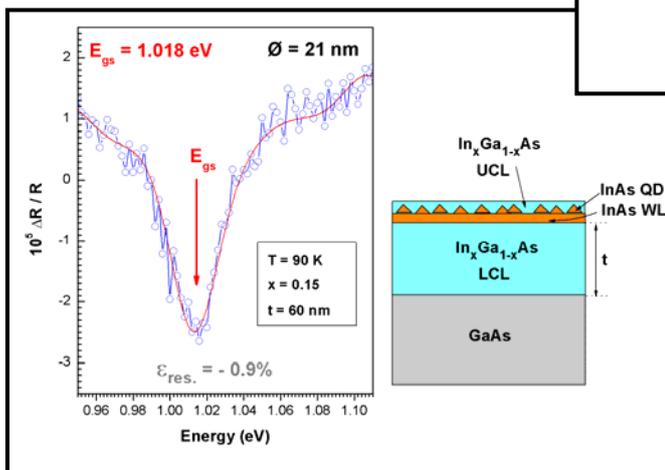
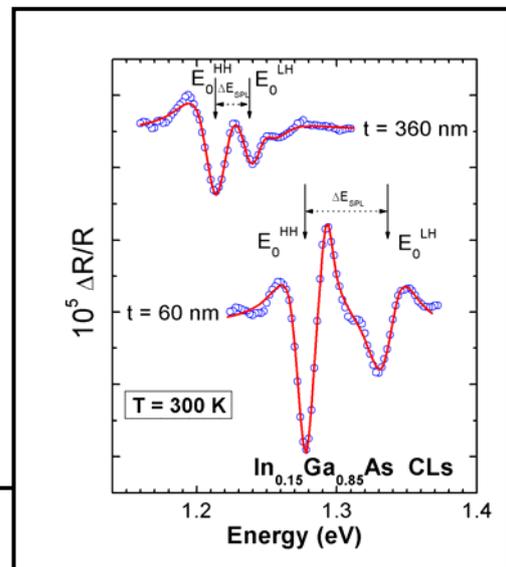
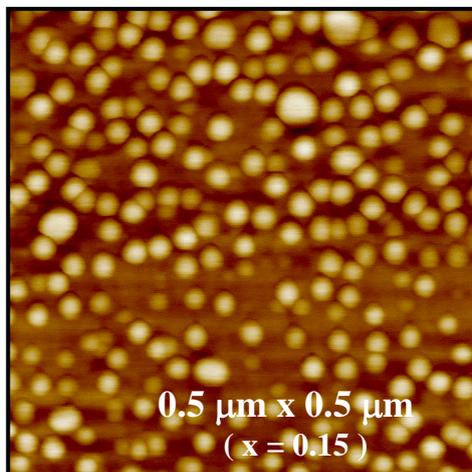


Studio e caratterizzazione ottica di nanostrutture di semiconduttori III-V

Tiziana Ciabattoni



Tesi per il conseguimento del titolo



Università
degli Studi
di Pavia

Dipartimento
di Fisica
"A. Volta"



DOTTORATO DI RICERCA IN FISICA – XX CICLO

Studio e caratterizzazione ottica di nanostrutture di semiconduttori III-V

dissertation submitted by

Tiziana Ciabattoni

to obtain the degree of

DOTTORE DI RICERCA IN FISICA

**Supervisors: Prof. G. Guizzetti
Prof. M. Geddo**

Referee: Prof. A. Sassella

Copertina

- Sinistra:** Immagine, ripresa con un microscopio a forza atomica, del piano di punti quantici di InAs su una lega di $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$, cresciuti epitassialmente col metodo Stranski-Krastanow. Maggiori dettagli possono essere trovati nel Cap. 4 di questa tesi.
- Destra:** Spettri PR a 300 K nell'intervallo di energie 1.1 – 1.4 eV, dell'eterostruttura InAs/ $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ QDs con spessori degli strati di confinamento di 60 nm e 360 nm. Maggiori dettagli possono essere trovati nel Cap. 4 di questa tesi.
- Basso:** Risposta ottica dei punti quantici auto-aggregati di InAs confinati negli strati di $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$, ottenuta da misure di fotoriflettanza, e rappresentazione dell'eterostruttura. Maggiori dettagli possono essere trovati nel Cap. 4 di questa tesi.

Studio e caratterizzazione ottica di nanostrutture di semiconduttori III-V

Tiziana Ciabattori

PhD thesis – University of Pavia

Printed in Pavia, Italy, November 2008

ISBN 978-88-95767-13-0

Indice

1	Introduzione	1
2	Leghe III-V ed eterostrutture	3
2.1	Leghe semiconduttrici III-V	3
2.2	Eterostrutture	5
2.3	Crescita epitassiale con tecniche MBE e ALMBE	10
2.4	Fabbricazione di punti quantici auto-assemblati con crescita Stranski-Krastanow	12
3	Tecniche spettroscopiche	15
3.1	Fotoriflettanza (PR)	15
3.1.1	Spettrometro per misure di fotoreflettanza (PR)	17
3.2	Diffusione Raman (RS)	22
3.2.1	Spettrometro micro-Raman	24
3.3	Ellissometria Spettroscopica (ES)	25
3.3.1	Ellissometro SOPRA ES4G	28
4	Studio e caratterizzazione ottica di strutture a punti quantici auto-assemblati di InAs	31
4.1	QDs auto-assemblati di InAs su $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	31
4.1.1	Strati di confinamento metamorfici (MBs)	34
4.1.2	Fotoriflettanza su $\text{InAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ QDs auto-assemblati	37
4.1.3	Misure di spettroscopia Raman su $\text{InAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ QDs auto-assemblati	45
4.1.4	Ellissometria spettroscopica su $\text{InAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ QDs auto-assemblati	49
4.2	QDs auto-assemblati di InAs su $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	50
4.2.1	Misure micro-Raman su $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ QDs auto-assemblati	50
5	Studio e caratterizzazione ottica di film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita	59

5.1	Film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita (GaAs _{1-x} N _x :D)	60
5.2	Misure di fotoriflettanza su film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita	64
5.3	Misure di riflettanza statica su film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita	67
5.4	Misure di spettroscopia micro-Raman su film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita	70
6	Conclusioni	73
	 Appendice	 75
A	Stress statico uniassiale su semiconduttori di tipo zinco-blenda	77
A.1	Spettro vibrazionale	77
A.2	Spettro elettronico	80
	 Lista delle pubblicazioni	 89

Capitolo 1

Introduzione

Gli arseniuri di gallio, alluminio e indio sono composti semiconduttori alla base di gran parte dei dispositivi per optoelettronica e telecomunicazioni, ma recentemente stanno acquistando notevole importanza in questo ambito anche i nitruri diluiti, proponendosi come una nuova generazione di materiali anch'essi adatti alla realizzazione di diodi emettitori di luce (LED), laser a stato solido, transistor ad alta mobilità, fotorivelatori, circuiti optoelettronici, fibre ottiche, e celle solari. La sintesi di alcuni materiali per applicazioni tecnologiche ha preso lo spunto dagli studi sulle leghe semiconduttrici di elementi del III e V gruppo della tavola periodica, come l'arseniuro di gallio (GaAs), di indio (InAs) ed alluminio (AlAs), nelle quali una appropriata calibrazione delle concentrazioni produce sistemi con specifiche proprietà fisiche. La realizzazione di eterostrutture, attraverso la crescita alternata di differenti strati di tali materiali, ha poi aperto la strada alla progettazione e costruzione di sistemi a dimensionalità ulteriormente ridotta quantisticamente confinati, come buche quantiche (QWs) e punti quantici (QDs), arricchendo l'insieme di strumenti disponibili per progettare sistemi nanostrutturati, largamente impiegati anche per dispositivi fotonici.

