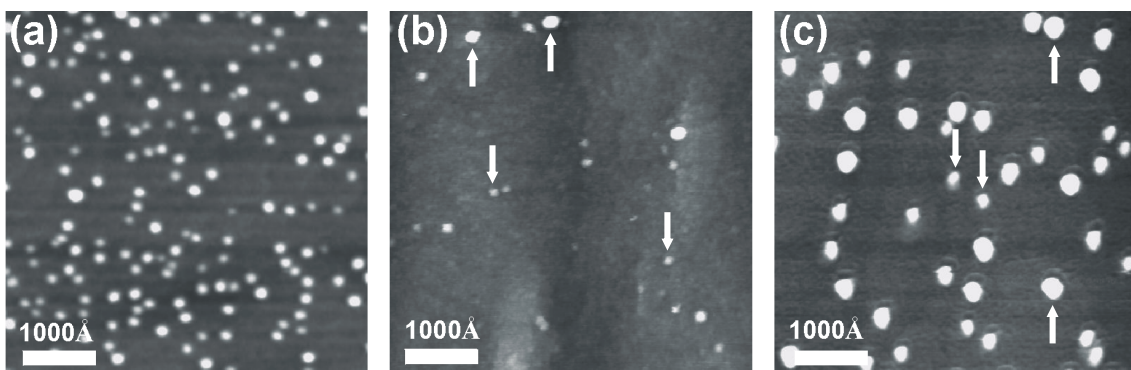


Fig. 3.12 – Imagens de AFM das amostras (a) A, (b) B e (c) C. A dimensão lateral das imagens é de 5000Å. Para as amostras B e C as setas para baixo indicam algumas ilhas coerentes, as setas para cima marcam exemplos de ilhas incoerentes

O gráfico da fig. 3.13 mostra a distribuição de tamanhos da base das ilhas obtidos através da análise das imagens da fig. 3.12. A amostra A exibe apenas um tipo de ilha (coerente) com distribuição de tamanhos (comprimento lateral da base) centrada em  $\sim 200\text{\AA}$  com uma dispersão de tamanho de  $\pm 60\text{\AA}$ . Para a amostra B os dados de AFM sugerem uma distribuição bimodal constituída por ilhas coerentes, centradas em  $\sim 120\text{\AA}$  e ilhas incoerentes, centradas em  $\sim 200\text{\AA}$ . Embora estes resultados de AFM não sejam conclusivos em relação à natureza bimodal da distribuição de tamanhos, eles apresentam boa conformidade com os resultados de raios-X, onde o discernimento entre ilhas tensionadas e relaxadas é muito mais claro. Uma distribuição bimodal também é observada na amostra C, centrada em  $\sim 190\text{\AA}$  (ilhas coerentes) e  $\sim 300\text{\AA}$  (ilhas incoerentes), que, novamente, confirma os resultados obtidos por raios-X.

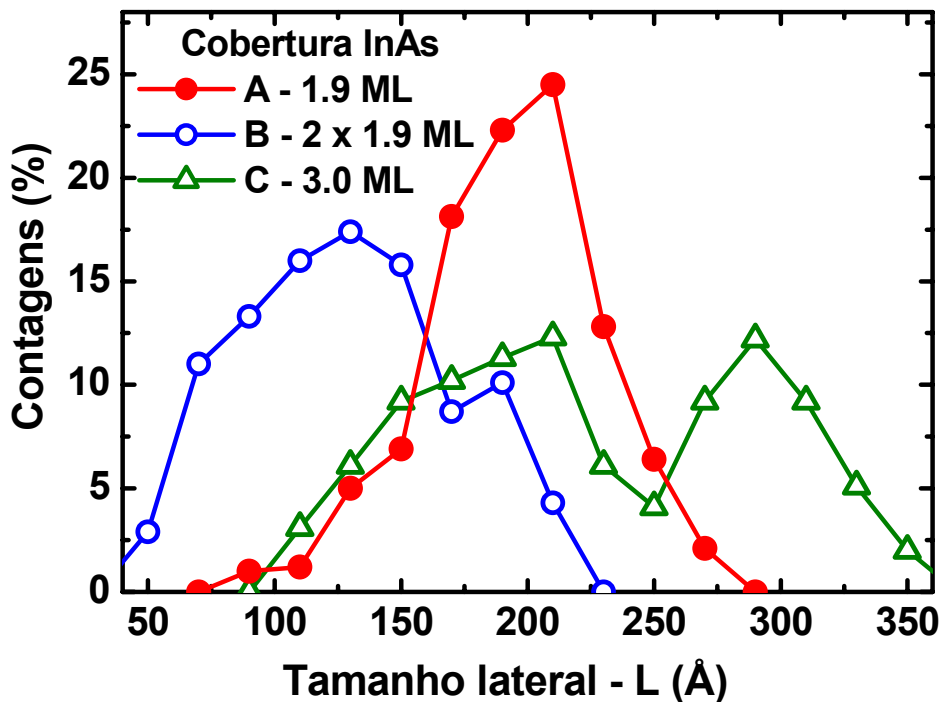


Fig. 3.13 – Distribuição de tamanhos para todas as amostras obtida através da análise das imagens de AFM da fig. 3.12.

Portanto, embora as técnicas de AFM e raios-X mostrem uma considerável conformidade, os resultados de raios-X são muito mais decisivos na diferenciação de ilhas tensionadas e relaxadas em amostras onde a análise por AFM é inconclusiva.

## E – Conclusões

*Neste capítulo o espalhamento de raios-X foi utilizado para observar diretamente a coexistência de nanoestruturas tensionadas e relaxadas em amostras com ilhas de InAs parcialmente coerentes. Foi visto que a técnica de espalhamento de raios-X diferencia claramente os dois tipos de ilhas, mesmo quando estruturas coerentes e incoerentes têm aproximadamente o mesmo tamanho, possibilitando estimar o tamanho máximo de uma ilha coerente e o tamanho mínimo de uma ilha incoerente. Em geral, esta técnica de raios-X permitiria a investigação de coberturas mais próximas à transição coerência-incoerência.*

## F – Referências

- [1] A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, B. R. A. Neves, W. N. Rodrigues, M. V. B. Moreira, H.-D. Pfannes, A. G. de Oliveira, S. Kycia, H. Metzger, Appl. Phys. Lett., **79**, 4342 (2001). Ver anexo.
- [2] B. A. Joyce, T. S. Jones, J. G. Belk, J. Vac. Sci. Technol. B, **16**, 2373 (1998).
- [3] R. Z. Bakhtizin, Y. Hasegawa, Q.-K. Xue, T. Sakurai, J. Exp. Theor. Phys., **91**, 1000 (2000).
- [4] H. Lee, R. Lowe-Webb, W. Yang, P. C. Sercel, Appl. Phys. Lett., **72**, 812, (1998).
- [5] K. Zhang, Ch. Heyn, W. Hansen, Th. Schmidt, J. Falta, J. Crys. Growth, **227-228**, 1020 (2001).
- [6] N. Moll, M. Scheffler, E. Pehlke, Phys. Rev. B, **58**, 4566 (1998).
- [7] I. Kegel, T. H. Metzger, P. Fratz, J. Peisl, A. Lorke, J. M. Garcia, P. M. Petroff, Europhys. Lett., **45**, 222 (1999).
- [8] T. H. Metzger, I. Kegel, R. Paniago, A. Lorke, J. Peisl, Thin Solid Films, **336**, 1 (1998).
- [9] J. M. Cowley, *Diffraction Physics* (North-Holland, Amsterdam, 1981).
- [10] Inicialmente o ajuste é feito sem distribuição de tamanhos (eq. 6) e o valor de  $L$  correto permite que os máximos laterais (ombros) da varredura coincidam com a curva teórica. Uma distribuição de tamanhos é então inserida. O ajuste final resulta da interferência de várias camadas com dimensões diferentes, mas mesmo parâmetro de rede (suavizando os mínimos da eq. 6). Para um ajuste com distribuição de 50% com  $L = 100 \text{ \AA}$ , teríamos a interferência de camadas com largura variando de  $75 \text{ \AA}$  a  $125 \text{ \AA}$ .

## **CAPÍTULO IV**

### **Determinação elástica da interdifusão de GaAs em ilhas de InAs**

O grau de interdifusão de GaAs, proveniente do substrato, nas ilhas de InAs é obtido através da correlação entre parâmetros de rede – horizontal (no plano do substrato) e vertical (perpendicular ao substrato) – dentro da ilha. A razão de Poisson estabelece um limite elástico para o grau de deformação das células cristalinas. Uma deformação que exceda esse limite elástico mas não produza defeitos na estrutura cristalina da ilha é atribuída a presença de átomos de Ga na ilha.

## A – Altura de uma região deformada em relação ao substrato

No capítulo III foi possível diferenciar ilhas coerentes e incoerentes através apenas das dimensões laterais de regiões com estado de deformação definido. Entretanto, a conexão entre o tamanho das regiões e sua altura em relação ao substrato não foi estabelecida de modo quantitativo. Considerou-se apenas que regiões maiores deveriam estar mais próximas ao substrato (base das ilhas) e regiões menores corresponderiam ao topo das nanoestruturas, mais distante do substrato. Tais conclusões são decorrentes da existência do gradiente de parâmetro de rede lateral cujo principal vínculo é o parâmetro de rede do substrato (que deforma a base da ilha).

