

**Estudo de propriedades estruturais de  
nanomembranas semicondutoras**

Lucas Atila Bernardes Marçal

2015



**Estudo de propriedades estruturais de  
nanomembranas semicondutoras**

Lucas Atila Bernardes Marçal

Orientador: Prof. Ângelo Malachias de Souza

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

Março de 2015

Dedico esta dissertação ao meu pai.

# **Agradecimentos/Acknowledgements**

Ao professor Ângelo Malachias, por demonstrar um imenso interesse em minha formação profissional, sendo sempre um suporte para qualquer momento de dúvida e, acima de tudo, por ser um grande amigo.

Ao professor Paulo Guimarães e à Bárbara Rosa, pelas ideias e medidas de fotoluminescência que fizeram com que nosso trabalho em conjunto pudesse ser um sucesso.

To Dr. Marie Richard, for the productive collaboration, optimism and endless happiness.

To Dr. Christoph Deneke, for the samples and for the food at Campinas.

Ao Dr. Raul Freitas, por me ajudar pacientemente a operar a XRD2 quando mais precisei.

Aos meus colegas de laboratório Rogério Paniago, Gustavo Sáfar, Ingrid Barcelos, Muriel de Pauli, Alejandro Rios, Paula Mariel, Thaís Chagas, Lorena Rodrigues e Pedro Rezende, por tornarem nosso ambiente de trabalho um lugar extremamente agradável.

Aos meus amigos Egleidson Frederik, Paulo Oliveira e Anne Velloso, que temperaram meus almoços com alegria durante estes anos.

Ao Yuri, que dia após dia combate minhas tristezas e angústias com altas doses de bom humor.

À minha mãe, exemplo de bondade, paciência e amor.

Ao meu pai, exemplo de dignidade, humildade e honestidade.

Ao Carlos, pela amizade incondicional.

Às minhas madrinhas Elma e Nilza, pelo apoio que me manteve sempre no caminho dos estudos.

À Inácia e ao Roger, pelos momentos de descontração, os vinhos e por todas as alegrias compartilhadas.

Aos meus padrinhos Patrícia e Cássio, pelos bons conselhos e por todos os desejos de sucesso.

Às instituições que financiaram minhas pesquisas: UFMG, LNLS, CNPq, CAPES e FAPEMIG.

# Índice

**Resumo**

**Abstract**

**Introdução ..... 1**

**Capítulo 1 - Nanoestruturas semicondutoras epitaxiais ..... 2**

1.1 - Técnicas de deposição de semicondutores ..... 2

1.2 - Heteroepitaxia e *strain* ..... 7

1.3 - Modos de crescimento ..... 9

1.4 - Formação de nanoestruturas auto-organizadas ..... 11

1.5 - Revisão da literatura em casos de interesse ..... 13

1.5.1 - InAs:GaAs ..... 13

1.5.2 - InAs:Si ..... 16

**Capítulo 2 - Técnicas experimentais e metodologias ..... 19**

2.1 - Microscopia de Força Atômica ..... 19

2.2 - Litografia ..... 22

2.3 - Raios-x .....	24
2.3.1 - Estrutura cristalina das amostras .....	24
2.3.2 - Difração coplanar .....	27
2.3.3 - Difração em incidência rasante (GID) .....	31
2.3.4 - Difração com nanofoco (K-mapping) .....	34
2.4 - Fotoluminescência .....	36
2.5 - Método dos elementos finitos .....	38
2.5.1 - Simulação de sistemas heteroepitaxiais por elementos finitos ...	38
2.5.2 - Lei de Hooke generalizada .....	39

**Capítulo 3 - Alterações do *strain* e da resposta ótica em nanomembranas com pontos quânticos de InAs .....** 42

3.1 - Morfologia das amostras .....	42
3.2 - Processamento e transferência .....	45
3.3 - Determinação do estado de deformação das ilhas de InAs:GaAs .....	47
3.3.1 - Resultados de difração de raios-x .....	47
3.3.2 - Comparação qualitativa com elementos finitos .....	52
3.4 - Atividade ótica .....	54
3.4.1 - Resultados de fotoluminescência .....	54
3.4.2 - Interpretação devido à depleção das bandas .....	58
3.5 - Discussão .....	61

**Capítulo 4 - Crescimento de nanoestruturas de InAs em membranas de Si (001) .....** 62

4.1 - Morfologia das amostras e processamento .....	62
4.2 - Determinação do estado de deformação das ilhas de InAs:Si .....	66
4.2.1 - Estado de <i>strain</i> médio .....	66
4.2.2 - Medidas de nanofoco - <i>strain</i> local .....	69
4.2.3 - Comparação quantitativa com elementos finitos .....	73
4.3 - Discussão .....	74
<b>Capítulo 5 - Método de correlação direta de elementos finitos e difração de raios-x</b> .....	<b>75</b>
5.1 - Detalhes do procedimento computacional .....	75
5.2 - Caso experimental .....	77
5.3 - Discussão .....	81
<b>Conclusão .....</b>	<b>83</b>
<b>Apêndice A - Lista de artigos publicados .....</b>	<b>85</b>
<b>Apêndice B - Simulação por elementos finitos do <i>strain</i> em uma pilha de pontos quânticos .....</b>	<b>86</b>
<b>Referências .....</b>	<b>96</b>

# Resumo

Esta é uma dissertação dividida em três trabalhos, nos quais técnicas de difração de raios-x, simulação por elementos finitos e fotoluminescência foram utilizadas para determinar propriedades estruturais e óticas de nanoestruturas semicondutoras. No primeiro trabalho foram estudadas propriedades de pontos quânticos de InAs em uma matriz de GaAs (001) contendo barreiras de AlGaAs. Quando liberadas de seu suporte de crescimento (wafer), essas camadas tornam-se nanomembranas, nas quais a presença de superfícies nas proximidades das nanoestruturas pode acarretar em alterações no estado de deformação elástica e nas propriedades optoeletrônicas das mesmas. Medidas de difração de raios-x permitiram averiguar a qualidade cristalina dos filmes em questão, enquanto análises de elementos finitos e medidas de fotoluminescência exploraram efeitos do relaxamento elástico e do confinamento eletrônico nessas estruturas. No segundo trabalho uma técnica de nano-difração de raios-x, mapeando a amostra ponto a ponto, permitiu a reconstrução de mapas tridimensionais do espaço recíproco, que foram utilizados para determinar a transferência de *strain* de nanoestruturas de InAs para uma nanomembrana de Si (001). Nesse trabalho simulações de elementos finitos permitiram a interpretação quantitativa dos dados experimentais em espaço real. No terceiro trabalho usamos o método de elementos finitos para simular diretamente perfis de difração de raios-x, permitindo a comparação e análise de resultados em espaço recíproco. Utilizamos como caso experimental medidas reais de difração de raios-x em amostras contendo anéis de InGaAs crescidos em GaAs (001). O objetivo foi determinar o *strain* na interface InGaAs/GaAs e a forma de empilhamento de uma bicamada de anéis quânticos.

# Abstract

This work is composed of three independent results in which X-ray diffraction measurements, finite element modeling and photoluminescence are used to determine structural and optical properties of semiconductor nanostructures. In the first part of this thesis, properties of InAs quantum dots in a GaAs (001) matrix with AlGaAs barriers were studied. Once released from their growth support (wafer) these layers become nanometer-thick membranes (or nanomembranes), in which the presence of surfaces in the vicinity of the nanostructures can induce changes in their elastic strain status, as well as on their optical properties. X-ray diffraction measurements allowed the verification of the crystalline quality of the films, while finite element analysis and photoluminescence measurements explored the effects of elastic relaxation and quantum confinement in the nanostructures. In the second part of this thesis a spatially resolved x-ray diffraction technique was used to map the sample with nanometer resolution. This method allowed the reconstruction of three-dimensional reciprocal space maps, which were used to determine the strain transfer from InAs nanostructures to a Si (001) nanomembrane. Finite element method was again used, providing a quantitative interpretation of the experimental data. In the third part of this thesis finite element simulations were used to directly reproduce x-ray diffraction data, allowing the comparison and analysis of results in reciprocal space. We used x-ray diffraction measurements on samples containing InGaAs rings on GaAs (001) as experimental case. The main goal was to determine the InGaAs/GaAs interfacial strain, as well as the possible stacking conditions of a double quantum ring layer.

# Introdução

Nanoestruturas semicondutoras têm atraído grande interesse acadêmico e industrial nas últimas décadas, principalmente para sua aplicação em dispositivos óticos e eletrônicos. O uso cada vez mais disseminado de dispositivos baseados em nanotecnologia requer técnicas de processamento que mantêm uma boa qualidade de nano-objetos e filmes semicondutores, permitindo sua perfeita integração para as aplicações pretendidas.

Nesta dissertação, dividida em três trabalhos, mostramos como técnicas de difração de raios-x, simulação por métodos dos elementos finitos e fotoluminescência podem ser utilizadas para determinar propriedades estruturais de nanoestruturas.

O capítulo I descreve o crescimento heteroepitaxial de InAs em GaAs e em Si, bem como apresenta algumas técnicas de crescimento utilizadas atualmente. No capítulo II descrevemos técnicas experimentais que foram utilizadas ao longo do trabalho para caracterizar e processar os filmes cujo estudo era proposto. O capítulo III apresenta um trabalho sobre pontos quânticos de InAs em uma matriz de GaAs com barreiras de AlGaAs, descrevendo resultados decorrentes da liberação de nanomembranas. As mudanças estruturais e óticas que ocorrem nos filmes após o processamento das amostras são descritas e explicadas com base nas técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo IV fazemos um estudo da transferência de *strain* durante o crescimento de InAs em Si, utilizando um método de difração de raios-x com nanofocalização. Por fim, no capítulo V, apresentamos uma análise por simulação via método dos elementos finitos de amostras contendo anéis de InGaAs em GaAs, cujo objetivo era descobrir a configuração de *strain* dessas estruturas.

# Capítulo 1

## Nanoestruturas semicondutoras epitaxiais

### 1.1 Técnicas de deposição de semicondutores.

Boa parte dos fenômenos interessantes para a indústria de semicondutores ocorre em superfícies. É, portanto, de considerável importância que se tenha bons métodos de crescimento de camadas epitaxiais de filmes finos e nanoestruturas com controle de composição e espessura [1]. Com isso, técnicas de deposição como epitaxia de feixe molecular (*molecular beam epitaxy* - MBE) e deposição em fase vapor via processos químicos organometálicos (*metalorganic chemical vapor deposition* - MOCVD) ganharam grande interesse nas últimas décadas.

O método de crescimento MBE é caracterizado como um método para crescimento epitaxial, em ultra-alto vácuo, resultante da condensação de feixes de moléculas ou átomos que incidem diretamente em um substrato [2]. Os feixes são criados em células de efusão mantidas em temperaturas bem definidas, que implicam em pressões de vapor conhecidas. A deposição no substrato pode ocorrer perto do equilíbrio térmico [3] ou fora dele, sendo um processo quase puramente cinético (com adsorção e migração de átomos em sítios da superfície) [2]. Para obter melhores resultados com essa técnica é crucial que se tenha um sistema confiável de ultra-alto

vácuo para evitar impurezas durante o crescimento. Também é desejável a presença de um espectrômetro de massa para monitorar o fluxo dos vapores e o ambiente no qual o filme está sendo crescido. Em comparação com outras técnicas, MBE é em geral caracterizado por uma baixa taxa de crescimento em temperaturas medianas (400°C – 600°C) e pela possibilidade de gerar interfaces abruptas (ao interromper um feixe molecular o crescimento é interrompido). O fato da taxa de crescimento ser baixa permite um melhor controle da espessura do que está sendo crescido, enquanto a temperatura reduzida em relação a outros métodos minimiza qualquer processo indesejado, como, por exemplo, difusão de material através de interfaces. Além do exposto acima, os constituintes chegam até o substrato vindos de diferentes feixes e é possível controlar com boa precisão a concentração de cada um deles.

MOCVD, processo também conhecido por *organometallic chemical vapor deposition* (OMCVD), *metalorganic vapor phase epitaxy* (MOVPE) e *organometallic vapor phase epitaxy* (OMVPE), é a técnica de crescimento de filmes finos que, juntamente com MBE, tem sido dominante para a pesquisa, desenvolvimento e fabricação de dispositivos com componentes semicondutores desde o início dos anos 1980 [4]. Os reatores de MOCVD são constituídos basicamente por três componentes: um sistema de condução dos gases reagentes, a câmara de reação e uma câmara de segurança. O sistema de condução dos reagentes é uma rede extremamente limpa de tubos que ligam as câmaras onde os gases reagentes estão armazenados à câmara de reação. A câmara de reação é o local onde os gases são misturados e conduzidos até uma região aquecida onde as reações químicas ocorrerão, possibilitando a deposição de filmes no substrato. A presença da câmara de segurança é justificada por ser muito comum o uso de gases tóxicos nas reações de MOCVD. Ela permite a manipulação do substrato/amostra em um ambiente seguro momentos antes e depois das reações de deposição [4]. Tendo em vista a discussão precedente, é visível o quão vantajoso o uso de MBE pode ser para o crescimento de nanoestruturas com mudanças abruptas de composição e/ou dopagem. Por outro lado, o crescimento MOCVD tem grande apelo industrial, pois pode ser feito em larga escala (superfícies maiores de deposição e reproducibilidade) devido à menor necessidade de vácuo e ao controle mais simples do volume de reagentes na câmara de deposição.

Em geral, o monitoramento da qualidade cristalina da superfície do filme que é crescido em alto vácuo é feito por difração de elétrons refletidos de alta energia

(*reflection high-energy electron diffraction* - RHEED), uma técnica que consiste basicamente em incidir um feixe de elétrons na superfície da amostra em crescimento com um ângulo rasante  $\theta$ . Alguns desses elétrons irão sofrer difração pela superfície da amostra (devido à carga dos elétrons e ao baixo ângulo de incidência, a penetração no material é muito pequena). Usa-se, então, uma janela recoberta com um filme de fósforo para converter em sinais luminosos os elétrons difratados. O ângulo com que esses elétrons saem da amostra define a qualidade da superfície que está sendo crescida ali, formando um padrão de linhas de intensidade para superfícies planas e um padrão de pontos para superfícies rugosas ou com topografia tridimensional [4].

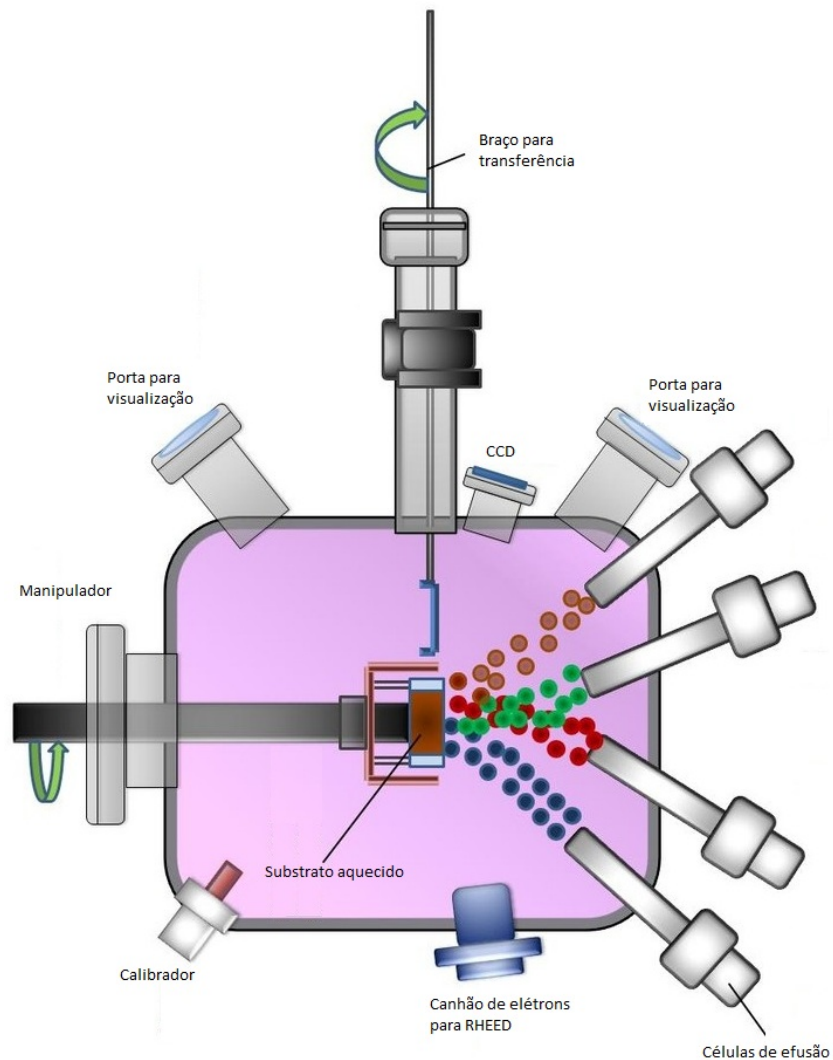


Fig 1.1 - Representação esquemática de uma câmara de crescimento de MBE.

A figura 1.1 mostra uma representação esquemática de uma câmara de crescimento por MBE. É possível observar as células de efusão, cada uma com uma espécie atômica diferente. Os feixes que saem dessas células incidem diretamente sobre o substrato que, por sua vez, está em um suporte aquecido, permitindo controlar a temperatura de crescimento do filme a ser depositado. O canhão de elétrons e a janela com fósforo, monitorada por uma CCD, também estão representados.

Na figura 1.2 é possível observar com maior detalhamento o esquema do sistema de monitoramento que é geralmente usado nas câmaras de MBE, o RHEED. Nela podemos perceber que alguns dos elétrons que saem do canhão de elétrons sofrem difração, atingindo a janela recoberta com fósforo cuja luz é captada pelo detector/CCD em diferentes pontos, dando informações a respeito da estrutura das primeiras camadas do material que está sendo crescido.

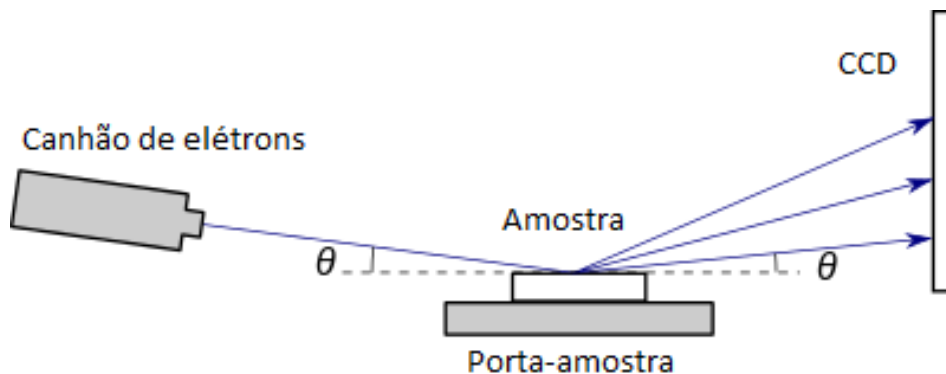


Fig 1.2 - Esquema de funcionamento da técnica de difração de elétrons refletidos de alta energia (RHEED).

Na figura 1.3 vemos uma representação esquemática de um reator MOCVD, onde os gases saem de suas câmaras de armazenamento, passam pelo sistema de condução, entram na câmara de reação, alguns produtos da reação são descartados para a atmosfera, e o substrato com o filme recém crescido vai para a câmara de segurança, cuja pressão é controlada.

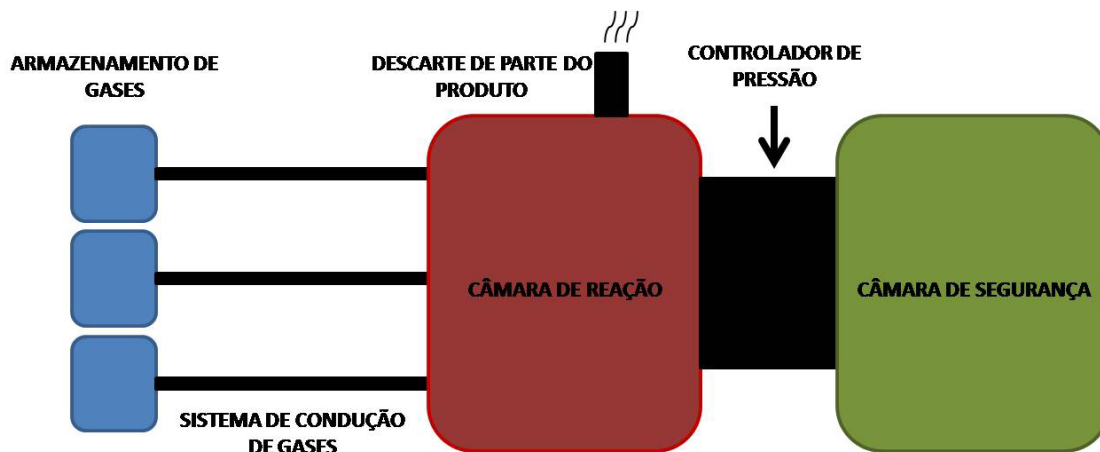


Fig 1.3 - Representação esquemática de uma câmara de MOCVD.

Em uma foto de um reator MOCVD real é possível identificar as três câmaras previamente citadas e descritas, conforme indicadas na figura 1.4.



Fig 1.4 - Foto de um reator de MOCVD. As três câmaras estão indicadas.

Podemos ver também um zoom da câmara de reação na figura 1.5.

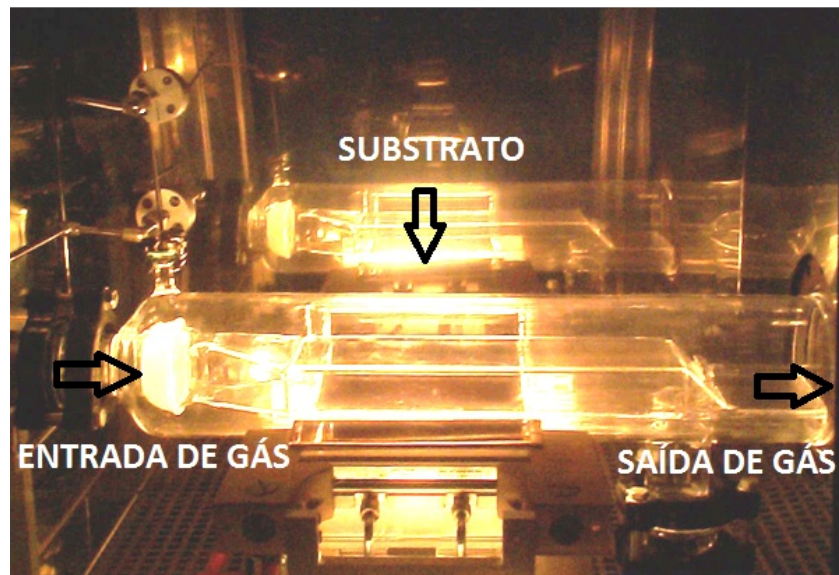


Fig 1.5 - Câmara de reação de um MOCVD em funcionamento.

## 1.2 Heteroepitaxia e strain

Um filme ou nanoestrutura é dito epitaxial se ele é capaz de crescer com certa organização periódica (cristalina) de átomos regida pelo substrato (também cristalino) no qual é depositado, de maneira que, em uma dada direção, a cada espaçamento  $a$  (ao qual nos referiremos a partir de agora como parâmetro de rede) ocorre uma repetição na posição dos átomos/moléculas. Quando esse padrão se repete em todo o material depositado epitaxialmente ele é chamado de monocristalino. Já as posições de cada átomo nesses intervalos de repetição definem a célula unitária, que pode ser caracterizada por um fator de estrutura, discutido em mais detalhe no cap. 2. Neste trabalho os materiais utilizados se cristalizam em redes de simetria cúbica e, portanto, o parâmetro de rede  $a$  é o mesmo para três eixos cristalográficos.

Quando depositamos epitaxialmente um material monocristalino sobre outro que possui um diferente parâmetro de rede, o material que está sendo crescido tende a se ajustar ao sólido que cumpre a função de substrato. Os materiais tendem a casar seus parâmetros de rede na interface. Com isso aparecerá uma deformação (*strain*) biaxial no

plano da interface que será responsável por conformar a camada recém depositada [1]. Para tentar preservar o volume da célula unitária o material deformado pode se expandir ou contrair na direção de crescimento, levando a três casos possíveis: (a) Se o material depositado tem parâmetro de rede igual ao do substrato, não ocorre deformação; (b) Se o material depositado tem parâmetro de rede maior que do substrato, ele irá contrair nas direções paralelas à interface e expandir na direção de crescimento; (c) Se o material depositado tem parâmetro de rede menor que do substrato, ele irá expandir nas direções paralelas à interface e contrair na direção de crescimento [5]. Os três casos descritos acima levam a um filme depositado sem *strain*, com *strain* compressivo e *strain* tensivo, respectivamente. As situações descritas estão esquematicamente representadas na figura 1.6 em uma visão tridimensional. (a direção de crescimento é vertical).

A deformação que ocorre para os casos de parâmetros de rede diferentes acaba levando a um armazenamento de energia elástica no filme. Após certa quantidade de material depositado, chamada de espessura crítica, o filme já não consegue mais armazenar energia elástica apenas deformando o parâmetro de rede em seu processo de crescimento e surgem defeitos como discordâncias e erros de empilhamento, o que dissipa energia elástica, gerando um novo estado de equilíbrio.

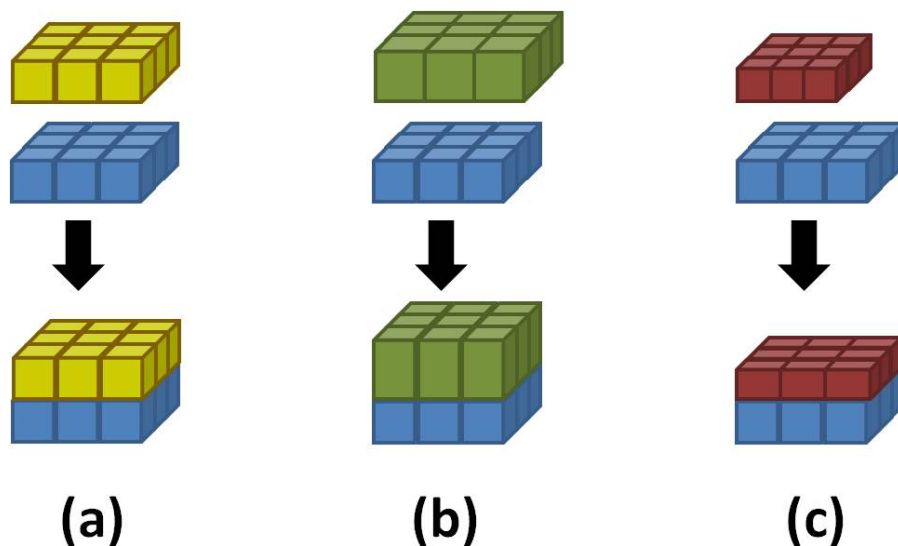


Fig 1.6 - Esquema mostrando como ocorre o crescimento heteroepitaxial de uma camada cristalina sobre um substrato (azul): a) mesmo parâmetro de rede, b) o material depositado tem parâmetro de rede maior que o do substrato e c) o material depositado tem parâmetro de rede menor que o do substrato.

Na figura 1.7 é possível ver uma ilha de InAs relaxada que apresenta defeitos. A imagem foi obtida por microscopia eletrônica de transmissão [6].

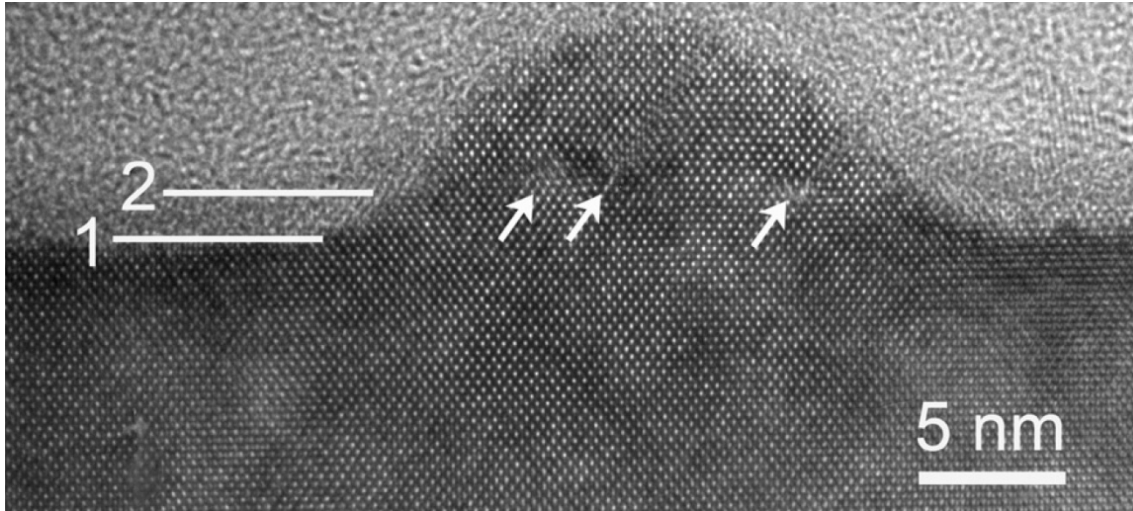


Fig 1.7 - Imagem de uma ilha de InAs com defeitos crescida sobre GaAs, obtida por microscopia eletrônica de transmissão [6]. As linhas 1 e 2 indicam respectivamente a superfície cristalina do substrato e a camada de material amorfo logo por cima. As direções de descasamento dos defeitos estão indicadas por setas.

### 1.3 Modos de crescimento

Nos processos de crescimento de filmes heteroepitaxiais algumas propriedades físicas dos materiais que estão sendo crescidos são determinantes para entender como o crescimento se dará na interface. Além do parâmetro de rede, que é estruturalmente a característica mais relevante, é indispensável considerar também fatores como a afinidade química entre os materiais para se entender a evolução morfológica das camadas em crescimento.

É possível discernir três modos como os materiais podem se organizar quando ocorre uma deposição heteroepitaxial [7]. No primeiro modo, chamado **Frank-van der Merve**, o material que está sendo crescido se deposita camada por camada, ou seja, uma camada só começa a crescer quando a de baixo estiver totalmente preenchida. Nesse

modo a interação entre o material do substrato e a nova camada de átomos é energeticamente mais vantajosa do que a interação entre os átomos da própria camada (considerando o crescimento da primeira camada). No modo **Volmer-Weber** a interação entre os átomos vizinhos do material que é depositado é energeticamente favorável em relação à interação com o substrato. Nesse caso os átomos tendem a se aglomerar e o material cresce formando ilhas tridimensionais. No caso intermediário, chamado de **Stranski-Krastanov**, o material depositado cresce formando camadas até certa espessura, chamada de espessura crítica, e a partir de então começa a formar ilhas. O que ocorre aqui é um modo de crescimento em que os materiais depositado e o substrato possuem uma razoável afinidade química, mas uma considerável diferença de parâmetro de rede. Conseqüentemente, ao iniciar o crescimento camada por camada o filme depositado passa a armazenar energia elástica devido a uma deformação elástica na interface (*strain*), e essa energia aumenta proporcionalmente à espessura da camada do material depositado. A partir de uma espessura crítica a energia armazenada na camada epitaxial pode ser aliviada alterando-se o comprimento das ligações atômicas, que se ajustam buscando uma configuração de menor energia. O resultado é a formação de ilhas tridimensionais, onde o parâmetro de rede do material depositado pode se aproximar mais de seu valor volumétrico (*bulk*).

Um dos fatores que pode ser avaliado para determinar em que modo de deposição o material irá crescer é a energia livre de superfície. Sendo  $\sigma_f$  a energia livre de superfície do filme depositado,  $\sigma_s$  a energia livre de superfície do substrato descoberto e  $\sigma_i$  a energia livre de superfície da interface entre os dois, se

$$\sigma_f < \sigma_s + \sigma_i \quad (1)$$

teremos um crescimento por camadas, enquanto se

$$\sigma_s < \sigma_f + \sigma_i \quad (2)$$

o crescimento será em forma de ilhas.

No modo Stranski-Krastanov a equação 1 é verdadeira até a espessura crítica, quando a energia livre de superfície passa a ser muito grande, a equação 2 passa a valer e as ilhas começam a ser formadas.

Na figura 1.8 é possível ver uma representação esquemática do passo a passo dos três modos de crescimento de materiais heteroepitaxiais descritos.

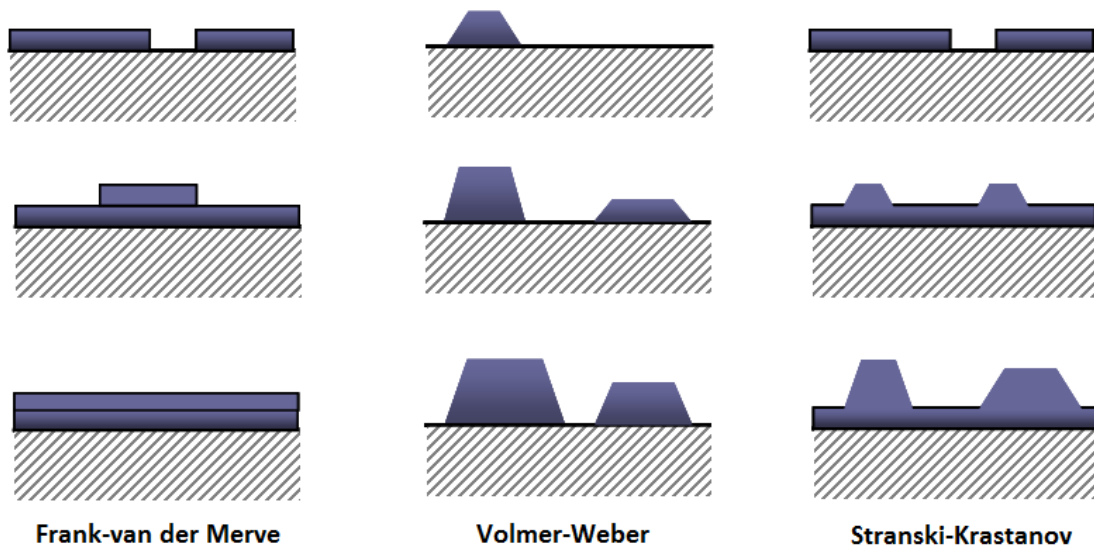


Fig 1.8 - Esquema representativo do passo a passo de um crescimento epitaxial nos modos Frank-van der Merve, Volmer-Weber e Stranski-Krastanov.