Obiettivo di questo lavoro è lo studio e la caratterizzazione di film ultrasottili e punti quantici autoaggregati di leghe III-V al fine di ingegnerizzarne le proprietà di emissione e assorbimento alla soglia fondamentale, in particolare per applicazioni in LED, laser a stato solido per telecomunicazioni in fibra a 1.3 e 1.55 μm e celle solari avanzate. I campioni analizzati fanno parte di due famiglie di nanostrutture. La prima è costituita da punti quantici autoorganizzati di arseniuro di indio con barriere di leghe ternarie di arseniuro di indio e gallio ($\text{InAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) o leghe di arseniuro di alluminio e gallio ($\text{InAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$), a varie concentrazioni x di In e Al, e spessori t della lega ternaria utilizzata per il confinamento delle nanostrutture. La seconda famiglia è rappresentata da film ultrasottili di nitruri diluiti di arseniuro di gallio ($\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$), deuterati o idrogenati post-crescita e successivamente sottoposti a rinvenimento e parziale attacco, al fine di verificare la reversibilità dello spostamento dei livelli di energia attribuibile alla presenza di deuterio o

idrogeno.

Si è provveduto alla caratterizzazione elettronica e strutturale attraverso differenti tecniche di spettroscopia ottica, quali la riflettanza statica e modulata, lo scattering Raman, la fotoluminescenza e l'ellissometria spettroscopica, delineando così le proprietà fisiche dei materiali in esame e i meccanismi che le regolano. Partendo dallo studio teorico delle proprietà elettroniche e strutturali delle leghe binarie e ternarie, cresciute per epitassia da fasci molecolari (MBE) e a strati atomici (ALMBE), impiegate nella realizzazione di sistemi a confinamento quantistico quali eterostrutture contenenti punti quantici auto-assemblati (QDs SA), si è proceduto con la caratterizzazione spettroscopica delle due famiglie di nanostrutture ed il confronto con le previsioni teoriche. Da un tale riscontro si sono tracciate le linee guida per una progettazione ottimale di dispositivi per optoelettronica e telecomunicazioni.

Particolare attenzione è stata quindi rivolta ai nitruri, il cui comportamento costituisce un'interessante anomalia nel quadro delle leghe semiconduttrici, ed all'effetto che l'aggiunta di idrogeno e/o deuterio ha su di essi, proponendo come possibile meccanismo responsabile della passivazione dell'azoto da parte dell'idrogeno la formazione di particolari complessi idrogenati, che inducono il reticolo ad una variazione dello stato di deformazione esistente, e di cui si è avuto conferma dalle misure di spettroscopia Raman e fotoriflettanza. Si è inoltre osservata nei nitruri diluiti, prima e dopo l'idrogenazione, una variazione anche dell'indice di rifrazione, che induce a ben sperare nell'agevole realizzazione, ad esempio, di circuiti integrati optoelettronici che, anche post-crescita, possono essere accordati ad opportune energie di emissione e assorbimento e ridisegnati nelle guide d'onda planari.

Nel capitolo 2 di questo lavoro verrà illustrato come sia possibile realizzare delle eterostrutture contenenti buche e punti quantici a partire da leghe semiconduttrici a composizione graduale, programmando le loro discontinuità di banda in modo che si abbia emissione di energia dalle nanostrutture nella finestra spettrale di interesse tecnologico, mentre nell'appendice verrà fatto un approfondimento teorico degli effetti della deformazione reticolare, che è alla base della tecnica di costruzione dei punti quantici auto-assemblati, sugli spettri elettronico e vibrazionale di questi sistemi. Nel capitolo 3 saranno esposte le tecniche di indagine spettroscopiche utilizzate, mentre nei capitoli 4 e 5 sarà riportato lo studio e la caratterizzazione ottica delle due famiglie di campioni esaminati: di punti quantici auto-organizzati di InAs sulle leghe ternarie $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e di film sottili di nitruri diluiti di GaAs idrogenati o deuterati post-crescita.

Capitolo 2

Leghe III-V ed eterostrutture

I composti semiconduttori III-V costituiscono i materiali di base per le tecnologie più avanzate nel campo dell'elettronica, optoelettronica e telecomunicazioni. Le caratteristiche operative di tali dispositivi dipendono in modo critico dalle proprietà fisiche dei materiali costituenti, spesso disposti in eterostrutture quantiche nelle quali i portatori vengono confinati in regioni di dimensioni nanometriche. Data, inoltre, la possibilità di combinare la crescita dei composti binari con leghe ternarie e quaternarie, si genera un'illimitata flessibilità nella progettazione delle eterostrutture, permettendo la realizzazione di dispositivi ad ingegneria quanto-meccanica. Prerogativa delle eterostrutture è, dunque, quella di poter confinare elettroni e lacune in specifiche regioni dello spazio, attraverso la crescita alternata di leghe semiconduttrici di differenti materiali, le cui proprietà fisiche determinano il funzionamento del sistema stesso. È opportuno allora analizzare in dettaglio, dapprima, le leghe semiconduttrici III-V che formano i campioni in esame, per poi affrontare lo studio delle eterostrutture e delle loro tecniche di crescita.

2.1 Leghe semiconduttrici III-V

I semiconduttori che possono essere utilizzati per la realizzazione di eterostrutture non si limitano ai soli elementi della tavola periodica, ma comprendono anche tutte le leghe cristalline semiconduttrici binarie, ternarie e quaternarie che si possono creare a partire da essi. Una lega semiconduttrice può inoltre ottenersi anche dalla miscela di due metalli, essendo principalmente il tipo di legame che si crea tra i suoi atomi a determinarne le caratteristiche.

Tra le leghe semiconduttrici cristalline si distinguono quelle omogenee, in cui gli atomi dei differenti elementi si distribuiscono secondo un reticolo cristallino, e quelle eterogenee, costituite da miscele di più fasi cristalline di diversa composizione. La struttura di tali leghe è più complessa di quella di metalli o semiconduttori puri, sia per le diverse dimensioni atomiche delle specie presenti, sia per le loro differenti elettronegatività.

Tutti gli elementi con elettroni più esterni nella shell d hanno dimensioni molto simili, e danno origine ad una vasta serie di "leghe sostituzionali", nelle quali il soluto può facilmente occupare il posto di atomi del solvente, all'interno del reticolo cristallino, senza causarne un'eccessiva distorsione strutturale. Gli atomi che formano queste leghe devono avere raggi che, per la regola di Hume-Rothery sul fattore di dimensione atomica, non differiscano tra loro più del 15 %, per non generare forze di deformazione troppo elevate che ne romperebbero l'ordine a lungo raggio. La pur piccola differenza di dimensioni e di struttura elettronica fanno sì, però, che gli atomi del soluto nella lega di sostituzione distorcano comunque il reticolo, ostacolando il flusso degli elettroni liberi. Tale distorsione rende così più difficile lo scorrimento dei piani e, oltre a manifestare una conducibilità elettrica e termica inferiore rispetto a quelle dell'elemento puro, la lega di sostituzione risulta più dura e tenace. D'altra parte, se la differenza di elettronegatività tra le specie atomiche è grande (oltre lo 0.4 %, secondo le mappe di Darken-Gurry), la lega tende ad essere un miscuglio di composti binari più che una lega omogenea.