A determinação da altura de uma região deformada da ilha já foi feita por I. Kegel e colaboradores [1,2]. A análise do sinal de espalhamento em função do ângulo de saída  $\alpha_f$  permite estabelecer a altura em relação ao substrato de uma região com parâmetro de rede específico. A intensidade espalhada na direção perpendicular à superfície da amostra ( $z$ ) é dada pelo quadrado da equação 17 do capítulo II, que tem a forma:

$$\begin{aligned} I(\alpha, z) &= (1 + r(\alpha)e^{-2ik_0\alpha z})(1 + r^*(\alpha)e^{2ik_0\alpha z}) \\ &= 1 + |r(\alpha)|^2 + 2\text{Re}(r(\alpha))\cos 2k\alpha z + 2\text{Im}(r(\alpha))\sin 2k\alpha z \end{aligned} \quad (1)$$

, onde  $\sin(\alpha) \approx \alpha$ . Para  $\alpha$  da ordem de  $\alpha_c$  a refletividade  $r(\alpha)$  pode ser escrita como

$$r(\hat{\alpha}) = \frac{\hat{\alpha} - \sqrt{\hat{\alpha}^2 - 1}}{\hat{\alpha} + \sqrt{\hat{\alpha}^2 - 1}} \quad (2)$$

, sendo  $\hat{\alpha} = \alpha/\alpha_c$ . Devido à presença da raiz quadrada na equação 2 pode-se observar a existência de duas situações distintas:  $\hat{\alpha} < 1$  e  $\hat{\alpha} > 1$ . Para  $\hat{\alpha} < 1$  é conveniente separar as partes real e imaginária retirando  $(-i)$  das raízes de  $r$ :

$$r(\hat{\alpha}) = (2\hat{\alpha}^2 - 1) + i(2\hat{\alpha}\sqrt{1 - \hat{\alpha}^2}). \quad (3)$$

Substituindo (3) em (1)

$$I(\hat{\alpha}, \hat{z}) = 2 + 2(2\hat{\alpha}^2 - 1)\cos 2\hat{\alpha}\hat{z} + 4\hat{\alpha}\sqrt{1 - \hat{\alpha}^2}\sin 2\hat{\alpha}\hat{z}, \quad (4)$$

onde foi utilizada a coordenada reduzida  $\hat{z} = k_0\alpha_c z$ . Deve-se, agora, encontrar a relação entre a altura  $z$  de uma região da ilha e o perfil de espalhamento nessa direção. A forma mais simples de obter  $z$  é a partir do máximo de intensidade para  $\alpha/\alpha_c < 1$ . Neste caso tomamos a derivada de  $I(\hat{\alpha})$  em relação a  $\hat{\alpha}$ , nula no ponto de máximo. Como resultado disto obtém-se [1]:

$$\frac{dI(\hat{\alpha})}{\hat{\alpha}} = 0 \quad p/\hat{\alpha} < 1 \quad \Rightarrow \quad z = \frac{1}{k_0 \alpha_{\max}} \arccos \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_c}. \quad (5)$$

Esta equação conduz ao resultado  $z = 0$  quando o máximo de espalhamento encontra-se na posição  $\alpha = \alpha_c$ , correspondendo ao substrato.

Analogamente pode-se obter a solução para  $\hat{\alpha} > 1$ , que também fornece a altura de uma região em relação ao substrato.

O perfil de espalhamento em função do ângulo de saída  $\alpha_f$  foi registrado por um detector sensível à posição conforme visto no capítulo III. A fig. 4.1 mostra estes perfis para as amostras A e C. Nesta figura a qualidade das curvas para a amostra C é inferior a amostra A devido ao menor fluxo de fótons (menor acúmulo de contagens) e utilização de um detector com menor resolução.

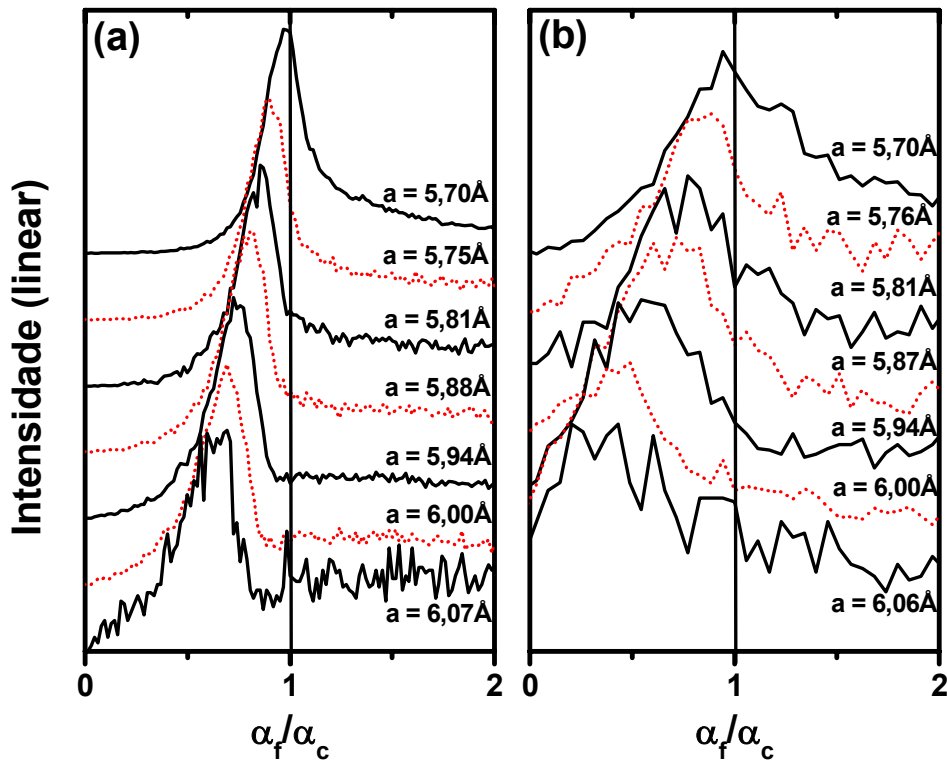


Fig. 4.1 – Perfis de espalhamento obtidos em um detector sensível à posição para as amostras (a) A e (b) C para diferentes valores de  $q_r$  correspondentes aos parâmetros de rede mostrados à direita das curvas. Através da equação 5 deste capítulo é possível obter-se a altura em relação ao substrato de uma região com determinado parâmetro de rede.

Utilizando-se do resultado da equação 5 pode-se construir um gráfico que relacione parâmetro de rede no plano do substrato e altura em relação a este. O resultado, visto na fig. 4.2 permite também a separação entre ilhas coerentes e incoerentes para a amostra C. Nesta amostra observa-se um comportamento linear da

altura  $h$  em relação ao substrato para regiões com estado de deformação próximo ao GaAs, correspondendo a estruturas coerentes, e pontos com maiores valores de  $h$  para regiões próximas ao InAs, correlacionados às ilhas incoerentes. Ajustes lineares no formato  $h = H_0 + D\Delta d$  para as duas amostras encontram-se também na figura.

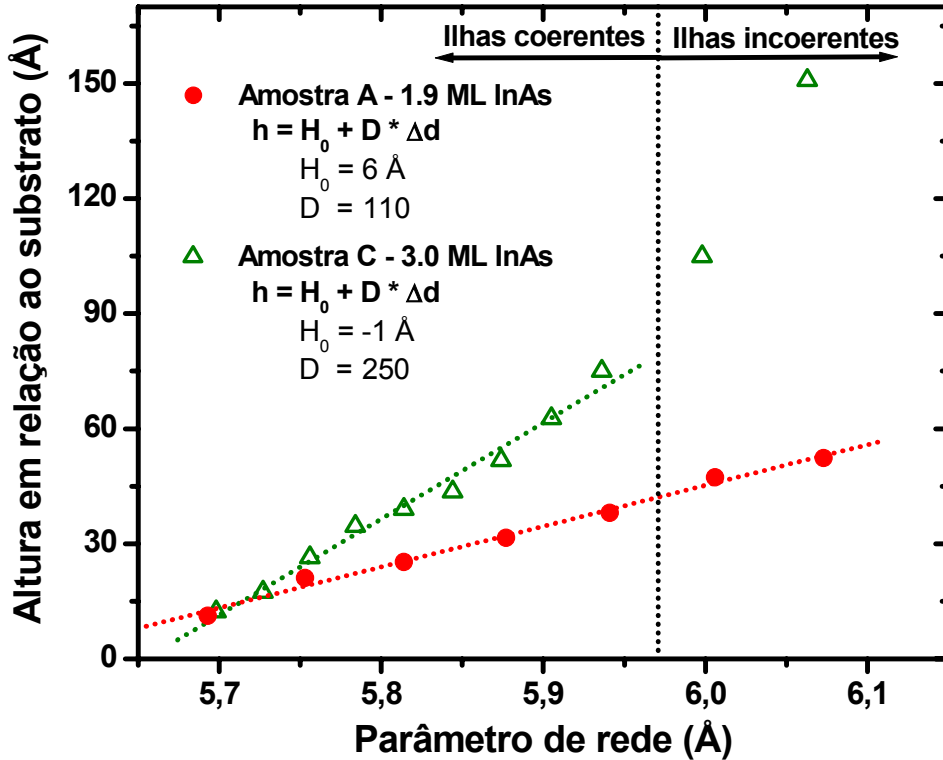


Fig. 4.2 – Altura em relação ao substrato em função do parâmetro de rede lateral para as amostras A e C. Para a amostra C os pontos próximos ao parâmetro de rede do InAs correspondem a ilhas incoerentes.

A figura 4.3 permite uma visualização do perfil da ilha, obtida através do cruzamento dos resultados para ilhas coerentes da fig. 4.2 e da fig. 3.11 do capítulo III.

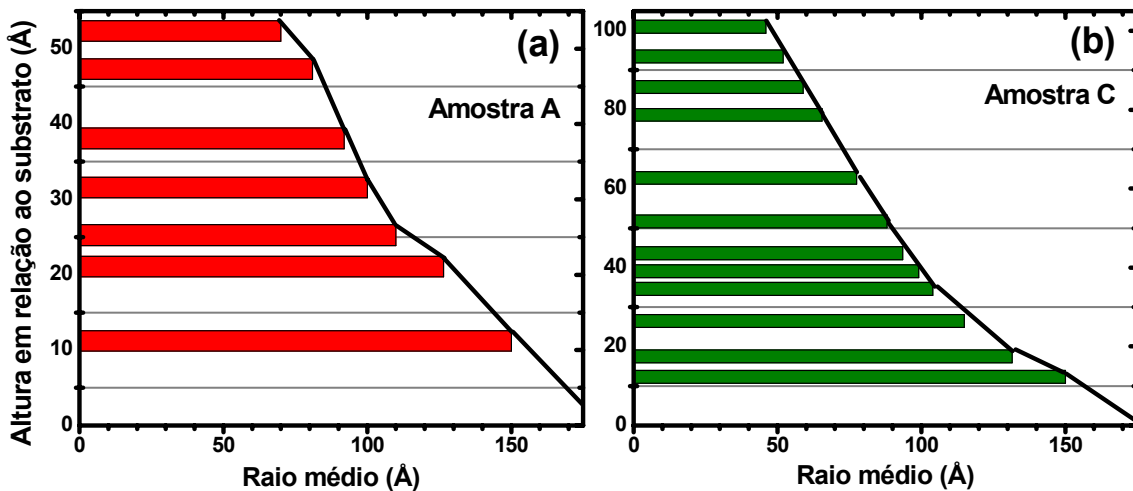


Fig. 4.3 – Perfis das ilhas coerentes das amostras (a) A e (b) C, obtidos através dos resultados das figs. 4.2 e 3.11 (capítulo III).