## 1.4 Formação de nanoestruturas auto-organizadas

O crescimento de nano-estruturas auto-organizadas por MBE ou MOCVD ocorre no modo Stranski-Krastanov para alguns sistemas (ex: InAs:GaAs, Ge:Si, InP:GaAs, etc...) e em geral conduz à formação de pontos quânticos com baixa dispersão de tamanhos, que podem ser utilizados para aplicações optoeletrônicas [8, 9].

Na deposição de InAs em GaAs (001) temos uma diferença de parâmetro de rede de aproximadamente 7 % ( $a_{\text{GaAs}} = 0.56532\text{nm}$  e  $a_{\text{InAs}} = 0.60583\text{ nm}$ ). Durante o processo de crescimento de InAs em GaAs a transição na forma de crescimento do InAs, passando de camadas bidimensionais para ilhas, acontece após a deposição de aproximadamente 1.5~1.6 monocamadas (MLs). As ilhas que passam a ser formadas a partir de então podem ser classificadas de duas formas diferentes: coerentes ou incoerentes. É coerente um filme ou nanoestrutura que guarda um registro perfeito da rede cristalina do substrato no qual foi depositado. Neste caso a energia elástica armazenada é máxima. Já se o filme não guarda registro completo com o substrato ele é dito incoerente. Em filmes incoerentes a energia elástica é reduzida devido ao aparecimento de discordâncias ou defeitos. Geralmente uma ilha de InAs sobre GaAs se torna incoerente quando seu volume é demasiado grande e já não permite armazenar elasticamente mais material. O aparecimento de discordâncias no sistema InAs:GaAs costuma ocorrer a partir de 2.0~2.1 MLs, visto por RHEED [10].

Na figura 1.9 temos um esquema representando o crescimento de um ponto quântico de InAs em GaAs. O InAs tem parâmetro de rede maior que o GaAs, conforme indicado na imagem. Ao ser depositado sobre GaAs, o InAs começa a crescer em forma de camadas, tentando manter o parâmetro de rede do substrato (GaAs) e armazenando energia elástica. A camada crescida dessa maneira é denominada *wetting layer*. Após 1.7 MLs o crescimento passa a ser tridimensional e o InAs começa a formar ilhas. Após a formação de ilhas uma cobertura de GaAs é feita, encapsulando as ilhas de InAs em três direções e criando um ponto quântico com potencial confinante com barreiras de altura definida e igual em todas as direções (para estudos de luminescência).

Se, após a deposição de InAs, cobrirmos essa estrutura com GaAs, teremos um confinamento eletrônico mais eficiente (superfícies expostas possuem muitos defeitos) em três dimensões nas estruturas recém formadas. Isso se deve ao menor *gap* de energia do InAs. Nessa configuração os níveis energéticos são discretizados no plano da interface e na direção de crescimento, formando o que chamamos de pontos quânticos (QDs). Em estruturas com multicamadas os QDs enterrados influenciam a nucleação e o crescimento de ilhas nas camadas seguintes, favorecendo um alinhamento na direção de crescimento e uma maior uniformidade de tamanho. Outros fatores, como a temperatura de crescimento, a taxa de crescimento, a interrupção do crescimento ou a espessura das

camadas que separam os QDs também influenciam no alinhamento e na uniformidade de tamanho.

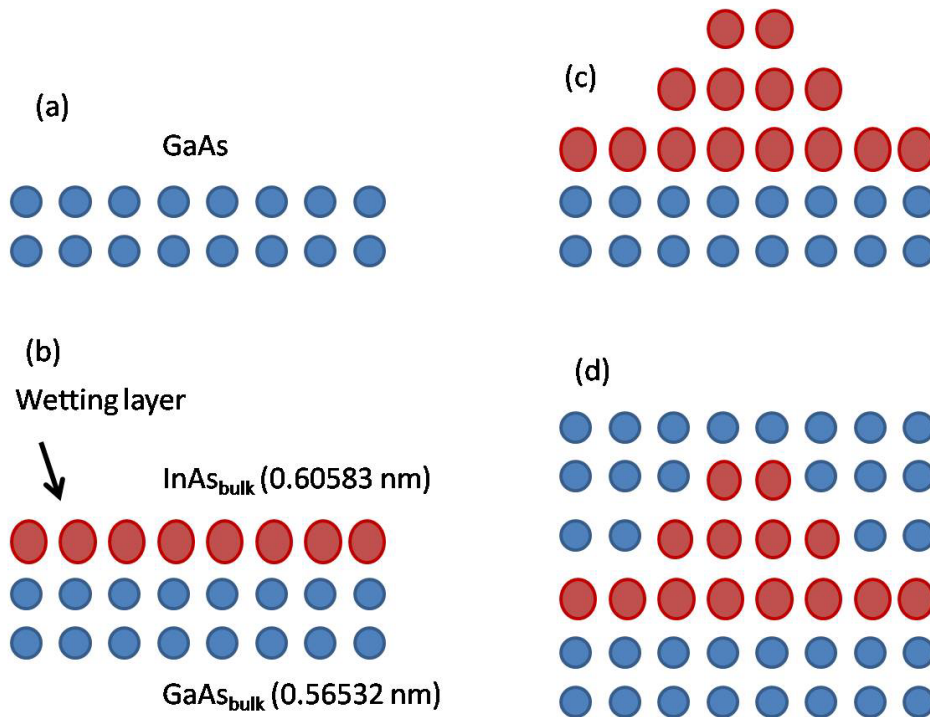


Fig 1.9 - Representação do passo a passo do crescimento de um ponto quântico de InAs em uma matriz de GaAs: a) substrato de GaAs, b) crescimento da wetting layer c) Formação de ilhas coerentes e d) crescimento de uma cobertura de GaAs para formação de um QD.

## 1.5 Revisão da literatura em casos de interesse

### 1.5.1 InAs:GaAs

A formação de pontos quânticos no crescimento de InAs em GaAs discutida na seção anterior tem sido vastamente estudada nas últimas duas décadas. Isso se deve principalmente pelo fato desses QDs apresentarem um confinamento de elétron/buraco que torna esses materiais altamente apreciáveis para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos, como lasers de pontos quânticos com emissão na faixa de comprimentos de onda de menor absorção em fibras óticas. É sabido que o tamanho e o

formato dos QDs se altera depois do crescimento de uma cobertura de GaAs. Para aplicações práticas em dispositivos optoeletrônicos é desejável que essas estruturas tenham uma grande densidade de QDs e que estes sejam bastante uniformes, tanto no que diz respeito à distribuição espacial quanto em seus tamanhos [11].

Pontos quânticos de InAs em GaAs e suas propriedades óticas têm sido estudados desde o começo da década de 90. Em 1991 Brandt [12] começou a sintetizar QDs de InAs em matriz de GaAs por MBE, com monitoramento feito por RHEED, e mostrou que suas propriedades óticas eram determinadas pelo confinamento eletrônico. Em 1994 Moison [13] realizou medidas de microrscopia de força atômica (AFM) em amostras desse tipo para mostrar que após a deposição de 2.35 MLs de InAs os QDs têm altura variando de 3 nm a 7 nm e raio de 12 nm a 18 nm, e que o espaçamento médio entre eles era de 60 nm em qualquer direção. Ele também mostrou que quando é depositado mais InAs a altura média e o raio médio da base dos QDs aumenta, como pode ser visto na figura 1.10.

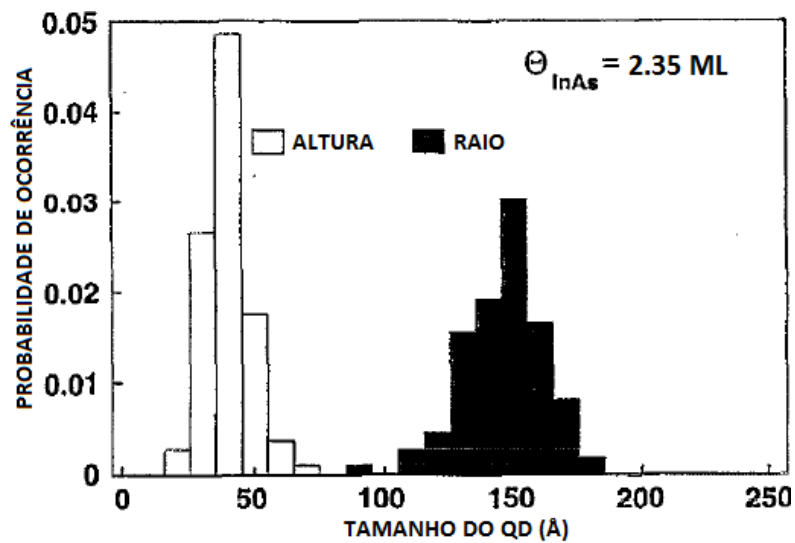


Fig 1.10 - Gráfico de barras mostrando a distribuição de altura e raio dos QDs após uma deposição de InAs de 2.35 ML [13].

Em 1997 Chen [11] fez um estudo por fotoluminescência dessas estruturas de QDs crescidas por MBE para diferentes taxas de deposição durante o processo de crescimento da camada de InAs sobre GaAs (100) e com um miscut de 7° em GaAs

(110), percebendo que os QDs crescidos sobre o substrato com miscut apresentavam picos mais finos e mais intensos, o que indica uma maior uniformidade em tamanho devido à modulação do potencial de nucleação na superfície. Também foi visto que a uma taxa de deposição maior as amostras apresentam uma densidade de QDs mais elevada. Em 2000, Wang [14] fez um estudo ótico de ilhas descobertas, isso é, sem a camada de GaAs por cima. Devido a ausência dessa cobertura o potencial de confinamento ficou assimétrico. Picos finos, bem menores que para os QDs cobertos, foram observados em medidas de fotoluminescência, devido à pouca variação de espessura da *wetting layer*. A dependência dos picos de fotoluminescência com a temperatura também mudou se comparada ao que ocorre para QDs cobertos. Os efeitos do crescimento da camada de cobertura sobre os QDs foram vastamente estudados por microscopia de força atômica no início da década de 2000. Foi demonstrado que a altura dos QDs diminui e sua base se alonga quando é crescido GaAs por cima, enquanto os QDs tendem a preservar seus formatos se a camada de cobertura for de InGaAs (preservam mais quanto maior for a concentração de InAs da cobertura). Tal fato foi explicado por Songmuang [15], que reportou que o aumento da energia elástica dos QDs e da energia de superfície da camada de cobertura faz com que ocorra uma migração de átomos de In dos QDs para a cobertura, levando à formação de um vale no QD no começo do crescimento do GaAs. Para uma cobertura de InGaAs, o aumento da concentração de InAs diminui a energia elástica dos QDs e a energia de superfície da cobertura, o que leva a uma redução da diferença de potencial químico entre os QDs e a cobertura e, conseqüentemente, a uma preservação do formato dos QDs.

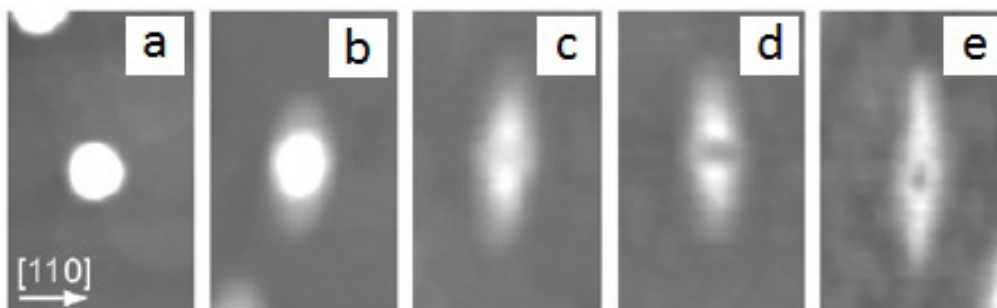


Fig 1.11 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica mostrando como um QD se achata a medida que uma cobertura de a) 0 ML, b) 3 ML, c) 6 ML, d) 15 ML e e) 30 ML de GaAs é depositada sobre ele [15].

A figura 1.11 apresenta várias imagens de AFM que mostram como o QD vai se achatando enquanto uma camada de GaAs é depositada sobre ele. Ela mostra um QD coberto por uma camada de GaAs de a) 0 ML, b) 3 ML, c) 6 ML, d) 15 ML e e) 30 ML de espessura. O campo de visão de cada imagem na figura abaixo tem 125 nm de largura e 200 nm de altura. Essas imagens foram obtidas ao longo das direções  $[1\ 1\ 0]$  e  $[-1\ 1\ 0]$ . A difusão de In ocorre em taxas diferentes para as direções  $[1\ 1\ 0]$  e  $[-1\ 1\ 0]$ , o que faz que com o QD tenha uma mudança anisotrópica de suas dimensões.

## 1.5.2 InAs:Si

O crescimento de pontos quânticos de InAs em Si começou na segunda metade da década de 90, um pouco depois do início das atividades de pesquisa no sistema InAs:GaAs. Nesse período vários experimentos já haviam sido realizados em pontos quânticos, apresentando propriedades óticas extremamente interessantes devido ao efeito de confinamento quântico. Esse tipo de sistema poderia ser a chave para uma próxima geração de dispositivos optoeletrônicos. Até então a esmagadora maioria dos dispositivos de semicondutores III-V eram crescidos em GaAs. No entanto, para aplicações optoeletrônicas em circuitos integrados o uso de substratos de Si é muito vantajoso, uma vez que a maioria dos dispositivos eletrônicos são fabricados sobre esses substratos. O crescimento de ilhas de material III-V em Si foi primeiramente reportado em 1996 [16], no entanto apenas em 1997 Mano [17] mostrou como ocorre o crescimento de nanocristais de InAs sobre Si (100), com o substrato terminado em hidrogênio (devido à passivação com HF). No trabalho citado o autor comprovou que o crescimento de InAs em Si ocorria de forma epitaxial e tridimensional (formando ilhas). O tamanho dessas ilhas variou entre 30 nm e 70 nm de diâmetro de base e a densidade de ilhas em suas amostras era de aproximadamente  $1.3 \times 10^{10}$  ilhas/cm<sup>2</sup>. Ele também notou que as ilhas eram alongadas na direção  $[110]$ . A figura 1.12 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão desse trabalho, onde é possível ver uma destas ilhas.

Embora o crescimento de InAs em GaAs ocorra no modo Stranski-Krastanov, para o sistema InAs em Si existe uma diferença de parâmetro de rede mais significativa

(próximo de 10 %). Assim, dependendo das condições de deposição o crescimento pode ocorrer no modo Volmer-Weber, ou seja, durante o processo de deposição de InAs sobre Si, este pode tender a evitar o máximo possível o contato com o substrato, formando ilhas desde o princípio. Isso foi reportado em 1999 por Cirlin [18].

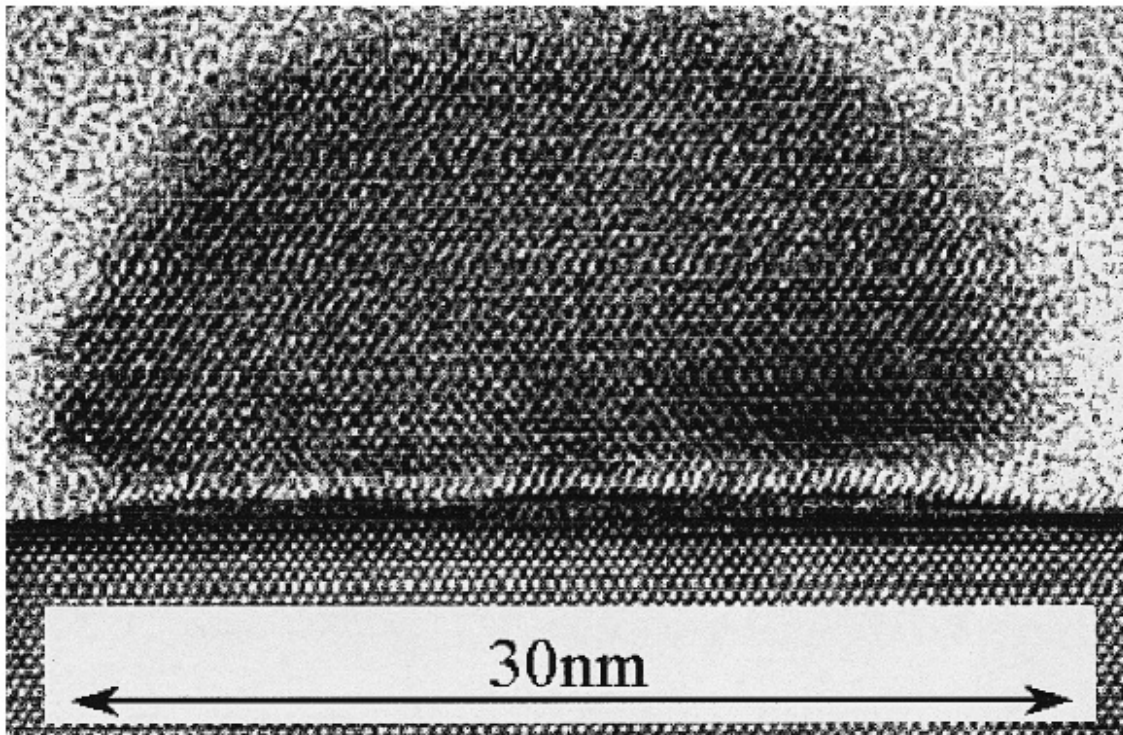


Fig 1.12 - Imagem de um QD de InAs sobre Si obtida por microscopia eletrônica de transmissão [15].

Em 2000 Choi [19] cresceu InAs em Si que era coberto por uma máscara de  $\text{SiO}_2$ . A seletividade do crescimento, que não ocorre sobre  $\text{SiO}_2$ , fez com que o óxido tivesse a função de uma máscara sobre o substrato de Si, deixando apenas algumas tiras de Si expostas, onde houve crescimento de InAs. O autor interpretou tal observação dizendo que o Índio que era colocado sobre o  $\text{SiO}_2$  migrava para as regiões de Si. Na figura 1.13 é possível ver duas imagens de amostras desse trabalho feitas por microscopia eletrônica de varredura: a) com espaçamento de 200 nm e b) com espaçamento de 100 nm entre as tiras de Si.

O crescimento de InAs em Si não prosperou tanto quanto o de InAs em GaAs e já nos primeiros anos da década de 2000 o número de publicações com heteroestruturas

desse tipo caiu bastante. Isso se deve ao fato do InAs crescer sobre Si de forma pouco homogênea, isso é, crescer com algumas ilhas muito grandes e outras muito pequenas, o que pode ser verificado por uma simples inspeção da figura 1.13 e que atrapalha bastante a utilização desses filmes em dispositivos eletrônicos.

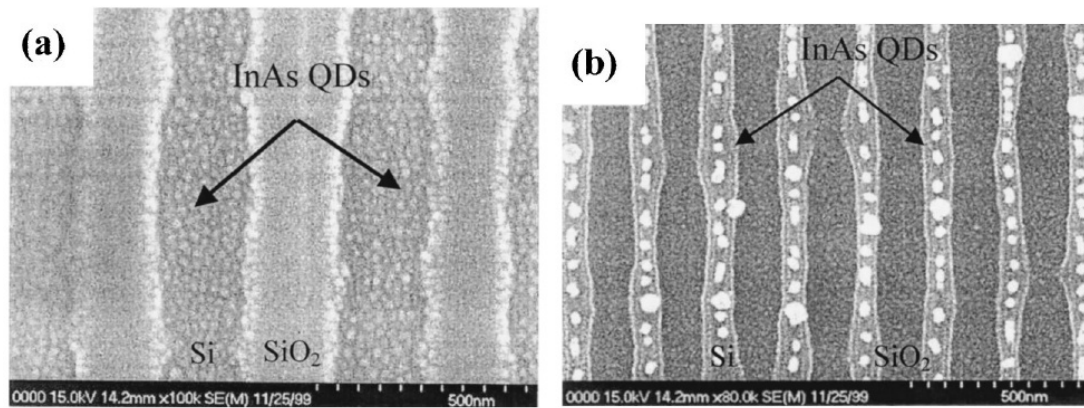


Fig 1.13 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando duas amostras onde InAs foi depositado sobre um substrato de Si com uma máscara, de forma que os QDs se formaram apenas em algumas tiras do substrato: a) tiras de 200 nm de espessura e b) tiras de 100 nm de espessura [19].

Voltaremos a tratar de estruturas de InAs:GaAs e de InAs:Si nos capítulos 3 e 4, respectivamente.

## Capítulo 2

# Técnicas experimentais e metodologias

### 2.1 Microscopia de Força Atomica

Microscopia de Força Atomica (*Atomic Force Microscopy* – AFM) é uma técnica experimental adequada para estudar a morfologia e propriedades térmicas, elétricas e magnéticas de superfícies, que tem sido intensamente utilizada desde a segunda metade da década de 1980. O mapeamento topográfico da superfície obtido por essa técnica independe do material ser condutor ou isolante, que permite também medir variações muito pequenas de forças de interação entre a superfície e a sonda utilizada, possibilitando a aquisição de imagens até em escala atômica. O uso de AFM estende-se também a diferentes tipos de superfícies, como líquidos [20].

De modo resumido, o funcionamento de um microscópio de AFM é descrito a seguir: inicialmente um feixe de laser incide sobre as costas de uma pequena alavanca que contém uma sonda com dimensões nanométricas; este feixe é refletido e coletado por um detector dividido em quatro quadrantes, é sensível a alterações no sinal que chega a cada quadrante (permitindo assim definir um sinal de referência); a sonda, que está na extremidade da alavanca, termina em uma ponta muito fina, que é colocada em contato com a superfície da amostra; ela se movimenta guiada por um estágio

piezoelétrico calibrado, cujo controle via software permite que a sonda execute varreduras bem definidas sobre a superfície a ser estudada. Durante a varredura a sonda sobe e desce ao encontrar algum relevo, mudando a direção de reflexão do laser. Quando isso acontece o laser passa a incidir em um ponto diferente do detector e o estágio piezoelétrico atua sobre a amostra (ou sobre a sonda, dependendo do microscópio) de forma a manter constante a força que a superfície da amostra exerce sobre a ponta. Dessa forma, uma varredura bidimensional da superfície produz um mapa topográfico da amostra. Um esquema representando a técnica pode ser visto na figura 2.1. AFMs modernos podem ser operados em modo contato ou semi-contato, de forma que no modo contato a sonda permanece constantemente encostada na amostra, enquanto no modo semi-contato a sonda vibra com uma frequência característica, tocando a superfície da amostra apenas por um pequeno intervalo de seu movimento oscilatório. Ambos os modos são de certa forma destrutivos, mas o modo semi-contato tende a preservar melhor o relevo original da amostra. Existe também o modo não-contato, em que a sonda oscila com uma frequência constante, tocando a superfície por um tempo limitado. A resolução do modo não-contato é semelhante à do modo contato, com a vantagem de não danificar a superfície.

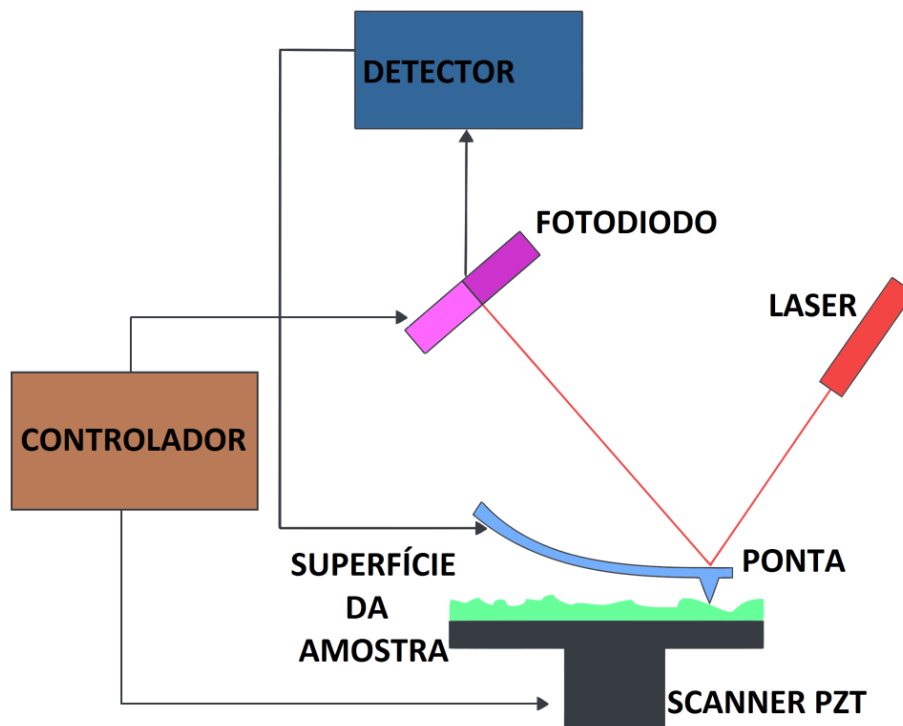


Fig 2.1 - Esquema representativo de um microscópio de força atômica.

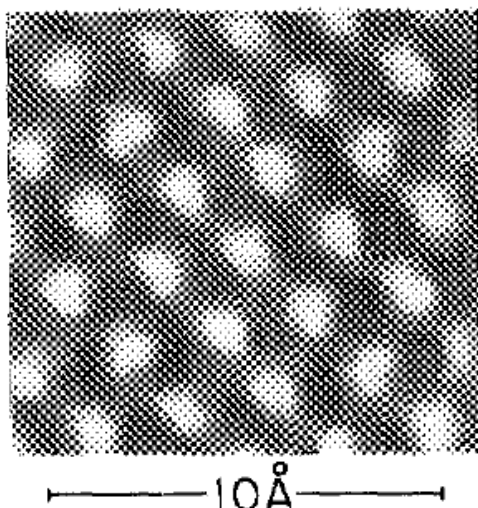


Fig 2.2 - Imagem em escala de cinza obtida por AFM para grafite. Coloração branca representa regiões de topografia mais elevada [21].

Em 1987 Albretch [21] já era capaz de utilizar essa técnica para fazer imagens de alta resolução de grafite no ar. A distância entre sítios no plano do grafite (conhecida quando as medidas foram realizadas) é de 0.246 nm, logo a imagem obtida por AFM, mostrada na figura 2.2, está muito próxima da realidade. Nela é possível distinguir claramente os sítios na rede do grafite, porém, em cada um dos anéis hexagonais completos, não foi possível resolver cada átomo individualmente.

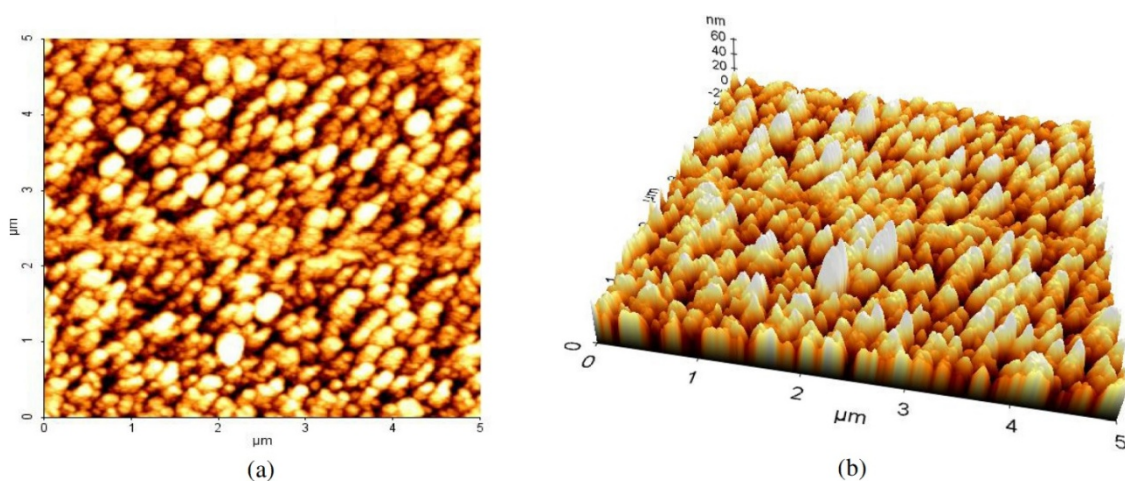


Fig 2.3 – Imagens (a) bi-dimensional e (b) tri-dimensional de uma medida de AFM de nanopartículas de prata [22].

AFM também é usado para caracterizar morfológicamente sistemas com nanopartículas, inclusive para aplicações biológicas. A figura 2.3 mostra uma imagem obtida por AFM para nanopartículas de prata, onde a imagem 2.3 (b) é a representação tridimensional da imagem 2.3 (a).

## 2.2 Litografia

Processos de litografia têm sido de grande importância para o processamento de filmes finos e nanoestruturas semicondutoras desde que elas passaram a ser utilizadas para a produção de circuitos integrados. A contínua diminuição do tamanho total dos elementos utilizados para a fabricação de transistores e outros dispositivos têm permitido também que eles sejam energeticamente mais econômicos. Portanto, é crucial o estabelecimento de novos procedimentos utilizando litografia e altamente desejável que novos métodos de processamento de nanoestruturas sejam compreendidos para tais aplicações [23].

Existem diversas técnicas de litografia. A mais usada e predominante desde o advento da era dos semicondutores é a litografia ótica, barata e que pode ser utilizada em grandes áreas, porém com certo limite de resolução. Para resoluções melhores (cerca de 20nm) pode-se utilizar litografia eletrônica, uma técnica mais cara e aplicável apenas em pequenas áreas. Com os equipamentos disponíveis no departamento de física da UFMG a limitação de resolução para a litografia ótica é de cerca de 1 micrón, enquanto a litografia eletrônica pode ser aplicável para áreas de até 500 microns. Tais limites podem ser melhorados se utilizarmos litografia por holografia (no primeiro caso, permitindo detalhes menores) ou por projeção de elétrons (no segundo caso, permitindo trabalhar em áreas maiores). O processo de litografia ótica consiste em transferir um padrão desenhado em uma máscara para um material fotosensível utilizando radiação UV. Primeiro espalha-se o fotoresiste, expõe-se o mesmo a radiação UV em algumas áreas, revela-se e depois faz um ataque químico na amostra. Já a litografia eletrônica comumente baseia-se em varrer com um feixe de elétrons um padrão através de uma superfície coberta com um filme de resiste específico para esta técnica.

Para as amostras estudadas no capítulo 3 deste trabalho utilizamos o processo de litografia ótica, e o ataque químico que precede a litografia seguiu a seguinte receita:

1. Mergulhar a amostra em HCl por 2 segundos, afim de remover o óxido da superfície.
2. Enxaguar em água destilada por 10 segundos.
3. Corroer com HBr (50 vol %)/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0.5 mol/L)/CH<sub>3</sub>COOH (100 vol %) em proporção (2:1:1) por 20 segundos.
4. Enxaguar em água destilada por 60 segundos.
5. Banhar em acetona em *ultrasonic bath* por 30 segundos.
6. Lavar com acetona três vezes por 30, 10 e 5 segundos respectivamente.
7. Colocar em isopropanol.
8. Corroer com HF diluído (50 vol %)/H<sub>2</sub>O em proporção (1:800) por 180 segundos.
9. Colocar em água destilada por 60 segundos, agitando levemente para que as camadas superficiais se soltem.
10. Levantar a membrana resultante (que fica na superfície do líquido) com um novo substrato plano [24].

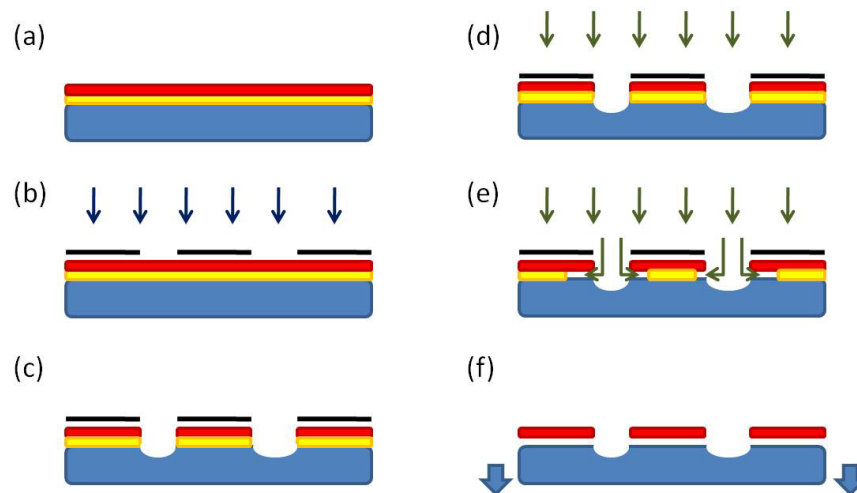


Fig 2.4 - Representação esquemática de um processo de litografia onde a) o substrato (azul) abriga a camada sacrificial (amarelo) e as camadas de interesse (vermelho); b) um filme de fotoresiste (preto) é depositado cobrindo parte da estrutura e então uma exposição à primeira substância corrosiva é feita; c) a parte desprotegida da superfície da nanoestrutura é corroída; d) a estrutura é exposta a uma solução corrosiva que ataca seletivamente a camada sacrificial; e) a camada sacrificial é corroída lateralmente; f) as camadas de interesse são soltas do substrato.

Na figura 2.4 podemos ver uma representação esquemática do processo utilizado. O substrato está representado em azul, a camada sacrificial em amarelo, o material de interesse para formação da nanomembrana em vermelho, o fotoresiste em preto e as substâncias utilizadas para corrosão por setas finas, azul para o HBr (50 vol %)/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0.5 mol/L)/CH<sub>3</sub>COOH (100 vol %) e verde para o HF diluído (50 vol %)/H<sub>2</sub>O. A primeira solução utilizada para corrosão (vertical) não é seletiva, portanto corrói todas as camadas da amostra, chegando até a corroer parte do substrato. Já a segunda solução ataca com muito mais eficácia o AIA, de forma a corroer a camada sacrificial deixando praticamente intactas as demais camadas da nanoestrutura.

## 2.3 Raios-x

### 2.3.1 Estrutura cristalina das amostras

Para falar de difração de raios-x é imprescindível primeiro falar da estrutura cristalina dos materiais que serão estudados. Após o feixe de raios-x difratar nos planos cristalinos de um material teremos informações a respeito da forma e da estrutura da rede cristalina da amostra.

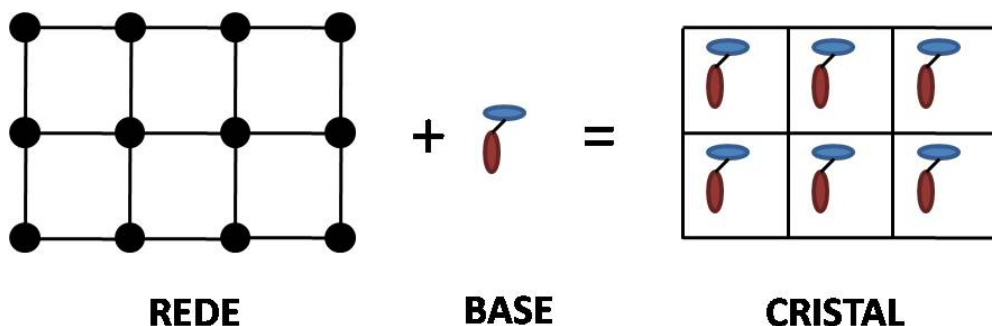


Fig 2.5 - Representação esquemática de um cristal, composto por uma rede (que determina sua simetria) e uma base (que determina a organização dos átomos dentro das unidades de simetria).