Si genera, invece, una "lega interstiziale" quando una specie atomica va a posizionarsi nei siti interstiziali del reticolo cristallino. Ciò avviene se il raggio atomico del soluto è inferiore al 60 % di quello del reticolo ospite. Gli atomi interstiziali, oltre a modificare la conducibilità elettrica, interferiscono con i movimenti degli ioni reticolari, rendendo anche questa lega più dura e tenace del materiale ospite puro.

Infine, si possono ottenere "leghe trasformazionali", caratterizzate da un reticolo completamente nuovo rispetto a quello dei suoi costituenti, se si formano composti intermetallici, di composizione ben definita e non necessariamente coincidente con quella della soluzione liquida.

Sebbene alcune leghe esistano solo in determinati rapporti stechiometrici, ve ne sono altre che possono trovarsi in una qualunque proporzione. Queste ultime sono le più interessanti dal punto di vista applicativo poiché, potendo variare con continuità le concentrazioni dei loro costituenti, è possibile modificarne in modo continuo alcune proprietà fisiche, quali, ad esempio, la banda di energia proibita o la costante reticolare. Tali leghe si presentano, perciò, come i materiali ideali per la realizzazione di eterostrutture e sono principalmente le leghe sostituzionali III-V, con eventualmente l'aggiunta di azoto al posto di elementi del V gruppo, le più studiate ed impiegate nel settore tecnologico.

L'aspetto delle leghe di essere una "via di mezzo" tra due differenti materiali si riflette sulle loro proprietà fisiche le quali, in generale, assumono valori che si collocano tra due estremi, coincidenti con quelli degli elementi puri che le compongono.

In assenza di transizioni di fase strutturali dipendenti dalla composizione o dalla variazione del gap da diretto ad indiretto, i parametri reticolari del composto, il suo band gap, l'entalpia, etc., sono spesso descrivibili con semplici funzioni continue della concentrazione x di soluto. Una lega $A_xB_{1-x}C$, i cui costituenti sono caratterizzati rispettivamente dalle proprietà $P(AC)$ e

$P(BC)$ dei composti binari AC e BC , può essere descritta analiticamente, in approssimazione di cristallo virtuale, come la somma di un termine lineare ("Vegard-like")[1] più una piccola correzione di tipo quadratico:

$$P(x) = [xP(AC) + (1 - x)P(BC)] - x(1 - x)c \quad (2.1)$$

dove c è il cosiddetto "coefficiente di curvatura" o, nel caso $P(x)$ sia il band gap della lega, "incurvamento ottico" (*optical bowing*), che tiene conto della deviazione dall'andamento lineare della proprietà $P(x)$. Per le leghe III-V il parametro ottico c è tipicamente positivo, vale a dire, la banda d'energia proibita ha un'estensione inferiore a quella calcolata con l'interpolazione lineare di Vegard, e può in linea di principio essere funzione della temperatura. L'origine fisica della curvatura del band gap può attribuirsi al disordine indotto dalla presenza di cationi (o anioni) di specie differente ed, in particolare, al disadattamento reticolare che la lega binaria AC manifesta se cresciuta epitassialmente su un substrato costituito dalla lega BC .

Non tutte le leghe, tuttavia, rispettano la legge di Vegard generalizzata con la correzione quadratica in x , come alcuni composti metallici in cui il livello di Fermi si muove al variare della composizione attraverso la singolarità di Van Hove, producendo una transizione topologica elettronica [2], oppure alcune leghe semiconduttrici che, nel limite di concentrazioni estremamente basse, presentano irregolarità nella durezza, nella mobilità di Hall e nella concentrazione dei portatori di carica. È stato inoltre mostrato [3] come sia possibile che in una lega semiconduttrice, anche in mancanza di transizioni di fase strutturali, topologiche o elettroniche, le proprietà del sistema abbiano un comportamento altamente irregolare al variare di x . Questo può accadere nel caso in cui la lega presenti, nel limite di concentrazioni molto basse, uno stato elettronico legato nel band gap, associato ad un'impurezza. In tal caso, infatti, può venirsi a creare, in prossimità di questi limiti, un dominio di composizione nel quale le grandezze $P(x)$ sono irregolari, risultando il parametro di curvatura c nella (2.1) non più indipendente dalla composizione x . Tali stati legati, associati ad impurezze, si formano quando le dimensioni degli atomi droganti differiscono in maniera significativa da quelli del reticolo ospite [4], come nel caso delle leghe sostituzionali III-N-V.

Dal quadro illustrato risulta in ogni caso evidente come sia possibile determinare le specifiche fisiche di questi sistemi composti, stabilendo con precisione, ad esempio, passi reticolari e band gap delle leghe sia di tipo Vegard-like, sia a comportamento anomalo, impiegabili nella costruzione delle eterostrutture.

2.2 Eterostrutture

Un'eterostruttura è un sistema costituito da più materiali, nel quale è possibile controllare, attraverso variazioni composizionali delle sue parti, il moto degli elettroni e delle lacune, creando così i presupposti per una vera e propria

ingegneria delle bande. A partire dallo studio teorico delle proprietà fisiche dell'eterostruttura è possibile progettare il sistema più adatto al dispositivo che si vuole produrre, realizzandolo poi, in genere, con tecniche di crescita epitassiale. Sono molteplici le ragioni per le quali nella costruzione di apparati optoelettronici si utilizzano spesso eterostrutture. In primo luogo, la possibilità di stabilire l'esatta collocazione spaziale dei portatori di carica, ed eventualmente confinarli in strati o aree limitate di materiale, può costituire la base per laser o diodi ad emissione di luce. Inoltre, la presenza di differenti leghe, caratterizzate da indici di rifrazione diversi, consente la costruzione di guide d'onda o strutture a specchio, ed anche la realizzazione di sistemi nei quali solo in alcune zone si ha assorbimento o emissione, ad una specifica lunghezza d'onda, mentre si ha trasparenza altrove.

Un primo problema da affrontare nella progettazione di eterostrutture è l'allineamento delle bande di valenza e conduzione nella giunzione delle due leghe semiconduttrici a contatto. Per predire il tipo di discontinuità di banda e calcolarne gli offset (ΔE_v e ΔE_c) sono stati proposti diversi modelli e la regola dell'affinità elettronica di Anderson [5] ben riproduce l'allineamento altamente asimmetrico dell'eterogiunzione GaAs/InAs. Essa si basa sul bilancio energetico di un elettrone che dal livello di vuoto decade al minimo della banda di conduzione del primo semiconduttore dell'eterogiunzione, quindi passa al minimo della banda di conduzione del secondo materiale, per poi essere promosso nuovamente al livello di vuoto. Tale bilancio deve essere nullo e, note le affinità elettroniche delle due leghe semiconduttrici messe a contatto, fornisce la discontinuità ΔE_c tra le due bande di conduzione, mentre, conoscendo i gap fondamentali di energia per i due materiali permette la determinazione della discontinuità ΔE_v delle bande di valenza. Nonostante il ragionevole accordo tra teoria ed esperimento, il modello dell'affinità elettronica presenta però delle limitazioni di carattere concettuale, che ne restringono l'applicabilità ai soli semiconduttori nei quali sono piccoli gli effetti dovuti agli strati di dipoli superficiali e a quelli di correlazione elettronica, che influenzano la misura dell'affinità elettronica (χ_e). Una correzione a tale regola è stata introdotta da Ruan e Ching [6] tenendo conto dei dipoli atomici che si formano all'interfaccia dei due mezzi, prodotti dalla nuova distribuzione di cariche. Infatti, la locale differente struttura atomica ed elettronica all'interfaccia, rispetto a quella del semiconduttore massivo (bulk), fa sì che gli elettroni di valenza degli atomi sulla superficie di contatto si spostino verso una nuova posizione di equilibrio, causando uno shift addizionale nella discontinuità di banda.