Embora as ilhas coerentes das amostras A e C apresentem aproximadamente as mesmas dimensões laterais a maior temperatura de deposição de InAs utilizada no crescimento da amostra C permite a formação de ilhas maiores pois favorece a interdifusão de GaAs proveniente do substrato.

## B – Parâmetro de rede vertical

Uma análise completa da deformação elástica à qual o material das ilhas de InAs está submetido pode ser feita através da correlação entre estado de deformação biaxial no plano (imposto pelo substrato) e na direção perpendicular a este. Para isto deve-se efetuar um tipo de medida sensível ao parâmetro de rede na direção  $z$ , onde o espalhamento ocorra em planos paralelos à direção  $x$  ou  $y$ . Um mapeamento nas proximidades de uma reflexão do tipo  $(0\ 2\ 2)$  fornece diretamente o tipo de informação que se procura [3, 4].

A geometria de espalhamento utilizada para esta medida é vista abaixo, na fig. 4.4.

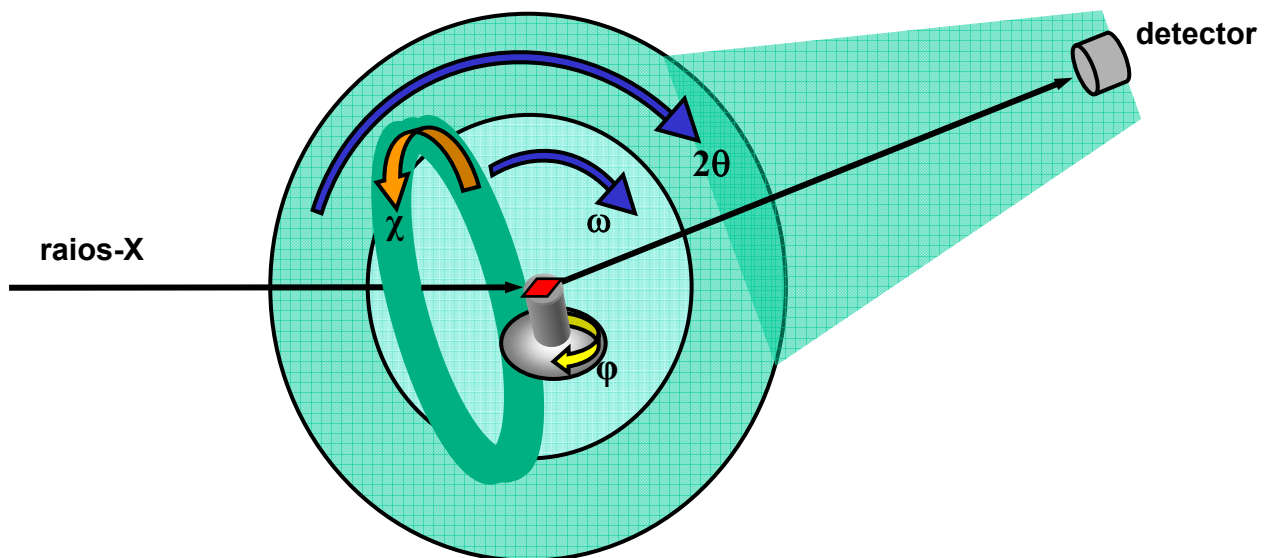


Fig. 4.4 – Representação esquemática da geometria de espalhamento utilizada para mapeamento da reflexão  $(0\ 2\ 2)$  da amostra C.

Nesta figura o detector está fixo no braço correspondente ao ângulo  $2\theta$ . O ângulo  $\omega$  é o ângulo de inclinação do círculo  $\chi$ , perpendicular ao plano  $2\theta / \omega$  (plano do papel).  $\phi$  é o ângulo de rotação da amostra. Neste tipo de experimento o ângulo  $\omega$  funciona

como o  $\alpha_i$  do capítulo III, possibilitando a condição de incidência rasante do feixe sobre a amostra, com ângulo  $\alpha_i$  próximo ao ângulo crítico  $\alpha_c$ . Esta condição permite minimizar o sinal de espalhamento do substrato em relação à superfície. O acesso às reflexões fora do plano da amostra deve-se à combinação entre os ângulos  $\chi$  e  $\varphi$ .

As medidas de espalhamento na direção  $[0\ 2\ 2]$  para a amostra C foram realizadas na linha XD2 do LNLS (Campinas). Foi utilizado um detector *cyberstar* simples (puntual). O ângulo de incidência foi fixado em  $0,2^\circ$ .

O programa *spec*, responsável pelo controle do equipamento, trabalha diretamente em unidades de espaço recíproco. O mapeamento foi feito através de varreduras na direção  $L$  para vários valores fixos de  $K$ . Destas varreduras construiu-se o mapa da fig. 4.5, que abrange uma região do espaço recíproco com limites  $(0\ 1,76\ 1,76)$  e  $(0\ 2,1\ 2,1)$ , para incluir o espalhamento das ilhas e do substrato.

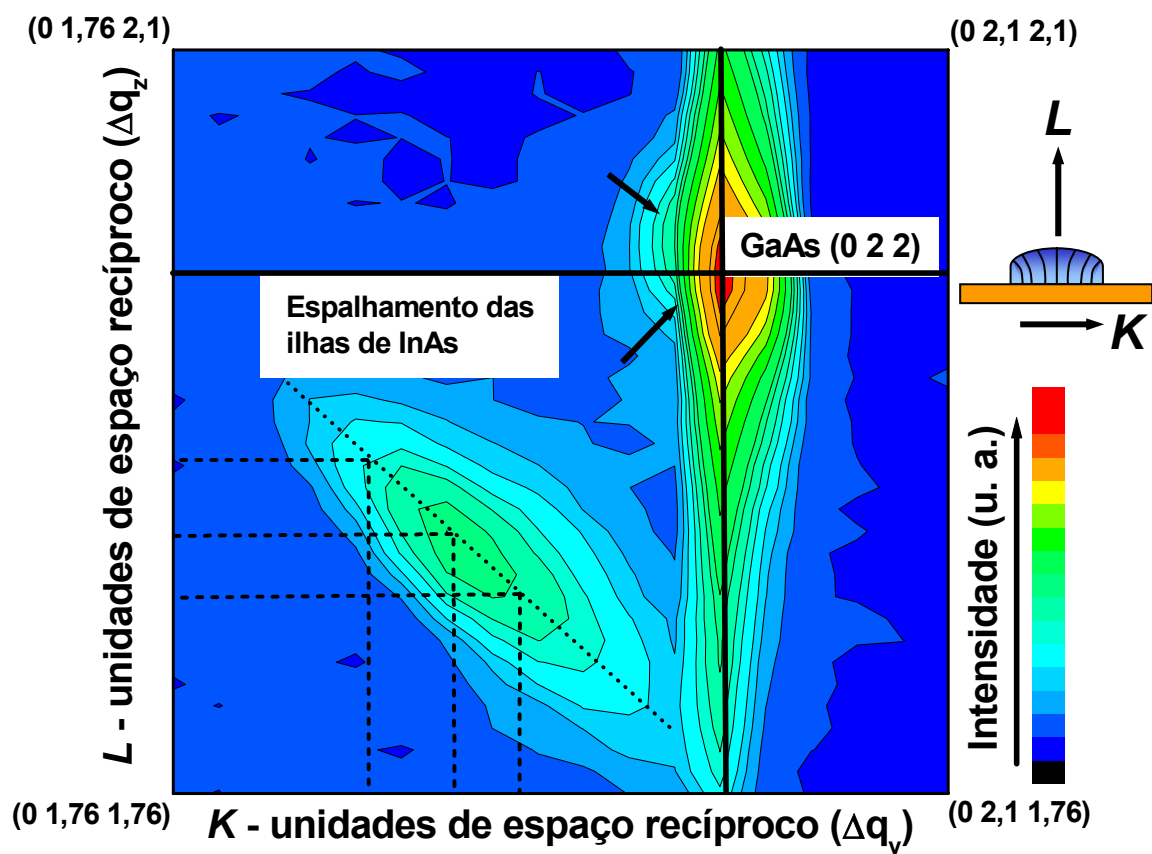


Fig. 4.5 – Mapa em espaço recíproco da reflexão  $(0\ 2\ 2)$ . Este resultado permite associar parâmetro de rede lateral e vertical para as ilhas, conforme ilustrado pelas linhas pontilhadas. As unidades  $K$  e  $L$  referem-se a rede recíproca do GaAs; os índices dos limites do mapeamento aparecem nos vértices do mapa. As direções  $K$  e  $L$  são vistas relativamente à ilha na representação esquemática à direita da figura.

O pico de maior intensidade visto na figura 4.5 corresponde à reflexão (0 2 2) do substrato de GaAs. Ao longo da direção vertical deste pico observa-se a linha de intensidade do substrato. O sinal originado pelo espalhamento nas ilhas encontra-se abaixo e à esquerda do pico do GaAs. A região do mapa marcada com setas indica intensidade proveniente da região do substrato deformada devido à presença da ilha.

Este resultado foi obtido para um pedaço da amostra C em que, devido a um gradiente de cobertura, apenas ilhas coerentes eram encontradas na superfície. Isto explica a ausência de um pico de intensidade devido à presença de InAs relaxado no mapa [3].

Para fazer uma análise quantitativa da fig. 4.5 fizemos as seguintes suposições:

- Cada camada de átomos paralela ao plano da ilha possui um certo parâmetro de rede horizontal estabelecido pelo gradiente de parâmetros de rede discutido no capítulo III;
- o *strain* biaxial a que esta camada horizontal está submetida induz uma deformação definida das células cristalinas na direção perpendicular ao substrato;
- há uma correlação unívoca e direta entre o parâmetro de rede vertical e horizontal, visto que cada região deformada com um parâmetro de rede horizontal definido determina uma deformação na direção vertical. Esta correspondência é obtida associando-se o valor de  $K$  do máximo de intensidade ao valor de  $L$  de cada varredura que compõe o mapa, sendo ilustrada pelos pontos de encontro das linhas pontilhadas que partem dos eixos  $K$  e  $L$  da fig 4.5 (na linha de máximos de intensidade de espalhamento das ilhas de InAs).