Um cristal ideal é uma repetição infinita de grupos de átomos, chamados de base. Se imaginarmos que cada base é representada por um ponto então o conjunto desses pontos é chamado de rede de Bravais. Os vetores  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  para os quais uma rede é construída para uma posição qualquer  $\mathbf{r}$  ou  $\mathbf{r} + \mathbf{a}_n$  são chamados de vetores de rede [25]. Além da forma com que esses grupos de átomos estão distribuídos outra informação importante a respeito do cristal é qual a composição da base. A forma da rede mais a base nos diz como é a estrutura do cristal que queremos estudar, conforme ilustrado na figura 2.5.

Na natureza podemos encontrar materiais cristalinos que se organizam de diferentes maneiras, descritas como diferentes redes de Bravais. Na figura 2.6 é possível ver uma representação esquemática dessas redes, bem como a designação dada a cada uma delas. Os pontos (vermelhos e azuis) representam, cada um deles, uma unidade da rede do cristal. As cores diferentes são para melhor visualização apenas.

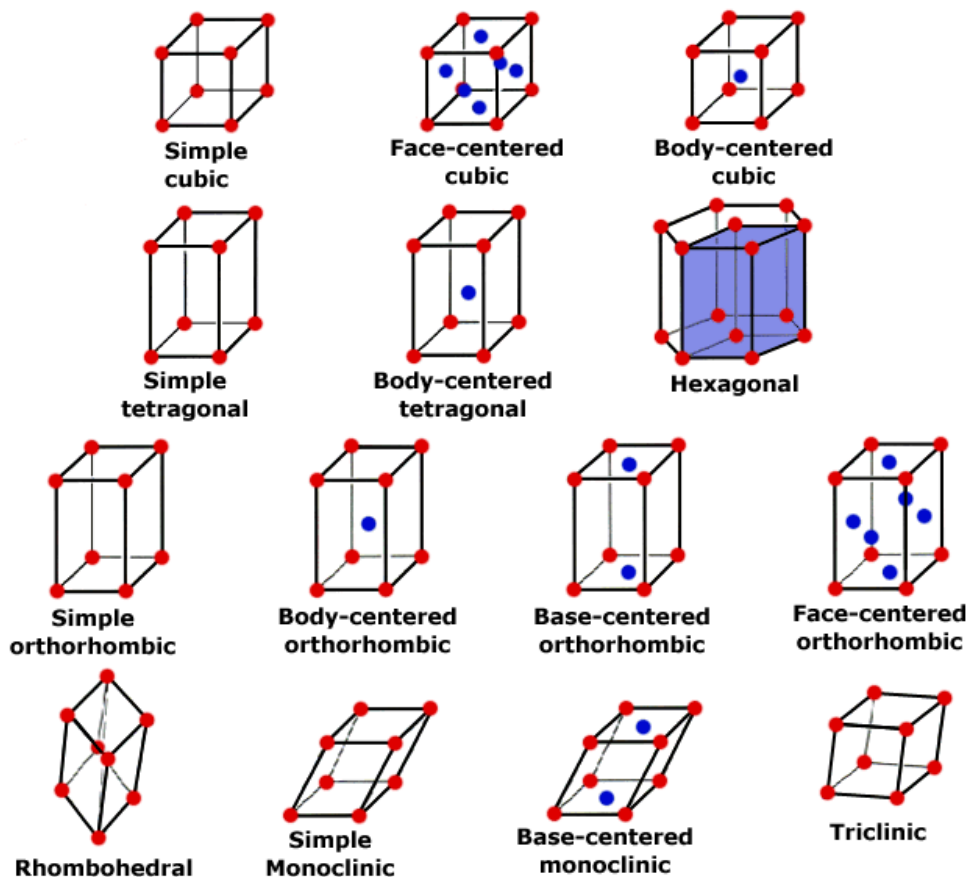


Fig 2.6 - Representação esquemática das diferentes redes de Bravais encontradas na natureza. Pontos vermelhos e azuis estão localizados na rede do cristal [25].

A grande maioria dos semicondutores se organizam com a rede cúbica de face centrada (FCC – *Face Centered Cubic*) e com uma base. A estrutura completa desses cristais é dada colocando a base no lugar de cada ponto da rede FCC. Para materiais como Si, Ge, GaAs, InAs, InP, entre outros, a base consiste em um átomo na posição (0, 0, 0) e outro na posição (1/4, 1/4, 1/4) de unidades do parâmetro de rede  $a$  para cada ponto. Para materiais do grupo IV como Si e Ge, que consistem de apenas uma espécie atômica, isso leva à estrutura do diamante, como representado na figura 2.7 (a). Para semicondutores III-V como GaAs, InAs, InP, entre outros, o cátion fica na posição (0, 0, 0) e o ânion se encontra na posição (1/4, 1/4, 1/4), o que leva à estrutura conhecida como blenda de zinco, como mostrado na figura 2.7 (b) [26].

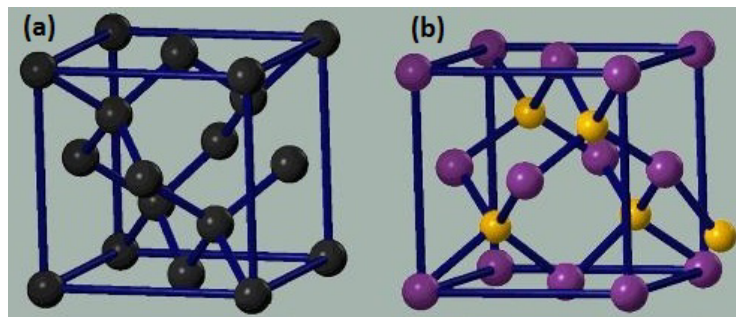


Fig 2.7 - Representação esquemática da estrutura (a) do diamante e (b) blenda de zinco.

No entanto, dois materiais que se organizam da mesma maneira ainda podem se diferenciar estruturalmente por mais um aspecto: o parâmetro de rede. Se tentarmos depositar, por exemplo, camadas sucessivas de GaAs e InAs, tendo em vista que ambos se organizam como blenda de zinco, o fato do Índio ter uma nuvem eletrônica maior que a do Galio, mesmo que ambos sejam elementos da quinta coluna da tabela periódica, faz com que o parâmetro de rede do InAs ( $6.0583 \text{ \AA}$  a 300 K) seja maior que do GaAs ( $5.65325 \text{ \AA}$  a 300 K) e, portanto, estaremos crescendo dois materiais com mesma organização estrutural e diferentes parâmetros de rede. Como já foi explicado anteriormente o InAs vai tentar conformar seu parâmetro de rede com o do GaAs na interface, fazendo aparecer um *strain* e levando ao armazenamento de energia elástica no filme. Parte deste trabalho se refere a amostras que passaram pelo crescimento

epitaxial de InAs em GaAs. Suas morfologias, bem como suas propriedades estruturais e óticas, são discutidas em mais detalhe no capítulo 3.

O Si, como já foi indicado, tem a organização estrutural do diamante, o que na verdade é a organização blenda de zinco apresentada pelo InAs com apenas uma espécie atômica. O parâmetro de rede do Si (5.431 Å a 300 K) é ainda menor que o GaAs, ou seja, a diferença de parâmetro de rede do InAs para o Si é ainda mais significativa que do InAs para o GaAs (cerca de 10% maior para o InAs em relação ao Si). Neste caso, ao crescer InAs sobre Si a energia elástica que poderia ser armazenada é ainda maior que para o caso anterior e, dependendo das condições do ambiente, o crescimento ocorre no modo Volmer-Weber. Amostras de InAs sobre Si também são parte deste trabalho e a morfologia, bem como uma análise estrutural das mesmas, estão mostradas em maiores detalhes no capítulo 4.

### **2.3.2 Difração coplanar**

Uma vez que átomos e moléculas podem se arranjar periodicamente de modo a formar cristais, passa a ser altamente desejável que tenhamos uma maneira de estudar a estrutura desses materiais. Tendo em vista que estamos falando de arranjos periódicos com espaçamento da ordem de angstroms é possível obter alguma informação desses cristais se tentarmos difratar por seus planos atômicos algo que tenha um comprimento de onda também dessa ordem de grandeza. Assim fica claro o potencial que fótons de raios-x têm para o estudo estrutural de nanomateriais e a importância de desenvolver fontes e técnicas para a aplicação dessa idéia.

A difração de raios-x por materiais cristalinos consiste em um espalhamento por átomos que constituem famílias de planos, tornando conveniente identificar essas famílias. Uma maneira usual de se fazer isso é definir os índices de Miller. Para uma dada família de planos, os índices de Miller (h, k, l) são definidos de modo que o plano mais próximo da origem (não incluindo a origem) intercepta os eixos ( $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ ) nos pontos ( $a_1/h$ ,  $a_2/k$ ,  $a_3/l$ ). Alguns exemplos mostrando como definimos os índices de Miller são mostrados na figura 2.8. Os planos de uma dada família são igualmente espaçados, e esse espaçamento em um sistema cúbico é dado por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad , \quad (1)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede [27].

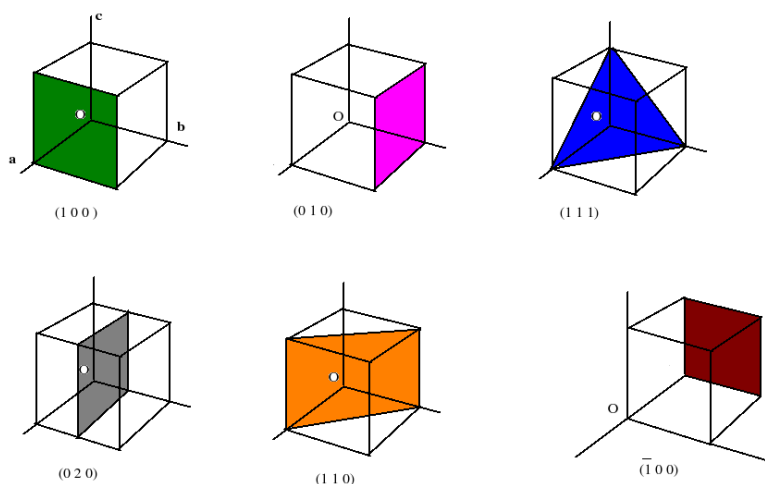


Fig 2.8 – Exemplos de como definimos os índices de Miller para uma dada família de planos atômicos.

De acordo com a lei de Bragg ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ), quando um feixe de raios-x de comprimento de onda  $\lambda$  e ângulo de incidência  $\theta$  em relação à normal é refletido nos planos atômicos de espaçamento  $d$  de um cristal, se  $n$  for um número inteiro tal que a lei de Bragg é satisfeita, então temos uma condição de difração.

Em geral o feixe que incide no cristal passa por todo o processo de difração seguindo um mesmo plano, isto é, o raio incidente e o refletido são coplanares, isso pode ser visto na representação esquemática da figura 2.9, onde o feixe incide na amostra em um ângulo  $\theta$ , é refletido em um ângulo  $2\theta$  (em relação ao feixe incidente) e vai em direção ao detetor.

Quando o feixe de raios-x é refletido por uma família de planos podemos definir o vetor de transferência de momento  $\mathbf{Q}$  como a diferença entre o vetor de onda espalhado e o vetor de onda incidente, ou seja,  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ . Essa relação está esquematicamente representada na figura 2.9.

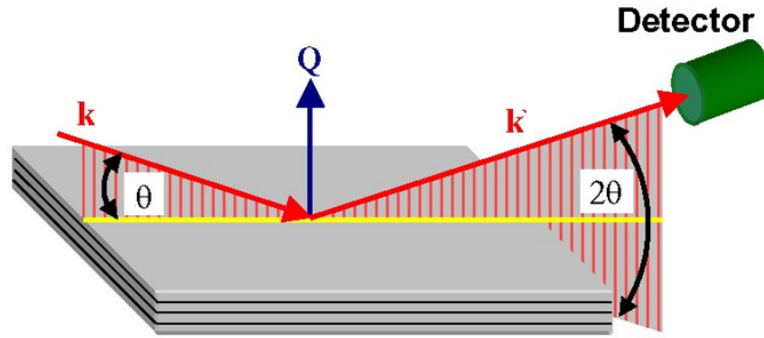


Fig 2.9 – Representação esquemática da difração coplanar de raios-x. O feixe incide no cristal em um ângulo  $\theta$ , é refletido em direção ao detector em um ângulo  $2\theta$  de forma que  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  são coplanares. Também vemos a representação do vetor de transferência de onda  $\mathbf{Q}$ , que respeita a relação  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ . [27].

Tendo em vista o que já foi definido até aqui queremos entender o que é obtido ao detectar-se um feixe de raio-x espalhado por um cristal. A intensidade  $I$  é definida como o produto da amplitude de espalhamento do feixe  $F$  com seu complexo conjugado  $F^*$ , que pode ser calculada por:

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_l^{\text{todos os átomos}} f_l(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_l} \quad , \quad (2)$$

onde  $f_l(\mathbf{Q})$  é o fator de forma atômica para o átomo situado na posição  $\mathbf{r}_l$  ( $\mathbf{r} = x_n \mathbf{a}_1 + y_n \mathbf{a}_2 + z_n \mathbf{a}_3$ ). Essa equação tem validade geral (mesmo para materiais amorfos). Podemos torná-la mais simples para materiais cristalinos devido à repetição da célula unitária. Escrevendo a posição de cada átomo como a posição da célula unitária mais a localização do átomo dentro da célula, a equação 2 passa a ser escrita como:

$$F^{\text{cristal}}(\mathbf{Q}) = \sum_n e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n} \sum_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad , \quad (3)$$

onde o primeiro termo é uma somatória sobre todos os  $n$  sítios da rede cristalina, enquanto o segundo termo é uma somatória do fator de estrutura  $f_j(\mathbf{Q})$  de todos os  $j$  átomos da célula unitária localizados na posição  $\mathbf{r}_j$  da célula que ocupa a posição  $\mathbf{R}_n$ .

O primeiro termo do lado direito da equação 3, referente ao fator de forma da rede, nos diz que somente quando o vetor de transferência de momento  $\mathbf{Q}$  coincidir com o vetor da rede recíproca  $\mathbf{G}$ , definido como  $\mathbf{G} = h \mathbf{a}_1^* + k \mathbf{a}_2^* + l \mathbf{a}_3^*$ , onde  $(\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*)$  é a base da rede recíproca definida por  $\mathbf{a}_n^* = 2\pi/\mathbf{a}_n$ , a amplitude de espalhamento será não nula.

Para definir quando o segundo termo será não nulo devemos primeiramente entender qual o empacotamento dos átomos no cristal a ser estudado. Para uma estrutura FCC, por exemplo,  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são paralelos às arestas de um cubo, de modo que  $\mathbf{a}_1^*$ ,  $\mathbf{a}_2^*$ ,  $\mathbf{a}_3^*$  também serão e, então,

$$\mathbf{G} = (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \quad , \quad (4)$$

de forma que

$$F^{FCC} = \sum_j f(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \quad , \quad (5)$$

$$F^{FCC} = f(\mathbf{G})(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)}) \quad , \quad (6)$$

$$F^{FCC} = f(\mathbf{G}) * \begin{cases} 4, & \text{se } h, k, l \text{ forem todos pares ou todos ímpares} \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (7)$$

Assim, reflexões como (1 0 0), (2 1 0), (2 2 1), entre outras, têm fator de estrutura zero e, portanto, amplitude zero para um cristal FCC, enquanto reflexões como (2 2 0), (1 1 1), (4 0 0), entre outras, têm amplitude não nula para esse cristal.

As amostras estudadas neste trabalho apresentam a estrutura do diamante (Si) ou blenda de zinco (GaAs, InAs), que na realidade são duas redes FCC deslocadas  $\frac{1}{4}$  em cada direção. Assumindo isso, podemos escrever o fator de estrutura da rede do diamante como o produto dos fatores de estrutura de uma rede FCC e uma base de dois átomos, considerando um em (0,0,0) e um em (1/4,1/4,1/4). Assim, o fator de estrutura do Si fica:

$$F^{Si} = (f^{Si}(\mathbf{G}) + f^{Si}(\mathbf{G})e^{i2\pi(\frac{h}{4}+\frac{k}{4}+\frac{l}{4})})(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)}). \quad (8)$$

É possível então perceber que a reflexão (1 1 1) tem fator de estrutura  $4(1-i)$ , a (4 0 0) tem fator de estrutura 8 e as reflexões (2 0 0) e (2 2 2), por exemplo, são proibidas. Para as reflexões permitidas a intensidade difratada será proporcional ao quadrado do fator de estrutura ( $F \times F^*$ ) e o valor complexo de  $F$  para a reflexão do tipo (111) torna-se real.

Para ilustrar o caso de materiais com a estrutura blenda de zinco podemos ver como fica o fator de estrutura do GaAs, considerando que o Ga fica na posição (0,0,0) e o As em (1/4,1/4,1/4):

$$F^{GaAs} = (f^{Ga}(\mathbf{G}) + f^{As}(\mathbf{G})e^{i2\pi(\frac{h}{4}+\frac{k}{4}+\frac{l}{4})})(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)}). \quad (9)$$

Portanto a reflexão (2 0 0), que é proibida para a estrutura do diamante, tem fator de estrutura

$$F^{GaAs} = 4(f^{Ga}(2,0,0) - f^{As}(2,0,0)) \quad , \quad (10)$$

que é diferente de zero, uma vez que Ga e As têm um número diferente de elétrons e, portanto,  $f^{Ga}(\mathbf{G}) \neq f^{As}(\mathbf{G})$  [27].

### 2.3.3 Difração em incidência rasante (GID)

Devido à sua fraca interação com a matéria os fótons de raios-x tem um poder de penetração muito grande, o que faz com que em geometrias convencionais a difração de

raios-x não seja uma técnica muito sensível à superfície. Para contornar tal questão podemos usar uma técnica de difração de raios-x com uma geometria não coplanar, chamada difração em incidência rasante (*grazing incidence diffraction - GID*) [28].

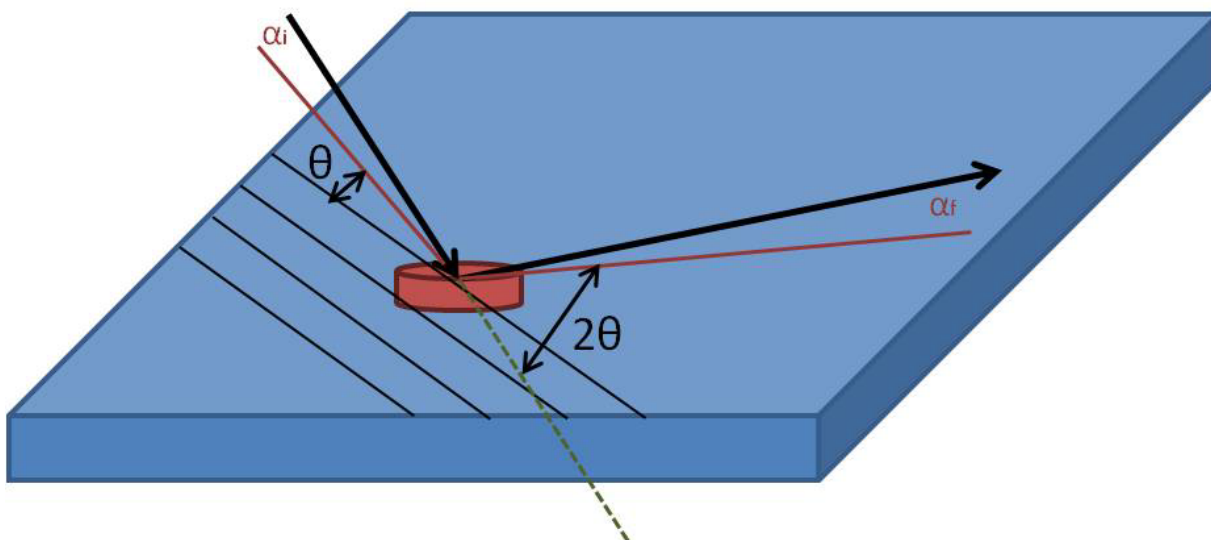


Fig 2.10 – Esquema representando uma medida de GID. Os planos atômicos da amostra estão representados por linhas pretas ao longo da superfície. O feixe incide na amostra a um pequeno ângulo  $\alpha_i$  da superfície, mas a um ângulo  $\theta$  dos planos cristalinos. Assim, ele é refletido em um ângulo  $\alpha_f$  da superfície e  $2\theta$  em relação aos planos.

Medidas de GID são realizadas em um ângulo de incidência muito baixo, de modo a minimizar o sinal proveniente de camadas mais profundas do cristal, gerando um contraste que prioriza o sinal proveniente da superfície do mesmo. Em uma geometria típica para realizar medidas de GID o feixe de raios-x incidente acerta a superfície da amostra em um ângulo rasante muito próximo do ângulo crítico de reflexão externa total (cerca de  $0,3^\circ$  para os materiais estudados aqui). O feixe espalhado pode ser coletado para ângulos de saída rasante, seja na mesma direção do feixe incidente – dando origem ao sinal de *grazing incidence small angle scattering* (GISAXS), que permite investigar formatos de nanocristais, mas não será discutido nesta dissertação – como também para maiores ângulos de espalhamento de difração no plano, quando a técnica é chamada de GID. Um esquema representativo de GID pode ser visto na figura 2.10.

Quando a amostra é uma estrutura contendo QDs o sinal de GISAXS contém informações a respeito do formato e da distribuição de tamanho dos mesmos. O sinal proveniente da difração no plano (GID) nos dá informações sobre tamanho, tipo de empacotamento cristalino e do *strain*.

Podemos agora decompor o vetor transferência de momento  $\mathbf{Q}$  em três componentes:  $\mathbf{q}_z$ ,  $\mathbf{q}_r$  e  $\mathbf{q}_a$ . O vetor  $\mathbf{q}_z$  representa a transferência de momento na direção normal à superfície,  $\mathbf{q}_r$  é a transferência de momento radial, que define a distância até a origem do espaço recíproco (e, em consequência, os índices de uma reflexão) e  $\mathbf{q}_a$  é a transferência de momento angular, que representa o desvio  $\Delta\theta$  que o feixe teve da condição de Bragg, ou seja,  $\theta = 2\theta/2$ . Na figura 2.11 podemos ver uma representação esquemática de  $\mathbf{q}_z$ ,  $\mathbf{q}_r$  e  $\mathbf{q}_a$ , onde temos uma visão lateral e uma visão por cima do processo de GID.

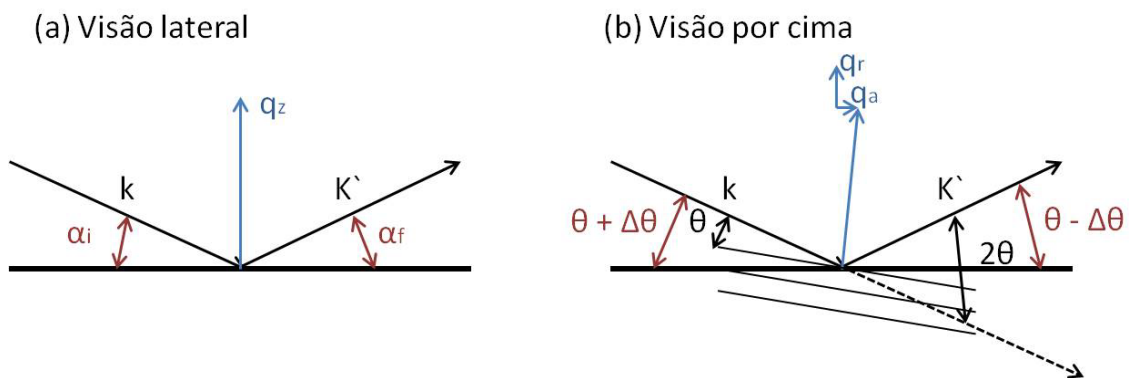


Fig 2.11 – Representação esquemática dos vetores  $\mathbf{q}_z$ ,  $\mathbf{q}_r$  e  $\mathbf{q}_a$ . Temos em (a) uma visão lateral do processo, onde os ângulos rasantes  $\alpha_i$  e  $\alpha_f$  de incidência e reflexão, respectivamente, estão representados em vermelho e o vetor transferência de momento vertical está em azul. Em (b) é possível ver os vetores transferência de momento radial e angular.

Medidas em espaço recíproco na direção de cada um desses três vetores têm significados diferentes. A direção de  $\mathbf{q}_r$  nos dá a variação de parâmetro de rede do material (*strain*). Se medirmos  $\mathbf{q}_a$  em uma região de parâmetro de rede fixo podemos extrair informações a respeito do tamanho e do formato dos cristais que espalham em uma dada condição de Bragg. Medidas ao longo de  $\mathbf{q}_z$  trazem informações a respeito de

variações na densidade eletrônica e estrutura cristalina na direção normal à superfície [29].

Para entender melhor o significado de uma medida em  $\mathbf{q}_r$  ou  $\mathbf{q}_a$  podemos ver o esquema do plano H-K do espaço recíproco mostrado na figura 2.12 com as direções de ambos os vetores, radial e angular.

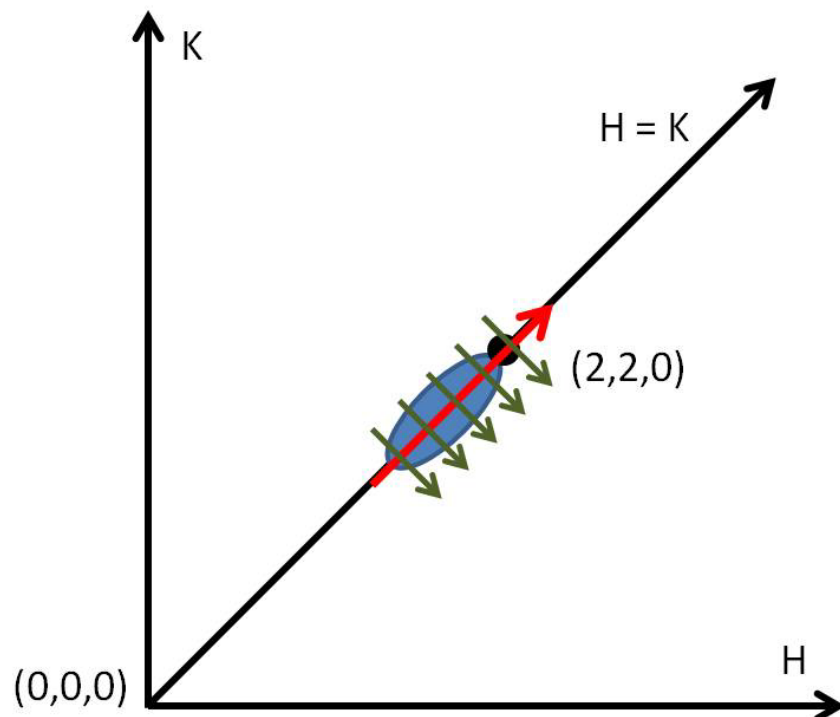


Fig 2.12 – Representação esquemática do plano H-K do espaço recíproco mostrando a direção de varredura de medidas de  $\mathbf{q}_r$  (seta vermelha) e  $\mathbf{q}_a$  (setas verdes). O ponto preto corresponde ao ponto (2,2,0) da rede recíproca e a região em azul representa uma área submetida a um *strain*. Medidas radiais são medidas ao longo do caminho que leva uma dada reflexão à origem da rede recíproca. Medidas angulares são perpendiculares às radiais.

### 2.3.4 Difração com nanofoco (K-mapping)

Recentemente muitas técnicas têm sido desenvolvidas para obter imagens em escala micro- e nanoscópica afim de estudar objetos com dimensões dessa ordem de

grandeza. Visto que difração de raios-x é uma metodologia reconhecidamente poderosa para a obtenção de informações estruturais de nano-objetos, seria altamente apreciável usá-la para obtermos imagens de nanoestruturas correlacionando posição e propriedades estruturais.

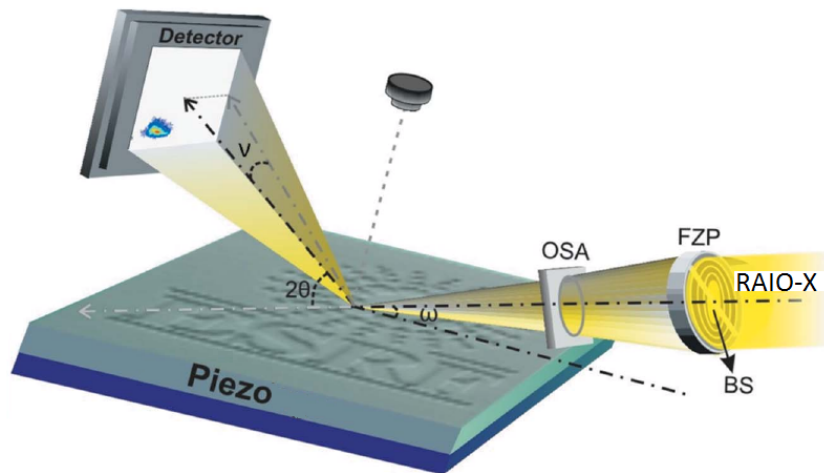


Fig 2.13 – Esquema representando a montagem para a utilização da técnica de difração com nanofoco (K-mapping) em geometria coplanar. O feixe de raios-x é focalizado utilizando uma lente de raios-x do tipo Fresnel Zone Plate (FZP), incide sobre a amostra a um ângulo  $\omega$ , espalha a um ângulo  $2\theta$  e pode sofrer um desvio  $v$  da direção de geometria coplanar. Um microscópio óptico é posicionado logo acima da amostra para procedimentos de alinhamento grosseiro [30].

Uma técnica que transforma difração de raios-x em um microscópio estrutural capaz de fazer imagens de nanoestruturas foi implementada na linha ID01 (ESRF, Grenoble). A técnica consiste em um mapeamento contínuo bidimensional com resolução de submicron de uma amostra, fixando-se a condição de Bragg em uma dada posição do espaço recíproco. Uma vez que o feixe de raios-x é focalizado utilizando um *fresnel zone plate* (FZP), uma lente para raios-x baseada em difração de Fresnel, ele tipicamente atinge a amostra com tamanho de 350 nm na horizontal e 700 nm na vertical a um ângulo de incidência  $\omega$  e é espalhado a um ângulo  $2\theta$ . Um *beam stopper* (BS) é colocado logo antes do FZP para evitar a transmissão direta do feixe pela região central da lente (que não é capaz de focalizá-lo). Uma abertura de escolha da ordem focal (*order sorting aperture* - OSA) elimina a focalização por difração de ordens superiores. Um detector bidimensional é então posicionado no ângulo de espalhamento  $2\theta$  e grava a imagem obtida de uma região da amostra na condição de difração

escolhida. Um conjunto de estágios piezoelétricos com loop fechado são responsáveis por movimentar a amostra de forma que o feixe nela focalizado percorra toda a área que se deseja mapear. Mapas correlacionando a informação em espaço real com resultados de espalhamento em espaço recíproco podem ser obtidos movendo-se continuamente a amostra enquanto o detector bidimensional salva as imagens de espalhamento para cada posição dos estágios piezoelétricos [30]. Na figura 2.13 é possível ver uma representação esquemática da montagem para utilização da técnica.

## 2.4 Fotoluminescência

Quando um elétron decai de um nível mais energético para um menos energético em um átomo, este emite radiação eletromagnética. Em sólidos esse processo se dá entre as bandas de valência e de condução, e a emissão de radiação é chamada de luminescência. Quando um sólido reemite radiação após absorver um fóton de energia mais alta que o emitido, dizemos que ocorreu um processo de fotoluminescência (PL) [31].

Pode-se transferir tal raciocínio para um semicondutor de *gap* direto, cujas transições eletrônicas são radiativas, sendo estes capazes de reemitir fótons após absorver fótons vindos de uma fonte, como um *laser* (monocromática), ou uma lâmpada (policromática). Nesse processo elétrons podem ser promovidos para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência, desde que a energia dos fótons provenientes da fonte escolhida seja maior que a energia do *gap*.

Conforme pode ser visto na figura 2.14 os elétrons promovidos para a banda de condução geralmente vão para estados mais energéticos, dependendo da energia do fóton que o excitou. Porém, esses elétrons em geral não permanecem nesses estados iniciais por muito tempo, pois perdem energia muito rápido emitindo fônons. Cada passo da cascata indicada na figura corresponde a um fônon emitido. Esse processo de emissão de fônons se dá em tempos da ordem de  $10^{-13}$  s, bem mais rápido que o processo de reemissão de fótons que tem tempos da ordem de  $10^{-9}$  s. Com isso, os elétrons promovidos tem tempo suficiente para relaxar para o fundo da banda de

condução antes de emitir fótons. No caso de semicondutores de *gap* direto a recombinação é radiativa e podemos estudar as energias dos fótons emitidos, bem como a intensidade emitida em cada energia. Se o objeto de estudo é uma heteroestrutura onde ocorre confinamento em poços ou pontos quânticos, transições oriundas de mais de um nível de energia poderão ser observadas desde que os níveis menos excitados estejam saturados com portadores [32]. Neste trabalho a técnica de fotoluminescência foi utilizada para estudar a emissão de pontos quânticos de InAs crescidos em GaAs (001).

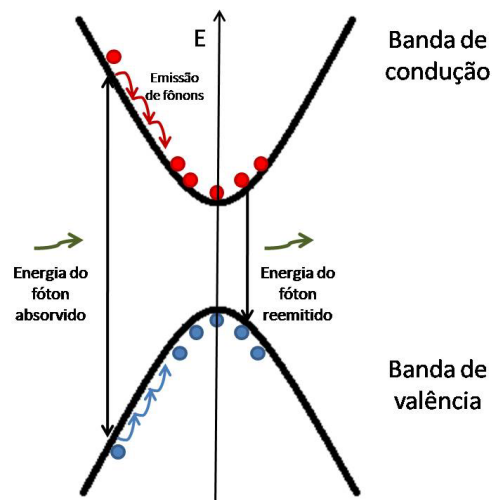


Figura 2.14 - Diagrama esquemático do processo de fotoluminescência em um semicondutor de *gap* direto.