La linearità nell'andamento delle discontinuità di banda in funzione delle costanti reticolari è stata dimostrata da Tiwari e Frank [7] con studi fatti a partire dai valori sperimentali di ΔE_v e ΔE_c . In base ad essa, noti gli offset di banda tra due leghe A e B e quelli tra B e una terza lega C, si deduce la discontinuità di banda tra le leghe A e C sommando gli offset tra A e B a quelli tra B e C. Vista la consistenza con il modello dell'affinità elettronica, questa proprietà permette di predire gli allineamenti di banda di qualunque

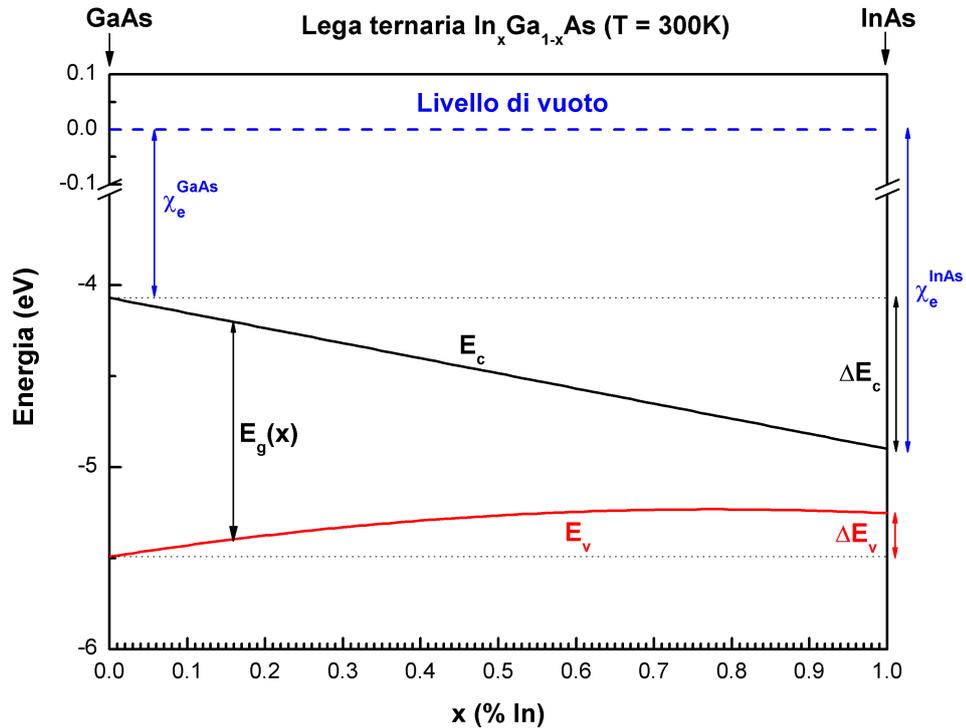


Figura 2.1: Allineamento delle bande nella giunzione GaAs/InAs. Sono evidenziati gli offset di banda ΔE_c e ΔE_v e l'andamento del gap di energia della lega $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ in funzione della composizione x .

eterostruttura semiconduttrice.

Se, in particolare, si considerano le leghe sostituzionali a composizione graduale, sarà possibile predire la discontinuità di banda della giunzione a partire dalle frazioni molari dei costituenti le due leghe dell'eterostruttura.

In Figura 2.1 prendiamo in esame il sistema $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ al variare della composizione x della lega ternaria InGaAs cresciuta sul substrato di arseniuro di gallio. Applicando la regola dell'affinità elettronica si possono allineare le bande di energia dei due semiconduttori e dalla legge di Vegard generalizzata è poi possibile completare il diagramma delle bande anche nella regione graduata, in cui si suppone esista una corrispondenza lineare tra la frazione molare x di indio del ternario e la distanza z dalla superficie del substrato.

Osservando l'allineamento delle bande di energia della giunzione in Figura 2.2, è ora immediato intuire come una eterostruttura costituita da un primo strato di GaAs sul quale viene fatto crescere un film sottile di InAs, che ha un gap inferiore al GaAs, e poi nuovamente del GaAs costituisca una buca di potenziale rettangolare per gli elettroni in banda di conduzione, la cui larghezza è data dallo spessore del film di InAs mentre la profondità è uguale alla discontinuità di banda ΔE_c . Un tale sistema porta, dunque, al confinamento degli

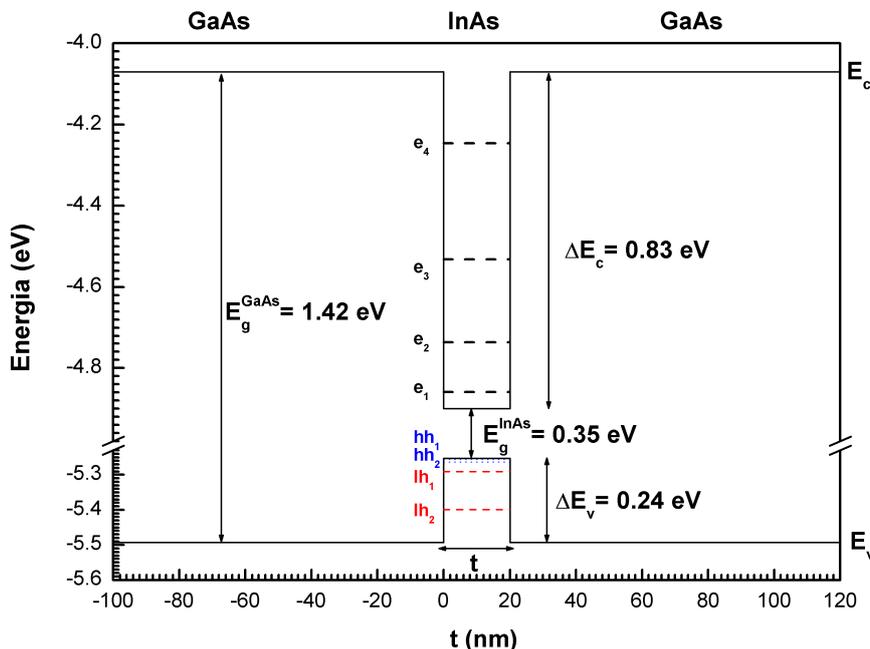


Figura 2.2: Singola buca quantica (SQW) di GaAs/InAs/GaAs. Sono indicate con e_n , hh_n , lh_n , rispettivamente, le sottobande per gli elettroni di conduzione e per le lacune pesanti e leggere.

elettroni in regioni ben definite del materiale, delimitate dai confini dei mezzi con band gap ad energia inferiore, che interrompono la simmetria traslazionale del cristallo nella direzione di crescita e introducono un potenziale di confinamento uguale alla discontinuità di banda. Potendo, con le attuali tecnologie di crescita dei semiconduttori, costruire delle eterostrutture con spessori estremamente sottili (di pochi strati atomici), alternati a barriere molto spesse, tali da isolare totalmente i portatori di cariche negli strati sottili, si genera un confinamento di tipo quantistico, monodimensionale, che porta a definire tali sistemi "buche quantiche" (QWs). In Figura 2.2 è pertanto mostrata una singola buca quantica di spessore pari a 20 nm e profondità uguale a 0.83 eV, in cui i portatori di carica sono liberi di muoversi nel piano di InAs ed hanno un moto quantizzato nella direzione di crescita z dell'eterostruttura.