Estas considerações levam ao gráfico da fig. 4.6, que relaciona os parâmetros de rede lateral e vertical dentro das ilhas. Neste gráfico observa-se que próximo ao substrato, em regiões da ilha com parâmetro de rede horizontal ( $a_y = a_{\text{GaAs}} \cdot (K/2)$ ) próximo ao do GaAs, o parâmetro de rede vertical ( $a_z = a_{\text{GaAs}} \cdot (K/2)$ ) é maior que para o InAs bulk. À medida que  $a_y$  aproxima-se do valor do InAs bulk (relaxado), há uma diminuição de  $a_z$ . Neste gráfico foi feito um ajuste linear do tipo  $a_z = A_0 + B\Delta a_y$ , onde  $\Delta a_y$  é o desvio do parâmetro de rede do GaAs (5,65Å).

Para uma melhor visualização da deformação sofrida pelo material dentro das ilhas é conveniente observar variações no volume das células cristalinas, definido pelos parâmetros de rede em questão. No plano do substrato tem-se  $a_y = a_x$ , o que leva à  $V = a_y^2 \cdot a_z$  para o volume de uma célula. Um gráfico do volume  $V$  das células em função do parâmetro de rede lateral  $a_y$  é visto na fig. 4.7. Nota-se que, em comparação com o volume de uma célula cristalina de InAs bulk ( $[6,06\text{Å}]^3 = 223\text{Å}^3$ ), as células dentro das

ilhas apresentam um volume consideravelmente inferior próximo à base, com V equivalente ao do InAs bulk no topo.

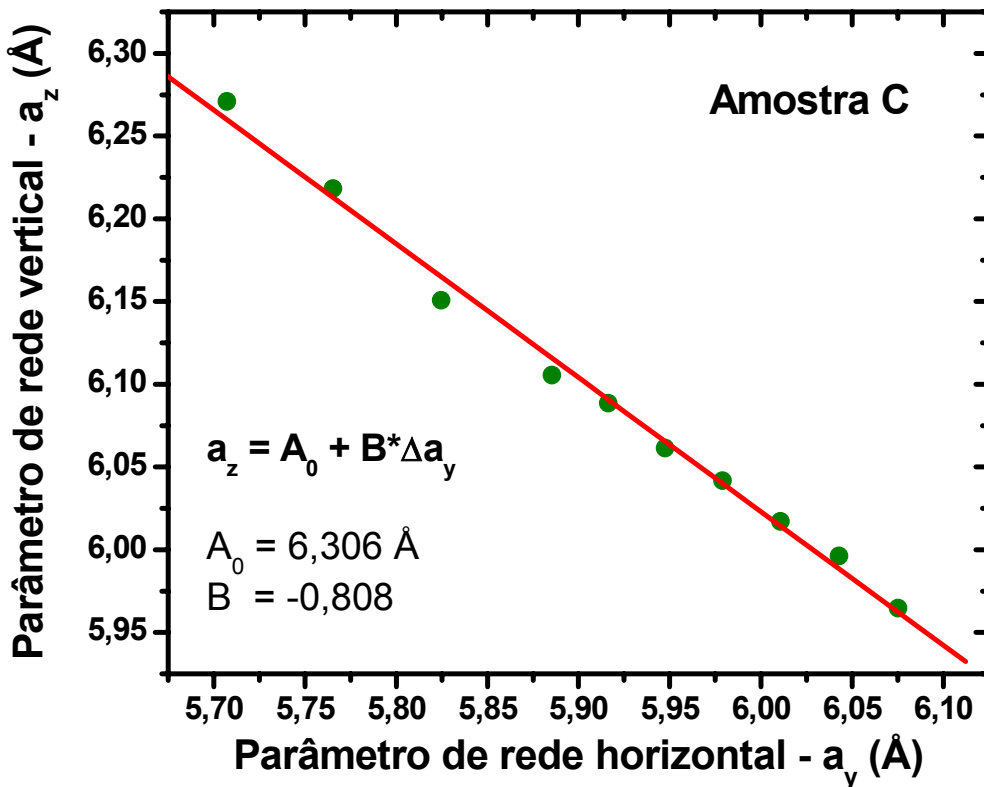


Fig. 4.6 - Relação entre parâmetros de rede horizontal e vertical numa ilha de InAs

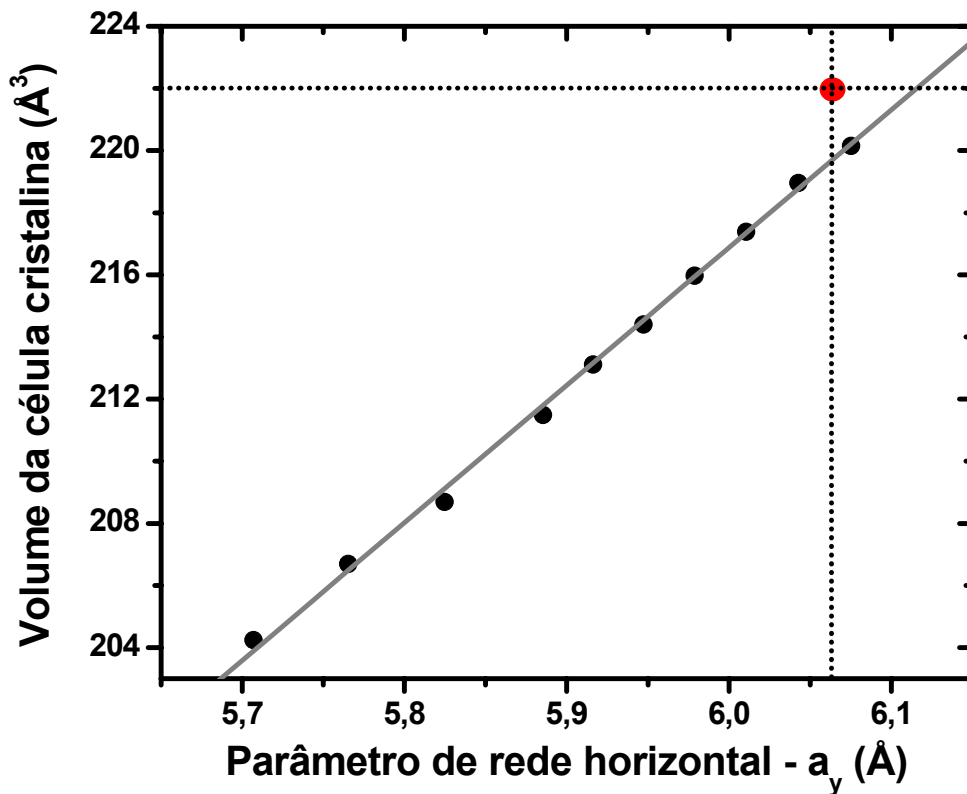


Fig. 4.7 – Volume das células cristalinas de uma ilha de InAs em função do parâmetro de rede lateral. O ponto de interseção entre as linhas pontilhadas representa o volume da célula cristalina do InAs bulk.

## C - Interdifusão

Dois fatores podem contribuir para a modificação do volume das células cristalinas dentro das ilhas: **interdifusão** e **deformação elástica**. Inicialmente vamos considerar apenas o primeiro deles, baseando-nos na lei de Vegard e supondo que o volume de uma célula cristalina de InAs só pode ser modificado através da formação de uma liga de  $\text{In}_{1-C}\text{Ga}_C\text{As}$  dentro da ilha. Em outras palavras, supomos que a liga de InGaAs é incompressível, sendo o volume de suas células unitárias invariante sob qualquer deformação. Esta aproximação permite uma visualização rápida do comportamento do sistema, embora seja pouco realista.

Posteriormente, as duas contribuições serão incorporadas de maneira simultânea, estabelecendo-se um limite elástico para a deformação do InAs das ilhas. Acima deste limite a manutenção da coerência da ilha deverá ser atribuída a um certo grau de interdifusão de material proveniente do substrato.

### 1 – Interdifusão sem deformação elástica

A lei de Vegard diz que a variação do parâmetro de rede de uma liga do material não tensionado é linear em relação à composição da mesma. Ou seja, o parâmetro de rede médio ( $a_m$ ) para  $\text{In}_{1-C}\text{Ga}_C\text{As}$  é dado por:

$$a_m = C \cdot a_{\text{GaAs}} + (1 - C) \cdot a_{\text{InAs}}, \quad (6)$$

onde  $C$  ( $0 < C < 1$ ) é a concentração de GaAs na liga. Portanto  $C$  tem a forma

$$C = \frac{a_m - a_{\text{InAs}}}{a_{\text{GaAs}} - a_{\text{InAs}}}. \quad (7)$$

No lugar de  $a_m$  utilizamos o parâmetro de rede médio dado pela raiz cúbica do volume da célula unitária em cada região da ilha. Pode-se, então, criar um gráfico da concentração de GaAs em função do parâmetro de rede horizontal, visto na fig. 4.9.

### 2 – Interdifusão com deformação elástica

Uma medida mais realista da composição química da ilha pode ser feita recorrendo-se às propriedades elásticas dos materiais envolvidos (InAs e GaAs). Para um filme epitaxial crescido sobre um substrato orientado ao longo de uma direção do tipo (1 0 0) as componentes de *strain* vertical e paralela ao substrato são dadas por [5]:

$$\varepsilon_z = 2 \frac{a_z - a_{\text{local}}}{a_z + a_{\text{local}}} \quad \varepsilon_{\parallel} = 2 \frac{a_{\parallel} - a_{\text{local}}}{a_{\parallel} + a_{\text{local}}} \quad (8)$$

, onde  $a_{local}$  é dado pela equação 6, diretamente relacionada à concentração de GaAs.  $a_z$  e  $a_{//}$  são os parâmetros de rede vertical e horizontal para a região da ilha em que se quer calcular a concentração de GaAs.

A relação entre as componentes vertical e horizontal de *strain* depende do tipo de compressão (axial ou biaxial) no material. De acordo com a fig. 4.8(b), caso a compressão seja uniaxial o material pode se expandir em duas outras direções. Neste caso a expansão nas duas direções é dada por

$$\varepsilon_z = -\nu\varepsilon_{//}, \quad (\text{compressão uniaxial}) \quad (9)$$

em que  $\nu$  é a razão de Poisson, definida como a razão da compressão transversal pela expansão longitudinal das células cristalinas [7].