O processo de fotoluminescência utilizado nas amostras cujo estudo é apresentado no capítulo 3 desta dissertação, foi realizado usando um *laser* de  $Ar^+$  com comprimento de onda de 514 nm, enquanto as amostras estavam posicionadas em um criostato com temperatura fixa em 20K.

## 2.5 Método dos elementos finitos

### 2.5.1 Simulação de sistemas heteroepitaxiais por elementos finitos

Quando problemas matemáticos começam a se tornar complexos demais para que possam ser resolvidos analiticamente surge a necessidade de encontrar uma maneira para obter a solução desejada de forma numérica. Um método que se propõe a resolver problemas de grande complexidade com soluções numéricas é o método de elementos finitos (*finite element method* – FEM). O FEM nada mais é que um método de obtenção de soluções numéricas para problemas de campo descritos por equações diferenciais. Ele divide a estrutura em um grande número de pequenos elementos (pedaços da estrutura), reconecta esses elementos em nós, como se estivesse colando a estrutura novamente, e este processo resulta em um conjunto de equações a serem resolvidas [33].

FEM foi inicialmente desenvolvido, e prosperou, como um método de simulação computacional para a análise de estruturas aeroespaciais a partir da década de 1960. Logo depois começou a ser utilizado para o design e análise de estruturas complexas, não apenas para a engenharia aeroespacial, mas também civil e mecânica. No fim dos anos 1960 a gama de problemas que podiam ser resolvidos se tornou mais ampla, com o aparecimento também de problemas com fluidos e que envolviam termodinâmica e eletromagnetismo. Na década de 1970 o método começou a ganhar a atenção também de matemáticos e empresários de software, o que levou o FEM a se dividir entre vertentes dedicadas à matemática e as aplicações acadêmicas, mas também ao desenvolvimento de produtos comerciais (Abaqus, Adina, Ansys, entre outros) [34]. Recentemente o método mostrou o seu valor para ser utilizado também como ferramenta de estudo de nanoestruturas.

Um dos fatores que tem feito com que FEM seja um método bastante atrativo, tanto para aplicações em engenharia quanto para a análise de problemas mais fundamentais, é o grande desenvolvimento do hardware nas últimas décadas. O fato de termos computadores cada vez mais rápidos e capazes de realizar mais de uma tarefa

simultaneamente contribui para que softwares que se baseiam na resolução numérica de equações diferenciais prosperem. Tal condição permitiu a disseminação de ferramentas de FEM em indústrias e nas universidades. Uma grande vantagem de softwares baseados no FEM é a possibilidade de trabalhar com problemas que apresentam condições iniciais complexas como forças inerciais, pressão, mudanças de temperatura, frequências dependentes do tempo, tensões e deformações elásticas, gradientes químicos, entre outras.

Neste trabalho utilizamos também o software MATLAB, um ambiente interativo para computação envolvendo matrizes muito usado por cientistas, matemáticos e engenheiros. Devido à grande facilidade oferecida pelo MATLAB para o cálculo com matrizes muitos programas que se propõem a resolver problemas físicos por métodos numéricos oferecem uma forma de integrar seu próprio ambiente com o do MATLAB. Um desses programas é o COMSOL Multiphysics. O software se propõe a fazer análise numérica por FEM para diversos tipos de problemas de física e engenharia, especialmente problemas que envolvem mais de um tipo de fenômeno. O software, que apesar de ter em sua memória um banco de dados com diversas propriedades de uma ampla lista de materiais, permite ao usuário alterar algumas dessas propriedades, característica que o torna peculiarmente atrativo como ferramenta para o estudo de nanomateriais. Nestes sistemas algumas propriedades são dominadas pelos átomos presentes nas superfícies ou interfaces, diferentemente de materiais *bulk*. É possível, por exemplo, inferir o *strain* em regiões de uma estrutura contendo QDs. No decorrer deste trabalho serão mostrados exemplos de aplicação de FEM como ferramenta auxiliar para o estudo de propriedades de nanomateriais.

### **2.5.2 Lei de Hooke generalizada**

Conforme descrito na sub-seção anterior, o software de elementos finitos se propõe a fazer uma análise numérica de um problema, resolvendo equações que sejam de interesse de acordo com as condições iniciais especificadas pelo usuário. No nosso caso foram realizadas análises de sistemas submetidos a campos de tensão oriundos, em geral, de diferenças de parâmetros de rede. Os materiais sujeitos a estas condições

sofrem relaxamento elástico, que por sua vez é descrito matematicamente pela Lei de Hooke para pequenas deformações. Para sistemas de rede cúbica isotrópica e com cisalhamento desprezível, como os que serão apresentados nesta dissertação, a Lei de Hooke generalizada pode ser escrita na forma mostrada pela equação 11:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{bmatrix} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & \nu \\ \nu & 1-\nu & \nu \\ \nu & \nu & 1-\nu \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{bmatrix}, \quad (11)$$

onde  $\sigma_i$  representa o *stress* e  $\varepsilon_i$  indica o *strain* na direção  $i$ ,  $E$  é o módulo de Young (definido como a razão entre o *stress* aplicado em uma direção e o *strain* que surge nesta mesma direção) e  $\nu$  é a razão de poisson do material (definido como a fração de volume expandido em uma direção dividida pela fração de volume comprimido em direções ortogonais).

Se considerarmos duas direções como direções no plano da interface InAs/GaAs (ou InAs/Si) e a terceira como fora do plano (direção de crescimento) podemos assumir que para a última camada depositada o *stress* fora do plano é zero, uma vez que o material está livre para expandir. Neste caso o *strain* fora do plano se relaciona com o *strain* no plano segundo a equação 12 [1]:

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{-2\nu}{1-\nu} \varepsilon_{\parallel}, \quad (12)$$

de forma que o programa pode encontrar uma grandeza se a outra é fornecida pelo usuário como parâmetro de entrada (inicial).

Entretanto o software de elementos finitos não trabalha diretamente com *strain*. Ele apenas avalia o deslocamento de uma porção do material em relação à sua posição original, antes do processo de relaxamento. Para mapear o *strain* ao longo da geometria do material é necessário que o programa resolva a equação 13, que relaciona o *strain* com o deslocamento  $u_i$  na direção  $i$  (que tem forma análoga para as outras direções):

$$\varepsilon_i = \frac{\partial u_i}{\partial i} \quad . \quad (13)$$

# Capítulo 3

## Alterações do *strain* e da resposta ótica em nanomembranas com pontos quânticos de InAs

### 3.1 Morfologia das amostras

Nas últimas décadas o estudo de filmes finos de semicondutores tem sido muito intenso e, dentre todos os sistemas com bom potencial para aplicações, devemos destacar NMs de semicondutores contendo estruturas óticamente ativas, como QDs autoformados. Este capítulo trata do estudo tanto de propriedades estruturais quanto óticas de filmes finos e nanomembranas (NMs) de GaAs/AlGaAs contendo pontos quânticos (QDs) de InAs.

As amostras utilizadas para o estudo que será apresentado aqui são filmes heteroepitaxiais de 70 nm e 26 nm de espessura crescidos por MBE sobre um substrato de GaAs (001) utilizando um sistema de crescimento Omicron III-V no IFW-Dresden (Alemanha). Os filmes são compostos por uma matriz de GaAs com barreiras de  $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$  contendo QDs de InAs (1.8 MLs). Todo o filme é crescido sobre uma

camada de AlAs de 50 nm (camada quimicamente sensível) depositada sobre o substrato mencionado anteriormente. Nos filmes de 70 nm de espessura total temos 5 nm de GaAs em cada uma das duas extremidades do filme (considerando a direção de crescimento), acompanhados de barreiras de 15 nm de  $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ , que cercam 15 nm de GaAs de cada lado. Na posição central desta estrutura encontra-se uma camada de QDs com 1.8 MLs de InAs. Os filmes de 26 nm têm apenas 2 nm de GaAs na fronteira com a camada de AlAs, mas 4 nm de GaAs na outra extremidade do filme, barreiras de  $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$  de 4 nm com camadas de 4 nm e 8 nm de GaAs na região central (a mais fina é a que está mais próxima do AlAs), englobando novamente QDs de 1.8 MLs de InAs. Estas estruturas, com a indicação da espessura de cada camada, tanto para os filmes de 70 nm quanto para os de 26 nm, estão mostradas na figura 3.1 (a), onde os valores fora dos parênteses representam os filmes de 70 nm, enquanto dentro dos parênteses temos as espessuras das camadas do filme de 26 nm.

Uma simples inspeção qualitativa da estrutura de bandas destes filmes mostra que o confinamento eletrônico, que já estaria presente caso o sistema tivesse apenas QDs embebidos em GaAs, torna-se ainda mais eficaz pela presença das barreiras de  $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ . Essas camadas introduzem no sistema regiões com *gap* maior que do restante do filme, intensificando o processo de luminescência do InAs. Um esquema representando qualitativamente a estrutura de banda correspondente aos filmes estudados aqui pode ser visto na figura 3.1 (b).

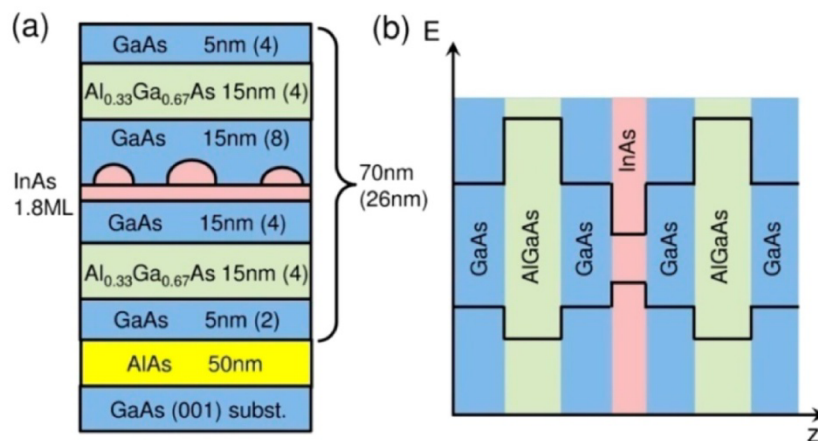


Fig 3.1 – (a) Representação camada por camada da estrutura dos filmes das amostras cuja análise será apresentada. Os valores fora dos parênteses indicam as espessuras das camadas do filme de 70 nm, enquanto os de dentro dos parênteses correspondem ao filme de 26 nm. (b) Esquema da estrutura de banda desses filmes [35].

Medidas de AFM foram realizadas nessas amostras. Pelo fato da cobertura de GaAs/AlGaAs não ser muito espessa na amostra de 26 nm ainda é possível ver relevos associados à presença de QDs enterrados em medidas deste tipo. A figura 3.2 (a) mostra uma imagem de AFM da topografia da amostra não processada (as-grown) de 26 nm, onde é possível notar a presença dos QDs e fazer uma contagem dos mesmos de forma a definir a densidade e estimar o tamanho desses objetos nas amostras estudadas. Uma imagem tridimensional correspondente pode ser vista na figura 3.2 (b).

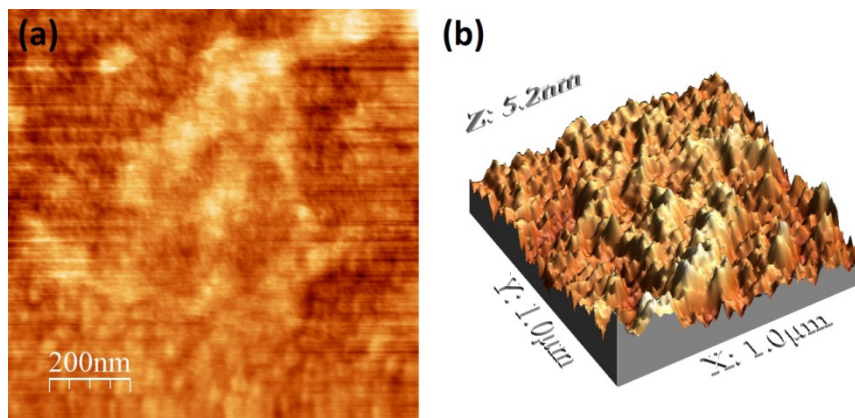


Fig 3.2 – (a) Imagem de AFM da topografia da amostra as-grown de 26 nm. (b) Visualização tridimensional correspondente.

A densidade de QDs obtida por contagem pela figura 3.2 (a) é de  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . O tamanho médio dos QDs foi avaliado como sendo de 20 nm de diâmetro e 2 nm de altura, levando-se em conta também resultados de AFM em amostras semelhantes com ilhas de InAs descobertas crescidas no mesmo sistema pouco antes do crescimento das amostras utilizadas aqui.

## 3.2 Processamento e transferência

A capacidade de transferir membranas de espessura nanométrica mantendo uma boa qualidade cristalina pode ser a chave para grandes aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos flexíveis. Com isso em mente torna-se clara a necessidade de estudar diferentes métodos de transferências de NMs de semicondutores com a finalidade de descobrir procedimentos que sejam ao mesmo tempo viáveis para aplicações em larga escala e que mantenham intacta, ou pouco alterada, a qualidade cristalina do material. Neste trabalho avaliamos três métodos diferentes, os quais foram usados nos filmes descritos na seção 3.1, tanto para 70 nm quanto para 26 nm.

O primeiro método de processamento de membranas utilizado, capaz de produzir membranas com uma área muito grande, consiste em definir pequenos buracos verticais de cerca de 4  $\mu\text{m}$  de diâmetro periodicamente espaçados (10 a 20  $\mu\text{m}$  de centro a centro) por litografia ótica. Utilizando uma solução de HBr (50 vol %)/ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0.5 mol/L)/ $\text{CH}_3\text{COOH}$  (100 vol %) em proporção (2:1:1) pode-se atacar as áreas expostas pela litografia, formando os buracos desejados. Dessa forma a camada sacrificial (AlAs) é exposta em algumas regiões bem definidas. Em seguida, o AlAs é removido utilizando HF diluído (50 vol %)/ $\text{H}_2\text{O}$  em uma proporção de (1:800). A solução penetra horizontalmente na camada de AlAs, eliminando-a sem afetar as camadas superiores. Assim, a NM contendo as camadas que foram inicialmente crescidas sobre o AlAs é liberada do substrato ao agitar-se gentilmente a amostra em um béquer com água, até que a mesma é suspensa por outro substrato, conforme mostrado na figura 3.3 (a), onde também pode ser vista uma imagem obtida por microscopia ótica da amostra de 70 nm transferida por esse processo. O método gerou as amostras que neste trabalho foram nomeadas de lifted 70 nm e lifted 26 nm.

O segundo método escolhido, mais adequado a ser usado para dispositivos eletrônicos flexíveis, consiste em definir discos de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  de diâmetro com uma máscara de litografia ótica. É feita uma corrosão vertical da matriz até expor o AlAs e, então, uma corrosão horizontal remove a camada sacrificial (utiliza-se para isso as soluções descritas no parágrafo precedente). Os discos são então pressionados contra um filme de PMMA recém depositado, que por sua vez está no topo

de um novo substrato. Girando todo o sistema e retirando o substrato antigo os discos são transferidos. O processo está ilustrado na figura 3.3 (b), juntamente com uma imagem obtida por microscopia ótica da amostra de 70 nm transferida por ele. Esse método gerou as amostras que neste trabalho foram nomeadas de PMMA 70 nm e PMMA 26 nm. O terceiro método, que deu origem às amostras chamadas neste trabalho de tape, é uma cópia do segundo, porém utilizando uma fita adesiva no lugar do PMMA.

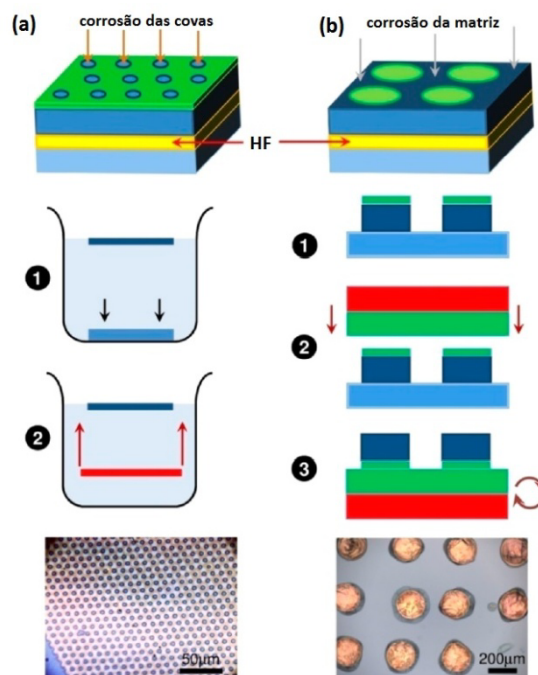


Fig 3.3 – (a) Representação das etapas do método de transferência de nanomembranas baseado na suspensão da membrana em um líquido. (b) Etapas do método baseado em pressionar discos do filme contra PMMA. Abaixo de cada método é possível ver uma imagem obtida por microscopia ótica referente à amostra de 70 nm transferida com o método correspondente [35].

### 3.3 Determinação do estado de deformação das ilhas de InAs:GaAs

#### 3.3.1 Resultados de difração de raios-x

Para que um método de transferência demonstre ser eficiente para aplicações em larga escala ele deve, além de ser reprodutível, manter uma boa qualidade cristalina das membranas. Uma maneira de avaliar até que ponto a transferência de uma membrana para um novo substrato alterou sua rede cristalina é comparar resultados de difração de raios-x das amostras sobre o substrato original (as-grown) com as NMs transferidas para novos substratos pelos métodos descritos na seção 3.2 (lifted e PMMA). O método que utiliza a fita adesiva apresentou resultados muito ruins e que são dependentes do tipo de fita utilizada, tornando-o inviável para aplicações industriais.

Com o objetivo de avaliar a qualidade cristalina e possíveis alterações de *strain* induzidas após o processo de transferência das heteroestruturas representadas na figura 3.1, medidas de GID foram realizadas na vizinhança da reflexão (2 2 0) do GaAs. Em um sistema cúbico existem poucas reflexões disponíveis e anteriormente observou-se pouca variação de qualidade cristalina para diferentes direções cristalográficas [36]. As medidas foram feitas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com a energia fixa em 9 keV ( $1.3776 \text{ \AA}$ ), com um ângulo de incidência de  $0.3^\circ$ . As medidas foram realizadas tanto nas amostras as-grown quanto nas lifted e PMMA, 70 nm e 26 nm. Varreduras longitudinais ( $\theta$ - $2\theta$ ) para todas as amostras podem ser vistas na figura 3.4 (a) para 70 nm e 3.4 (b) para 26 nm. Os gráficos obtidos por GID para as amostras as-grown mostram um pico fino e intenso na posição  $q_r = 3.14 \text{ \AA}^{-1}$  devido à difração proveniente da matriz de GaAs (e do AlGaAs). Vale lembrar aqui que medidas em  $q_r$  nos fornece o parâmetro de rede do material e  $q_r = 3.14 \text{ \AA}^{-1}$  representa exatamente o parâmetro de rede do GaAs *bulk*. Além desse pico, outro mais largo pode ser visto devido aos QDs de InAs com *strain* compressivo e às regiões de GaAs com *strain* tensivo (próximas à base e ao topo dos QDs), correspondentes a valores mais baixos de  $q_r$ , e GaAs com *strain* compressivo (GaAs ao redor da base dos QDs), que correspondem a valores mais altos de  $q_r$ .

Para as amostras de 70 nm o pico proveniente do substrato de GaAs permanece praticamente na mesma posição para ambos os métodos de transferência. Podemos observar que a curva correspondente à amostra do PMMA é semelhante à as-grown em relação à queda de intensidade nas vizinhanças do pico do substrato, o que indica que o método, ao menos para a amostra de 70 nm, não altera o *strain* das camadas. Tem-se também uma primeira indicação de que a qualidade cristalina do filme foi bem preservada.

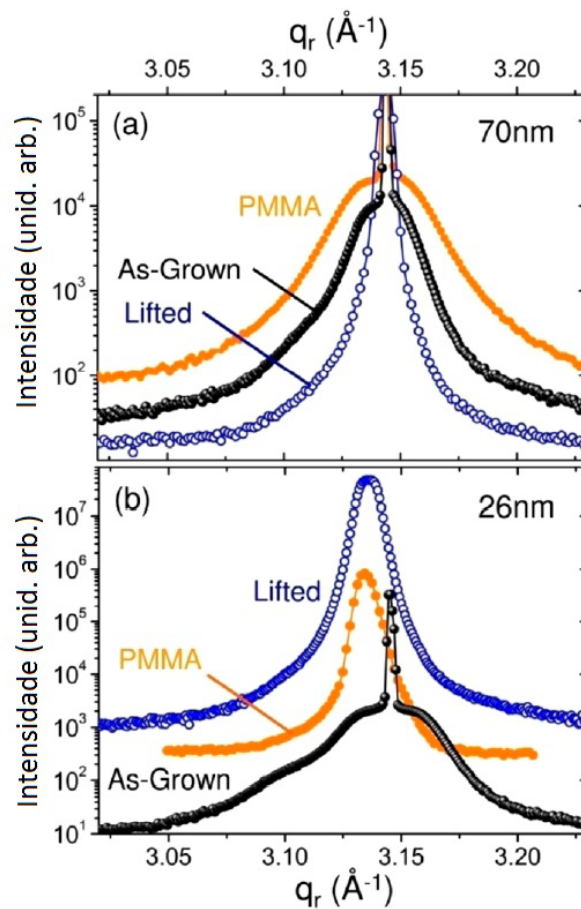


Fig 3.4 – Medidas de GID nas proximidades da reflexão (2 2 0) do GaAs para as amostras estudadas neste trabalho. (a) Varreduras longitudinais para as amostras as-grown, lifted e PMMA de 70 nm. (b) Varreduras longitudinais para as amostras de 26 nm [35].

Já a curva da amostra lifted não apresenta o pico largo referente aos QDs e ao material no entorno muito bem definido, o que nos leva a acreditar que o filme sofreu uma desorientação angular em diferentes domínios (mosaicidade), levando à

diminuição do sinal coletado para materiais correspondentes a parâmetros de rede diferentes do substrato, devido ao alargamento em espaço recíproco, pela perda parcial de orientação cristalográfica entre os domínios cristalinos. A desorientação induz um alargamento da intensidade de difração pelos QDs na direção  $q_a$  (direção transversal do espaço recíproco). Como o volume total da intensidade de espalhamento deve ser preservado para um certo fluxo, o alargamento do pico na direção  $q_a$  gera uma diminuição de contagem de fótons da região do espalhamento difuso na direção de  $q_r$ , reduzindo a intensidade na linha  $q_a = 0$  (caminho  $\theta$ - $2\theta$ ) como pode ser observado na curva azul da figura 3.4 (a).

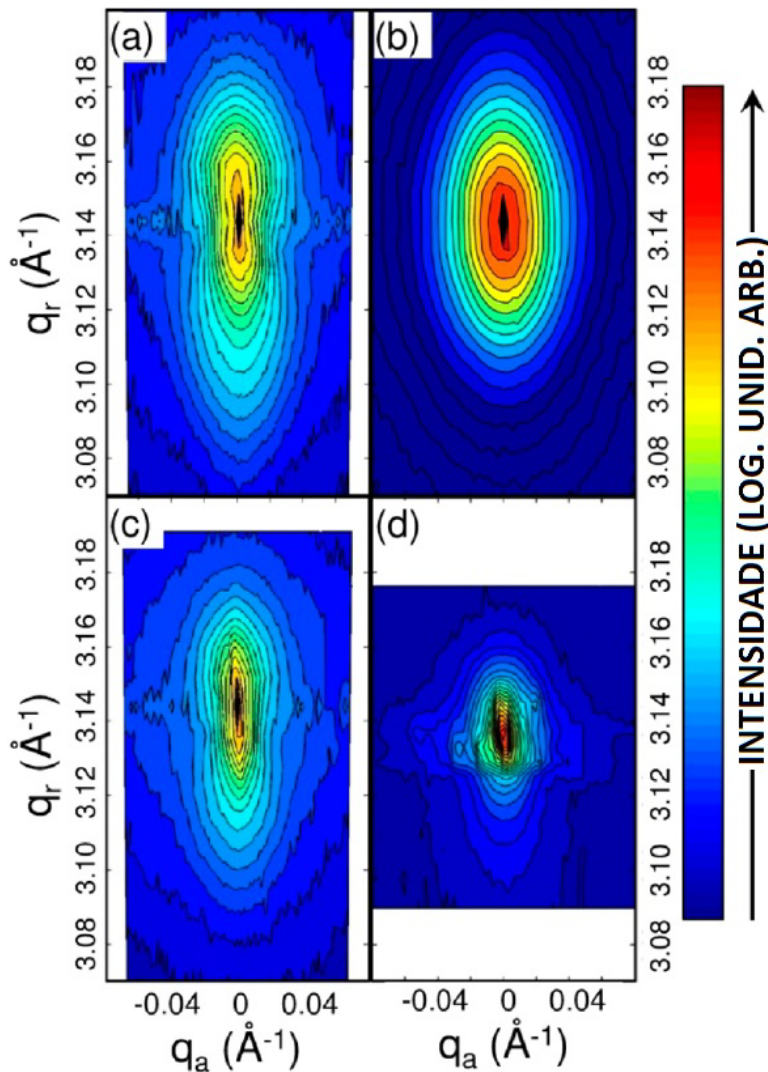


Fig 3.5 – Mapas de GID completos para as amostras (a) as-grown 70 nm, (b) PMMA 70 nm, (c) as-grown 26 nm e (d) PMMA 26 nm. As escalas de  $q_r$  e  $q_a$  são idênticas para os quatro mapas. A intensidade está em escala logarítmica, aumentando do azul para o vermelho [35].

As amostras de 26 nm são finas o suficiente para que possa ser observada uma modificação no estado de *strain* de todas as camadas após o desprendimento da NM. Como pode ser observado nas curvas da figura 3.4 (b), o pico referente ao substrato de GaAs desaparece devido à propagação do campo de *strain* ao longo das NMs e o espalhamento proveniente do GaAs aparece em regiões que se referem a parâmetros de rede maiores, tendo seu pico em  $q_r = 3.133 \text{ \AA}^{-1}$  ( $a = 5.673 \text{ \AA}$ ). O espalhamento difuso também sofre modificações para essas amostras, e as curvas azul (lifted) e laranja (PMMA) da figura 3.4 (b) indicam que quando esses filmes são liberados do substrato ocorre um relaxamento lateral do parâmetro de rede do InAs. Também pode ser visto um aumento do volume de GaAs/AlGaAs com *strain* tensivo.

Varrendo  $q_a$  para diferentes valores de  $q_r$  é possível fazer mapas de GID do espaço recíproco das amostras estudadas. Mapas desse tipo para as amostras as-grown de 70 nm e 26 nm e para as PMMA, também de 70 nm e 26 nm, podem ser vistos na figura 3.5. A imagem de 3.5 (a) corresponde ao mapa da amostra as-grown 70 nm, 3.5 (b) ao da PMMA 70 nm, 3.5 (c) é para a as-grown 26 nm e 3.5 (d) para PMMA 26 nm.

Nos mapas correspondentes às amostras as-grown, figuras 3.5 (a) e 3.5 (c), é possível observar um pico fino, tanto na direção longitudinal quanto na direção angular para o GaAs/AlGaAs. Após ser solta do substrato, a NM de 70 nm mantém o pico do GaAs praticamente na mesma posição, no entanto ele sofre um alargamento na direção angular devido ao leve aumento de desorientação (mosaicidade) do filme, como pode ser visto na figura 3.5 (b). Para a amostra de 26 nm o efeito do alargamento em  $q_a$  é ainda mais pronunciado e o mapa também muda muito em relação ao as-grown 26 nm quando olhamos ao longo da direção  $q_r$ . O pico do GaAs sofre um alargamento e é movido para valores menores de  $q_r$ , indicando que o volume da NM é pequeno o suficiente para aceitar uma grande deformação devido ao relaxamento dos QDs. O centro de massa do espalhamento difuso também é movido para valores menores de  $q_r$ , indicando que o parâmetro de rede dentro dos QDs ficou, na média, maior (mais próximo ao InAs bulk). Esses efeitos podem ser vistos comparando o mapa da amostra de PMMA 26 nm em 3.5 (d) com o da as-grown 26 nm em 3.5 (c). Dessa maneira, tanto os QDs quanto a matriz de GaAs em torno deles têm um gradiente de parâmetro de rede mais suave.

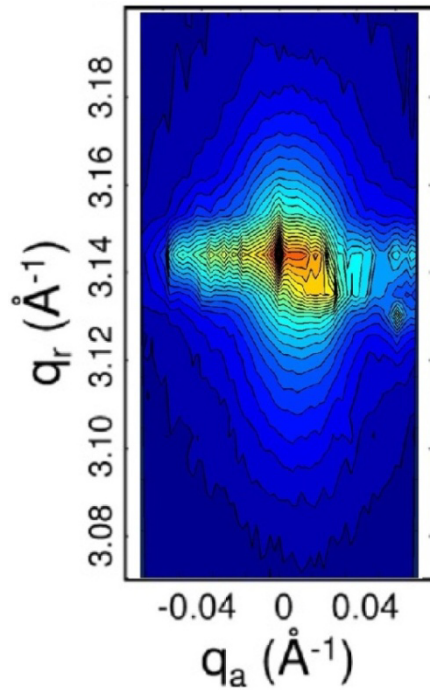


Fig 3.6 – Mapa de GID completo para a amostra lifted de 70 nm.

A figura 3.6 apresenta o mapa completo de GID do espaço recíproco para a amostra lifted de 70 nm. O fato das amostras lifted, devido a dobras que ocorrem durante a aplicação do método para retirar a membrana, apresentarem áreas muito grandes (tamanhos laterais de alguns milímetros) com leves desorientações com respeito umas às outras, faz com que apareçam muitos picos ao longo de  $q_a$ , interferindo na interpretação direta das medidas.

Por fim, o aumento de mosaicidade discutido anteriormente pode ser verificado avaliando-se o tamanho de domínio cristalino para cortes angulares do mapa em posições equivalentes a parâmetros de rede intermediários entre o GaAs e o InAs. A figura 3.7 mostra o tamanho lateral, dado por  $L = 2\pi/\Delta q_a$ , onde  $\Delta q_a$  é a largura à meia altura de uma varredura angular, para diferentes parâmetros de rede. Neste gráfico podemos ver que o tamanho de domínio para cada parâmetro de rede local atribuído à amostra as-grown é sempre maior que o tamanho de domínio das amostras de membranas extraídas. Tal resultado mostra a ocorrência de mosaicidade nos sistemas de NMs, visto que a largura de uma varredura angular aumenta nesses casos (implicando em um tamanho lateral menor).

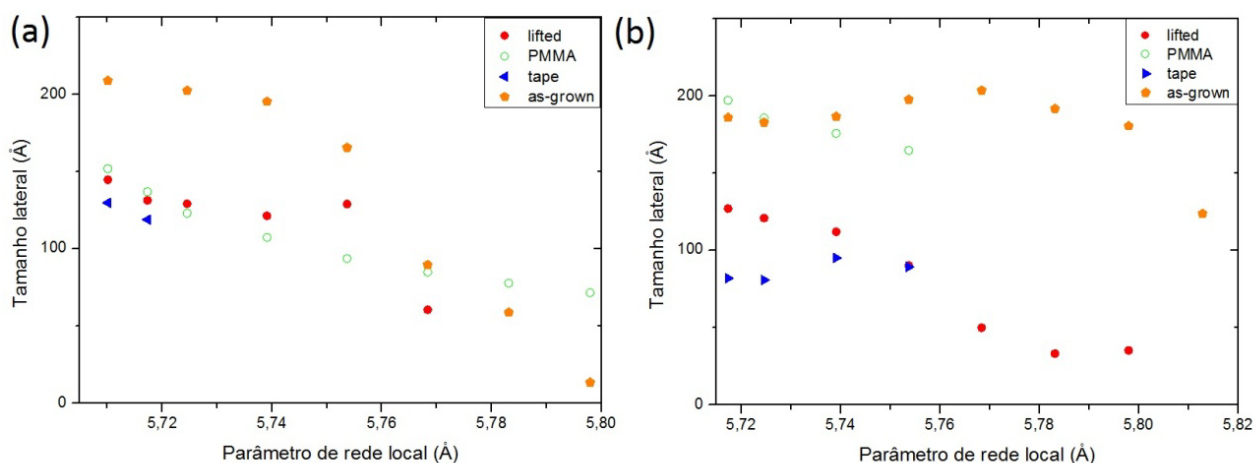


Fig 3.7 – Tamanho lateral por parâmetro de rede para as amostras (a) 70 nm e (b) 26 nm processadas por cada um dos três métodos, além das as-grown. O tamanho de domínio para cada parâmetro de rede é comumente maior para as amostras as-grown, o que indica a existência de mosaicidade nas nanomembranas.

### 3.3.2 Comparação qualitativa com elementos finitos

No intuito de estudar melhor o comportamento de relaxamento do parâmetro de rede dessas amostras, simulações dos sistemas via método de elementos finitos foram realizadas. As amostras mais finas, de 26 nm, tanto as-grown quanto a NM foram desenhadas no COMSOL. Como qualquer mudança estrutural do filme devido à presença das ilhas deve ser mais significativa nas amostras mais finas, as amostras de 70 nm não foram simuladas. Foi simulada uma ilha enterrada em uma matriz na qual as bordas do sistema tem condições de contorno periódicas, de forma a obedecer a densidade de ilhas obtida por AFM. As dimensões da matriz utilizada como suporte também foram escolhidas para gerar a mesma densidade de ilhas. A diferença entre a as-grown e a nanomembrana na simulação consiste na condição da superfície inferior dos filmes, a qual é fixa para a amostra as-grown e livre para expandir na nanomembrana. Um *strain* inicial relativo a 7% de descasamento de parâmetro de rede foi considerado para a ilha em relação à matriz. Uma malha livre foi utilizada para o processo. 59117 elementos foram alocados ao longo da estrutura, sendo 2545 na região do QD. Dessa maneira, foi possível obter mapas de *strain* para as heteroestruturas as-grown e NM. Na figura 3.8 podemos ver o módulo do *strain* no plano (imagem

superior) e também o *strain* fora do plano (imagem inferior). Os valores máximos e mínimos encontrados nas simulações estão indicados na tabela 3.1.