In approssimazione di massa efficace, i livelli energetici degli elettroni confinati, detti "sottobande", avranno la forma

$$E_{cn}(\vec{k}_{\parallel}) = E_c + \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_e^* t^2} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_e^*} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (2.2)$$

dove m_e^* è la massa efficace degli elettroni nel piano xy della buca di InAs; il secondo addendo della (2.2) è una diretta conseguenza del confinamento quantistico nella direzione z perpendicolare allo strato di InAs, mentre l'ultimo

2.2. Eterostrutture

addendo rappresenta la dispersione per gli elettroni liberi di muoversi nelle direzioni x e y . Considerazioni analoghe si possono fare anche per le lacune presenti in banda di valenza, che sono soggette allo stesso tipo di confinamento, prodotto però dalla barriera di potenziale rettangolare formatasi nella banda di valenza dell'eterostruttura. L'energia degli stati in banda di valenza sarà data dalle seguenti sottobande:

$$E_{vn}(\vec{k}_{\parallel}) = E_v - \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_h^* t^2} - \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_h^*} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (2.3)$$

dove m_h^* è la massa efficace delle lacune nella regione della buca. Il confinamento quantistico aggiunge quindi alle bande di energia dell'eterogiunzione uno spettro discreto di livelli, arricchendo così il sistema di nuove possibili transizioni inter- e intra- banda, che sono rilevabili otticamente con misure di assorbimento o riflessione.

È possibile limitare ulteriormente il moto dei portatori di carica in una eterostruttura, confinandoli tridimensionalmente in regioni estremamente piccole, di semiconduttori con band gap inferiori a quelli delle barriere che li circondano. Vista la rottura di simmetria traslazionale in tutte e tre le direzioni spaziali, essi si definiscono sistemi a dimensionalità zero e per tale ragione sono detti "punti quantici" (QDs), o buche quantiche a confinamento tridimensionale, e possono assumere geometrie e dimensioni differenti, a seconda delle condizioni di crescita e dei materiali impiegati nell'eterostruttura. I livelli energetici degli elettroni e delle lacune in un punto quantico appartengono ad uno spettro puramente discreto di energie, determinato dallo specifico potenziale di confinamento della nanostruttura. Nel caso ideale di un Quantum Dot (QD) caratterizzato da una buca di potenziale cubica di lato L a pareti infinite, si avrà, ad esempio

$$E_{cn}(\vec{k}) = E_c + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^* L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (n_i = 1, 2, \dots) \quad (2.4)$$

e

$$E_{vn}(\vec{k}) = E_v - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h^* L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (n_i = 1, 2, \dots) \quad (2.5)$$

rispettivamente, per gli elettroni in banda di conduzione e le lacune in banda di valenza. Per la completa quantizzazione del moto libero dei portatori di carica intrappolati nei QDs, questi sistemi sono simili ad atomi, e per questo motivo sono sovente chiamati anche "atomi artificiali" o "super-atomi", nei quali è possibile stabilire stati e livelli discreti controllando le dimensioni del punto quantico e l'altezza della barriera di potenziale (cioè, calibrando opportunamente la discontinuità di banda tra le leghe semiconduttrici utilizzate nell'eterostruttura).

Alcuni dei campioni esaminati in questo lavoro sono costituiti da eterostrutture contenenti punti quantici "auto-assemblati" di InAs su leghe ternarie di $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o di $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Questo tipo di punti quantici, detti anche "auto-organizzati", sono strutture che si ottengono per autocristallizzazione di isole

tridimensionali (3D) di dimensioni nanometriche, tipicamente di forma piramidale, realizzate senza l'impiego di maschere o tecniche nanolitografiche, ma sfruttando la transizione di fase "Stranski-Krastanow", che dalla crescita epitassiale "strato-su-strato" porta alla formazione e disposizione casuale di isole 3D su un sottilissimo film chiamato "wetting layer" (WL) dello stesso materiale dei dots.

2.3 Crescita epitassiale con tecniche MBE e ALMBE

L'epitassia è un processo di crescita che prevede la deposizione di un sottile strato di materiale cristallino su un substrato avente la stessa struttura cristallina ma, entro certi limiti, passo reticolare diverso da quello che avrebbe il materiale cristallino su un substrato avente la stessa struttura reticolare. La migliore qualità garantita da questo processo di crescita è ottenibile grazie ad una più bassa temperatura di lavoro, rispetto alla crescita da fuso stechiometrico, e ad una camera di ultra-alto vuoto (con pressioni attorno a 10 - 11 torr) che previene l'immissione di impurezze nel campione. Una tecnica di sintesi che permette un preciso controllo composizionale e strutturale a partire dal vapore è la cosiddetta "epitassia da fasci molecolari" ("Molecular Beam Epitaxy" - MBE), la cui camera è schematizzata in Figura 2.3 [8, 9, 10].

I reagenti sono introdotti nella camera ad ultra-alto vuoto (UHV) sotto forma di fasci molecolari, creati scaldando elettricamente i crogioli contenenti i materiali solidi (As, Al, Ga, In, etc,) fino alla loro completa evaporazione. Il vapore così creato nelle celle di diffusione (Knudsen cells) viene collimato facendolo passare attraverso apposite fenditure al fine di ridurre il libero cammino medio degli atomi vaporizzati e generare il regime molecolare; quindi il fascio incide diretto su un substrato rotante, in modo da accrescere l'omogeneità del film da depositare. Il substrato è tenuto ad una temperatura sufficientemente alta (500 - 600 °C) da assicurare la necessaria mobilità degli atomi che devono formare i nuovi piani cristallini, mentre la temperatura e l'apertura degli schermi (shutters) posti tra le celle di diffusione ed il substrato regola l'intensità di flusso dei singoli fasci molecolari, consentendo basse velocità di crescita (tipicamente di uno strato atomico al secondo) ed un controllo del suo spessore a livello di singolo strato atomico (monolayer - ML). Potendo, infine, aprire e chiudere gli schermi posti davanti alle celle di diffusione in tempi estremamente brevi (inferiori al secondo) è possibile produrre degli strati non completi, cioè con una copertura solo parziale del piano reticolare, e creare delle isole di materiale. La camera per l'MBE è dotata di un sistema di monitoraggio per il controllo strutturale e morfologico del film, quale uno schermo fluorescente per esaminare la diffrazione degli elettroni ad alta energia riflessi dalla superficie in crescita (RHEED), generati da un cannone elettronico puntato sul campione in crescita [8, 9, 10].