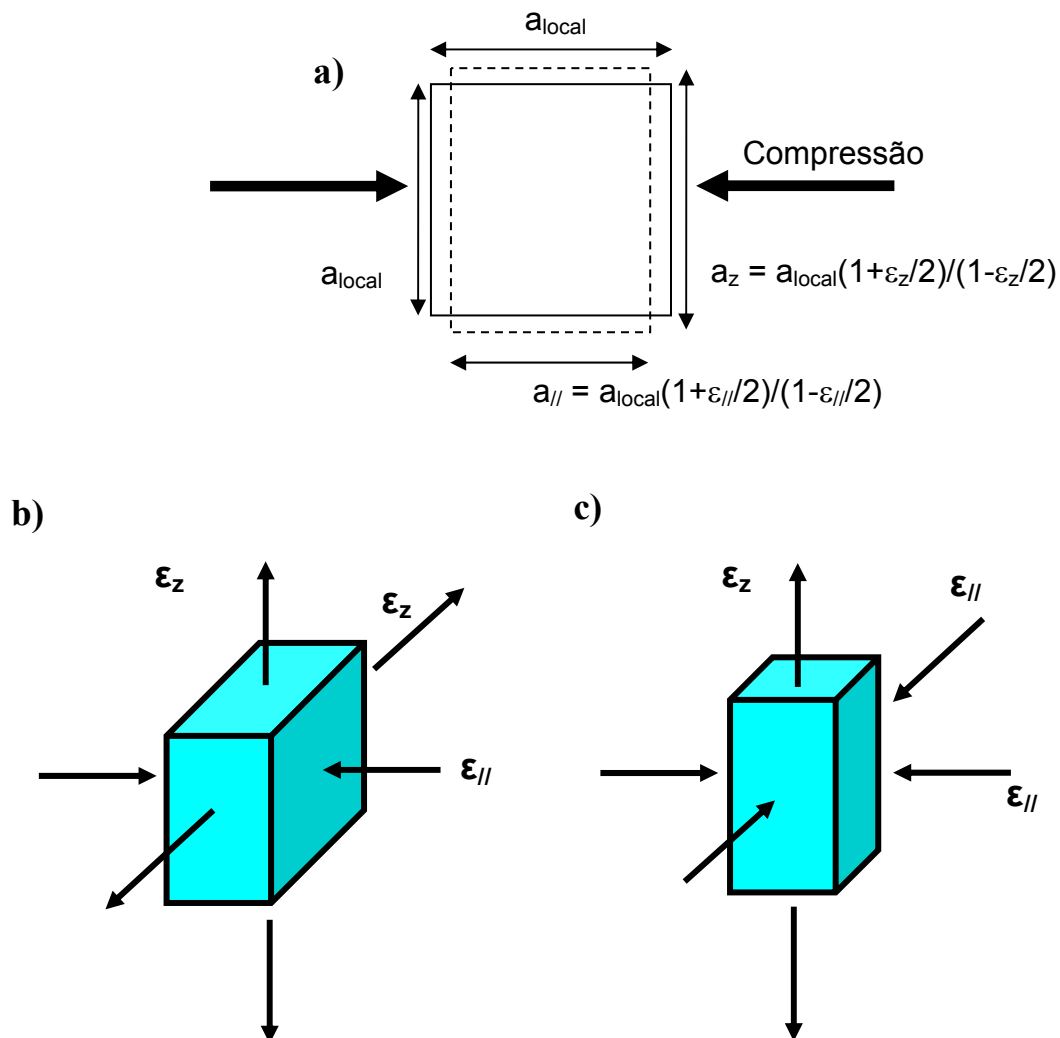


Fig. 4.8 – (a) Representação esquemática da deformação (*strain*) horizontal (lateral) e vertical de uma célula cristalina quadrada devido a uma compressão axial. Dois tipos de compressão: (b) uniaxial e (c) biaxial. A relação entre as componentes de *strain* para os dois casos são vistas nas equações 9 e 10.

Para uma compressão biaxial (fig. 4.8(c)) a conexão entre as componentes de *strain* é dada pela relação [5,6]:

$$\varepsilon_z = \frac{-2\nu}{1-\nu} \varepsilon_{//} \quad (\text{compressão biaxial}) \quad (10)$$

A razão de Poisson para grande parte dos sólidos varia entre 0,2 e 0,4, sendo  $\nu = 0,5$  a razão de Poisson para um material incompressível.

Substituindo as equações de  $\varepsilon_z$  e  $\varepsilon_{//}$  (8) em 10, encontra-se  $a_{local}$  resolvendo-se a equação:

$$(a_z - a_{local}) \cdot (a_{//} + a_{local}) = (-2\nu/1-\nu) \cdot (a_z + a_{local}) \cdot (a_{//} - a_{local}), \quad (11)$$

que resulta na equação do segundo grau

$$-(a_{local})^2(1+\nu) + a_{local}(1-3\nu)(a_z - a_{//}) + a_z a_{local}(1+\nu) = 0 \quad (12)$$

cuja solução conduz a

$$a_{local} = \frac{(3\nu-1)(a_z - a_{//}) - \sqrt{(1-3\nu)^2(a_z - a_{//})^2 + 4(1+\nu)^2 a_z a_{//}}}{-2(1+\nu)} \quad (13)$$

, de onde pode-se extrair a concentração de GaAs através da eq. 7 trocando-se  $a_m$  por  $a_{local}$ . Esta é uma contribuição original deste trabalho, que permite o cálculo da concentração de GaAs sem utilização de medidas que apresentem contraste químico como, por exemplo, comparação entre reflexões com fator de estrutura diferentes ou espalhamento anômalo de raios-X [1, 2].

Os valores da razão de Poisson para InAs e GaAs são 0,35 e 0,31 [8], respectivamente. O cálculo de  $a_{local}$  (eq. 13) é feito de maneira autoconsistente: substitui-se inicialmente a razão de Poisson do InAs e obtém-se um valor de concentração que é utilizado na lei de Vegard para que uma nova razão de Poisson, correspondente à liga, seja encontrada (eq. 13).

$$\nu_{liga} = C \cdot \nu_{GaAs} + (1-C) \cdot \nu_{InAs} \quad (14)$$

Esta nova razão é levada novamente à eq. 10, de onde retira-se um novo valor de  $C$ . O processo é repetido até que a variação da concentração seja menor que 0,01% para uma nova iteração (a convergência para o valor final é rápida). O resultado é visto na fig. 4.9, para que possa ser comparado ao resultado anterior (sem deformação elástica).

Baseando-se no resultado com deformação elástica da fig. 4.9 é possível fazer algumas considerações acerca do processo de crescimento das ilhas para a amostra C. A alta temperatura de crescimento utilizada (530°C), próxima ao limite de dessorção do

InAs, proporcionou uma maior mobilidade (cinética) aos átomos de Ga vindos do substrato. Estes átomos se diluíram de maneira gradativa na ilha e suas posições foram conservadas pela queda abrupta de temperatura, após o curto tempo de deposição de InAs. A partir daí teve início um processo de acomodação elástica do material destas nanoestruturas, que relaxou-se de maneira proporcional à razão de Poisson da liga de  $\text{In}_{1-c}\text{Ga}_c\text{As}$ , criada dentro das ilhas.

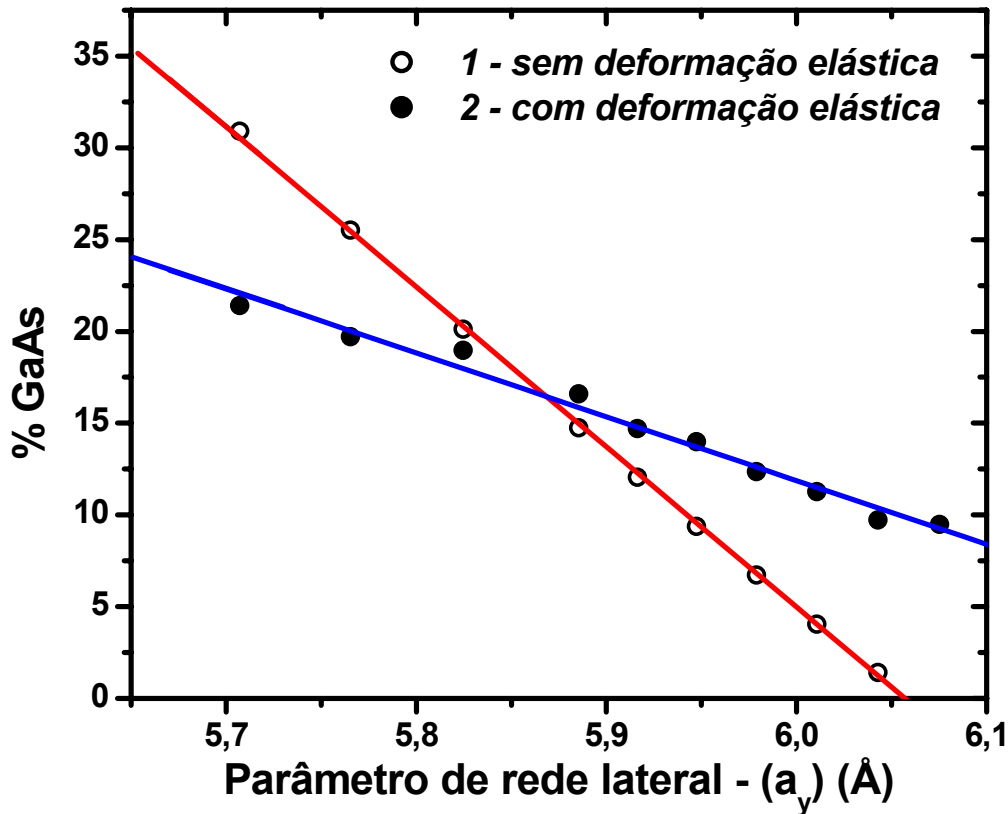


Fig. 4.9 – Porcentagem de GaAs nas ilhas de InAs em função do parâmetro de rede lateral para os dois métodos empregados nesta seção (com e sem deformação elástica).

É possível avaliar experimentalmente as duas componentes de strain representadas pelas equações de (8). A fig. 4.10 mostra este resultado em função da altura em relação ao substrato.