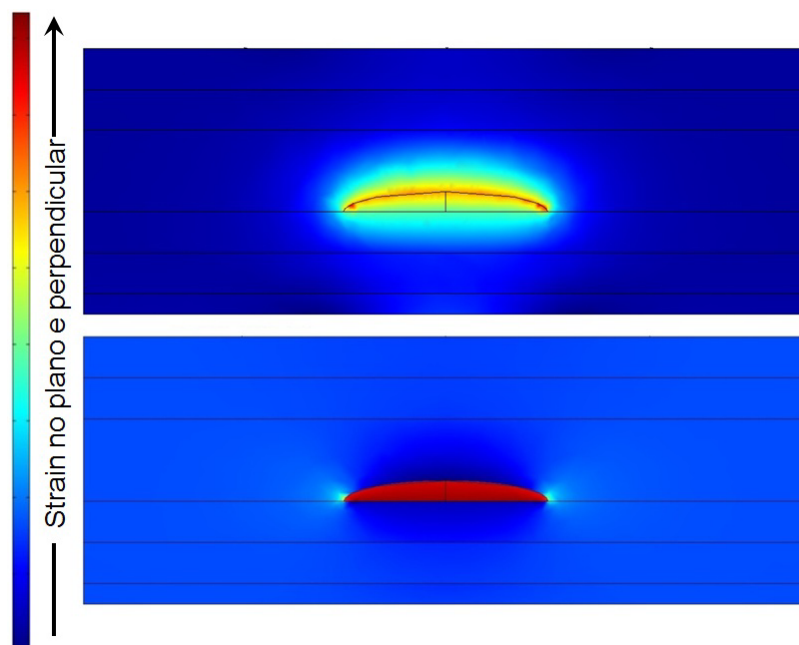


Fig 3.8 – Mapas do *strain* (a) no plano e (b) fora do plano para a amostra as-grown, respectivamente. As figuras (c) e (d) mostram o equivalente para a NM.

Tabela 3.1 – Valores máximos e mínimos encontrados para o *strain* no plano e fora do plano simulando as amostras As-grown e nanomembrana.

<b>Estrutura</b>	<b><i>Strain</i> máximo no plano</b>	<b><i>Strain</i> mínimo no plano</b>	<b><i>Strain</i> máximo fora do plano</b>	<b><i>Strain</i> mínimo fora do plano</b>
<b>As-Grown</b>	0.0108	0	0.0572	-0.0139
<b>Nanomembrana</b>	0.0106	0	0.0579	-0.0135

Nos mapas o valor do *strain* aumenta segundo a escala, onde azul representa valores mais baixos e vermelho representa o maior valor de *strain* encontrado para esses sistemas. Como o mapa que apresenta o *strain* fora do plano não apresenta apenas valores positivos podemos avaliar, comparando os dois, onde o *strain* no plano é tensivo e onde é compressivo, uma vez que regiões de *strain* tensivo (positivo) fora do plano terão *strain* compressivo (negativo) no plano, e a recíproca também é verdadeira. O

valor máximo de *strain* para as duas simulações foi muito próximo, indicando que o processo de liberação do filme não altera muito o *strain* máximo nas ilhas.

Para ter uma noção mais exata do *strain* nas ilhas dos dois sistemas podemos avaliar o valor integrado do *strain* apenas no subdomínio correspondente ao InAs e então dividir pelo volume da ilha. Para a amostra as-grown encontramos  $9.204 \times 10^{-4}$  para o *strain* no plano e  $7.560 \times 10^{-3}$  para o *strain* fora do plano, enquanto para a NM ficamos com  $8.972 \times 10^{-4}$  para o *strain* no plano e  $7.684 \times 10^{-3}$  para o *strain* fora do plano. Avaliando da mesma forma a matriz de GaAs obtemos  $5.889 \times 10^{-5}$  para o *strain* no plano e  $1.038 \times 10^{-5}$  para o *strain* fora do plano na amostra as-grown, enquanto a NM ficou com  $5.727 \times 10^{-5}$  para o *strain* no plano e  $9.920 \times 10^{-6}$  para o *strain* fora do plano. Portanto, a diferença de *strain* nas ilhas e na matriz para as amostras as-grown e NM não são muito significativas. Espera-se, então, que modificações em propriedades optoeletrônicas desses nano-objetos sejam provenientes de outros fatores.

## 3.4 Atividade ótica

### 3.4.1 Resultados de fotoluminescência

Medidas de PL foram realizadas para as amostras estudadas neste trabalho. Como o *gap* do GaAs é maior que o do InAs, ao medir o espectro de PL das heteroestruturas apresentadas aqui atribuímos contagens de fótons de maior energia como provenientes do GaAs, e de menor energia como vindos de transições do InAs. Espectros de PL para as duas amostras as-grown (70 nm e 26 nm) podem ser vistos na figura 3.9, permitindo fazer comparações e apontar diferenças entre eles.

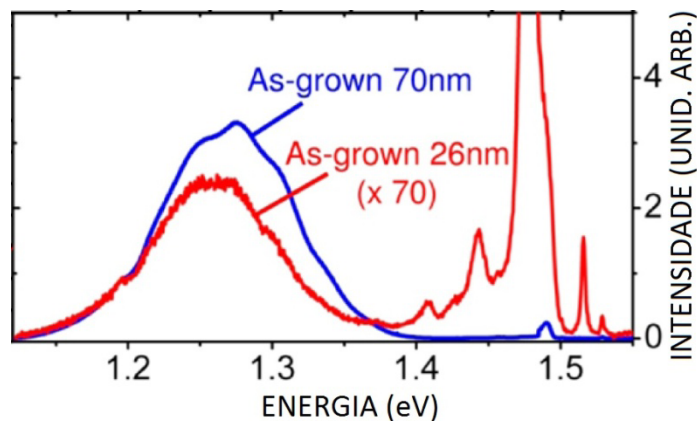


Fig 3.9 – Espectros de PL a 20 K para as amostras as-grown 70 nm (azul) e as-grown 26 nm (vermelho) [35].

Tabela 3.2 – Energias de transição de elétrons no nível fundamental para diferentes níveis de buracos no InAs para a amostra as-grown de 70 nm. Valores obtidos experimentalmente e teóricos.

TRANSIÇÃO	VALOR EXPERIMENTAL (eV)	VALOR TEÓRICO (eV)
e1 para hh1	1.184	1.184
e1 para hh2	1.212	1.213
e1 para hh3	1.245	1.244
e1 para hh4	1.275	1.274
e1 para hh5	1.304	1.306
e1 para hh6	1.335	1.335
e1 para hh7	1.365	1.361

Uma diferença imediatamente perceptível é que o sinal proveniente dos QDs, que aparece entre 1.1 eV e 1.4 eV, é muito mais intenso para a amostra de 70 nm que para a de 26 nm. Além disso, é possível ver sete máximos locais ao longo do sinal dos QDs para a amostra de 70 nm, enquanto apenas cinco são visíveis no espectro correspondente à amostra mais fina. Esses picos são atribuídos a diferentes transições nos QDs de InAs entre elétrons no nível fundamental do poço da banda de condução (e1) para os diferentes níveis de buraco pesado do poço da banda de valência (hh1 a hh7). As energias encontradas para essas transições e as que eram esperadas teoricamente podem ser vistas na tabela 3.2, calculadas usando aproximação adiabática para resolver a equação de Schrödinger para elétrons e buracos [37].

Algo a ser salientado é que os picos atribuídos aqui às diferentes transições nos QDs, mesmo os mais energéticos, aparecem para potências muito baixas de excitação do laser. Tal fato é visto na figura 3.10, que mostra a região dos QDs da curva de PL para diferentes potências de excitação. Este resultado corrobora a contínua ocupação dos estados de buraco devido ao fluxo de buracos causado pela depleção das bandas.

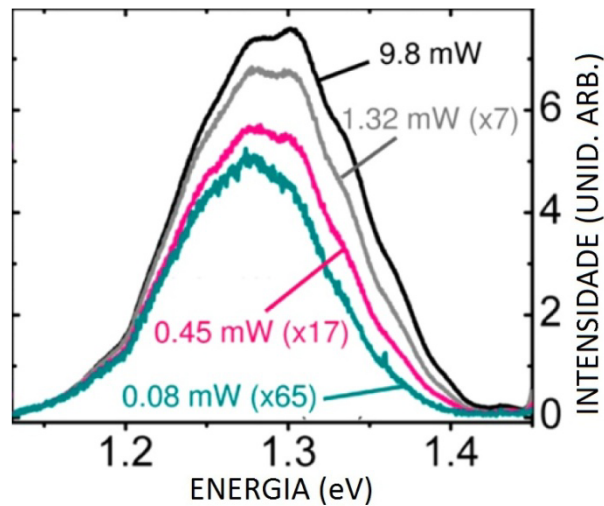


Fig 3.10 - Espectro de PL na região dos QDs para diferentes potências de excitação do laser [35].

Podemos também comparar o espectro de PL das amostras as-grown com as amostras que foram transferidas para um substrato qualquer. Na figura 3.11 (a) é possível ver os espectros correspondentes às amostras de 70 nm, tanto as-grown quanto lifted. Já na figura 3.11 (b) podemos ver os espectros das amostras de 26 nm, as-grown e lifted.

Olhando para a figura 3.11 (a) vemos que o sinal dos QDs correspondente à NM de 70 nm de espessura é cerca de duas vezes e meia mais intenso que o da amostra onde a heteroestrutura permanece em seu substrato original. Esse efeito é muito mais pronunciado na amostra de 26nm, onde o sinal da NM é duas ordens de grandeza maior que da amostra as-grown para a região dos QDs, como pode ser visto na figura 3.11 (b). Também é possível notar que o espectro correspondente à amostra lifted 26 nm apresenta sete picos ao longo do sinal dos QDs, ou seja, mais estados excitados de buraco são preenchidos, o que leva a um aumento de sinal para energias mais altas. Vale

lembrar que devido ao processo utilizado para transferir as NMs os buracos do processo de litografia que foram feitos ao longo das heteroestruturas tornaram a área total com QDs menor para as amostras lifted em relação às amostras as-grown.

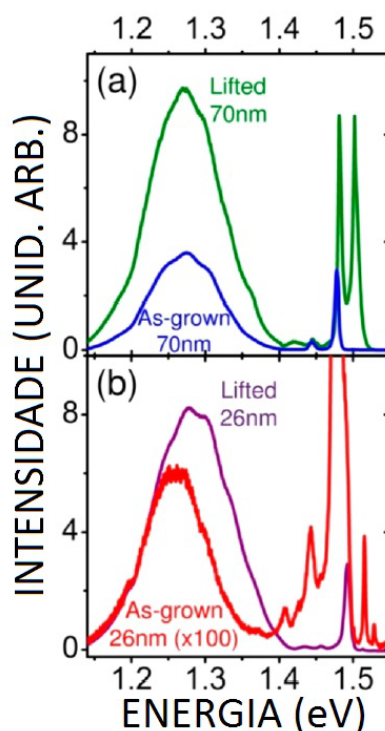


Fig 3.11 – Espectros de PL para as amostras (a) 70 nm (as-grown em azul e lifted em verde) e (b) 26 nm (as-grown em vermelho e lifted em roxo) [35].

Medidas em amostras de NMs transferidas pelo método que utiliza PMMA não puderam ser comparadas com as demais, pois o sinal do PMMA, que fica abaixo dos discos após o processamento das amostras, é tão ou mais intenso que o sinal proveniente da emissão dos QDs.

Na figura 3.11 também é possível perceber que os picos correspondentes às diferentes transições nas NMs estão em energias cerca de 5 meV menores que seus correspondentes nas amostras as-grown. Este deslocamento em energia é consistente com o relaxamento do parâmetro de rede dentro dos QDs inferido pelas medidas de difração de raios-x. Resta-nos, portanto, compreender a origem do aumento de intensidade do sinal de PL para os QDs.

### 3.4.2 Interpretação devido à depleção das bandas

Nas amostras estudadas neste trabalho os QDs estão consideravelmente próximos da superfície. A proximidade do nível de Fermi com a superfície leva a uma curvatura de banda nessa região. O nível de Fermi no GaAs (001) para amostras com dopagem tipo p de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , como as usadas neste trabalho, fica aproximadamente no meio do *gap*. No nosso caso  $eV_s \sim 0.6 \text{ eV}$ , onde  $e$  é a carga do elétron e  $V_s$  o potencial de superfície. Nas figuras 3.12 (a) e (b) é possível ver uma representação esquemática da estrutura de banda das amostras as-grown de 70 nm e 26 nm, respectivamente. A largura do poço de potencial dos QDs foi exagerada para uma melhor visualização. A profundidade  $d$  da região de depleção na superfície de uma amostra dopada é dada por

$$d = \left( \frac{V_s \epsilon \epsilon_0}{e N_a} \right)^{1/2} , \quad (1)$$

onde  $\epsilon_0$  e  $\epsilon$  são as permissividades do vácuo e do meio, respectivamente, e  $N_a$  é a densidade de portadores de carga no *bulk* (dopagem tipo p de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) [38]. Assim, para as amostras apresentadas aqui temos  $d \sim 150 \text{ nm}$ , o que indica que os QDs estão dentro da região de depleção. Para calcular a curvatura de banda induzida é necessário saber o comprimento de Debye  $L$ , dado por

$$L = \sqrt{\frac{kT \epsilon \epsilon_0}{2e^2 N_a}} , \quad (2)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T = 20 \text{ K}$ . Então a dependência do potencial com a profundidade  $z$  pode ser expressa como

$$eV(z) = eV_s e^{-z/L} . \quad (3)$$

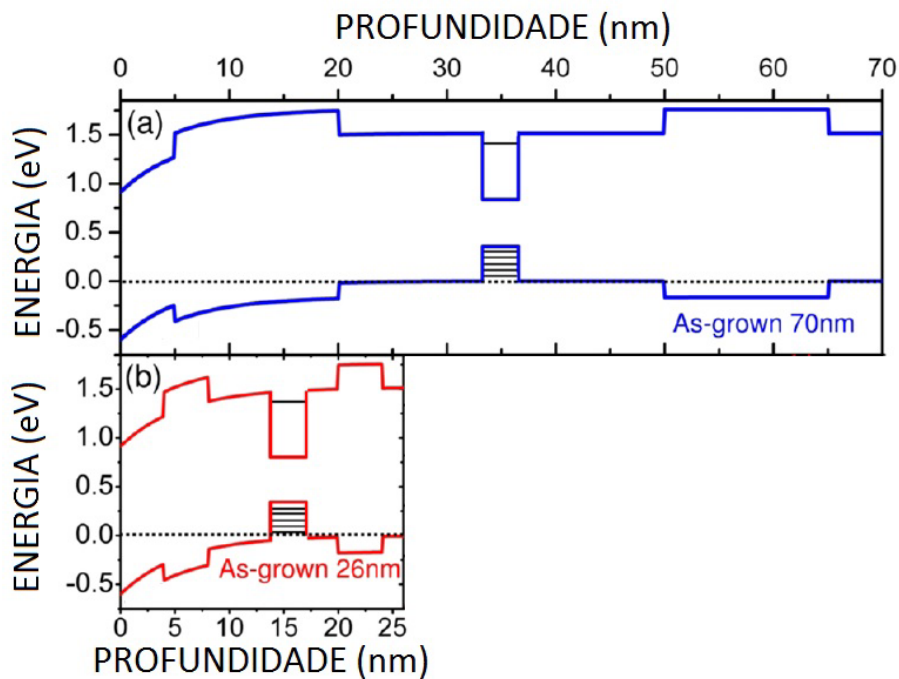


Fig 3.12 – Esquema da estrutura de banda das amostras as-grown (a) 70 nm e (b) 26 nm. A largura do poço de potencial dos QDs foi exagerada para melhor visualização [35].

A depleção altera a posição do nível de Fermi em relação ao *gap* do InAs, fazendo com que apareçam estados de buracos vazios. O fato da emissão da amostra as-grown 26 nm ser mais fraca que da as-grown 70 nm, observado na figura 3.9, pode ser explicado pela posição dos QDs dentro da região de depleção, o que realoca buracos para regiões mais profundas da amostra, seguindo o campo elétrico criado pela depleção dos portadores.

Outro efeito da depleção que pode ser observado na figura 3.9 é a alteração das intensidades relativas dos vários picos próximos da energia do GaAs. Esses picos se tornam mais intensos nas amostras as-grown, onde a curvatura das bandas na vizinhança da superfície torna menos efetiva a captura de buracos pelo poço da banda de valência. O pico do banda a banda, do exciton e do doador-carbono aceitador são vistos em 1.519, 1.515 e 1.48 eV, respectivamente, enquanto o da *wetting layer* pode ser visto em 1.44 eV.

O aumento no sinal de PL para as amostras lifted em relação às amostras as-grown, observado na figura 3.11, pode indicar que ocorreu a formação de uma nova região de depleção nas NMs devido à formação de uma segunda superfície, mudando a

emissão dessas amostras. Na figura 3.13 podemos ver uma representação esquemática da estrutura de banda das amostras de NMs considerando a depleção de ambos os lados do filme.

O potencial elétrico devido a cada região de depleção é superposto, gerando uma estrutura de banda simetricamente curvada. O campo elétrico criado em cada região de superfície leva os buracos para o centro da NM, aumentando a recombinação nos estados excitados dos QDs. Para a amostra de 70 nm a curvatura de banda não muda consideravelmente a energia da banda de valência na posição dos QDs. Já para a amostra de 26 nm, a menor espessura faz com que os QDs sofram muita influência dos campos elétricos criados em cada superfície. A parte de baixo da banda de valência da posição dos QDs está agora abaixo da energia de Fermi por aproximadamente 150 meV (um terço da profundidade do poço dos QDs). Os níveis de energia acima do nível de Fermi estão inicialmente vazios, logo podem ocorrer recombinações. Porém, o acúmulo de buracos devido à depleção popula os níveis abaixo do nível de Fermi, abaixando-o e gerando um número maior de recombinações para energias mais altas, efeito visível na figura 3.11 (b). Esse efeito, muito observado em nanofios de semicondutores [39-43], é observado aqui pela primeira vez para camadas bidimensionais.

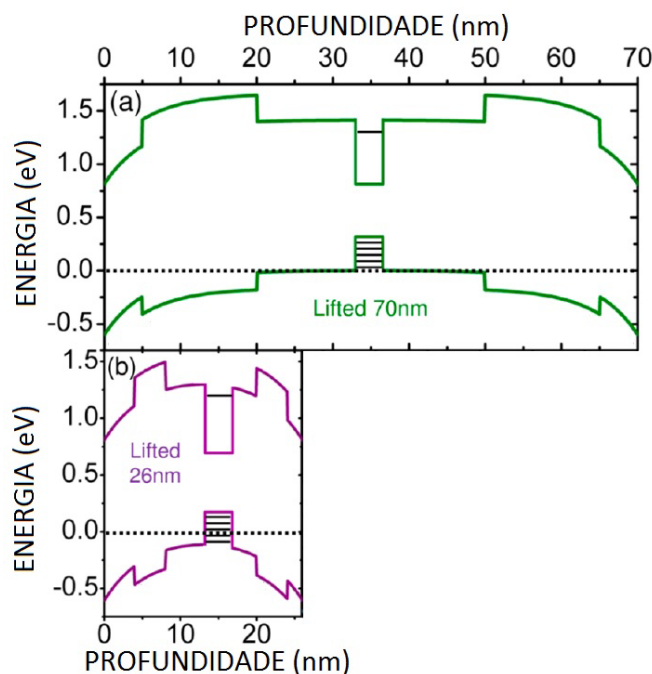


Fig 3.13 – Esquema da estrutura de banda das amostras lifted (a) 70 nm e (b) 26 nm. A largura do poço de potencial dos QDs foi exagerada para melhor visualização [35].

### 3.5 Discussão

No experimento de PL discutido anteriormente, mesmo utilizando potências muito baixas ainda é possível observar todas as energias de recombinação. Se um experimento similar fosse realizado para QDs em um perfil de potencial sem a presença das barreiras, estados excitados não seriam observados para potências baixas de excitação, deixando visível apenas a transição correspondente ao nível fundamental. Ao analisar o aumento de sinal ótico nas NMs devemos ter em mente que as barreiras de AlGaAs dirigem os portadores de carga para as regiões dos QDs e que o campo elétrico intrínseco criado é bastante fraco próximo dos QDs, se comparado às superfícies. Os buracos criados movem-se para a região dos QDs, preenchendo os sete níveis de buraco e criando um potencial atrativo para os elétrons. Dessa forma, o único nível de elétron é mantido ocupado mesmo para potências mais baixas de excitação.

Em resumo, neste capítulo foram estudadas amostras de heteroestruturas contendo QDs de InAs em matrizes de GaAs/AlGaAs com confinamento quântico. Filmes de 70 nm e 26 nm de espessura foram crescidos e transferidos para novos substratos por dois diferentes métodos, um baseado na liberação da membrana em água (lifted) e outro utilizando um polímero (PMMA). As propriedades estruturais e óticas das amostras, tanto no substrato original (as-grown), quanto transferidas foram estudadas por difração de raios-x em ângulo de incidência rasante, simulação via método de elementos finitos e fotoluminescência. Estruturalmente as amostras transferidas apresentaram baixo nível de mosaicidade em relação às mantidas no substrato original, conservando uma boa qualidade cristalina. Além disso, os mapas de *strain* das amostras obtidos por FEM não apontam grandes diferenças das NMs em relação às estruturas as-grown. As medidas de PL mostraram um surpreendente aumento de sinal das amostras de NMs relativamente às as-grown, principalmente para 26 nm. O fenômeno foi explicado como sendo uma consequência da formação de áreas de depleção simétricas nas duas superfícies das NMs. Um ponto a ser destacado é que a depleção pode ser usada para aumentar ou reduzir o número de portadores em certas regiões de NMs, uma vez que ela é alterada mudando a dopagem, o tipo do semiconductor e a posição da camada opticamente ativa dentro da nanomembrana.

## Capítulo 4

# Crescimento de nanoestruturas de InAs em membranas de Si (001)

### 4.1 Morfologia das amostras e processamento

O uso de substratos de Si na indústria de dispositivos eletrônicos é intenso, apesar dos mesmos não serem considerados templates cristalinos ideais para qualquer tipo de material. É desejável tornar a abrangência do uso de Si como suporte ainda maior, e isto pode ser realizado quando filmes muito finos do material são liberados. Soltar NMs, com espessuras da ordem de dezenas de nanômetros, com substratos de *silicon-on-insulator* (SOI) dá acesso a possibilidades únicas devido ao seu comportamento elástico. Como já foi mostrado no capítulo 3, um processo de liberação da NM do seu substrato original pode gerar configurações da rede cristalina do material que não seriam possíveis apenas por métodos de crescimento comuns, podendo alterar significativamente a resposta optoeletrônica de dispositivos baseados nessas NMs [44, 45].

Neste capítulo discutimos parte do nosso trabalho acerca de QDs descobertos de InAs crescidos sobre Si. As amostras utilizadas são compostas por um substrato de Si

(001), uma camada de 3  $\mu\text{m}$  de  $\text{SiO}_2$  e uma camada de 7 nm de Si (obtida por polimento controlado). Esse sistema é utilizado para a liberação parcial da camada superior de Si, onde 0.6 ML de InAs são depositados. Devido à diferença de parâmetro de rede de 10 % em relação ao Si, formam-se ilhas de InAs a partir de 0.3 ML de deposição. Antes da deposição do InAs a heteroestrutura Si/ $\text{SiO}_2$ /Si foi litograficamente modificada para ter padrões em forma de mesas quadradas com tamanho lateral de 20  $\mu\text{m}$  e 4  $\mu\text{m}$ , conforme está representado em uma visão lateral no passo 1 da figura 4.1 (a) e também por cima no lado esquerdo da figura 4.1 (b). As mesas são definidas por litografia ótica e a amostra é corroída com  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (1:3) e HF (3 vol %). Uma corrosão lateral de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  do  $\text{SiO}_2$  foi realizada utilizando HF: $\text{H}_2\text{O}$  (1:9). Como a camada de 7 nm de Si contém defeitos, este último passo também cria algumas áreas circulares no meio das mesas nas quais o  $\text{SiO}_2$  é corroído, produzindo “bolhas” em que a camada fina de Si fica parcialmente solta do substrato, como uma NM. Uma visão lateral desse processo está representada no passo 2 da figura 4.1 (a), enquanto uma visão de cima pode ser vista no lado direito da figura 4.1 (b), onde as regiões amarelas indicam áreas afetadas pela corrosão. Após o processo que libera parte da camada de Si do substrato o InAs é depositado a 470 °C, a uma taxa de deposição de 0.01 ML/s até uma cobertura total de 0.6 ML. Ilhas com altura média aproximada de 11 nm e densidade de  $1 \times 10^{10}$  ilhas/ $\text{cm}^2$  são formadas [46]. Uma visão lateral do processo está representada esquematicamente no passo 3 da figura 4.1 (a). A figura 4.1 (c) mostra uma imagem obtida por microscopia ótica onde é possível observar as mesas, tanto de 20  $\mu\text{m}$  quanto de 4  $\mu\text{m}$  de tamanho lateral.

Utilizando-se medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível ver quanto da camada de  $\text{SiO}_2$  é corroída ao longo do processo. Pela figura 4.2 (a) podemos perceber que nas bordas das mesas a corrosão faz com que aproximadamente 1.2  $\mu\text{m}$  de Si contendo InAs passe a ser NM livre do substrato, enquanto nas regiões de defeitos ao longo das mesas temos bolhas de aproximadamente 2.4  $\mu\text{m}$  de diâmetro onde o  $\text{SiO}_2$  foi corroído, conforme mostra a figura 4.2 (b). Além disso, pelas imagens de MEV é possível ver que a densidade de ilhas é menor na região onde houve corrosão de  $\text{SiO}_2$  em relação às áreas não atacadas quimicamente nas mesas.

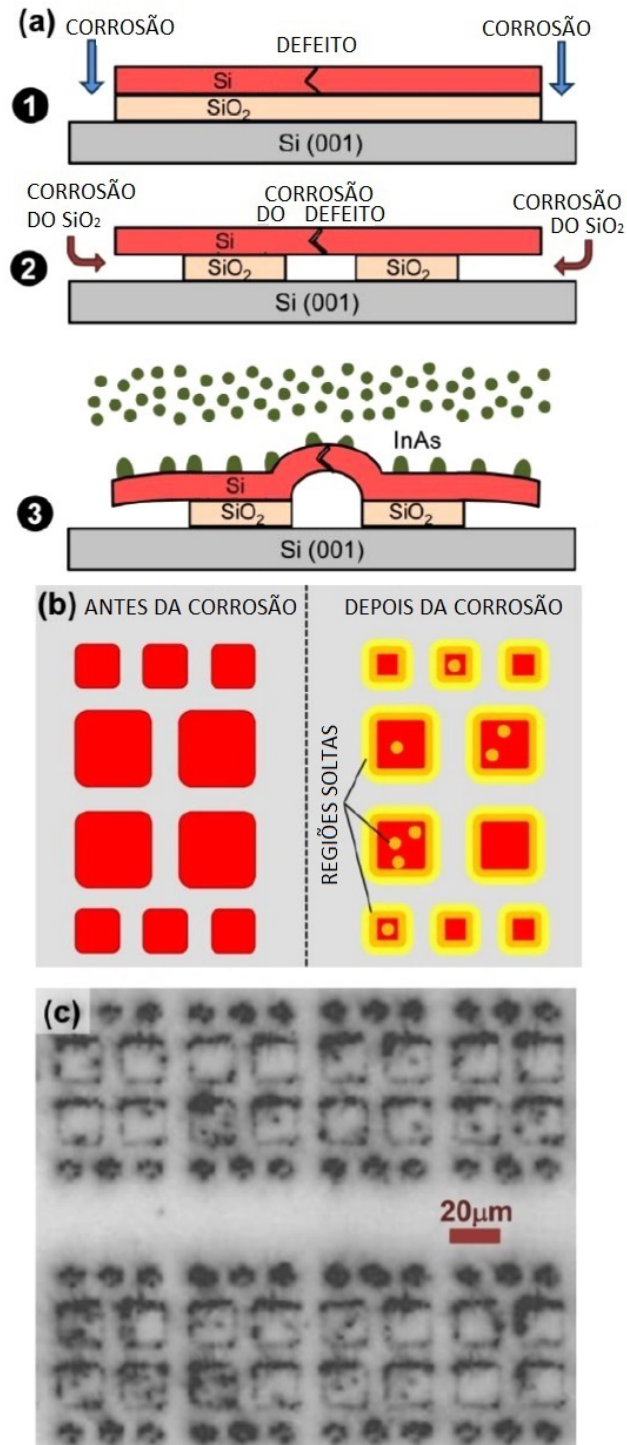


Fig 4.1 – (a) Representação esquemática da visão lateral da morfologia da heteroestrutura estudada, bem como do processamento ao qual ela foi submetida. (b) Visão superior da amostra, onde as mesas são representadas em vermelho e as áreas afetadas pela corrosão em cinza. O lado esquerdo representa a amostra litografada antes da corrosão lateral do SiO<sub>2</sub>, enquanto o lado direito representa a superfície após a corrosão de cerca de 1 μm de SiO<sub>2</sub> nas bordas das mesas e de áreas circulares de aproximadamente 1 μm de raio onde havia defeito (áreas corroídas lateralmente em amarelo). (c) Imagem da amostra obtida por microscopia ótica [47].

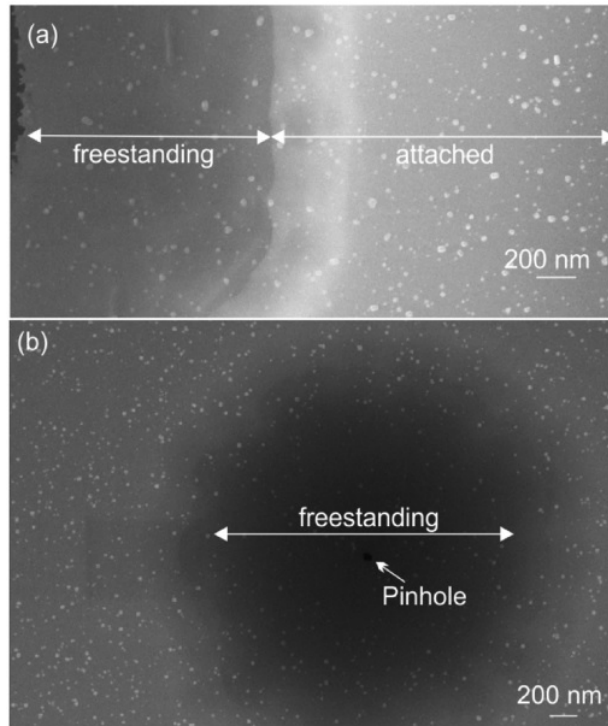


Fig 4.2 – Imagens de MEV da amostra, onde pode ser visto o quanto a camada de SiO<sub>2</sub> foi corroída (a) nas bordas e (b) nos defeitos (pinholes) das mesas. Freestanding indica as regiões onde ocorreu a corrosão de SiO<sub>2</sub>, attached representa a parte sem corrosão e pinhole indica a posição do defeito [46].

Para a determinação da concentração de ilhas em cada região da amostra medidas de AFM foram realizadas. Na figura 4.3 (a) vemos uma imagem de AFM de uma região ao redor de um defeito após o processo de corrosão, onde é possível ver que a região que não está mais presa ao SiO<sub>2</sub> se curva, formando uma espécie de bolha com altura maior que 100 nm. O diâmetro da bolha é de aproximadamente 2.6 μm, o que está em concordância com o mostrado da figura 4.2 (b). O perfil lateral visto na figura 4.3 (b) mostra que a altura da bolha é de aproximadamente 120 nm, resultado que indica que as ilhas de InAs podem transferir parte de seu *strain* para o substrato. Comparando o diâmetro da bolha (a distância em linha reta de dois pontos opostos da borda da bolha) com o comprimento do material que está ligando estes pontos, deduzimos um *strain* médio de  $\epsilon_{Si} = 0.29\%$  (valor obtido usando apenas a figura 4.3 (a)). As figuras 4.3 (c) e (d) mostram um zoom das regiões marcadas como 1 e 2 na figura 4.3 (a), respectivamente, sendo 1 uma área fora da bolha e 2 uma região no centro da bolha [46]. Nota-se que a densidade de ilhas nas duas regiões é semelhante.

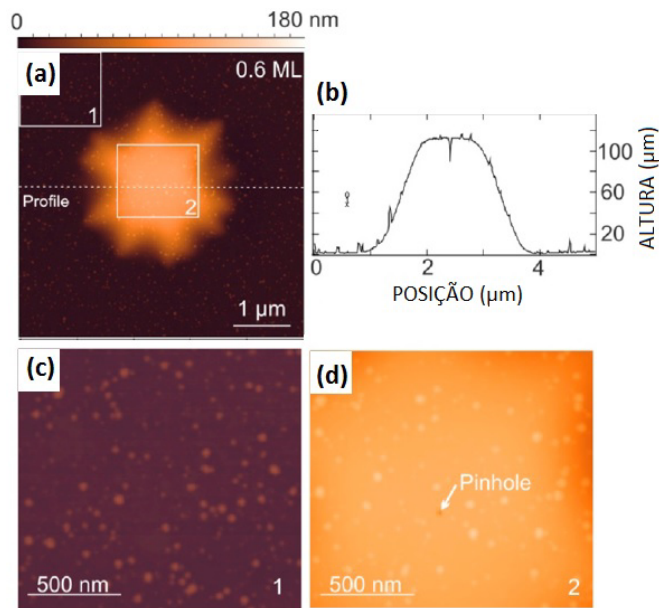


Fig 4.3 – (a) Imagem de AFM de uma região ao redor de um defeito, onde ocorreu a corrosão de SiO<sub>2</sub>. (b) Perfil da imagem (a) passando pelo centro da bolha. (c) e (d) Imagens ampliadas das regiões marcadas como 1 e 2 em (a), respectivamente, onde 1 é uma área fora da bolha e 2 é uma região da bolha [46].

## 4.2 Determinação do estado de deformação das ilhas de InAs:Si

### 4.2.1 Estado de *strain* médio

Para determinar o *strain* médio ao qual as ilhas de InAs estão submetidas nesse sistema, medidas de GID foram realizadas na linha XRD2 do LNLS. Analisando varreduras angulares nas proximidades da reflexão (2 2 0) do Si foi possível construir um mapa do espaço recíproco, visto na figura 4.4. Na posição (2 2 0) é possível ver um pico muito intenso e fino, proveniente do substrato. Em (1.8 1.8 0) vemos um pico mais difuso, atribuído às ilhas, como esperado para o InAs *bulk*, que tem parâmetro de rede cerca de 10 % maior que o do Si. Esse pico perde intensidade de forma assimétrica a medida em que o mapa progride em direção à posição do espaço recíproco do pico do substrato, fato que está relacionado ao espalhamento pelas ilhas existentes nas regiões

que não estão mais ligadas ao substrato (NMs), evidenciando que elas têm um estado de *strain* diferente.