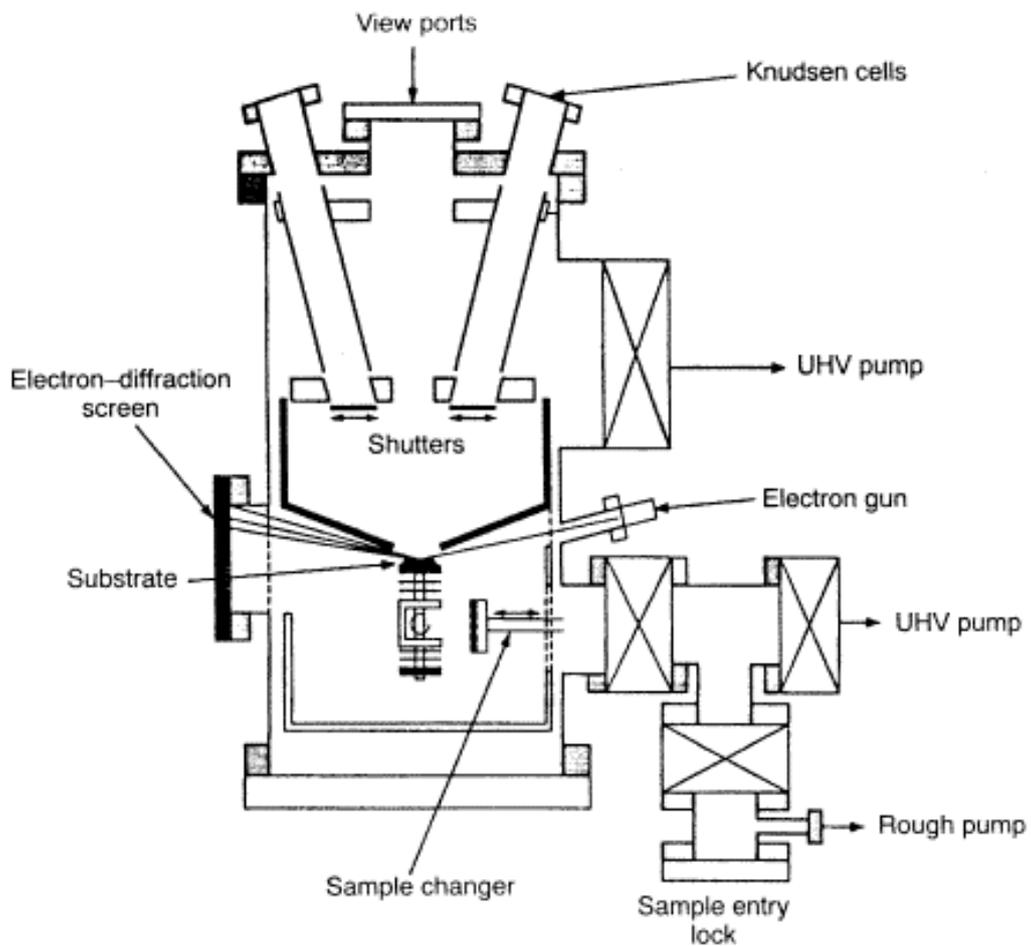


Figura 2.3: Illustrazione schematica di una camera ad ultra-alto vuoto per epitassia a fasci molecolari (MBE).

Una variante alla tecnica MBE è rappresentata dall'ALMBE ("Atomic Layer Molecular Beam Epitaxy"), cioè dalla crescita epitassiale da fasci molecolari a singolo strato atomico, in cui l'alternanza nell'immissione di cationi e anioni nella camera UHV garantisce, grazie ad un più stabile regime di crescita "strato-su-strato", una deposizione planare dei materiali per un'estensione maggiore rispetto alla tradizionale tecnica MBE [8, 9, 10]. Ciò è reso possibile dal fatto che la migrazione superficiale dei cationi aumenta in assenza di atomi liberi del V gruppo in prossimità della superficie, dove, d'altra parte, una abbondanza di cationi accelera la dinamica di crescita per l'incorporazione degli anioni. L'inserimento di un intervallo di tempo nel ciclo di apertura e chiusura degli schermi, durante il quale nessun fascio molecolare incide sul campione, permette, inoltre, di incrementare ulteriormente tale diffusione e di ridurre la rugosità superficiale del film. Infine, poiché l'ALMBE richiede temperature di lavoro più basse dell'MBE, nella lega ternaria InGaAs, ad esempio, si ottiene una sensibile riduzione della segregazione superficiale di indio e quindi una maggiore uniformità composizionale della lega.

Entrambe le tecniche di crescita MBE e ALMBE sono ampiamente utilizzate per la sintesi di eterostrutture con punti quantici auto-assemblati, ma danno origine a sistemi con morfologia ed omogeneità dimensionale molto differenti e di qualità superiore nel caso di crescita con tecnica ALMBE.

2.4 Fabbricazione di punti quantici auto-assemblati con crescita Stranski-Krastanow

La crescita epitassiale si realizza senza tensioni interne se, oltre ad avere la stessa struttura cristallina, il materiale da deporre ha lo stesso passo reticolare del substrato. Basta una piccola differenza tra i due passi reticolari per generare nel reticolo un campo di forze elastiche addizionale che può portare alla distorsione della struttura. Nella crescita epitassiale le costanti reticolari del substrato non vengono modificate, mentre il film depositato, per adattarsi al parametro reticolare del materiale sottostante subisce, nel caso delle leghe semiconduttrici III-V con struttura di tipo zinco-blenda, una distorsione tetragonale, producendo uno stress biassiale nelle direzioni [100] e [010] ed uno stress uniassiale nella direzione di crescita [001]. Una misura di questa deformazione elastica del cristallo è fornita dal tensore del secondo ordine ε , detto "strain", il cui valore nel piano di crescita è dato dalla variazione della distanza interatomica nello strato epitassiale rispetto al suo passo reticolare in assenza di vincoli:

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{epi} - a_0}{a_0} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \quad (2.6)$$

dove a_{epi} e a_0 sono, rispettivamente, i passi reticolari del materiale cresciuto epitassialmente e allo stato libero, mentre la sua componente nella direzione

2.4. Fabbricazione di punti quantici auto-assemblati con crescita Stranski-Krastanow

[001] è uguale a

$$\varepsilon_{\perp} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{zz} \quad (2.7)$$

essendo C_{ij} le componenti tensoriali delle costanti elastiche del materiale¹.

Nel caso particolare di un film di $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ cresciuto epitassialmente su un substrato di GaAs, lo strain nel piano risulta così essere dato dalla (2.6) con a_{epi} coincidente col passo reticolare del GaAs, mentre a_0 si ottiene dalla legge di Vegard (2.1) applicata al passo reticolare della lega ternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$:

$$a_0 \equiv a(x) = x \cdot a[\text{InAs}] + (1 - x) \cdot a[\text{GaAs}]. \quad (2.11)$$

La creazione dei QDs auto-assemblati prodotti dalla transizione di fase Stranski-Krastanow (SK) si basa proprio sul disadattamento reticolare tra substrato e materiale da crescere. La prima fase è rappresentata dalla formazione "strato-su-strato" di un sottilissimo film (wetting layer) del materiale che costituirà il punto quantico. All'aumentare dello spessore dello strato cresciuto epitassialmente, anche l'energia elastica immagazzinata nel reticolo per effetto delle nuove forze interne cresce, e può superare l'energia legata alla tensione superficiale, innescando il processo che porta alla generazione delle isole tridimensionali. Esiste, tuttavia, un limite nella quantità di materiale depositato oltre il quale questi punti quantici cominciano a presentare dei difetti strutturali, come la formazione di una rete di dislocazioni lungo i bordi delle isole 3D e all'interfaccia col piano di crescita.