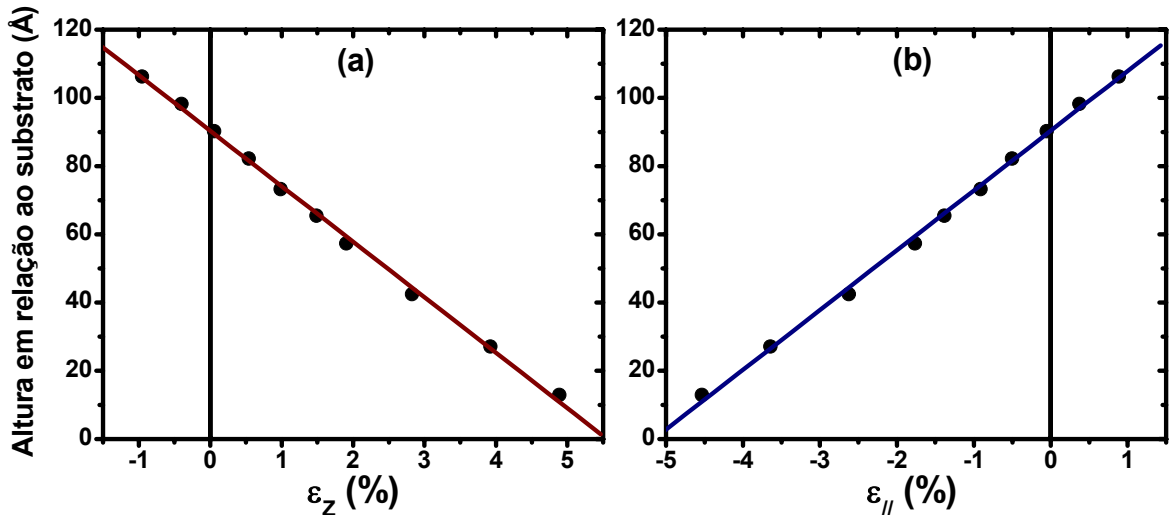


Fig. 4.10 – Componentes de *strain* (a) vertical e (b) paralelo ao plano do substrato para as ilhas coerentes da amostra C

Conforme pode ser visto na figura anterior há uma troca no sinal das componentes de *strain* da ilha próximo ao topo da mesma. Isto indicaria a presença de uma pequena quantidade de material submetido a um reduzido *strain* tensivo (horizontal) nesta região. Tal fato poderia ser justificado pela existência de uma liga de  $\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  (média) desta porção da ilha, cujo parâmetro de rede é inferior ao do InAs bulk. Entretanto, a faixa de strain lateral (7%, no intervalo de -5,5% a 1,5%) obtida experimentalmente condiz com a diferença de parâmetros de rede entre InAs e GaAs. O resultado do gráfico da fig. 4.11 relaciona diretamente as duas componentes de *strain*, evidenciando o ponto em que ocorre a troca de sinal. Esta troca possivelmente originou-se de efeitos de resolução inerentes ao experimento, devido à utilização de um monocromador sagital, gerando um feixe com considerável divergência.

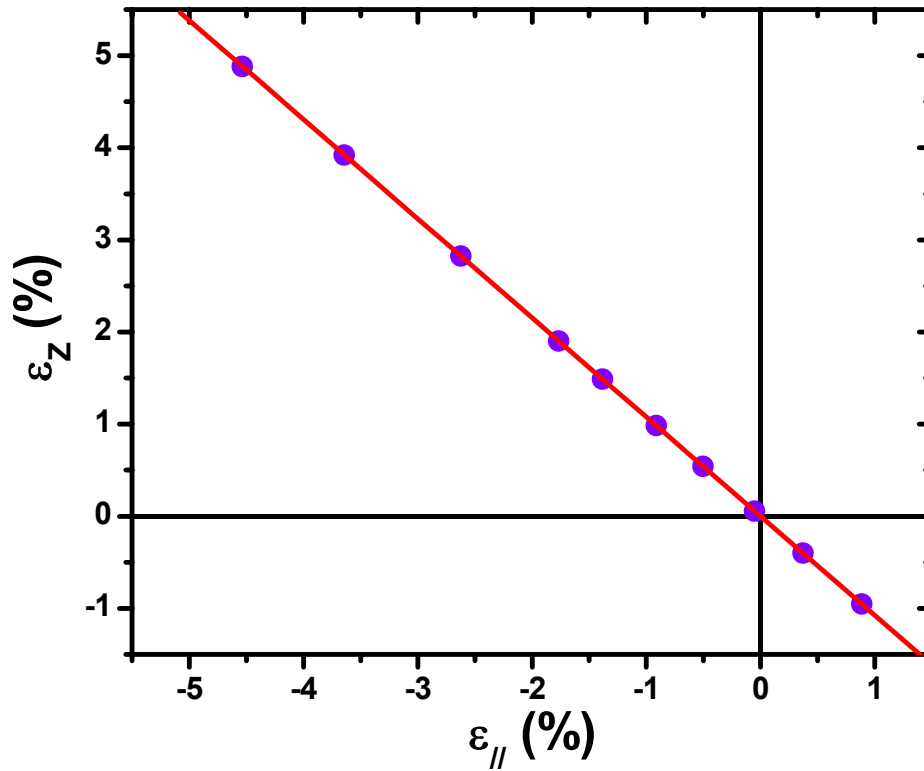


Fig. 4.11 – componente vertical de strain ( $\epsilon_z$ ) em função da componente horizontal ( $\epsilon_{||}$ ).

A combinação de todos os resultados deste capítulo para as ilhas coerentes da amostra C conduz à representação da fig. 4.12. Nesta figura estão relacionados todas as grandezas obtidas neste capítulo para cada porção da ilha.

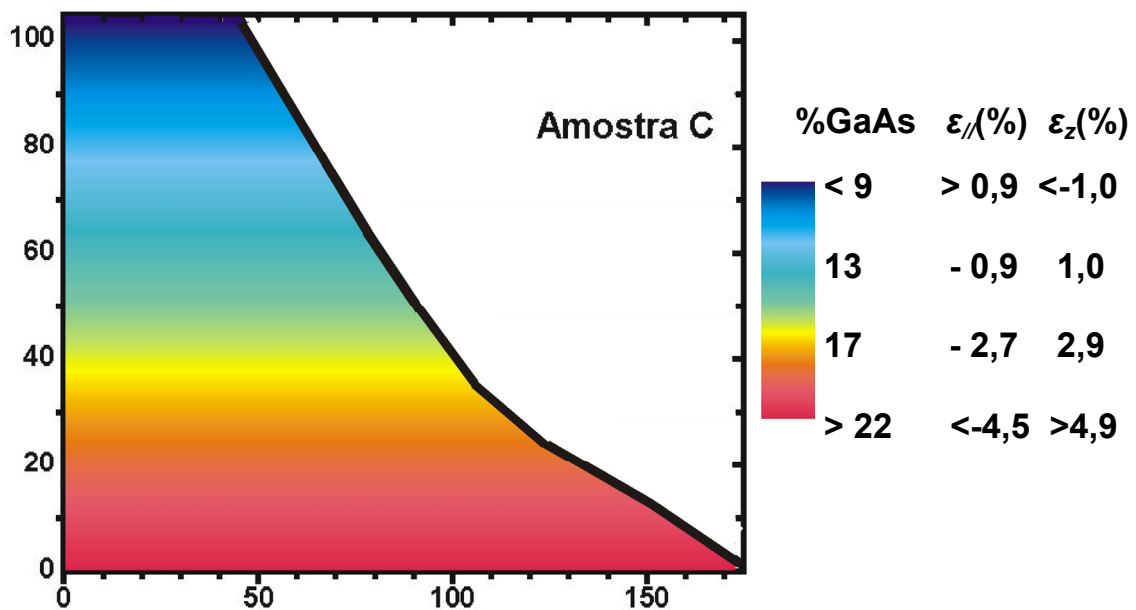


Fig. 4.12 – Representação esquemática de uma ilha coerente da amostra C.

## D – Conclusões

*Neste capítulo obteve-se o grau de interdifusão de GaAs nas ilhas coerentes da amostra C. O método utilizado baseou-se, de maneira original para o caso de nanoestruturas, nas propriedades elásticas dos materiais envolvidos. Os resultados são condizentes com o esperado por experimentos anteriores de espalhamento de raios-X [3] e STM [9].*

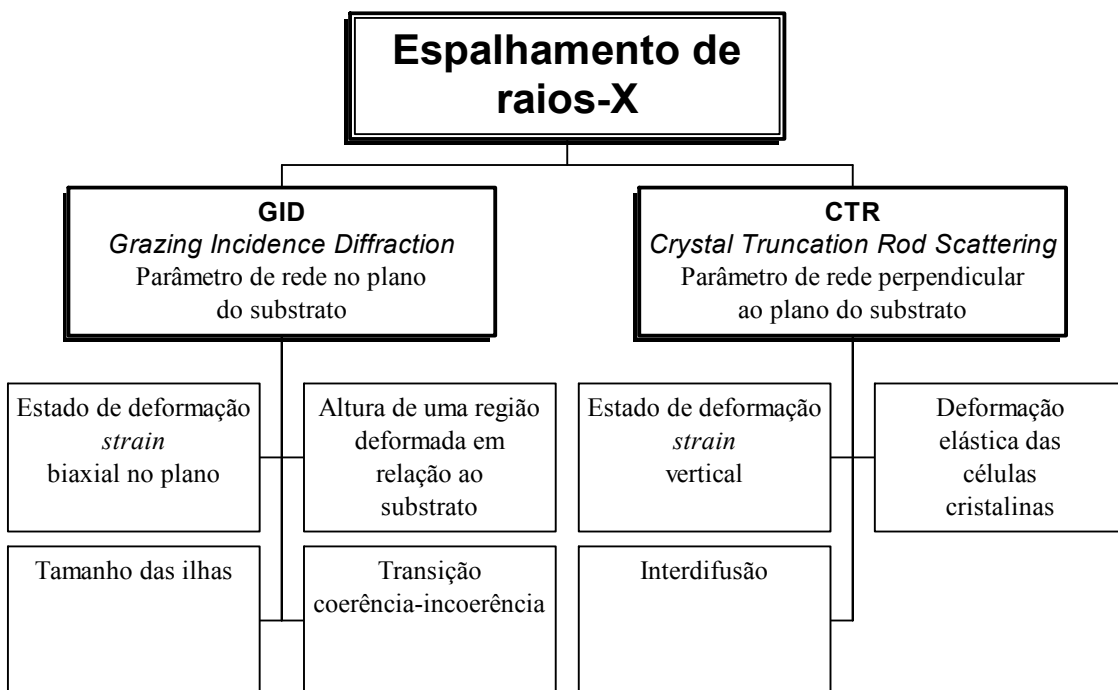
## E – Referências

- [1] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J. M. Garcia, P. M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1694 (2000)
- [2] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, K. Nordlund, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, *Phys. Rev. B*, **63**, 35318 (2001)
- [3] K. Zhang, Ch. Heyn, W. Hansen, Th. Schmidt, J. Falta, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1295 (2000).
- [4] J. Stangl, A. Daniel, V. Holy, T. Roch, G. Bauer, I. Kegel, T. H. Metzger, Th. Wiebach, O. G. Schmidt, K. Eberl, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1474, (2001).
- [5] J. Y. Tsao, *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy* (Academic Press, Londres, 1993).
- [6] E. P. O'Reilly, *Semicond. Sci. Technol*, **4**, 121 (1989).
- [7] L. D. Landau, *Theory of Elasticity* (Pergamon Press, 1959).
- [8] Landolt-Börnstein, Volume 17, Subvolume a, *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, (Springer-Verlag, Berlim, 1982).
- [9] P.B. Joyce, T.J. Krzyzewski, G.R. Bell, B.A. Joyce, T.S. Jones, *Phys Rev. B*, **58**, R15981 (1998).