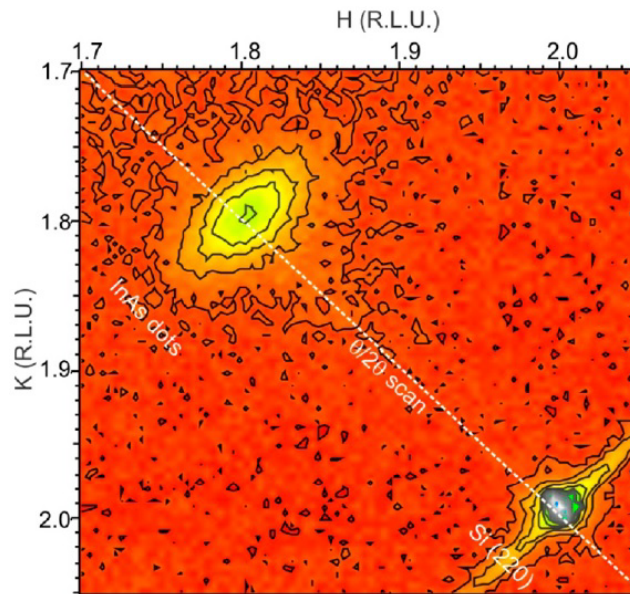


Fig 4.4 – Mapa do espaço recíproco na vizinhança da reflexão (2 2 0) do Si. O pico intenso e fino na posição (2 2 0) corresponde ao substrato de Si. O pico difuso em (1.8 1.8 0) é atribuído às ilhas. O decaimento assimétrico do pico difuso indica que as ilhas nas regiões livres do substrato (NMs) apresentam um estado de *strain* diferente [46].

Para verificar mais detalhadamente o estado de *strain* das ilhas, uma varredura radial ( $\theta-2\theta$ ) ao longo da linha mostrada na figura 4.4 foi realizada. A figura 4.5 mostra o gráfico obtido por esta medida. O pico intenso e fino em  $H = K = 2$  é proveniente do substrato de Si e em  $H = K = 1.8$  temos o pico das ilhas, que pode ser decomposto em duas gaussianas, as quais estão representadas pela linha contínua verde e pela linha pontilhada azul. Da posição de cada pico é possível determinar o parâmetro de rede no plano de cada uma das duas contribuições, obtendo  $6.045 \text{ \AA}$  para a gaussiana contínua verde e  $6.018 \text{ \AA}$  para a gaussiana pontilhada azul. O espalhamento proveniente da área onde o  $\text{SiO}_2$  foi corroído é menos intenso que da área onde ele não foi, devido ao fato de termos mais material preso ao substrato que solto, além do desalinhamento cristalográfico de parte do material que está curvado, não satisfazendo localmente a lei de Bragg. A maior parte das ilhas correspondentes à gaussiana contínua verde estão relaxadas e, portanto, apresentam parâmetro de rede próximo do InAs *bulk* uma vez que o pico indica um *strain* compressivo de apenas  $\epsilon_{\text{InAs-relaxadas}} = 0.2 \%$ . Já a gaussiana

pontilhada azul, que representa uma parcela menor de ilhas, apresenta um um parâmetro de rede médio centrado em um *strain* compressivo  $\epsilon_{\text{InAs-NM}} = 0.7\%$  em relação ao InAs *bulk*, com incerteza de 0.05 %. A gaussiana pontilhada azul é atribuída às ilhas crescidas nas regiões de NM (onde o SiO<sub>2</sub> foi corroído), que têm um *strain* compressivo responsável por levar seu parâmetro de rede em direção ao do Si. O *strain* encontrado de  $\epsilon_{\text{InAs-NM}} = 0.7\%$  concorda com a transferência de *strain* média de  $\epsilon_{\text{Si}} = 0.29\%$  obtida pelas medidas de AFM.

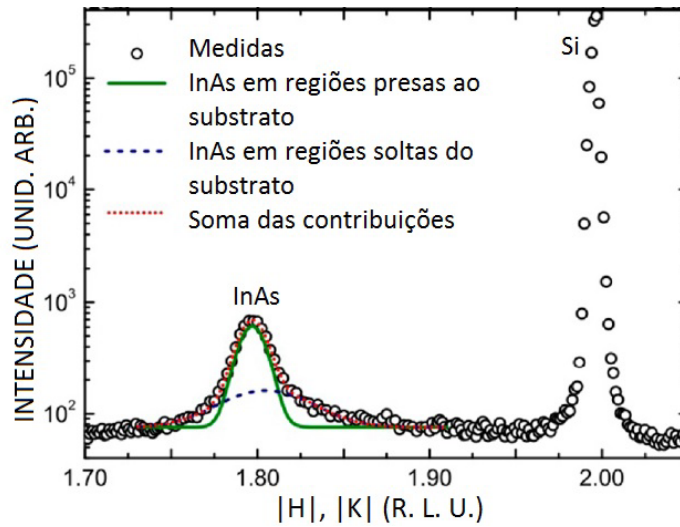


Fig 4.5 – Varredura radial de difração de raios-x mostrando o pico correspondente ao substrato de Si em (2 2 0) e das ilhas de InAs em (1.8 1.8 0). O pico das ilhas pode ser decomposto em duas gaussianas, uma referente à área presa ao substrato e outra às regiões soltas (NM) [46].

As gaussianas mostradas na figura 4.5 foram usadas para determinar a distribuição de *strain* nas ilhas de InAs. Para as ilhas nas regiões de NMs a largura da gaussiana pontilhada azul aponta para uma distribuição de *strain* de 2.5 %. Como o pico da gaussiana está em  $\epsilon_{\text{InAs-NM}} = 0.7\%$ , então o *strain* das ilhas varia de 1.95 % compressivo até 0.55 % tensivo.

Os resultados de difração de raios-x indicam claramente que parte das ilhas de InAs (interpretadas como sendo da NM) têm um *strain* médio de 0.7 %. A distribuição de *strain* deve ser proveniente do forte gradiente de parâmetro de rede dentro das ilhas nas regiões de NMs, ou indica que cada ilha tem um *strain* médio que depende de sua

posição nas NMs . A segunda hipótese foi qualitativamente validada por simulações de elementos finitos em um trabalho anterior ao desta dissertação [46].

#### 4.2.2 Medidas de nanofoco – *strain* local

Embora os resultados descritos anteriormente tenham apontado para alterações no *strain* das ilhas de InAs não foi possível medir diretamente a transferência de *strain* das ilhas para a NM de Si. O experimento descrito abaixo permite observar diretamente essa transferência de *strain*. Medidas de difração com nanofoco (conhecidas atualmente como K-mapping) foram realizadas nessas amostras utilizando o feixe de raios-x nanofocalizado da linha ID01 do ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*). O feixe foi focalizado em  $300 \times 700 \text{ nm}^2$  (vertical x horizontal) usando uma Fresnel Zone Plate de  $300 \mu\text{m}$  de diâmetro. A energia do feixe foi fixada em  $9.816 \text{ keV}$  (comprimento de onda de  $1.263 \text{ \AA}$ ), de forma que as reflexões (0 0 4) do Si e do InAs estariam nos ângulos  $2\theta$  iguais a  $55.47^\circ$  e  $49.31^\circ$ , respectivamente. Um conjunto de estágios piezoelétricos com loop fechado foi utilizado para movimentar a amostra e fazer varreduras no plano da superfície.

A figura 4.6 (a) mostra uma varredura radial  $\theta$ - $2\theta$  de uma borda de mesa. Além do pico intenso e fino da reflexão (0 0 4) do Si proveniente do substrato é possível ver um pico difuso correspondente às ilhas de InAs para valores menores de  $q_z$  (um parâmetro de rede maior). Tendo em vista a posição do pico do InAs podemos deduzir que as ilhas apresentam uma distribuição de parâmetro de rede fora do plano centrada em um *strain* tensivo de  $\varepsilon_{\text{perp}} = 2.1 \%$ , com uma incerteza de  $0.3 \%$ . As figuras 4.6 (b-d) mostram os mapas de intensidade nano-focalizados coletados com o ângulo  $2\theta$  do difratômetro fixo para as posições marcadas em 4.6 (a). Nestes mapas bidimensionais do espaço real a escala de cor representa a intensidade do espalhamento na condição de Bragg escolhida na vizinhança da reflexão (0 0 4) do InAs (b) e do Si (c para o máximo do pico e d para uma região com *strain* compressivo). Os mapas têm uma área de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  e foram obtidos por varreduras dos estágios piezoelétricos xy em passos de  $0.5 \mu\text{m}$ .

O sinal obtido no mapa da figura 4.6 (b) para o InAs (contagem de 10 s por ponto) é muito fraco devido ao fato do volume de material ser reduzido. Neste mapa as regiões de maior intensidade correspondem às áreas das mesas que não sofreram corrosão, onde a condição de Bragg para a reflexão (0 0 4) pode ser vista para todas as ilhas. Nas regiões corroídas as ilhas apresentam alguma desorientação, o que diminui a intensidade de dada condição de difração do InAs. Um sinal forte para o Si (contagem de 0.03 s por ponto) é visto nos mapas das figuras 4.6 (c) e (d). A remoção do SiO<sub>2</sub> debaixo da camada fina de Si deixa NMs nas regiões dos defeitos e nas bordas, que podem ser melhor visualizadas na figura 4.6 (d), uma vez que boas porções de Si com *strain* compressivo espalham com maior intensidade nas regiões liberadas do substrato.

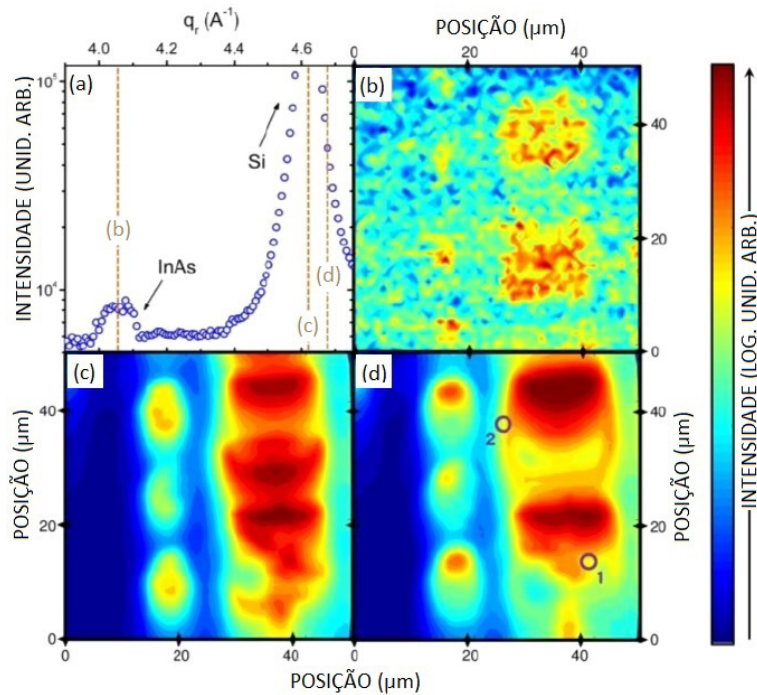


Fig 4.6 – (a) Varredura radial  $\theta$ - $2\theta$  perto do pico (0 0 4) do Si da borda da mesa correspondente à posição marcada como 2 em (d). (b-d) Mapas de intensidade nano-focalizados coletados para diferentes valores de  $q_z$  de acordo com as posições marcadas em (a). A escala de cor está em escala logarítmica, aumentando do azul para o vermelho [47].

Uma vez que as ilhas de InAs podem transferir *strain* para a NM de Si, que sofre uma curvatura com tal processo [46], é de grande interesse poder quantificar a transferência não homogênea de *strain* por medidas de nano-difração. Uma vez que a

intensidade na vizinhança da reflexão (0 0 4) do InAs é muito fraca é necessário explorar a vizinhança da reflexão (0 0 4) do Si. Os 7 nm de Si soltos do substrato devem apresentar um *strain* fora do plano consideravelmente diferente das regiões de Si preso ao substrato, devido à transferência de *strain* das ilhas. Para mostrar esse efeito diretamente, foram coletados 25 mapas nanofocalizados em diferentes ângulos de incidência em torno da reflexão (0 0 4) do Si, usando variações angulares de até 0.3°. Tal procedimento levou à obtenção de 84625 quadros produzidos pelo detector bidimensional para as 25 diferentes condições de Bragg. Mapas tridimensionais do espaço recíproco foram construídos convertendo as posições e coordenadas angulares dos quadros obtidos em  $q_x$ ,  $q_y$  e  $q_z$ , como mostrado na figura 4.7. A figura 4.7 (a) mostra o mapa 3D reconstruído para a posição indicada como 1 na figura 4.6 (d), enquanto a figura 4.7 (b) corresponde à posição indicada como 2 em 4.6 (d). Com os mapas 3D do espaço recíproco foi possível computar as coordenadas do centro de massa de intensidade do pico de Bragg para as dadas posições. Para a posição 1  $q_z$  máximo está em  $4.62784(4) \text{ \AA}^{-1}$ , correspondendo a um parâmetro de rede de  $5.43066(5) \text{ \AA}$ . Para a posição 2 temos  $q_z$  máximo em  $4.62832(4) \text{ \AA}^{-1}$ , o que corresponde a um parâmetro de rede de  $5.43009(5) \text{ \AA}$ . Esses valores são compatíveis com um *strain* compressivo fora do plano para o Si em regiões que sofreram corrosão.

Com essa técnica é também possível descobrir, para as bordas das mesas, o valor máximo da inclinação da rede  $\eta$  do Si, dada por

$$\eta = \cos^{-1} \left( \frac{q_z}{Q_{004}} \right) \quad , \quad (1)$$

onde  $q_z$  é a posição do centro de massa em tal direção nos mapas da figura 4.7 e  $Q_{004}$  é a condição de transferência de momento total, também obtida pelo centro de massa tridimensional, dado por  $Q_{004} = (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2)^{1/2}$ . Tal procedimento levou a valores de  $\eta = 0.2016^\circ$  para o mapa da figura 4.7 (a) e  $\eta = 0.1962^\circ$  para o mapa de 4.7 (b). A diferença foi de apenas  $\Delta\eta = 0.0054^\circ$ .

Os dados obtidos também possibilitaram a construção de um mapa que mostra a condição mais forte de  $Q_{004}$  para cada posição da amostra, como visto na figura 4.8. O

*strain* fora do plano  $\varepsilon_{\text{perp}}$  está relacionado à variação do espaçamento entre os planos atômicos  $d_{004} = 2\pi/Q_{004}$  e pode ser obtido para cada posição da amostra através da relação  $\varepsilon_{\text{perp}} = (d_{004,\text{medido}} - d_{004,\text{Si-bulk}}) / d_{004,\text{Si-bulk}}$ , onde  $d_{004,\text{Si-bulk}}$  é o parâmetro de rede do Si *bulk* (5.4315 Å). Pela figura 4.8 é possível perceber que as bordas das mesas apresentam mais *strain* compressivo fora do plano que as regiões no interior das mesas. Lembremos aqui que o *strain* compressivo fora do plano na NM de Si origina-se do *strain* tensivo no plano, introduzido pela presença das ilhas de InAs. Regiões que apresentam um acentuado gradiente de *strain* revelam áreas que sofreram curvatura após a corrosão do SiO<sub>2</sub>. Valores intermediários de  $Q_{004}$  podem ser encontrados em regiões afastadas das mesas, devido ao espalhamento por parte do Si abaixo da camada de SiO<sub>2</sub>.

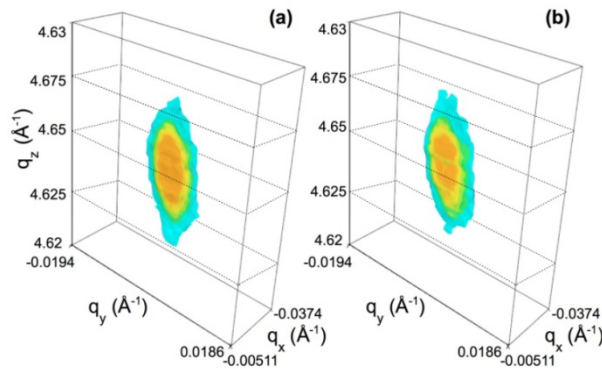


Fig 4.7 – Mapas tridimensionais do espaço recíproco reconstruídos para (a) a posição indicada como 1 e (b) a posição indicada como 2 na figura 4.6 (d) [47].

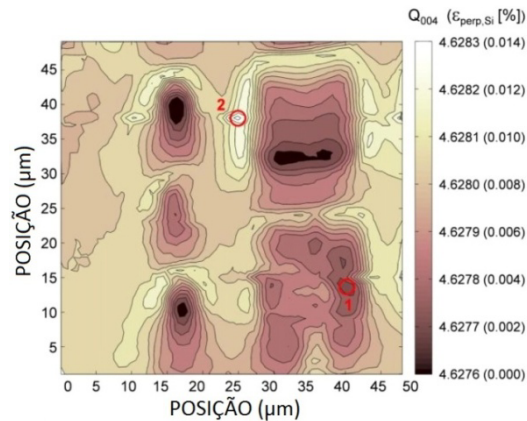


Fig 4.8 – Mapa da condição mais forte de  $Q_{004}$ , mostrando o *strain* transferido para a camada de Si para cada posição da amostra. As marcas indicadas como 1 e 2 representam as regiões onde os mapas 3D correspondentes às figuras 4.7 (a) e (b) foram medidos, respectivamente [47].

### 4.2.3 Comparação quantitativa com elementos finitos

Com o objetivo de avaliar o *strain* transferido das ilhas de InAs para a membrana de Si, uma simulação por elementos finitos utilizando o COMSOL foi realizada. O sistema foi desenhado seguindo as características da amostra real: o tamanho da ilha simulada equivale ao tamanho médio de uma ilha real e o tamanho lateral do substrato simulado, juntamente com condições de borda de simetria, são fiéis à densidade de ilhas encontrada por AFM. A espessura do substrato de Si considerado foi de 7 nm. Uma malha livre foi utilizada para o processo. 110541 elementos foram alocados ao longo da estrutura, sendo 89532 na região da ilha. Variando o *strain* na interface Si/InAs ( $\epsilon_{\text{In-plane, InAs}}$ ) foi possível avaliar o *strain* transferido para a camada de Si ( $\epsilon_{\text{perp, Si}}$ ). O resultado pode ser visto na figura 4.9, para o *strain* na interface variando de 0 a 5 %. O *strain* perpendicular transferido para o Si foi obtido avaliando-se o campo de deslocamento perpendicular (cujo mapa pode ser visto no *inset* da figura 4.9) ao longo do substrato de Si, de forma a obter  $\epsilon_{\text{perp, Si}} = du_z/du$ . Um comportamento linear do *strain* foi observado devido ao fato do sistema ter dimensões finitas. A condição de *strain* correspondente à posição indicada como 2 na figura 4.8 e o *strain* transferido para a camada de Si estão marcados por setas vermelhas. Dessa forma, um *strain* médio compressivo no plano de 1.4 % é responsável por um *strain* médio tensivo fora do plano de 0.0145 % transferido para a camada de Si.

Tal resultado indica que o sistema cresceu com uma epitaxia parcial, uma vez que nenhum *strain* deveria ser transferido para a camada de Si caso as ilhas tivessem uma deposição Volmer-Weber desde o princípio em um sistema rígido. O valor do *strain* no plano utilizado para a simulação produz um relaxamento nas ilhas de InAs correspondente a um *strain* perpendicular tensivo de 1.5 % [1], que pode ser comparado ao *strain* perpendicular tensivo de 2.1 % para o InAs observado na figura 4.6 (a). Como o FEM é baseado em teoria de elasticidade contínua, a quantidade restante de *strain* perpendicular tensivo medido pode ser um efeito da superfície do InAs devido ao tamanho reduzido das ilhas, bem como um efeito de descasamento na interface, que seria resultante de pequenos erros locais de *misfit* da rede cristalina devido ao processo de polimento da amostra para afinar a camada superior de Si até 7 nm.

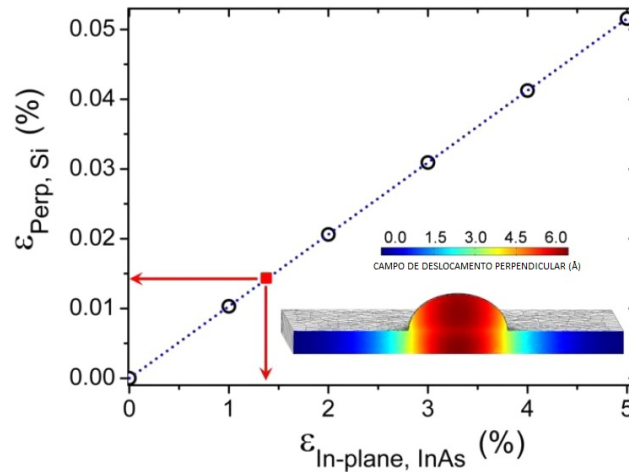


Fig 4.9 – Análise do *strain* médio transferido para a camada de Si variando o *strain* na interface Si/InAs via FEM. As setas vermelhas indicam o *strain* correspondente à posição marcada como 2 na figura 4.8. A figura inserida mostra o campo de deslocamento perpendicular do modelo utilizado para a análise [47].

### 4.3 Discussão

Neste trabalho foram estudadas amostras contendo ilhas de InAs em Si, onde parte da camada de Si foi liberada do substrato. A técnica de difração com nanofoco (K-mapping) foi utilizada para medir o *strain* transferido das ilhas de InAs para a membrana de Si. Os resultados, baseados em mapas tridimensionais do espaço recíproco, bem como em uma análise da condição de máxima transferência de momento para cada posição da amostra, mostram que o parâmetro de rede da membrana de Si é alterado pela presença das ilhas. Isso indica uma epitaxia parcial do sistema não observada para deposições de InAs em Si *bulk* [17, 48, 49], uma vez que um crescimento do tipo Volmer-Weber de InAs não poderia transferir *strain* algum para o Si, já que nanoestruturas de InAs relaxam plasticamente logo após o início da deposição em substratos rígidos. O sistema também foi analisado via FEM, e a concordância entre os resultados medidos e simulados mostram que mesmo para membranas tão finas (7 nm) a teoria de elasticidade contínua ainda pode ser utilizada para inferir o estado de *strain*.

# Capítulo 5

## Método de correlação direta de elementos finitos e difração de raios-x

### 5.1 Detalhes do procedimento computacional

Neste curto capítulo discutiremos a utilização direta de simulações de elementos finitos para a obtenção de perfis de difração de raios-x em nanoestruturas. Este é um trabalho cujo procedimento de extração de dados já está finalizado. Comparamos aqui os resultados obtido por simulação com uma medida realizada em um sistema de anéis quânticos, para efeito de verificação da potencialidade do método. Vimos nos capítulos anteriores que através de resultados obtidos com o COMSOL Multiphysics é possível mapear propriedades como *strain* ou o campo de deslocamento do material. O software permite ainda fazer cortes dos perfis de strain em direções determinadas pelo usuário, bem como exportar matrizes tridimensionais com as propriedades desejadas (dispostas em um grid regular no qual os objetos simulados estão inseridos). Tais resultados podem ser interpretados como uma matriz quadridimensional de dados, onde cada linha da matriz representa um volume de material da estrutura que está sendo analisada e as colunas representam a posição (x, y, z) e uma propriedade avaliada pelo programa (ex:

deslocamento em x, *strain* em z, etc...). O COMSOL deixa aberto ao usuário a opção de exportar matrizes desse tipo, diretamente compatíveis com o MATLAB, o qual é capaz de realizar extensos cálculos numéricos com matrizes.

Um ponto interessante a ser salientado tendo em vista esse tipo de integração possível para os dois softwares é a utilização da transformada de Fourier (FFT) tridimensional de um objeto no espaço real para obter o padrão de espalhamento do mesmo objeto no espaço recíproco. Assim, a FFT de um objeto submetido a um campo de deslocamento (e, em consequência a um *strain*) pode ser de grande valia para um estudo integrado com difração de raios-x, afim de se obter propriedades de nanomateriais (constantes elásticas no COMSOL podem ser modificadas para valores diferentes dos valores *bulk*).

Para realizar a FFT de um sistema tridimensional aperfeiçoamos um script já existente, cujo formato anterior resultou do trabalho da estudante Caroline Calseverino, em colaboração com os Profs. Ângelo Malachias e Rogério Paniago. Em linhas gerais o algoritmo para obter mapas de espaço recíproco segue os passos listados abaixo:

a) escolhe-se a reflexão a ser simulada [ex: (111), (004), (220), etc];

b) o programa importa uma matriz de dados exportados do COMSOL contendo uma grade regular de elementos e, para cada elemento, dados do campo de deslocamento em cada direção (*u*, *v*, *w*) e a densidade de massa local do material ( $\rho_{local}$ );

c) as fases de cada objeto (alterações na propagação das ondas esféricas de raios-x que resultam no mapa simulado) são atribuídas como  $\phi_{Matriz} = q_x * u_x + q_y * u_y + q_z * u_z$  e  $\phi_{Nanoestrutura} = q_x * (u_x + \delta) + q_y * (u_y + \delta) + q_z * (u_z + \delta)$ , onde  $\delta = a_{InGaAs} - a_{GaAs}$  para o caso de nanoestruturas III-V estudadas aqui;

d) o objeto em espaço real é representado por uma grade de amplitudes da forma  $AmpObjeto_{local} = \rho_{local} * exp(i * \phi_{local})$ ;

e) efetua-se a transformada de Fourier para a extração da intensidade de espalhamento final, que é dada por  $I = FFT_n(AmpObjeto) * conj[FFT_n(AmpObjeto)]$ , onde n é a dimensão da FFT (no nosso caso n = 3) e a função conj produz o complexo conjugado de seu argumento.

Os objetos simulados neste capítulo são monocamadas e bicamadas de anéis quânticos de InGaAs embebidos em GaAs, onde o objetivo era determinar o *strain* na interface InGaAs/GaAs e a posição relativa dos anéis no sistema de dupla camada. Nossa contribuição para o algoritmo já existente foi a determinação de condições para a obtenção de dados de alta resolução (o algoritmo produzia poucos pontos em espaço recíproco) e sua adaptação para obter varreduras unidimensionais com muitos pontos (exige interpolações e uso de grandes matrizes de dados). A figura 5.1 mostra um fluxograma com o passo a passo do método utilizado.

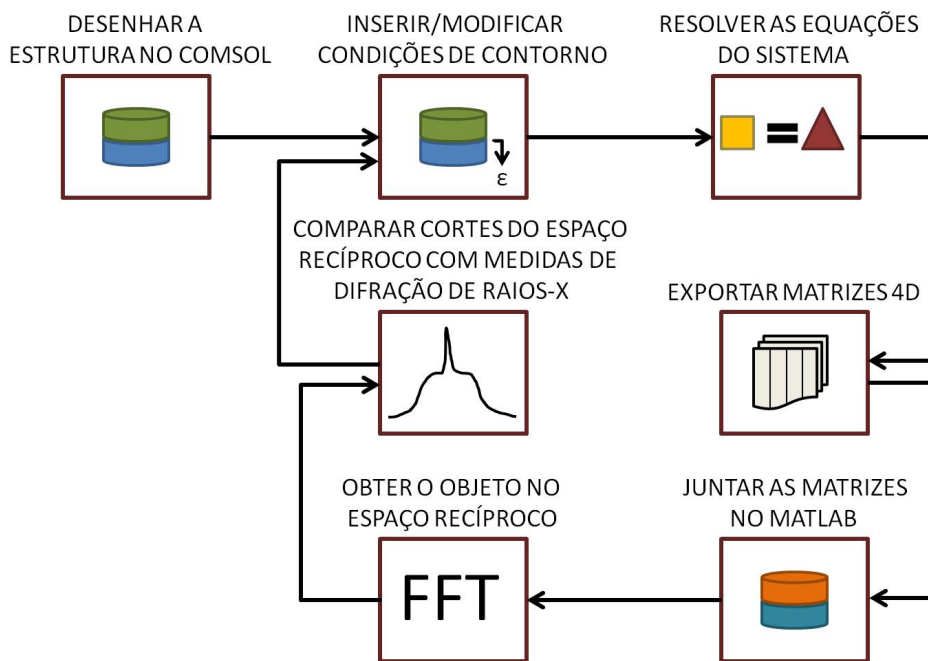


Fig 5.1 – Fluxograma representando o passo a passo do procedimento utilizado para simulação do padrão de difração das nanoestruturas via FEM.

## 5.2 Caso experimental

Inicialmente simulei o caso de uma monocamada de anéis, introduzindo condições de contorno periódicas nas laterais de um bloco contendo um anel para reproduzir a densidade espacial do conjunto real de anéis no mesmo plano. Os desenhos dos anéis neste capítulo e as condições de contorno seguem tamanhos e densidade de

nanoestruturas obtidas por TEM e AFM. Uma malha livre foi utilizada para o processo. 96750 elementos foram alocados ao longo da estrutura, sendo 34347 na região do anel. Um corte do que foi obtido com o COMSOL Multiphysics mostrando um mapa do deslocamento perpendicular ao plano de crescimento desse objeto é mostrado na figura 5.2. Dentro do contorno que pode ser visto do anel superior utilizamos as constantes elásticas do GaAs e, portanto, o sistema se comporta apenas como parte da matriz do substrato. Podemos perceber que o deslocamento foi zero para o fundo do desenho, refletindo a idéia de um substrato muito grande em relação ao anel. No centro do anel é possível ver uma região paralela à superfície inferior de contato anel-matriz que não sofre deslocamento.

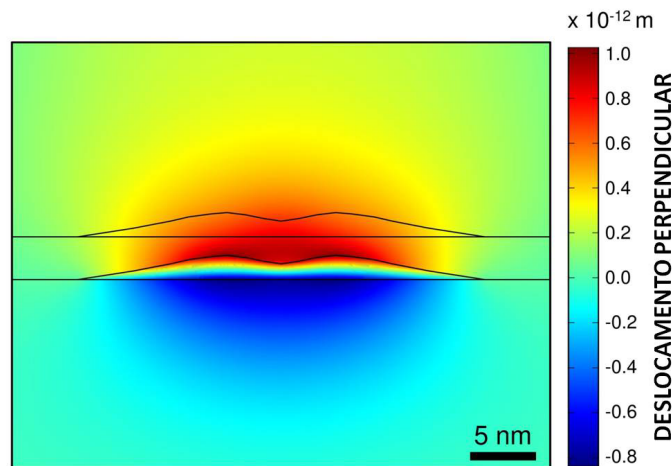


Fig 5.2 – Imagem de um corte do objeto simulando uma monocamada de anéis de InGaAs em GaAs obtida através do COMSOL Multiphysics.

Com este objeto foi possível exportar quatro matrizes quadridimensionais, onde as três primeiras colunas de todas elas continham a posição (x, y, z) de cada porção do material e a última coluna continha informação sobre o deslocamento em x, deslocamento em y, deslocamento em z e a densidade para cada ponto da nanoestrutura. Após realizar o processo previamente descrito foi possível obter um gráfico  $\theta$ - $2\theta$  de intensidade em função de  $q_r$  centrado no pico do GaAs (220). Vale salientar aqui que o objetivo era obter um gráfico simulado e sobrepô-lo da melhor maneira possível ao perfil de difração de raios-x. Tal procedimento foi repetido várias vezes, alterando a

concentração de InAs dos anéis (consequentemente o *strain* na interface), para obter o gráfico que melhor se aproxima da realidade, desvendando assim qual deve ser a composição dos anéis no sistema real. Entretanto, sabemos que o sistema real possui uma distribuição de tamanho nas suas nanoestruturas, e que as mesmas podem não ter composição homogênea (dentro de cada anel de InGaAs a concentração de In pode variar localmente [50]). Portanto, o modelo utilizado é apenas uma simplificação. O gráfico final do processo é visto na figura 5.3, onde os círculos pretos são os pontos experimentais obtidos nas medidas de difração, enquanto a linha vermelha é o resultado obtido pela simulação. Para chegar a ele foi necessário considerar que os anéis possuíam um *strain* na interface equivalente a apenas 2 % de InAs e 98 % de GaAs (apesar de sabermos por medidas de difração anômala que a composição de In é de 25 % [51]). Como a diferença de parâmetro de rede (*strain* no plano) para uma interface de In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>As/GaAs que preservasse os parâmetros de rede *bulk* é da ordem de 1,75 %, vemos que as nanoestruturas estão submetidas a uma grande deformação compressiva (o *strain* na interface desse sistema é de 0.14 %).

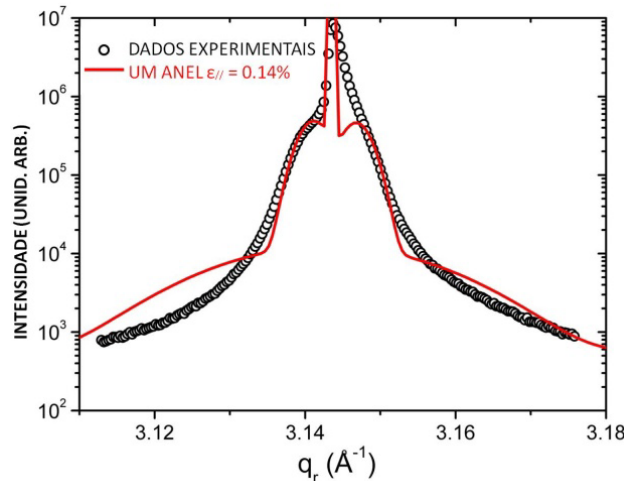


Fig 5.3 – Varredura radial  $\theta$ - $2\theta$  da monocamada de anéis de InGaAs em GaAs. Os pontos em preto representam medidas reais de difração de raios-x, enquanto a curva em vermelho veio da simulação.

Para trabalhar com a bicamada foi necessário considerar três casos possíveis para o crescimento heteroepitaxial do material: (i) a camada superior poderia crescer com os anéis perfeitamente alinhados aos da camada inferior; (ii) o topo de um lado do

anel da camada inferior poderia se alinhar com o topo do outro lado do anel da camada superior; (iii) o topo de um anel poderia se alinhar com o vale do outro. O terceiro caso gerou resultados muito distantes das medidas de difração de raios-x. Dessa forma todo o processo deve ser considerado levando-se em conta os dois primeiros casos (a amostra real provavelmente contém uma combinação dos dois). Para a avaliação de ambos os casos foi utilizada uma malha livre. 196224 elementos foram alocados para o caso dos anéis alinhados, sendo 24685 na região dos anéis. Para os anéis deslocados o total de elementos era de 181068, sendo 24858 na região dos anéis. A figura 5.4 mostra um mapa de deslocamento perpendicular ao plano de crescimento para ambos os casos. Nesta simulação o anel superior é composto de InGaAs, diferentemente do caso mostrado na figura 5.2.