Esiste, dunque, uno spessore critico t_c del materiale deposto che discrimina due possibili regimi di crescita epitassiale. Il primo si ha per spessori inferiori

¹In approssimazione di cristallo armonico, nella teoria elastica dei mezzi, l'energia potenziale può essere scritta come

$$U = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \left[\sum_{i,j,l,m} \varepsilon_{ij} C_{ijkl} \varepsilon_{lm} \right] \quad (i, j, l, m = x, y, z) \quad (2.8)$$

dove le costanti C_{ijkl} sono le componenti di un tensore del 4° ordine che danno la relazione tra stress σ e strain ε , e sono dette "costanti elastiche" del materiale. Poiché $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$, i tensori ε e σ hanno solo sei componenti indipendenti: xx, yy, zz, yz, xz, xy e quindi la relazione tra di essi è data da una matrice $S_{6 \times 6}$ (t.c. $\varepsilon = S\sigma$) con solo quattro elementi indipendenti:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

dove:

$$S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (2.10)$$

a t_c ed è caratterizzato dalla creazione di uno strato di materiale pseudomorfo al substrato ma soggetto a stress, le cui deformazioni reticolari sono date dalle relazioni (2.6) e (2.7). Il secondo regime si manifesta, invece, se lo spessore del film supera t_c e la crescita epitassiale non è più pseudomorfa ma rilassata, per effetto della cessione di energia elastica a vantaggio della formazione di dislocazioni. In questo caso il passo reticolare del film nel piano di crescita non coinciderà più con quello del substrato, come nel regime pseudomorfo, ma tenderà ad assumere il valore che avrebbe il materiale allo stato libero.

Molti sono, dunque, i fattori che influenzano la struttura dei QDs auto-assemblati: i materiali, le tecniche e le temperature di crescita utilizzate, le loro dimensioni e forme, ma un parametro importante per la caratterizzazione dei dots risulta essere proprio lo strain ε . Infatti ε fornisce informazioni riguardo lo stato di deformazione della nanostruttura e l'eventuale presenza di difetti reticolari; inoltre il suo controllo costituisce un metodo alternativo per variare le energie di emissione dei dots, a partire dall'effetto che lo stress produce sui livelli elettronici e vibrazionali del sistema (come si può vedere in Appendice).

Capitolo 3

Tecniche spettroscopiche

3.1 Fotoriflettanza (PR)

La fotoriflettanza (PR) è una tecnica spettroscopica non distruttiva molto accurata nella caratterizzazione di eterostrutture semiconduttrici e sistemi confinati. Dalla determinazione delle energie di transizione eccitoniche tra stati confinati, ad esempio, consente di risalire alle dimensioni della nanostruttura, altezza della barriera di potenziale e qualità delle interfacce. Consiste nella modulazione del campo elettrico superficiale del mezzo in esame con un laser impulsato meccanicamente. Fa parte, dunque, della vasta famiglia di spettroscopie modulatorie, per le quali variando periodicamente alcuni parametri nelle condizioni sperimentali o proprietà del campione, come lunghezza d'onda del fascio pompa, temperatura, pressione esterna, campo elettrico o magnetico, è possibile modulare delle grandezze fisiche, come la riflettanza (R) nel caso della PR, e misurarne le piccole variazioni normalizzate ($\Delta R/R$ per la PR).

Nella maggior parte dei semiconduttori è presente un campo elettrico superficiale dovuto alle cariche localizzate all'interfaccia solido/aria o solido/vuoto che incurva le bande di conduzione e valenza (come mostrato in Figura 3.1a, relativa ad un semiconduttore di tipo n). Irraggiando la superficie con un fascio laser di energia superiore al band gap, si fotoeccitano dei portatori di carica: un elettrone dalla banda di valenza passa in banda di conduzione, e la lacuna lasciata in banda di valenza va a ricombinarsi con un elettrone degli stati superficiali, neutralizzandone la carica. Ciò comporta una riduzione del campo elettrico in superficie e un appiattimento delle bande elettroniche (Figura 3.1b).

L'intermittenza del fascio laser sul campione produce, così, una modulazione del campo elettrico superficiale facendone oscillare il massimo tra due estremi secondo la relazione:

$$E_{max} = \sqrt{\frac{2N_d e V}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \quad (3.1)$$

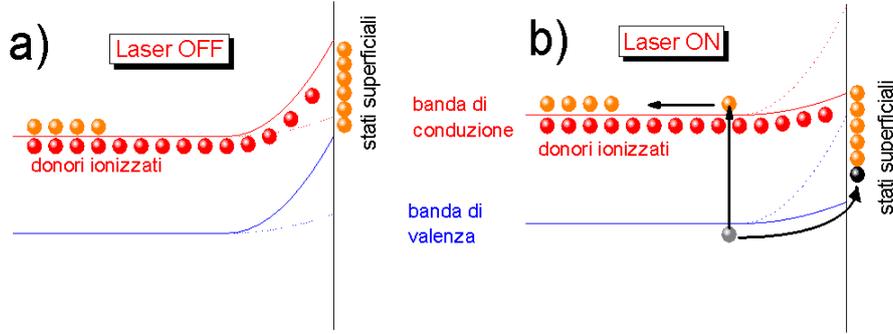


Figura 3.1: Rappresentazione schematica della modulazione del campo elettrico di superficie ad opera della fotoeccitazione. a) Laser OFF: il campo elettrico di superficie è massimo; b) Laser ON: il campo elettrico di superficie è ridotto dalla fotoeccitazione

dove N_d rappresenta la densità di donatori ionizzati, V la differenza di potenziale tra il massimo incurvamento della banda ed il suo valore costante ed $\epsilon_0\epsilon_r$ è la funzione dielettrica del mezzo. Poiché la profondità minima alla quale le bande elettroniche non subiscono più l'influenza del campo superficiale è data da

$$\delta = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r V}{N_d e}} \quad (3.2)$$

si può stimarne l'estensione per il GaAs in $\delta = 800$ nm assumendo $E_{max} = 1.2 \cdot 10^4$ V/cm e $V = 0.5$ V [11]. Ma la stretta correlazione con la funzione dielettrica, implica che una variazione del campo elettrico si ripercuota anche sulle proprietà ottiche del mezzo, e conseguentemente anche sulla sua capacità di riflettere la luce incidente, sfruttata in fotoriflettanza. Uno dei principali vantaggi della spettroscopia PR è costituito dalla possibilità di fare misure di elettroriflettanza (ER) in modo non invasivo, non necessitando di contatti ohmici, ma sfruttando la trattazione teorica del segnale ER per analizzarne gli spettri, la cui forma di riga può essere descritta dalla funzione [12, 13]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \Re[Ce^{i\varphi}(E - E_c + i\Gamma)^{-n}] \quad (3.3)$$

dove E è l'energia del fascio sonda, C e φ sono l'ampiezza ed un fattore di fase del segnale (debolmente variabili con E), E_c è l'energia del punto critico (CP), Γ è legato alla larghezza di riga della struttura e l'esponente n assume valori interi o semi-interi a seconda del tipo di CP ($n = 2$ per transizioni eccitoniche lorentziane, 2.5 per transizioni interbanda tridimensionali e 3 per quelle bidimensionali).

3.1.1 Spettrometro per misure di fotoriflettanza (PR)

Una rappresentazione schematica dell'apparato di misura utilizzato per la fotoriflettanza è mostrata in Figura 3.2.