# CONCLUSÕES

Neste trabalho mostramos como é possível reconstruir estrutura, morfologia e composição química de ilhas de InAs crescidas em GaAs através de resultados de espalhamento de raios-X. Os métodos empregados nos capítulos III e IV têm ampla aplicabilidade para nanoestruturas. No terceiro capítulo foi visto como os resultados de espalhamento de raios-X permitem diferenciar ilhas coerentes e incoerentes pelo seu estado de deformação (*strain*). Também destaca-se, como contribuição original desta dissertação, a determinação elástica da interdifusão de GaAs nas ilhas de InAs, realizada no capítulo IV. O organograma abaixo relaciona esquematicamente as técnicas e etapas necessárias à reconstrução das ilhas.

Etapas de reconstrução de uma ilha de InAs através de resultados de espalhamento de raios-X



Etapas para reconstrução de uma ilha de InAs.

**ANEXO:**

**ARTIGO PUBLICADO – *APPLIED PHYSICS LETTERS***

## Direct observation of the coexistence of coherent and incoherent InAs self-assembled dots by x-ray scattering

A. Malachias,<sup>a)</sup> R. Magalhães-Paniago,<sup>b)</sup> B. R. A. Neves,<sup>c)</sup> W. N. Rodrigues,  
M. V. B. Moreira, H.-D. Pfannes, and A. G. de Oliveira  
*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, C.P. 702, CEP 30123-970  
Belo Horizonte, MG, Brazil*

S. Kycia

*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C. P. 6192, CEP 13084-971 Campinas, SP, Brazil*

T. H. Metzger<sup>d)</sup>

*Sektion Physik and Center for Nano Science (CeNS) at Ludwig Maximilians Universität München,  
Geschwister-Scholl-Platz 1, D-80539 Munich, Germany*

(Received 9 July 2001; accepted for publication 11 October 2001)

In this letter, grazing incidence x-ray scattering is employed as a method to identify relaxed islands in an ensemble of partially coherent self-assembled InAs quantum dots. A simple model of strained pyramidal islands enables the association of the local lattice parameter of an island to its lateral size. A comparison between the island side length and its strain state allows the identification of coherent and incoherent nanostructures, revealing the size–strain interplay during growth. © 2001 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1427421]

Self-assembled quantum dots (QDs) have been extensively studied in the past few years and have shown a considerable amount of applications in the field of optoelectronic devices.<sup>1–5</sup> The growth of dislocation-free nanostructures with a narrow size distribution is crucial for the optimal performance of these devices. Since early work in this field, the transition of InAs dots from coherent to incoherent states has been mostly investigated by atomic force microscopy (AFM).<sup>6,7</sup> In the case of the coexistence of two island types, Ostwald ripening<sup>8</sup> may occur, where larger islands (which may be relaxed) grow at the expense of smaller ones, leading to a bimodal island size distribution. Samples with coherent and incoherent QDs usually exhibit this bimodal size distribution, where coherent (strained) islands are smaller than incoherent (relaxed) nanostructures.<sup>6,7</sup> However, the exact point of the coherence–incoherence transition is hard to be identified by AFM, since at this point, islands of both types may have nearly the same size. In this letter x-ray scattering is used to unambiguously separate coherent and incoherent islands by relating their size to the strain state. This method enables the direct identification of relaxed dots, even at the initial stage of the coherent–incoherent transition.

The heteroepitaxial growth of InAs on GaAs(001) usually proceeds as follows:<sup>6</sup> while the amount of deposited InAs is less than  $\sim 1.6$  monolayers (MLs), a two-dimensional layer can be grown. Increasing this coverage beyond 1.6 MLs up to  $\sim 2.3$  MLs, coherently strained (dislocation-free)

dots are formed. For higher coverages, dislocations start to appear, generating relaxed islands on the surface.<sup>6</sup> For coherently strained islands, the lattice parameter misfit induces a relaxation gradient inside the dots, which was recently mapped out in an x-ray scattering experiment by Kegel *et al.*<sup>9</sup>

For this work, three InAs/GaAs samples were grown by molecular beam epitaxy on a GaAs(001) substrate.<sup>10</sup> In sample A, 1.9 MLs of InAs were deposited on a GaAs buffer layer at 500 °C at a rate of 0.16 ML/s and As<sub>4</sub> pressure of  $5.8 \times 10^{-5}$  Torr. In sample B, these same steps were adopted and, subsequently, a 30 ML GaAs spacer was deposited on the InAs dots, followed by 1.9 MLs of InAs, forming an InAs/GaAs/InAs bilayer. Sample C was designed to produce coherent and incoherent islands: 3.0 MLs of InAs islands were deposited at 535 °C. AFM measurements confirmed the formation of self-assembled dots in all samples.

The x-ray experiments were performed at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) (France) and at the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) (Brazil).<sup>10</sup> Samples A and B were investigated at TROIKA II—ID10b (ESRF), while the results on sample C were obtained at the XD1 bending magnet beamline at LNLS. Nearly identical experimental setups were used in both facilities. All measurements were done at grazing incidence geometry (as a function of  $\omega$ —sample rotation angle and  $2\theta$ —scattering angle). The incident angle  $\alpha_i$  was set by an independent circle and the exit angle  $\alpha_f$  was measured from 0° to 1° by a position sensitive detector.<sup>10</sup> Samples A and B (sample C) were (was) illuminated at a grazing angle  $\alpha_i = 0.25^\circ$  ( $\alpha_i = 0.3^\circ$ ) with an x-ray beam of wavelength  $\lambda = 1.560 \text{ \AA}$  ( $\lambda = 1.378 \text{ \AA}$ ). The x-ray scattering was measured as a function of  $q_{\text{radial}} = q_r = (4\pi/\lambda)\sin(2\theta/2)$ , which is strain sensitive, and also of  $q_{\text{angular}} = q_a = (4\pi/\lambda)\sin(2\theta/2)\sin(2\theta/2 - \omega)$ , which is size sensitive, integrating  $q_z = (2\pi/\lambda)[\sin(\alpha_i)$

<sup>a)</sup>E-mail address: angeloms@fisica.ufmg.br

<sup>b)</sup>Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: rogerio@fisica.ufmg.br

<sup>c)</sup>Also at Laboratorio de Nanoscopia—CETEC—Belo Horizonte 31170-000, Brazil.

<sup>d)</sup>Present address: European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France.

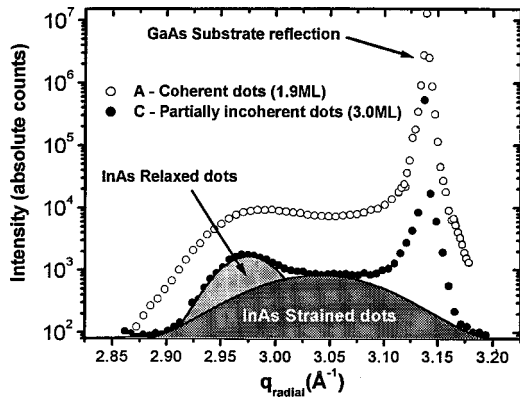


FIG. 1. Scans along the radial direction for samples A: 1.9 MLs InAs (open circles) and C: 3.0 MLs InAs (closed circles). The two Gaussians drawn for sample C only indicate the contributions of relaxed (light gray) and strained (dark gray) dots. The x-ray profile for sample C is shifted down by a factor of 10 for clarity.

+sin( $\alpha_f$ )] from 0.02 to 0.07  $\text{\AA}^{-1}$ .<sup>9</sup> In grazing incidence geometry, the scattering is due to atomic planes perpendicular to the sample surface and, essentially, two types of scans can be done. A radial scan is performed coupling  $\omega$  to  $2\theta$ , spanning from InAs to GaAs Bragg peaks in reciprocal space. Thus, by Bragg's law [ $\lambda = 2d \sin(2\theta/2)$ ], this radial scan is sensitive to the strain of the sample, since for each value of  $2\theta$ , regions of the island with different lattice parameters are probed. Angular scans are performed solely by  $\omega$  ( $q_a$ ), with  $2\theta$  ( $q_r$ ) fixed. These scans are size sensitive, since the size of the region can be inferred from the width of the  $q_a$  scan profile.<sup>11</sup>

Figure 1 shows two radial scans along the (2 2 0) direction taken from samples A and C. Both samples present a reasonable amount of scattered x-ray intensity between the InAs and GaAs bulk peak positions. This is a clear evidence of the existence of a lattice parameter gradient inside the dots from the bottom to the top of the islands.<sup>9</sup> Besides the contribution from coherent dots, sample C shows some extra diffracted intensity near the InAs bulk peak position. Considering that this sample contains almost twice the amount of InAs as sample A and that islands with this coverage have already crossed the coherence–incoherence transition,<sup>6</sup> we infer that this sample contains relaxed QDs with the lattice parameter of bulk InAs (6.06  $\text{\AA}$ ). However, no additional statements can be made at this point about the size of these incoherent dots, since the x-ray scattered profile is the result of a convolution of the size broadening effect<sup>11</sup> and strain relaxation. Therefore, although radial scans identify the coexistence of coherent and incoherent QDs at the sample surface, the contribution from coherent and relaxed islands cannot be quantitatively separated.