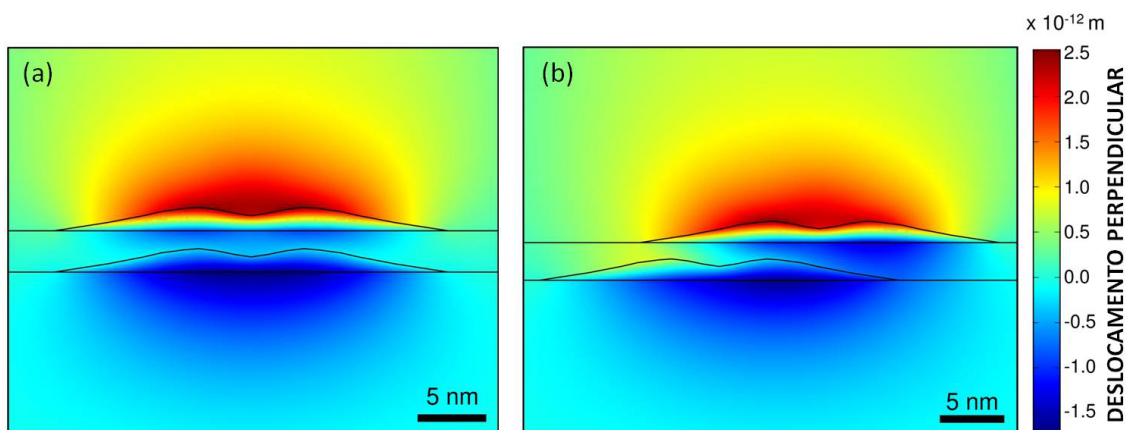


Fig 5.4 - Imagem de um corte do objeto simulando uma bicamada de anéis de InGaAs em GaAs obtida pelo COMSOL Multiphysics para (a) anéis alinhados e (b) anéis deslocados.

O mesmo procedimento realizado para o caso da monocamada foi repetido para os dois casos considerados aqui. Os gráficos  $\theta$ - $2\theta$  de intensidade em função de  $q_{\parallel}$  centrados no pico do GaAs (220) são mostrados na figura 5.5. Os círculos pretos representam medidas de difração de raios-x, a linha vermelha vale para a simulação do caso onde o anel superior está deslocado em relação ao inferior e a linha pontilhada azul é do caso onde os anéis estão alinhados. Os melhores resultados para a simulação indicam que o anel inferior deve apresentar um *strain* na interface de 0,15 %, enquanto o anel superior deve ter um *strain* na interface de 0,21 %. Estamos trabalhando para

determinar a proporção entre anéis alinhados e deslocados na amostra real (o processo exigirá a medida de outra reflexão no plano).

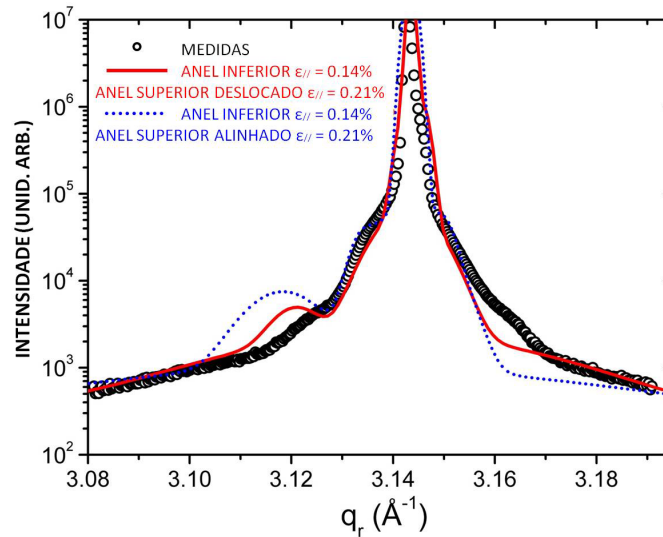


Fig 5.5 - Varredura radial  $\theta$ - $2\theta$  da bicamada de anéis de InGaAs em GaAs. Os pontos em preto representam medidas reais de difração de raios-x, a curva em vermelho mostra a simulação para o caso onde os anéis superiores estão deslocados em relação aos inferiores e a curva pontilhada em azul é o resultado da simulação para o caso de anéis alinhados.

### 5.3 Discussão

Neste capítulo sistemas contendo monocamadas e bicamadas de anéis de InGaAs em GaAs foram analisados afim de determinar a concentração de InAs nos anéis. Uma análise por elementos finitos utilizando o COMSOL e o MATLAB, que já haviam sido úteis nos trabalhos relacionados aos capítulos 3 e 4, proporcionou a comparação direta com medidas de difração de raios-x na busca de propriedades dessas nanoestruturas. No capítulo 3, utilizamos FEM para mostrar que as propriedades estruturais das nanomembranas em análise não se alteravam consideravelmente após a liberação das mesmas a ponto de aumentar ordens de grandeza a atividade ótica. Foi, portanto, apenas a verificação qualitativa de um resultado experimental. No capítulo 4, FEM foi utilizado para interpretar as medidas previamente realizadas nas membranas,

permitindo extrair quantitativamente o *strain* transferido do InAs para o Si. Porém, ainda não existia a possibilidade de comparar diretamente simulações e medidas de difração de raios-x. No capítulo 5, a análise computacional feita por elementos finitos, bem mais complexa se comparada às dos capítulos precedentes, foi diretamente confrontada com as medidas de difração de raios-x. O procedimento, bem mais trabalhoso do ponto de vista computacional, foi repetido diversas vezes mudando as condições iniciais do problema afim de encontrar um resultado comparável ao que foi obtido pela técnica experimental.

## Conclusão

Nanoestruturas semicondutoras têm sido extensivamente estudadas nas últimas décadas. O uso de técnicas aperfeiçoadas de processamento que mantêm uma boa qualidade cristalina de filmes semicondutores contendo pontos quânticos com propriedades óticas e eletrônicas relevantes para a indústria de dispositivos baseados em nanotecnologia tornou-se uma realidade na última década. Nesta dissertação mostramos como técnicas de difração de raios-x, simulação por método de elementos finitos e fotoluminescência podem ser utilizadas em conjunto para determinar propriedades estruturais e óticas de nanomembranas contendo pontos quânticos de InAs em GaAs, inferir a configuração de camadas finas contendo anéis de InGaAs em GaAs e determinar o estado de *strain* em nanomembranas onde InAs foi crescido diretamente em Si.

Mostramos que a técnica de difração de raios-x em ângulo de incidência rasante é capaz de determinar com boa precisão variações de *strain*. Tal técnica nos permite também avaliar o grau de mosaicidade e, conseqüentemente, a qualidade cristalina dos filmes estudados. Uma vez que a aplicabilidade de nanomembranas semicondutoras depende fortemente da preservação da sua rede cristalina e essas medidas permitem obter resultados quantitativos não disponíveis em medidas de microscopia (eletrônica e por varredura com sonda). Técnicas desse tipo tornam-se de grande interesse para a avaliação de uma pequena amostragem de nano-objetos que serão produzidos em escala para aplicações (caso das nanomembranas), permitindo averiguar seu estado de deformação. O uso de simulações de elementos finitos corrobora a magnitude das mudanças estruturais esperadas para nanomembranas, evidenciando de maneira precisa em alguns casos – como no aumento da atividade ótica dos sistemas do cap. 3 – quais

fenômenos resultam de alterações no estado de deformação das mesmas e quais devem ser atribuídos a modificações na estrutura eletrônica dos sistemas investigados.

Demonstramos também que a técnica de difração de raios-x com nanofocalização (que estará disponível no novo síncrotron brasileiro, em breve) permite mapear diretamente a transferência de *strain* em nanomembranas. Nesse caso, a reconstrução de mapas tridimensionais do espaço recíproco permitiu verificar tal fenômeno em um sistema de nanomembranas de InAs:Si, onde relações epitaxiais não haviam sido detectadas para substratos rígidos. Uma análise por elementos finitos mostrou o quão próximas nossas conclusões estavam de resultados teóricos e que, ainda nessa dimensão, a teoria de elasticidade contínua pode descrever as principais alterações que ocorrem no sistema após o crescimento das nanoestruturas. Novamente, tais resultados não podem ser obtidos por técnicas como microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão, também utilizadas nas amostras que estudamos.

Por fim, mostramos que o método de simulação por elementos finitos pode ser confrontado diretamente com resultados de difração de raios-x em espaço recíproco. Tal possibilidade, que certamente será explorada em trabalhos ulteriores a esta dissertação, amplia a abrangência dos métodos de FEM e difração de raios-x, integrando-os e permitindo a verificação de configurações estruturais cuja observação direta por técnicas de microscopia não pode ser realizada.

# Apêndice A

## Lista de artigos publicados

- Observation of Emission Enhancement Caused by Symmetric Carrier Depletion in III–V Nanomembrane Heterostructures - **Lucas Atila Bernardes Marçal**, Barbara Luiza Teixeira Rosa, Gustavo A. M. Safar, Raul O. Freitas, Oliver G. Schmidt, Paulo Sergio Soares Guimarães, Christoph Deneke, Angelo Malachias, ACS Photonics, **1**, 863 (2014). - Descrito no capítulo 3

- Direct evidence of strain transfer for InAs island growth on Si compliant substrates - **L. A. B. Marçal**, M.-I. Richard, R. Magalhães-Paniago, M. Huang, O. G. Schmidt, Max G. Lagally, T. U. Schüllli, Ch. Deneke, A. Malachias - submetido (2015). - Descrito no capítulo 4

- Structural and magnetic confinement of holes in the spin-polarized emission of coupled quantum ring–quantum dot chains - Vivaldo Lopes-Oliveira, Yuriy I. Mazur, Leonardo Dias de Souza, **Lucas A. Bernardes Marçal**, Jiang Wu, Marcio Daldin Teodoro, Angelo Malachias, Vitaliy G. Dorogan, Mourad Benamara, Georgiy G. Tarasov, Euclides Marega, Jr., Gilmar E. Marques, Zhiming M.Wang, Milan Orlita, Gregory J. Salamo, Victor Lopez-Richard, Physical Review B, **90**, 125315 (2014).

## Apêndice B

# Simulações por elementos finitos do *strain* em uma pilha de pontos quânticos

Durante o período desta dissertação também atuamos colaborativamente em um trabalho sobre uma estrutura de multicamadas de QDs de InGaAs enterrados em GaAs, com um anel quântico (QR) na camada superior. Foi possível simular o *strain*, camada por camada, a partir de uma reconstituição das dimensões reais do sistema medidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As simulações realizadas ajudaram no entendimento de como uma camada altera o crescimento heteroepitaxial da próxima e sua deformação. Uma simulação do sistema foi desenhada pelo mestrando utilizando a imagem de MET vista na Fig. B.1. A partir da diferença de parâmetro de rede entre os QDs (cujas composição foi considerada como  $\text{In}_{40}\text{Ga}_{60}\text{As}$ , seu valor nominal), o QR (considerado como  $\text{In}_{25}\text{Ga}_{75}\text{As}$ , de acordo medidas em amostras semelhantes, ver ref. [48]) e a matriz, foi possível extrair perfis ao longo das principais direções cristalográficas da estrutura vista no mapa de *strain* da Fig. B.1. Nesta figura o *strain* está indicado em escala de cores. A cor vermelha (*strain* positivo) indica *strain* tensivo fora do plano (direção  $z$ ), devido à deformação pseudomórfica das estruturas. Um *strain* compressivo aparece no GaAs devido ao descasamento de parâmetro de rede na interface e é indicado pela cor azul (*strain* negativo). Regiões azuis também são vistas acima dos QDs, onde o recobrimento das regiões ricas em InGaAs com GaAs gera uma

compressão do parâmetro de rede vertical. Os tons de verde indicam *strains* próximos de zero. Estas simulações serviram de base para um estudo de alterações nas propriedades óticas de QDs e QRs nas amostras estudadas pelo grupo da UFSCar, com o qual colaboramos [52].

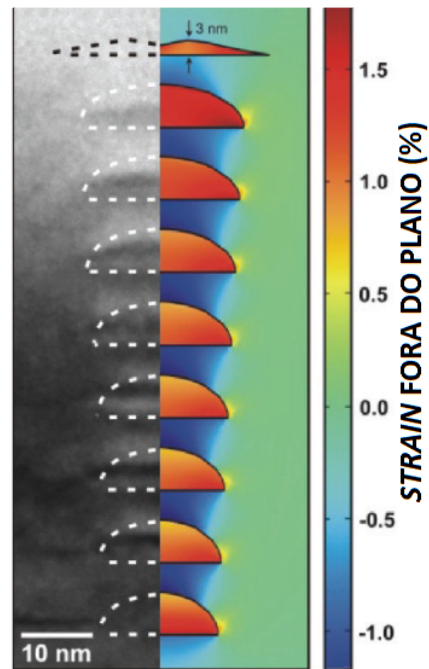


Fig B.1 – Mapa de *strain* obtido por FEM ao lado do perfil da amostra proveniente de medidas de microscopia eletrônica de transmissão. A escala de cores mostra o *strain* fora do plano para essa estrutura, onde vermelho (*strain* positivo) indica *strain* tensivo e azul (*strain* negativo) indica *strain* compressivo.

## Structural and magnetic confinement of holes in the spin-polarized emission of coupled quantum ring–quantum dot chains

Vivaldo Lopes-Oliveira,<sup>1</sup> Yuriy I. Mazur,<sup>2</sup> Leonardo Dias de Souza,<sup>1</sup> Lucas A. Bernardes Marçal,<sup>3</sup> Jiang Wu,<sup>4</sup> Marcio Daldin Teodoro,<sup>1</sup> Angelo Malachias,<sup>3</sup> Vitaliy G. Dorogan,<sup>2</sup> Mourad Benamara,<sup>2</sup> Georgiy G. Tarasov,<sup>5</sup> Euclides Marega, Jr.,<sup>6</sup> Gilmar E. Marques,<sup>1</sup> Zhiming M. Wang,<sup>7</sup> Milan Orlita,<sup>8</sup> Gregory J. Salamo,<sup>2</sup> and Victor Lopez-Richard<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil*

<sup>2</sup>*Arkansas Institute for Nanoscale Materials Science and Engineering, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas 72701, USA*

<sup>3</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-010 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil*

<sup>4</sup>*State Key Laboratory of Electronic Thin Film and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, People's Republic of China*

<sup>5</sup>*Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences, pr. Nauki 45, Kiev-03028, Ukraine*

<sup>6</sup>*Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13.566-590 São Carlos, São Paulo, Brazil*

<sup>7</sup>*Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, People's Republic of China*

<sup>8</sup>*Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, CNRS-UJF-UPS-INSA, Grenoble 38042, France*

(Received 21 January 2014; revised manuscript received 18 July 2014; published 24 September 2014)

The optical analysis of multilayer structures formed from the topmost layer of InGaAs/GaAs quantum rings (QRs) grown on a vertically stacked and laterally aligned InGaAs/GaAs quantum dot (QD) superlattice has been performed to elucidate the nature of the contribution from each layer. These hybrid structures representing a coupled QR chain layer and the layers of self-assembled QD chains display strong optical anisotropy. Unusually strong oscillations are observed in the circularly polarized photoluminescence (PL) intensities under magnetic field for emissions in the spectral range of the QD structure and these oscillations occur simultaneously with weaker oscillations related to the Aharonov-Bohm interference that modulates the emissions from the QR top layer of the structure. The behavior seen in the magneto-PL spectrum is interpreted in terms of joint effects associated to strain, spatial, and magnetic field confinements on the valence band states forming the magnetoexciton ground state of this multilayered structure. The result can be ascribed to a magnetically induced dark exciton contribution where the heavy-hole (type II) state becomes localized outside, whereas light-hole (type I) as well as electron states remain inside the spatial confinement area of the QD.

DOI: [10.1103/PhysRevB.90.125315](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.125315)

PACS number(s): 78.67.Hc, 73.21.La, 71.35.Ji, 78.20.Ls

### I. INTRODUCTION

Nowadays, the advances in growth techniques have resulted in a wide spectrum of nanoscale structures suitable for various applications. Different ordered nanostructures such as dot chains, quantum wires, nanorods, nanogrids, nanodroplets, and nanopillars were already realized [1–8]. In these structures, a flexible engineering of wave function of confined carriers is possible by controlling the overlap between adjacent nano-objects via changes of the space between them [1–3,9].

Very recently, laterally ordered quantum ring chains were fabricated by using the conventional Stranski-Krastanov growth mode [10,11] and attracted both theoretical and experimental interest [12,13]. This method has become the main recipe for fabricating ordered arrays of quantum dots and rings. To attain self-organization of nanoscopic structures with the highest possible uniformity and geometry control, a layer-by-layer growth is indispensable. Unavoidably, a vertical stack of nanoscopic islands is formed in this process. Thus, even when the final goal of a growth is, for instance, the production of ordered quantum rings, the analysis of the potential interference of the subjacent structures in the optical response becomes a paramount need. Thus, we have set two main objectives to be tackled in this work: to elucidate the nature of each contribution to the magneto-optical emission of this kind of system while understanding and contrasting

their differences and to point out the dominant effects. In order to attain these goals, a combination of experimental and theoretical procedures has been gathered to build an accurate framework for the analysis. A versatile model was used to calculate the electronic structure of the valence band. This model provides an analytical solution in the in-plane problem for the quantum ring and the quantum dot, just by parameters changing and accounts for realistic symmetry reduction as perturbations in the presence of magnetic field and strain.

Due to the vertical stacking that produces the self-assembling from the quantum dot (QD) seeds to the quantum rings (QRs) and their lateral alignment, it becomes imperative to assess the relative contribution of each mode to the optical response, since their geometries and strain field propagation may affect the responses differently. Thus, the electronic structure, in particular in the valence band, where anisotropy and deformation potentials are so crucial, must be accounted for. We will show that these effects can be enhanced by the application of a magnetic field.

It has been predicted [13] that the in-plane radial polarization of excitons in finite-width QRs can produce a strong modulation of the oscillator strength of the excitonic transition with magnetic field, due to a topologically determined quantum interference known as the Aharonov-Bohm (AB) effect [13–17]. The AB interference in type-I systems, where both electron and hole move together inside the ring, has

been found in the magneto-PL (photoluminescence) from self-assembled InGaAs/GaAs QR single layer structures [16]. It has also been shown that optical emissions from type-II ZnTe/ZnSe QDs display large and persistent oscillations in both peak energy and intensity, thus indicating the formation of coherently rotating states in magnetic fields [13,18].

In this work, we investigate a hybrid type of structure where one layer of InGaAs/GaAs QRs is grown on a vertical superlattice of InGaAs/GaAs QDs aligned laterally. This hybrid ensemble of nanostructures reveals strong optical anisotropy in the polarized PL spectrum and unusually strong oscillations of PL intensities as a function of magnetic field in both QD and QR spectral emission ranges. These oscillations are observed simultaneously and related to the Aharonov-Bohm interference patterns. Such behavior of the magneto-PL can be understood in terms of joint effects associated to strain, spatial, and magnetic confinements affecting the valence band states forming the magnetoexciton ground state of the hybrid structure.

## II. STRUCTURAL CHARACTERIZATION

Our samples were grown in a molecular beam epitaxy chamber on semi-insulating GaAs(001) substrates. (For more detailed information, see Refs. [10,11].) They are composed of multiple layers of  $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  QDs separated by capping GaAs barriers with the top layer consisting of InGaAs QRs, and are displayed in the atomic force microscopy (AFM) images in Figs. 1(a) and 1(b). The ring-shaped InGaAs nanostructures are clearly preserving the lateral ordering of the seed InGaAs QDs chains along the  $[1\bar{1}0]$  direction. The capping layer thickness separating the dot structures was 4 nm for this sample. As shown in Ref. [4], the regularity and length of QR chains can be improved with lower InGaAs coverage and with the introduction of additional growth interruption times. A morphological and structural analysis of this hybrid QR-QD sample was carried out using a FEI Titan 80-300 transmission electron microscope (TEM) and displayed distinctly the vertically ordered  $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}/\text{GaAs}$  QD layers topped with the final InGaAs/GaAs QR layer, as seen in the left side of Fig. 1(b). The TEM analysis indicates that the rings have an average diameter of  $31.5 \pm 4.5$  nm and a height of 3.0 nm with an areal density of  $\sim 7.9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , whereas the low-lying dots have a smaller average diameter of 15 nm and a height of 6.0 nm with an areal density of  $\sim 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . The rings are larger than dots due to the strong outer diffusion of materials during the dot-to-ring transformation growth process [11].

In order to obtain realistic strain profiles inside the QD and QR layers of our hybrid structure, we used a commercial software package to simulate nanostructures by the finite-element method (FEM). The mechanical strain used is anisotropic. The commercial FEM platform (COMSOL) used in this work has a full library of mechanical properties of semiconductors and is able to provide a full description of III-V systems, in which properties such as Young's modulus, Poisson's ratio, and shear modulus vary accordingly from one main crystallographic direction to another. The modeling is carried out ascribing the main crystallographic axes to the FEM geometry axis. In our case, the  $[001]$  direction was ascribed to the  $z$  (growth/stack) axis, while in-plane  $[100]$  and  $[010]$  directions lie on the  $x$

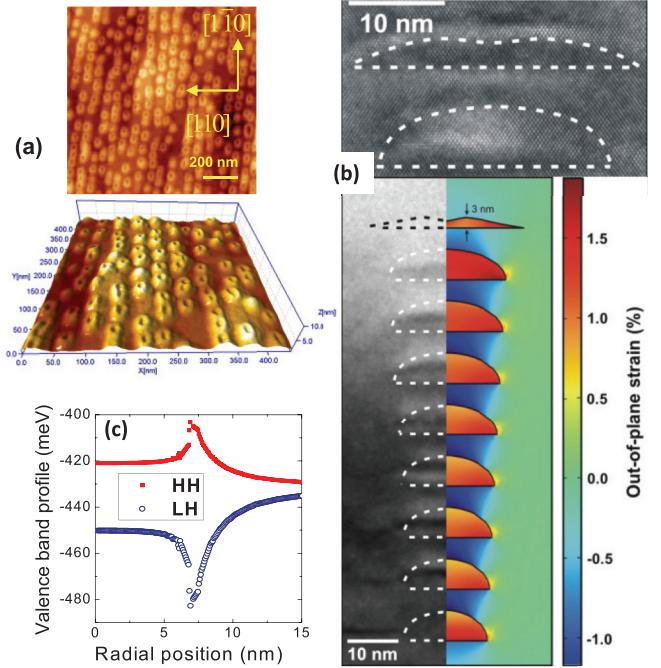


FIG. 1. (Color online) (a) AFM image of the topmost layer containing QR chains grown on an  $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}/\text{GaAs}(001)$  vertical QD superlattice. (b) Left side: Multibeam bright field TEM images of the hybrid multilayered sample used in this work. Right side: The FEM model of the QD/QR stack. For the out-of-plane strain in color code shown on the right, the blue colors are related to compressive (negative) out-of plane strain while green/yellow/red colors denote tensile (positive) out-of-plane strain. Top: High-resolution TEM image of the last two top layers. (c) Calculated valence band deformation potential profiles for repulsive heavy-hole (HH) and attractive light-hole (LH) carriers in the QD region. The position axis represented in panel (c) depicts the coordinate along the radial  $[110]$  direction is on the vertical distance of 0.5 nm from the islands base plane, where  $r = 0$  nm corresponds to the center of the dot.

and  $y$  coordinates (island base plane), respectively. Modeling with isotropic parameters was also performed (considering the elastic constants of the  $(100)$  planes for all positions) and deviations between both results were found to lie within a 10% discrepancy. In this case, lower strain values are found if the material is considered isotropic.

The QD and QR dimensions as well as morphologies were matched to the TEM observations and inserted into a GaAs matrix [19,20]. The In composition inside the QDs was fixed to 40% while at the QRs it was set to 25%. A lateral cut from the FEM results is shown in the right side of Fig. 1(b) superimposed to a TEM image of the QD/QR stack on the left side. The color code with green/yellow/red areas represents regions of the dots and rings subjected to tensile (positive) out-of-plane strain, due to pseudomorphic relaxation under in-plane compressive strain, while blue regions show areas subjected to compressive (negative) strain due to an in-plane lattice expansion associated to GaAs capping regions between QD layers. We have analyzed out-of-plane and in-plane strain profiles (considering the growth direction as  $[001]$ ) along the QD stack. Our study also included a validation of the  $[001]$  strain profile monitoring out-of-plane and in-plane strain

profiles at the base of each QD along the [100], [010], and [110] directions (not shown in the paper for simplicity).

Strain profiles along selected directions are extracted from the FEM data and used for valence band deformation potential calculations as displayed in Fig. 1(c) for the lowest QD according to Ref. [21]. Note the difference between the heavy-hole (HH) and light-hole (LH) energy shifts that would ultimately lead to a difference in the character of the two hole confinement types. Since the HH states will be predominantly confined nearby the lateral QD boundary while the LH states occupy the internal dot region, then heavy-hole optical recombination will display a type-II character, whereas light-hole recombination displays a type-I character. We will prove that the light emission from the ground state excitons with type-II character is forbidden by selection rules, yet they have important influence in the detected PL emission. Although the strain fields built in the process of coherent formation of the quantum dots and rings lead to a structural link between the stack layers, the distance between them inhibits the electronic coupling. However, by rising temperatures beyond the cryogenic values used for the magneto-optical characterization, a net charge transfer can be put in place through hopping mechanisms activated by phonons.

The PL measurements were performed in a variable temperature, closed-cycle, helium cryostat using various laser sources as excitation. The laser spot diameter was  $\sim 20 \mu\text{m}$  and the optical excitation power was kept in the range of  $10^{-7}$ – $10^2 \text{ mW}$ . The PL signals from the sample were dispersed by a monochromator and detected by a liquid-nitrogen-cooled InGaAs photodiode array.

Figure 2(a) shows continuous wave PL spectra measured at different excitation wavelengths and normalized to the maximum PL peak values in each spectrum, with the lines being intentionally displaced vertically for clarity and easier comparison. Two bands, labeled QD at higher energy and QR at lower energy sides, can be identified. Figure 2(b) shows the relative integrated intensities,  $I_{QD}/I_{QR}$ . The relative contribution from the low energy emission band to the total low temperature spectrum increases if the excitation wavelength  $\lambda_{ex}$  is shortened. The band at  $E = 1.079 \text{ eV}$ , is ascribed to ground state excitonic transition from the QR layer. On the contrary, the contribution from the high energy PL band, at  $E = 1.179 \text{ eV}$ , increases if the  $\lambda_{ex}$  value is increased. This high energy band corresponds to excitonic transitions from the buried dot layers. While the absorption coefficient of our multilayered structure depends substantially on the radiation wavelength [22], a short wavelength radiation will be absorbed predominantly by the top QR layer. Therefore, short excitation wavelengths increase the QR contribution to the whole PL spectrum, as can be seen in Fig. 2(a), and reaches only a few buried top dot layers. The deeper the excitation reaches, the larger is the relative intensity difference between QR and QD emission signals. The lateral size of the QRs, as described in Ref. [23], compared to the QDs, will also lead to a shrinkage of the emission energy.

Besides the dot size difference of the dominant vertical stacking, our system is laterally anisotropic. The  $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}/\text{GaAs}$  QDs are aligned in chainlike structures and so are the rings in the top layer. In addition to the alignment along the  $[01\bar{1}]$  direction, the QRs, like the  $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$

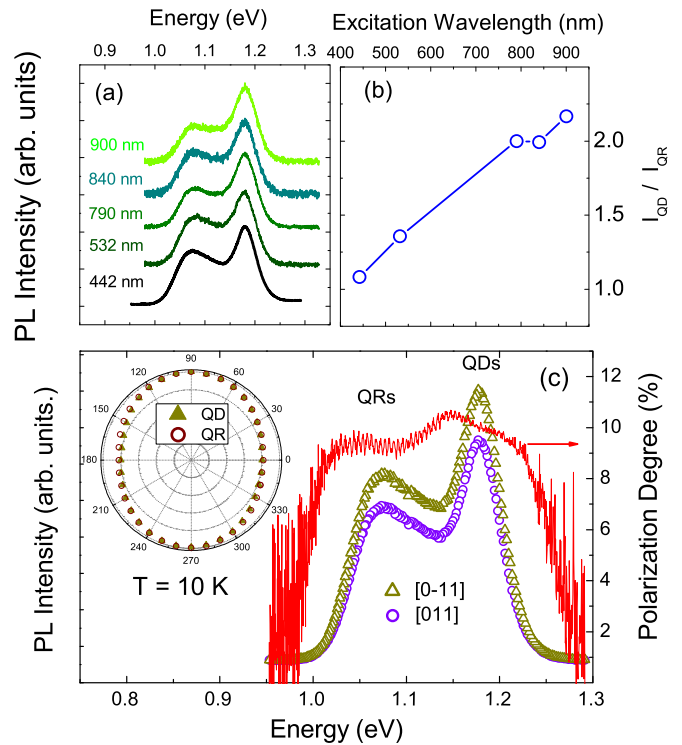


FIG. 2. (Color online) (a) PL spectra measured at different excitation wavelengths. (b) The relative integrated intensities,  $I_{QD}/I_{QR}$ , of dot and ring emission bands increases for increasing excitation wavelength once the deeper dot layers become excited. (c) Low temperature PL spectra, excited with  $\lambda_{ex} = 442 \text{ nm}$  and excitation intensity  $I_{ex} = 7 \text{ W/cm}^2$ , measured for two orthogonal polarizations: parallel to the  $[01\bar{1}]$  and  $[011]$  directions. A polar plot shown on the left, displays the angular anisotropy of the PL spectra as normalized to maximum value of the intensities for both the QD and QR emissions. Note also a degree of polarization near 10% for these emissions.

QDs, are slightly elongated with an elliptical shape along this direction. The reason for elongation of the QDs and QRs is the anisotropic diffusion of In adatoms and the anisotropy of surface free energies and elastic strain distribution. This anisotropy leads to differences on the linearly polarized emissions. Thus, the PL spectra from the QR-QD sample were measured at  $T = 10 \text{ K}$  for two orthogonal polarizations: along the  $[01\bar{1}]$  and  $[011]$  directions. The spectra are shown in Fig. 2(c) together with the linear polarization degree defined as  $\text{PD} = (I_{[01\bar{1}]} - I_{[011]}) / (I_{[01\bar{1}]} + I_{[011]}) \times 100\%$ , where  $I_{[01\bar{1}]}$  and  $I_{[011]}$  are the intensities of the emission polarized along the  $[01\bar{1}]$  and  $[011]$  directions, respectively. The angular dependence of the emission lines for both QDs and QRs is displayed in the polar plot that shows the normalized PL intensity to its maximum value as a function of the polarization direction. We detected a polarization degree at the maximum of QD and QR emissions of around 10%, for these typical elongated dots [24], as also displayed in Fig. 2(c).

### III. MAGNETOPHOTOLUMINESCENCE

Magnetophotoluminescence measurements were performed at 4.2 K and with magnetic fields up to 21 T. A monomode optical fiber with  $5 \mu\text{m}$  core was used to bring

the 640 nm excitation from a diode laser to the sample, with a focus of 1  $\mu\text{m}$  spot and an excitation power of 1 mW. The luminescence from the sample was then collected by a multimode 200  $\mu\text{m}$  optical fiber before being dispersed by a 0.5 m spectrometer and analyzed with a diffraction grating and a nitrogen-cooled CCD. A set of quarter-wave plates and linear polarizers, placed close to the sample were then used to circularly polarize the emissions. Both  $\sigma^-$  and  $\sigma^+$  polarizations were analyzed by setting the quarter-wave plate in  $+45^\circ$  for  $\sigma^+$  with respect to the linear polarizer, and the corresponding  $\sigma^-$  component was obtained by changing the magnetic field to negative values.

For magneto-PL measurements, the emission signals were collected after using an excitation intensity  $I_{ex} = 50 \text{ W/cm}^2$ , and the low temperature spectra for circular polarizations are shown in Fig. 3(a), for  $B = 0 \text{ T}$ , and (b), for  $B = 21 \text{ T}$ . Both lower and higher energy PL bands are blueshifted for increasing magnetic field, regardless of the type of polarized

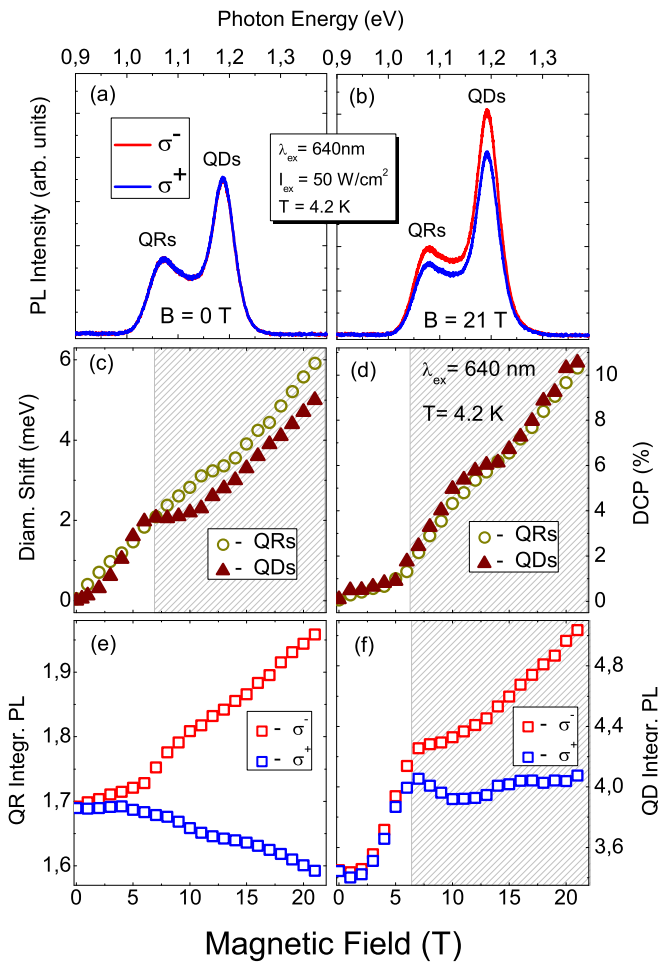


FIG. 3. (Color online) (a), (b) Spectra excited with  $\lambda_{ex} = 640 \text{ nm}$ , excitation power  $I_{ex} = 50 \text{ W/cm}^2$  and measured for the circular polarizations  $\sigma^+$  and  $\sigma^-$  in Faraday geometry for (a)  $B = 0 \text{ T}$  and (b)  $B = 21 \text{ T}$ . (c) Diamagnetic shift of the exciton ground state transitions versus magnetic field. (d) Degree of circular polarization measured at the peak energies, for QDs and QRs  $\sigma^+$  and  $\sigma^-$  emissions. The integrated PL intensities for the hybrid sample, with  $\sigma^+$  and  $\sigma^-$  polarizations measured in Faraday geometry, are shown for QRs (e) and QDs (f) as a function of magnetic field.

emission, although the PL intensities for QR (lower energy) and QD (higher energy) bands behave rather differently as the field is increased. The circular polarized anisotropy that arises, for finite magnetic fields, can be seen in Figs. 3(c) and 3(d). The diamagnetic shift, defined as  $\Delta E_{diam} = [E^{\sigma^+}(B) + E^{\sigma^-}(B)]/2 - E(0)$ , is shown in Fig. 3(c). The positive curvature is characteristic of a diamagnetic behavior and reveals a smooth dependence on the magnetic field up to  $\sim 6 \text{ T}$ . By using a gray-shaded area we have highlighted a region where changes in the diamagnetic curvature can be noted for the QD emission (for field strengths above 6 T). It is seen that the PL emissions split into lower and upper branches due to the Zeeman effect for excitons under magnetic field. As reported in Ref. [25] for a very similar system, the value of Zeeman splitting shows linear dependence on  $B$  and displays a slope of  $\simeq 120 \mu\text{eV/T}$ . By applying this rate to our QD-QR hybrid structure, we estimated the value for the Zeeman splitting on the order of 2.5 meV for  $B = 21 \text{ T}$  in the sample. Taking into account the width  $\simeq 50 \text{ meV}$  of the PL bands for both QD and QR ensembles, we conclude that is not possible to resolve such a small splitting, in our case. Yet, the total shift to higher energies of the PL peak positions with applied field, behaves distinctly as seen in our experiments. For the QR emission line, no sudden changes can be identified in the peak position at the critical field  $B_c = 6 \text{ T}$ , besides the subtle oscillations above  $B_c$  that are ascribed to the changes in the angular momentum of the ground state for increasing magnetic field [16]. The QD superlattice shows a discontinuity on the rate of change at 6 T and then, an almost quadratic increase above  $B_c = 6 \text{ T}$ . However, the degree of circular polarization (DCP), although increasing for increasing  $B$ , displays equal rates for the QR and QD emission bands up to 21 T, as depicted in Fig. 3(d). The QR integrated  $\sigma^\pm$  intensities, displayed in Fig. 3(e), also oscillate slightly displaying changes very similar to the diamagnetic shift behavior, although the integrated  $\sigma^+$  intensities of QD and QR show rather different behavior inside and outside the gray-shaded area. The QR  $\sigma^+$  intensity is almost constant below 6 T and then decreases gradually with increasing field, whereas the  $\sigma^+$  intensity for the QD superlattice increases almost quadratically below 6 T and oscillates slightly around a constant value for fields above 6 T. These drastic changes in PL occurring at  $B \sim 6 \text{ T}$  take place in the energy positions and PL intensities of the QD emission band.