In order to determine the relationship between island size and strain, angular  $q_a$  scans with fixed  $q_r$  were performed on samples A, B, and C. Figures 2(a) and 2(b) show these angular scans for samples A and C, respectively, where  $q_a$  corresponds to the [1-10] direction. The scans start near the GaAs reciprocal lattice point ( $q_r = 3.15 \text{\AA}^{-1}$ ) and go up to the InAs position ( $q_r = 2.94 \text{\AA}^{-1}$ ). Since the full width at half maximum of these diffraction profiles is inversely proportional to the size of the scattering object,<sup>11</sup> a few statements can be drawn about the origin of the scattered inten-

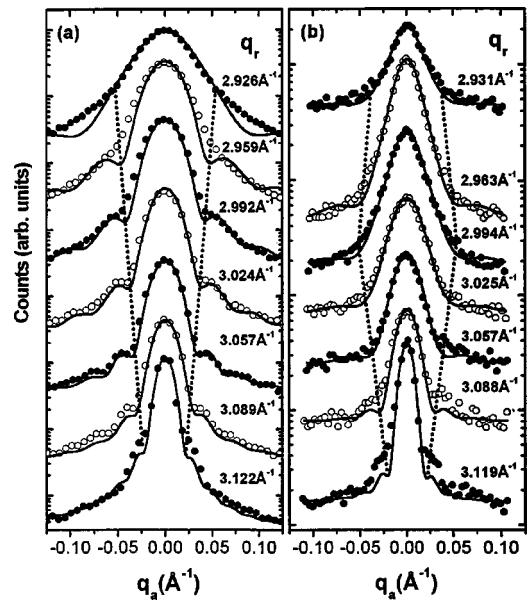


FIG. 2. Angular scans at different radial  $q_r$  positions for: (a) sample A (coherent QDs) and (b) sample C (partially coherent QDs). The solid lines are fits according to Eq. (1). A size distribution of 50% was used in all fits. The angular scans are displaced by a factor of 10 in (a) and 5 in (b). Dashed lines were drawn to indicate the approximate width of each angular scan.

sity for each angular cut. In Fig. 2(a) (sample A), as  $q_r$  decreases (cuts with larger lattice parameters) the central maximum broadens, indicating the decrease of the lateral dimension of scattering objects.<sup>11</sup> Hence, InAs dots are wide in regions where the lattice parameter is close to GaAs (i.e., the bottom of the islands) and constricted at the nearly relaxed top, as in Ref. 9. Since there is a gradual change of the width of the diffraction  $q_r$  profile as a function of  $q_r$ , these islands are monotonically strained from bottom to top. The central maximum in sample C [Fig. 2(b)] shows a somewhat different behavior than in sample A. From  $q_r = 3.119 \text{\AA}^{-1}$  until  $q_r = 2.994 \text{\AA}^{-1}$ , the angular scans show the same broadening trend as in sample A. However, close to the InAs bulk peak position, the central maximum becomes sharp again, indicating the existence of larger relaxed islands.<sup>9</sup>

In order to quantify the dependence of the island size to its lattice parameter, an analytical description of the angular scattering from portions of the islands limited by planes at height  $z$  parallel to the substrate surface was employed. Based on AFM measurements of all samples, the islands have a pyramidal shape with a square section of side length  $L$  along the [1-10] direction and a varying local lateral lattice parameter. In this case, the scattered intensity of an angular  $q_a$  scan for a fixed  $q_r$  and  $q_z$  can be calculated using<sup>11</sup>

$$I(q_a, q_r, q_z) \propto \left| \sum_{j=1}^M \frac{e^{iL_j q_a} - 1}{i d q_a} \cdot \frac{e^{iN_j d_j q_r} - 1}{e^{i d_j q_r} - 1} e^{i q_z h_j} \right|^2, \quad (1)$$

where  $M$  is the number of square sections parallel to the surface, and  $L_j$ ,  $d_j$ , and  $h_j$  are the length, the lattice parameter, and the height of square section  $j$ , respectively.  $N_j \equiv L_j/d_j$  is the number of atomic lines at plane  $j$ . The solid lines in Figs. 2(a) and 2(b) are least-square fits done using Eq. (1), which were performed adjusting the square side length  $L$  for every fixed  $q_r$  (corresponding to a small region

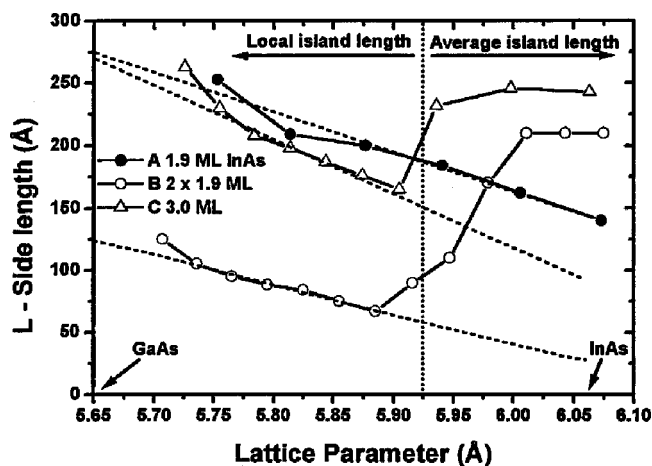


FIG. 3. Islands side length as a function of lattice parameter for all three samples. The straight lines are linear fits for coherent islands. For the partially relaxed islands (B and C) the values above 5.93 Å correspond to average island lengths.

of the island of lattice parameter  $d=2\pi/q_r$ ). In this way the variation of island side length  $L$  as a function of  $d$  for selected regions of the island was obtained.

A plot of the island side length  $L$  as a function of lattice parameter  $d$  is shown in Fig. 3. Sample A (coherent QDs) presents a linear decrease of the side length as a function of lattice parameter as reported before.<sup>9</sup> Samples B and C, besides the contribution from coherent islands (close to GaAs value), also exhibit larger side lengths close to InAs value which are, therefore, assigned to be relaxed islands (and correspond to an average value of the size of these islands, not a local lattice parameter). An unambiguous differentiation regarding size between coherent and incoherent islands was therefore obtained with this x-ray technique.

Linear fits were done to all points associated with coherent islands of samples A, B, and C in order to estimate the islands bottom size, enabling a comparison between coherent and incoherent islands. The linear fits were in the format  $L(\Delta d)=L_0-D\Delta d$ , where  $L_0$  is the island bottom size (in Å),  $D$  is a fitting parameter, and  $\Delta d$  is the deviation from the GaAs lattice parameter (Å). We obtained  $L=280\text{ Å}-130\cdot\Delta d$ ,  $L=120\text{ Å}-100\cdot\Delta d$ , and  $L=270\text{ Å}-170\cdot\Delta d$ , for samples A, B, and C, respectively. The obtained  $L_0$  values are an extrapolation to the coherent islands bottom side length, and represent a lower limit, since it is known that closer to the substrate the islands tend to be larger.<sup>6</sup>

In order to confirm the ability of the x-ray technique to distinguish strained and relaxed islands, a direct comparison with AFM measurements was made. The graph in Fig. 4 shows the bottom side lengths as obtained from AFM images of all three samples. Sample A exhibits only one type of QD, with a distribution centered at  $\sim 200$  Å with a  $\pm 60$  Å size dispersion. For sample B, the AFM data suggest a bimodal distribution formed by coherent QDs centered at  $\sim 120$  Å and incoherent QDs centered at  $\sim 200$  Å. Although these AFM data are not conclusive regarding the bimodal nature of the distribution, they agree well with x-ray results, where the separation between strained and relaxed islands is quite clearer. A bimodal size distribution is also observed in

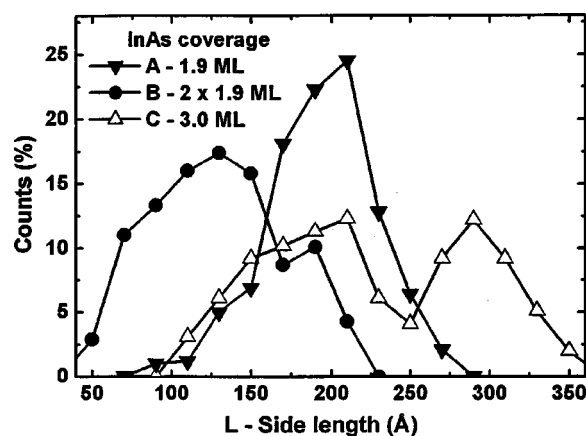


FIG. 4. Size distribution graphs of all samples obtained from analysis of AFM images.

sample C, centered at  $\sim 190$  Å (strained QDs) and  $\sim 300$  Å (relaxed QDs), which, again, is in accordance with x-ray results. Therefore, even though AFM and x-ray techniques are shown to portray good conformity, the x-ray results are much more decisive in separating strained and relaxed islands in samples where the AFM analysis is inconclusive.

In conclusion, x-ray scattering was employed to directly observe the coexistence of strained and relaxed nanostructures in partially coherent InAs quantum dot samples. It was shown that the x-ray scattering technique clearly separates these two island types even when coherent and incoherent QDs have about the same size, also enabling an estimate of the maximum size of coherent quantum dots and the minimum size of relaxed dots. In a general case, this x-ray technique would allow the investigation of coverages which are closer to the coherent–incoherent transition.

The authors acknowledge support from PRONEX, FAPEMIG, CNPq, and Exchange Grant PROBRAL No. 85/99. The research performed at the Brazilian Synchrotron Light Source was partially supported by LNLS (Project No. XRD 739/2000).

<sup>1</sup> See, e.g., S. Fafard, K. Hinzer, S. Raymond, M. Dion, J. McCaffrey, Y. Feng, and S. Charbonneau, *Science* **274**, 5291 (1996).

<sup>2</sup> W. Zhou, O. Qasaimeh, J. Phillips, S. Krishna, and P. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 783 (1999).

<sup>3</sup> K. Tachibana, T. Someya, Y. Arakawa, R. Wemer, and A. Frochel, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2605 (1999).

<sup>4</sup> H. C. Liu, M. Gao, J. McCaffrey, Z. R. Wasilewski, and S. Fafard, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 79 (2001).

<sup>5</sup> B. H. Choi, S. W. Hwang, I. G. Kim, H. C. Shin, Y. Kim, and E. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3129 (1998).

<sup>6</sup> D. Leonard, K. Pond, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* **50**, 11687 (1994).

<sup>7</sup> B. R. A. Neves, M. S. Andrade, W. N. Rodrigues, G. A. M. Safar, M. V. B. Moreira, and A. G. de Oliveira, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1712 (1998).

<sup>8</sup> W. Ostwald, *Z. Phys. Chem., Stoechiom. Verwandtschaftsl.* **34**, 495 (1900).

<sup>9</sup> I. Kegel, T. H. Metzger, P. Fratzl, J. Peisl, A. Lorke, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, *Europhys. Lett.* **45**, 222 (1999); I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, K. Nordlund, W. V. Schoenfeld, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* **63**, 35318 (2001).

<sup>10</sup> Details on the samples growth and x-ray measurements can be found in J. C. González, R. Magalhães-Paniago, W. N. Rodrigues, A. Malachias, M. V. B. Moreira, A. G. de Oliveira, I. Mazzaro, C. Cusatis, T. H. Metzger, and J. Peisl, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1056 (2001)

<sup>11</sup> J. M. Cowley, *Diffraction Physics* (North-Holland, Amsterdam, 1981).