#### IV. ELECTRONIC STRUCTURE

According to the structural characterization, two effects should be considered when analyzing the magneto-optical response: (i) the contrast between the character confinement in the valence band induced by the strain field modulation along the stack and (ii) the elongation of the confinement sites that reduces the cylindrical symmetry of both QDs and QRs. We shall discuss the latter first.

To analyze the effects of increasing eccentricity in the electronic structure we must consider a model that includes the symmetry breakdown and magnetic field within the same framework. The in-plane potential profile used for both the QD and QR shape simulations is given by [23]

$$V(r, \theta) = \frac{a_1}{r^2} + a_2 r^2 - 2\sqrt{a_1 a_2} + \delta r^2 \cos^2(\theta), \quad (1)$$

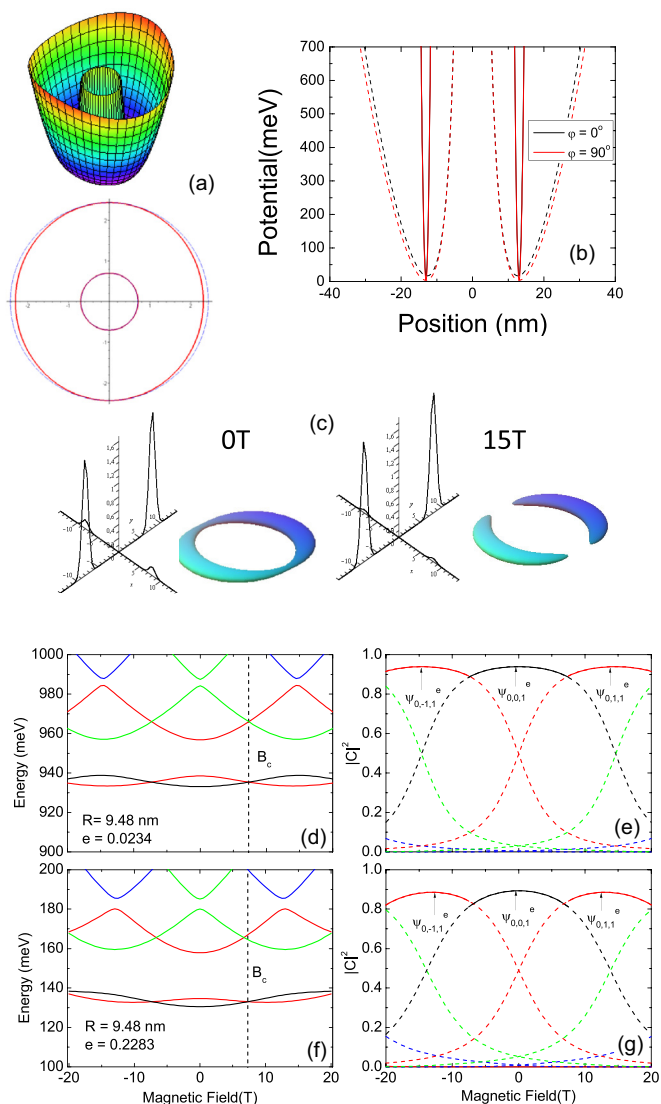


FIG. 4. (Color online) (a) 3D lateral profile used to simulate the ring-shape confinement with the corresponding horizontal cross section in the lower panel: the solid curve represents the ring with eccentricity  $e \neq 0$  and the dashed curve for  $e = 0$ . (b) Lateral QR profile for the two widths characterized in the simulations for two values of the angle  $\theta$ . (c) The conduction band in-plane wave function of the ground state,  $|\Phi^\delta(r, \theta, 0)|^2$ , and the corresponding electronic orbital,  $|\Psi^\delta(r, \theta, z)|^2 = \text{const}$ , for two values of the magnetic field within an eccentric ring confinement, where the predominant character is  $\psi_{0,0,0}^{(e)}$  at  $B = 0$ , and  $\psi_{0,1,1}^{(e)}$  at  $B = 15$  T. (d) Energy levels of an eccentric ring with  $e = 0.0234$  in a magnetic field and (e) the corresponding wave-vector coefficients of the ground state. (f) Energy levels of an eccentric ring with  $e = 0.2283$  in a magnetic field and (g) the corresponding wave-vector coefficients of the ground state.

as illustrated in Fig. 4(a). The parameters  $a_1$  and  $a_2$  are used to define the effective radius and width of the lateral confinement [23]. The corresponding material parameters of the ternary alloy,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , were obtained by linear interpolation of the GaAs and the InAs values reported in Ref. [26] as  $\gamma(x) = \gamma(\text{GaAs}) + x[\gamma(\text{InAs}) - \gamma(\text{GaAs})]$ . For the QD simulation, we set  $a_1 = 0$  and  $a_2 = 181.8$ , while the QR was simulated with  $a_1 = 147.5$  and  $a_2 = 181.8$ . The eccentricity

of the lateral confinement is given by  $e = \sqrt{1 - a_2/(a_1 + a_2)}$  and the simulations will cover the limits of a broad and a narrow QR, as displayed in Fig. 4(b). The QR radius can be calculated as  $R = (a_1/a_2)^{1/4}$  and the vertical confinement has been modeled by a rigid wall model. The solution for the 3D Schrödinger equation,  $\Phi^\delta(r, \theta, z)$ , corresponding to the potential profile in Eq. (1) can be expanded on the basis set,  $\psi_{n,m,l}^{(e/h)}(r, \theta, z)$ , of wave functions for  $\delta = 0$ , as described in Ref. [23],

$$\psi_{n,m,l}^{(e/h)}(r, \theta, z) = \phi_{n,m}^{(e/h)}(r, \theta) \chi_l^{(e/h)}(z) u_{e/h}, \quad (2)$$

where  $u_{e/h} = |j, m_j\rangle$  are the basis functions at the zone center in the Kane model:  $|1/2, \pm 1/2\rangle$ ,  $|3/2, \pm 3/2\rangle$ , and  $|3/2, \pm 1/2\rangle$  for the electron, heavy-hole, and light-hole states, respectively. The planar wave function has the form

$$\begin{aligned} \phi_{n,m}^{(e/h)} &= \frac{1}{\lambda_{(e/h)}} \left( \frac{\Gamma[n + M_{(e/h)} + 1]}{2^{M_{(e/h)}+1} n! (\Gamma[M_{(e/h)} + 1])^2 \pi} \right)^{1/2} \\ &\times \left( \frac{r}{\lambda_{(e/h)}} \right)^{M_{(e/h)}} e^{-im\theta} e^{-1/4(r/\lambda_{(e/h)})^2} \\ &\times {}_1F_1\left(-n, M_{(e/h)} + 1, \frac{1}{2}(r/\lambda_{(e/h)})^2\right), \end{aligned} \quad (3)$$

where  ${}_1F_1$  is the hypergeometric function,  $n = 0, 1, 2, \dots$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , and the rigid wall function is

$$\chi_l^{(e/h)}(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{l\pi z}{L} + \frac{l\pi}{2}\right), \quad (4)$$

with  $l = 1, 2, \dots$ . The corresponding eigenenergies are

$$\begin{aligned} E_{n,m,l}^{(e/h)} &= \left( n + \frac{1}{2} + \frac{M_{(e/h)}}{2} \right) \hbar \omega_{(e/h)} - \frac{m}{2} \hbar \omega_{c(e/h)} \\ &- \frac{\mu_{(e/h)}}{4} \omega_{0(e/h)}^2 r_0^2 + \left( \frac{l^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu_{(e/h)} L^2} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

with  $M_{(e/h)} = \sqrt{m^2 + \frac{2a_1\mu_{(e/h)}}{\hbar^2}}$ ,  $\omega_{c(e/h)} = eB/\mu_{(e/h)}$ ,  $\omega_{0(e/h)} = \sqrt{8a_2/\mu_{(e/h)}}$ ,  $\omega_{(e/h)} = \sqrt{\omega_{c(e/h)}^2 + \omega_{0(e/h)}^2}$ ,  $\lambda_{(e/h)} = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu_{(e/h)}\omega_{(e/h)}}$ , and  $\mu_{(e/h)}$  standing for electron and hole effective masses.

The results for the expansion on the basis  $\Phi^\delta(r, \theta, z) = \sum_{n,m,l} C_{n,m,l} \psi_{n,m,l}^{H,H}(r, \theta, z)$  are displayed in Fig. 4(c) for an eccentric confinement and two values of magnetic field. The broken rotational symmetry affects the wave function that shows a clear elongation as the eccentricity increases. The corresponding energy levels and ground state weight coefficients  $C_{n,m,l}$  for the two profiles described in Fig. 4(b) are plotted in Figs. 4(d) and 4(e), and 4(f) and 4(g), respectively.

Note, in Figs. 4(d) and 4(f), the oscillations of the ground state energy as the magnetic flux increases. As expected, at certain critical fields  $B_c$ , where  $\sqrt{\hbar}/eB_c = R$ , the ground state changes character transiting through branches of increasing values of the angular momentum  $m$ . Yet,  $m$  is no longer a good quantum number for an eccentric confinement due to the coupling of unperturbed levels that follow the selection rules,  $\Delta m = \pm 2$ . The actual character of the ground state, determined by the weight coefficients of the linear expansion for  $e \neq 0$  is shown in Figs. 4(e) and 4(g). For increased eccentricity, as compared to Figs. 4(d) and 4(f), the ground

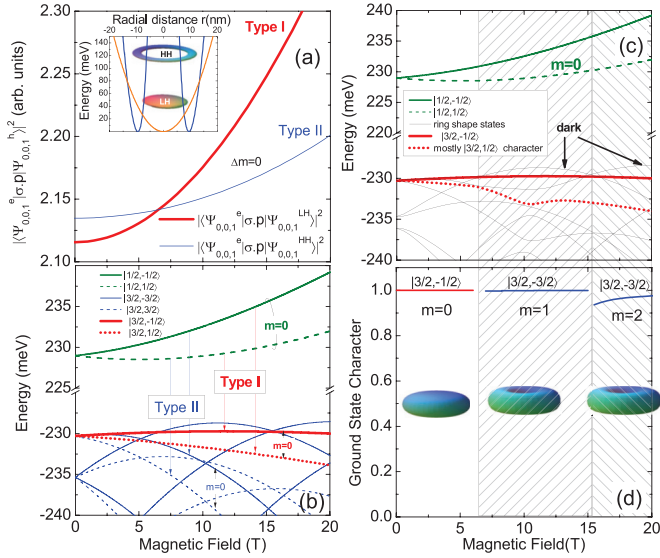


FIG. 5. (Color online) (a) The optical transition matrix elements involving the  $m = 0$  HH and LH states of a QD with  $R = 9.48$  nm and 6 nm height as a function of the magnetic field in the parabolic band approximation. The lateral QD profiles for the HH and LH subbands with a HH in the outer rim and a LH confined inside are shown in the inset. (b) The corresponding upper valence band and lower conduction band states (measured from above the energy gap) in a QD with HH in the outer rim and the electrons and LH confined inside as a function of the magnetic field in the parabolic band approximation. (c) The corresponding energy levels of a similar QD now with  $e = 0.104$  calculated within the  $4 \times 4$  Luttinger model [23].

state energy oscillation decreases while the angular momentum character remains oscillatory with the state hybridization increasing due to stronger interlevel coupling. However, even for highly eccentric confinements, the magnetic field cannot induce a sudden change in the state character at a certain

critical field that would lead to sharp differences in both the energy shift and the oscillator strength. Therefore, eccentricity effects alone cannot account for the peculiar optical response of the QD emission under magnetic field, as observed in the experimental measurements.

This peculiarity can only be expected when analyzing the differences between the HH and LH confinement potential profiles and the tuning of the ground state character of the valence band with the magnetic field. As simulated from the strain profile, the valence band has a type-I character for the LH and type-II character for the HH, due to the strain field modulation, as shown in Fig. 1(c). The details of the transformation on valence band due to the combination of strain profiles, spatial and magnetic confinements, as well as interdot coupling are given in a number of reported studies [27–29]. The magnetic tuning of the valence band character (HH or LH) in QDs has already been reported experimentally and confirmed theoretically [30,31]. The physical explanation for the origin of the type-I to type-II transition with magnetic field in the valence band of III-V QDs was given in Ref. [27]. The in-plane potential profile used to theoretically simulate the effect displayed in Fig. 1(c) is shown in Fig. 5(a).

Before detailing aspects of the peculiar valence band electronic structure, it is crucial to discuss the relative probability for an electron-hole pair recombination involving either a heavy-hole state confined nearby the outer rim of the QD or a light-hole state in the internal part of the ring. The optical oscillator strength for the electron-hole pair recombination from the conduction band ground state with  $\delta = 0$  and  $l = 1$  is proportional to

$$|\langle \psi_{n,m,1}^e | \hat{\sigma}^\pm \hat{p} | \psi_{n,m,1}^h \rangle|^2 = |\langle \phi_{n,m}^e | \phi_{n,m}^h \rangle|^2 |\langle u_e | \hat{\sigma}^\pm \hat{p} | u_h \rangle|^2, \quad (6)$$

where  $\hat{\sigma}^\pm = 1/\sqrt{2}(\hat{x} \pm i\hat{y})$  is the light polarization and the overlap integral can be calculated as

$$\begin{aligned} \langle \phi_{n,m}^e | \phi_{n,m}^h \rangle &= 2\pi \left( \frac{\Gamma[n + M_{(e)} + 1]}{2^{M_{(e)}+1} n! \Gamma[M_{(e)} + 1]^2 \pi} \right)^{1/2} \frac{\lambda_{(h)}^{M_{(e)}+1}}{\lambda_{(e)}^{M_{(e)}+1}} \left( \frac{\Gamma[n + M_{(h)} + 1]}{2^{M_{(h)}+1} n! \Gamma[M_{(h)} + 1]^2 \pi} \right)^{1/2} \int_0^\infty e^{-(r^2/4)[(\lambda_{(h)}^2/\lambda_{(e)}^2)+1]} \\ &\times r^{(M_{(h)}+M_{(e)}+1)} {}_1F_1 \left( -n, M_{(e)} + 1, \frac{1}{2} \left( r' \frac{\lambda_{(h)}}{\lambda_{(e)}} \right)^2 \right) {}_1F_1 \left( -n, M_{(h)} + 1, \frac{1}{2} r'^2 \right) dr'. \end{aligned} \quad (7)$$

The numerical integration along the radial coordinate in Eq. (7) was taken up to 30–40 nm (according to the electronic state) attaining a good convergence. By taking into account that  $|\langle u_e | \hat{\sigma}^\pm \hat{p} | u_{LH} \rangle|^2 = 1/3 |\langle u_e | \hat{\sigma}^\pm \hat{p} | u_{LH} \rangle|^2$ , the matrix elements  $|\langle \psi_{0,0,1}^e | \hat{\sigma}^\pm \hat{p} | \psi_{0,0,1}^h \rangle|^2$  were calculated for the spatial potential profiles with  $e = 0$  and no valence band mixing as displayed in Fig. 5(a). In these configurations, a crossing between e-HH and e-LH transition intensity would be expected at intermediary field  $B \simeq 6$  T. Yet, the type-II e-HH optically allowed transition (from the  $m = 0$  conduction band ground state to the  $m = 0$  valence band levels) is not energetically favorable as depicted in Fig. 5(b). Thus, the main transition observed in the QD photoluminescence should be type I since the energetically favorable states for type-II recombination

correspond to  $m = 1$  and  $m = 2$  valence band states, forbidden for transitions from the  $m = 0$  electron ground state. In the case of a type-I to type-II optical transition induced by magnetic field, it would also be expected to detect a shift in the energy position of the emission energy of the value of  $g^* \mu_B B$  (with  $g^*$  the electron effective Landé factor) due to the sudden change from LH to HH selection rules as the field increases. This is not, however, observed in Fig. 3(c), where only a kink of the diamagnetic shift of the QD emission is perceptible.

The character change between hole states, apparent energetically in the valence band ground state of the QD, is again illustrated in Fig. 5(c), where we tested the result beyond the parabolic band approximation within a Luttinger model

as described in Ref. [23] to assess the relative effect of the proximity of both valence subbands and the potential selection rule relaxation due to level mixing. A small eccentricity,  $e = 0.104$ , has also been added within the range used for the QR calculations. Despite the appearance of some anticrossings, there are no important contrasts between Figs. 5(b) and 5(c). The reduced overlap of the HH and LH wave functions, displayed in Fig. 5(d) weaken the intersubband mixing. The character coefficients of the main basis components of the valence band ground state are also shown in Fig. 5(d) where it is proven that, beyond 6 T, dark excitons are formed and this has an impact on the optical transition rates as discussed in Ref. [13]. To complement this characterization, the wave function of the valence band ground state has been drawn for magnetic fields: 5, 10, and 20 T.

The variations of the PL intensity with the magnetic field in Fig. 3(f) can be ascribed to the energy crossing around 6 T, where the character changes between LH and HH and, given the angular momentum modulation of the HH ground state, a bright-to-dark transition takes place according to the valence band occupancy [13]. It can also be noted that the strength of this effect is undoubtedly stronger for one of the spins. The effect of the bright-to-dark crossing contributes to a decrease of the photoluminescence after 6 T where the LH and HH levels cross.

## V. CONCLUSIONS

In summary, we have investigated hybrid structures where InGaAs/GaAs QRs are grown over a vertical superlattice of laterally aligned InGaAs/GaAs QDs. Rather different

oscillations of PL intensity of circular polarized emissions were detected in the spectral range of the QD radiation for increasing magnetic field. These oscillations are observed together with PL oscillations related to the AB interferences in the range of QR emissions. Such a behavior of the magneto-PL is interpreted in terms of joint effects associated to strain, spatial, and magnetic field confinement on the valence band forming the magnetoexciton ground state of the hybrid structure. Two possible effects that could lead to different field dependence were studied: eccentricity of the confinement and strain induced different profiles for HH and LH carriers. We demonstrated that the spin-dependent modulation of the intensity of the QD emission is weighted by the bright-to-dark crossing when the character of the valence band ground state evolves from type-I LH to a type-II HH. We hope these findings may be further explored in many different samples.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank Professor Sergio Ulloa, at the Department of Physics, Ohio University, for motivating discussions and Professor Helder Galeti, at the Departamento de Electrical Engineering, Universidade Federal de Sao Carlos for his contribution to the magneto PL measurements performed at the Laboratoire National des Champs Magnetiques Intenses. The authors are grateful for financial support by the Brazilian Agencies CNPq, CAPES, FAPESP (Grant No. 2012/02655-1), by the MWN (Material World Network) Program of the National Science Foundation of the U.S. (Grants No. DMR-1008107 and No. DMR-1108285), and the National Basic Research Program (973) of China (Grant No. 2013CB933301).

- 
- [1] V. P. Kunets, M. R. S. Dias, T. Rembert, M. E. Ware, Y. I. Mazur, V. Lopez-Richard, H. A. Mantooth, G. E. Marques, and G. J. Salamo, *J. Appl. Phys.* **113**, 183709 (2013).
  - [2] Y. I. Mazur, V. G. Dorogan, J. E. Marega, G. G. Tarasov, D. F. Cesar, V. Lopez-Richard, G. E. Marques, and G. J. Salamo, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 123112 (2009).
  - [3] D. F. Cesar, M. D. Teodoro, V. Lopez-Richard, G. E. Marques, E. Marega, Jr., V. G. Dorogan, Y. I. Mazur, and G. J. Salamo, *Phys. Rev. B* **83**, 195307 (2011).
  - [4] Z. M. Wang, K. Holmes, Y. I. Mazur, and G. J. Salamo, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1931 (2004).
  - [5] H. Wen, Z. M. Wang, and G. J. Salamo, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1756 (2004).
  - [6] J. L. Baker, A. Widmer-Cooper, M. F. Toney, P. Geissler, and A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **10**, 195 (2010).
  - [7] Y. Chang, S. Jian, and J. Juang, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 1456 (2010).
  - [8] Z. Fan, H. Razavi, J.-W. Do, A. Moriwaki, O. Ergen, Y.-L. Chueh, P. W. Leu, J. C. Ho, T. Takahashi, L. A. Reichertz, S. Neale *et al.*, *Nat. Mater.* **8**, 648 (2009).
  - [9] Y. I. Mazur, V. G. Dorogan, E. Marega, Jr., P. M. Lytvyn, Z. Y. Zhuchenko, G. G. Tarasov, and G. J. Salamo, *New J. Phys.* **11**, 043022 (2009).
  - [10] J. Wu, Z. M. Wang, K. Holmes, E. Marega, Jr., Z. Zhou, H. Li, Y. I. Mazur, and G. J. Salamo, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 203117 (2012).
  - [11] J. Wu, Z. M. Wang, K. Holmes, E. Marega, Jr., Y. I. Mazur, and G. J. Salamo, *J. Nanopart. Res.* **14**, 919 (2012).
  - [12] N. A. J. M. Kleemans, I. Bominaar-Silkens, V. M. Fomin, V. N. Gladilin, D. Granados, A. Taboada, J. M. Garcia, P. Offermans, U. Zeitler, P. M. Christianen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 146808 (2007).
  - [13] A. O. Govorov, S. E. Ulloa, K. Karrai, and R. J. Warburton, *Phys. Rev. B* **66**, 081309 (2002).
  - [14] A. V. Chaplik, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **62**, 885 (1995) [*JETP Lett.* **62**, 900 (1995)].
  - [15] R. A. Römer and M. E. Raikh, *Phys. Rev. B* **62**, 7045 (2000).
  - [16] M. D. Teodoro, V. L. Campo, Jr., V. Lopez-Richard, E. Marega, Jr., G. E. Marques, Y. Galvão Gobato, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, Z. AbuWaar, V. G. Dorogan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 086401 (2010).
  - [17] C. González-Santander, F. Domínguez-Adame, and R. A. Römer, *Phys. Rev. B* **84**, 235103 (2011).
  - [18] I. R. Sellers, V. R. Whiteside, I. L. Kuskovsky, A. O. Govorov, and B. D. McCombe, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136405 (2008).
  - [19] T. Benabbas, Y. Androussi, and A. Lefebvre, *J. Appl. Phys.* **86**, 1945 (1999).
  - [20] J. Stangl, V. Holy, and G. Bauer, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 725 (2004).
  - [21] Calvin Yi-Ping Chao and S. L. Chuang, *Phys. Rev. B* **46**, 4110 (1992).

- [22] Z. M. Wang, Y. I. Mazur, S. Seydmohamadi, G. J. Salamo, and H. Kissel, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 213105 (2005).
- [23] M. D. Teodoro, A. Malachias, V. Lopes-Oliveira, D. F. Cesar, V. Lopez-Richard, G. E. Marques, E. Marega, Jr., M. Benamara, Y. I. Mazur, and G. J. Salamo, *J. Appl. Phys.* **112**, 014319 (2012).
- [24] Y. I. Mazur, V. G. Dorogan, M. E. Ware, E. Marega, Jr., P. M. Lytvyn, Z. Y. Zhuchenko, G. G. Tarasov, and G. J. Salamo, *J. Appl. Phys.* **112**, 084314 (2012).
- [25] D. Haft, C. Schulhauser, A. O. Govorov, R. J. Warburton, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld, and P. M. Petroff, *Physica E* **13**, 165 (2002).
- [26] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
- [27] M. Tadic', F. M. Peeters, and K. L. Janssens, *Phys. Rev. B* **65**, 165333 (2002).
- [28] K. L. Janssens, B. Partoens, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **67**, 235325 (2003).
- [29] L. Villegas-Lelovsky, M. D. Teodoro, V. Lopez-Richard, C. Calseverino, A. Malachias, E. Marega, Jr., B. L. Liang, Y. I. Mazur, G. E. Marques, C. Trallero-Giner *et al.*, *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 56 (2010).
- [30] E. Margapoti, F. M. Alves, S. Mahapatra, T. Schmidt, V. Lopez-Richard, C. Destefani, E. Menendez-Proupin, F. Qu, C. Bougerol, K. Brunner *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 205318 (2010).
- [31] E. Margapoti, F. M. Alves, S. Mahapatra, T. Schmidt, V. Lopez-Richard, C. Destefani, E. Menendez-Proupin, F. Qu, C. Bougerol, K. Brunner *et al.*, *New J. Phys.* **14**, 043038 (2012).

# Referências

- [1] J. Y. Tsao, *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*, Academic Press (London, 1993).
- [2] L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. Ludeke, G. Schul, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 655 (1973).
- [3] J. Tersoff, F. K. LeGoues, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3570 (1994).
- [4] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, D. Bimberg., *Epitaxy of Nanostructures*, Springer Verlag (Berlin-Heidelberg, 2004).
- [5] Ângelo Malachias, Espalhamento de raios-X em ilhas auto-construídas de InAs, Master's thesis (2002).
- [6] Zi-Bin Chen, Wen Lei, Bin Chen, Yan-Bo Wang, Xiao-Zhou Liao, Hoe H Tan, Jin Zou, Simon P Ringer, Chennupati Jagadish, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 486 (2012).
- [7] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Springer Verlag (Berlin-Heidelberg, 1995).
- [8] Y.Q. Wang, Z.L. Wang, J.J. Shen, A.S. Brown, *Sol. State Commun.*, **122**, 553 (2002).
- [9] Vitaliy A. Shchukin, Dieter Bimberg, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1125 (1999).
- [10] D. Leonard, K. Pond, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. B*, **50**, 11687 (1994).

- [11] B. H. Choi, C. M. Park, S.-H. Song, M. H. Son, S. W. Hwang, D. Ahn, E. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1403 (2001).
- [12] O. Brandt, L. Tapfer, K. Ploog, R. Bierwolf, M. Hohenstein, F. Phillipp, H. Lage, A. Heberle, *Phys. Rev. B*, **44**, 8043 (1991)
- [13] J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. André, O. Vatel, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 196 (1994).
- [14] J. Z. Wang, Z. Yang, C. L. Yang, Z. G. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2837 (2000).
- [15] R. Songmuang, S. Kiravittaya, O.G. Schmidt, *J. Cryst. Growth*, **249**, 416 (2003).
- [16] M. Oshima, Y. Watanabe, S. Heun, M. Sugiyama, T. Kiyokura, *J. Electron Spectrosc.*, **80**, 129 (1996).
- [17] T. Mano, H. Fujioka, K. Ono, Y. Watanabe, M. Oshima, *Appl. Surf. Sci.*, **130**, 760 (1998).
- [18] G. E. Cirlin, N. K. Polyakov, Yu. B. Samsonenko, V. G. Dubrovskii, V. N. Petrov, D. V. Denisov, V. M. Busov, V. M. Ustinov, *Nanostruct. Technol.*, **8**, 501 (1999).
- [19] B. H. Choi, C. M. Park, S.-H. Song, M. H. Son, S. W. Hwang, D. Ahn, E. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1403 (2001).
- [20] G. K. Binnig, *Phys. Scr.*, **19**, 53 (1987).
- [21] T. R. Albrecht, C. F. Quate, *J. Appl. Phys.*, **62**, 2599 (1987).
- [22] Rupali S Patil, Mangesh R Kokate, Chitra L Jambhale, Sambhaji M Pawar, Sung H Han, Sanjay S Kolekar, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **3**, 015013 (2012).
- [23] Chris A. Mack, KLA-Tencor, *Emerging Lithographic Technologies VIII*, SPIE, **5374**, 1-8 (2004).

- [24] Dominic Thurmer, Fluidics in Semiconductor Micro- and Nanotubes, Master's thesis (2006).
- [25] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons (United States, 2005).
- [26] Paul Harrison, *Quantum Wells, Wires and Dots*, John Wiley and Sons (United States, 2005).
- [27] Jens Als-Nielsen, Des McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*, John Wiley and Sons (United States, 2011).
- [28] T. H. Metzger, I. Kegel, R. Paniago, A. Lorke, J. Peisl, Thin Solid Films, **336**, 1 (1998).
- [29] Ângelo Malachias, X-ray Study of Strain, Composition, Elastic energy and Atomic ordering in Ge islands on Si(001), Ph.D's thesis (2005).
- [30] G. Chahine, M. I. Richard, A. Homs, T.-N. Tran-Caliste, D. Carbone, V. L. R. Jacques, R. Grifone, P. Boesecke, J. Katzer, I. Costina, H. Djazouli, T. Schroeder, T. U. Schüllli, J. Appl. Cryst. **47**, 762 (2014).
- [31] Mark Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford (United States, 2001).
- [32] S.M. Sze, Kwok K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons (United States, 2007).
- [33] Robert Cook et al., *Concepts and Applications of Finite Element Analysis*, John Wiley & Sons (United States, 1989).
- [34] Carlos A. Felippa, *Lecture Notes for the course Introduction to Finite Element Methods*, Aerospace Engineering Sciences Department of the University of Colorado (2004).
- [35] Lucas Atila Bernardes Marçal, Barbara Luiza Teixeira Rosa, Gustavo A. M. Safar, Raul O. Freitas, Oliver G. Schmidt, Paulo Sergio Soares Guimarães, Christoph Deneke, Angelo Malachias, ACS Photonics, **1**, 863 (2014).

- [36] Malachias, A., Mei, Y., Annabattula, R. K., Deneke, Ch., Onck, P. R., Schmidt, O. G., ACS Nano, **2**, 1715 (2008).
- [37] Safar, G. A. M., Rodrigues, W. N., Cury, L. A., Chacham, H., Moreira, M. V. B., Freire, S. L. S., deOliveira, A. G., Appl. Phys. Lett., **71**, 521 (1997).
- [38] H. Lüth, *Solid surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer Verlag (Berlin-Heidelberg, 2001).
- [39] Liao, Z.-M., Zhang, H.-Z., Zhou, Y.-B., Xu, J., Zhang, J.-M., Yu, D.-P., Phys. Lett. A, **372**, 4505 (2008).
- [40] Demichel, O., Heiss, M., Bleuse, J., Mariette, H., Fontcuberta, i, Morral, A., Appl. Phys. Lett., **97**, 201907 (2010).
- [41] Heiss, M., Colombo, C., Fontcuberta, i, Morral, A., Proc. SPIE, **8106**, 810603 (2011).
- [42] Beaudoin, A., Salem, B., Baron, T., Gentile, P., Morris, D., Phys. Rev. B, **89**, 115316 (2014).
- [43] Fontcuberta, i, Morral, A., Spirkoska, D., Arbiol, J., Heigoldt, M., Morante, J. R., Abstreiter, G., Small, **4**, 899 (2008).
- [44] C S Ritz, H-J Kim-Lee, D M Detert, M M Kelly, F S Flack, D E Savage, Z Cai, P G Evans, K T Turner and M G Lagally, New J. Phys., **12**, 103011 (2010).
- [45] Minghuang Huang, P. Rugheimer, M. G. Lagally, and Feng Liu, Phys. Rev. B, **72**, 085450 (2005).
- [46] C. Deneke, A. Malachias, A. Rastelli, L. Mercedes, M. Huang, F. Cavallo, O. G. Schmidt, M. G. Lagally, ACS Nano, **6**, 10287 (2012).
- [47] L. A. B. Marçal, M.-I. Richard, R. Magalhães-Paniago, M. Huang, O. G. Schmidt, Max G. Lagally, T. U. Schüllli, Ch. Deneke, A. Malachias - submetido (2015).
- [48] Z. M. Zhao, O. Hulko, T. S. Yoon, Y. H. Xie, J. Appl. Phys., **98**, 123526 (2005).

- [49] T. Alzoubi, M. Usman, M. Benyoucef, J. P. Reithmaier, *J. Cryst. Growth*, **323**, 422 (2011).
- [50] Michael Sztucki, Till Hartmut Metzger, Virginie Chamard, Anke Hesse, Václav Holý, *J. Appl. Phys.*, **99**, 033519 (2006).
- [51] M. D. Teodoro, A. Malachias, V. Lopes-Oliveira, D. F. Cesar, V. Lopez Richard, G. E. Marques, E. Marega Jr., M. Benamara, Yu. I. Mazur, G. J. Salamo, *J. Appl. Phys.*, **112**, 014319 (2012).
- [52] Vivaldo Lopes-Oliveira, Yuriy I. Mazur, Leonardo Dias de Souza, Lucas A. Bernardes Marçal, Jiang Wu, Marcio Daldin Teodoro, Angelo Malachias, Vitaliy G. Dorogan, Mourad Benamara, Georgiy G. Tarasov, Euclides Marega, Jr., Gilmar E. Marques, Zhiming M. Wang, Milan Orlita, Gregory J. Salamo, Victor Lopez-Richard, *Phys. Rev. B*, **90**, 125315 (2014).