La sorgente luminosa impiegata come sonda è costituita da una lampada alogena da 100 W alimentata a 12 V, la cui luce viene dispersa da uno dei reticoli del monocromatore Triax 180 della Jobin Yvon. Tale monocromatore è infatti dotato di tre reticoli intercambiabili, due con 600 righe/mm e massima efficienza a $1.3 \mu\text{m}$ e $1.5 \mu\text{m}$, rispettivamente, ed un terzo reticolo con 1200 righe/mm e *blazed* a $1 \mu\text{m}$, mentre la focale è di 19 cm con una dispersione di 3.5 nm/mm . Alla fenditura d'uscita del monocromatore la radiazione si presenta come un fascio monocromatico di intensità I_0 la cui lunghezza d'onda λ è selezionata attraverso un programma di gestione dello spettrometro realizzato *ad hoc* in mie precedenti collaborazioni professionali esterne¹. Il fascio sonda, dopo una riflessione su uno specchio semitrasparente (beam splitter) posto lungo il cammino ottico, viene focalizzato sulla superficie del campione, ad incidenza quasi normale e con una superficie dello spot di circa 0.5 mm^2 , attraverso l'obiettivo di un microscopio ottico.

Per la modulazione del campo elettrico si dispone di due laser: un laser ad He-Ne con lunghezza d'onda di 632.8 nm e potenza d'uscita di 5 mW ed un laser blu a stato solido (Coherent Sapphire @ 488 nm) da 20 mW . Il fascio laser, modulato meccanicamente con un "chopper" ad una frequenza di 220 Hz , è diretto sulla superficie del campione con una fibra ottica ad un angolo di incidenza di 45° e produce uno spot di 1 mm^2 che si sovrappone a quello generato dalla radiazione monocromatica.

La luce riflessa dalla superficie del campione (lungo la sua normale) attraversa lo specchio semitrasparente e giunge ad un filtro passa-alto che elimina l'eventuale componente della luce laser diffusa. Il fascio viene quindi raccolto da un rivelatore, che può essere, a seconda dell'intervallo spettrale analizzato, un fotodiodo al silicio o all'InGaAs (con risposta spettrale $0.3 - 1.2 \mu\text{m}$ per il Si e $0.8 - 1.9 \mu\text{m}$ per l'InGaAs). Nel primo caso il rivelatore è dotato di preamplificatore operativo interno, mentre per il fotodiodo all'InGaAs il segnale deve essere inviato ad un preamplificatore esterno (della LighWave) prima di essere campionato da un amplificatore lock-in a sensibilità di fase.

Il segnale raccolto all'uscita del rivelatore è costituito da una componente in continua (I_0R , dove R è la riflettanza del campione) che si sovrappone ad una componente modulata ($I_0\Delta R$) alla frequenza di 220 Hz . Poiché il lock-in DSP 850 della Stanford Research Systems utilizzato in questo apparato è dotato anche di ingressi ausiliari in continua, oltre al segnale modulato $I_0\Delta R$ ed a quello di riferimento proveniente dal chopper, è possibile inviargli anche la componente continua I_0R del segnale rilevato, cosicché possano essere

¹nel 2002 con un incarico da parte del C.N.R. (Consiglio Nazionale delle Ricerche) - Sezione di Pavia, per conto del Prof. A. Stella ed un successivo upgrade con l'estensione alla analisi degli spettri PR nel 2004 con un incarico da parte dell'Istituto dei Materiali per l'Elettronica ed il Magnetismo - C.N.R. - Sezione di Parma, per conto del Prof. S. Franchi.

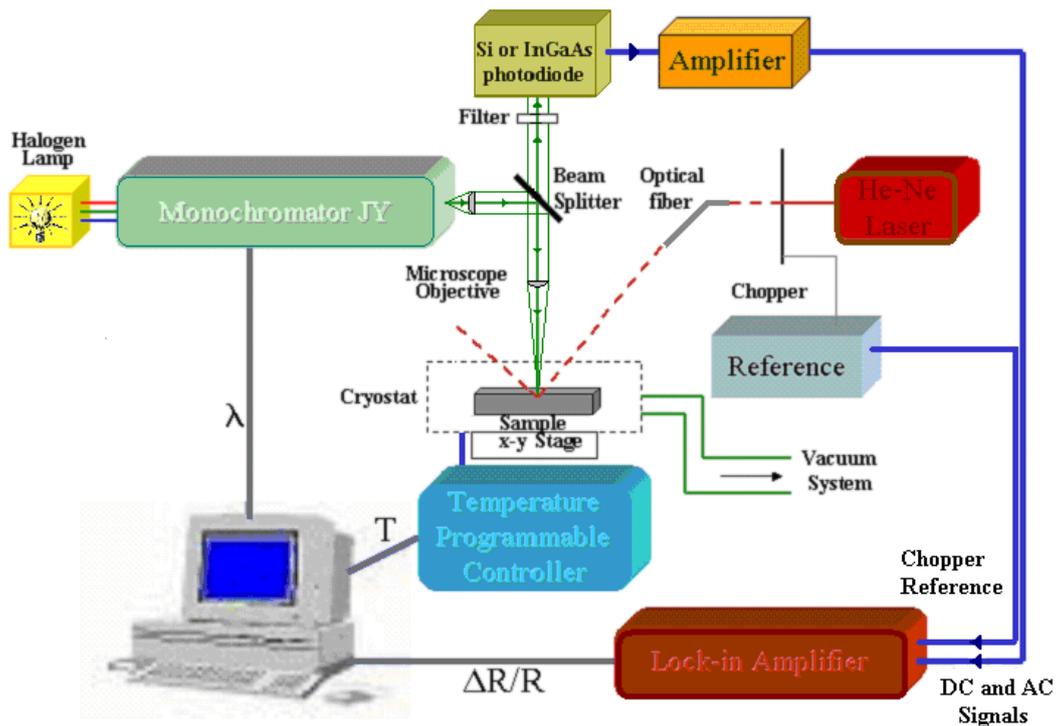


Figura 3.2: Schema dell'apparato sperimentale utilizzato per le misure di fotoriflettanza

acquisite contemporaneamente $I_0\Delta R$ e I_0R , dal cui rapporto si ricava il segnale PR ($\Delta R/R$), che digitalizzato sarà trasmesso al personal computer. Il software di gestione della misura provvederà quindi alla visualizzazione in un grafico $\Delta R/R$ vs. $E = hc/\lambda$ (eV) dei punti dello spettro che, al variare della lunghezza d'onda imposta al monochromatore, ciclicamente saranno acquisiti, per poi essere archiviati in un semplice file di testo che sarà processato con il programma di analisi del segnale PR, la cui interfaccia utente è mostrata in Figura 3.3. Esso permette uno studio preliminare degli spettri PR per individuare i valori dei parametri nella funzione di Aspnes (3.3) da cui iniziare il calcolo del best-fit.

Per la gestione della misura il software implementato prevede l'utilizzo di tre pannelli, che per un maggiore controllo del sistema sono accessibili in qualunque istante nel corso della misura attraverso l'interfaccia utente mostrata in Figura 3.4. Essi riproducono in modo virtuale i pannelli degli strumenti da gestire: uno per il monochromatore Triax 180 (Figura 3.5(a)) e l'altro per il lock-in DSP 850 (Figura 3.5(b)), mentre il terzo pannello (Figura 3.6) permette la programmazione e gestione della misura di fotoriflettanza, oltre a fornire degli strumenti per la visualizzazione ed il salvataggio degli spettri acquisiti. Sia il monochromatore che il lock-in sono controllati da remoto attraverso le porte GPIB, sfruttando il protocollo di trasmissione IEEE-488.2.

3.1. Fotoriflettanza (PR)

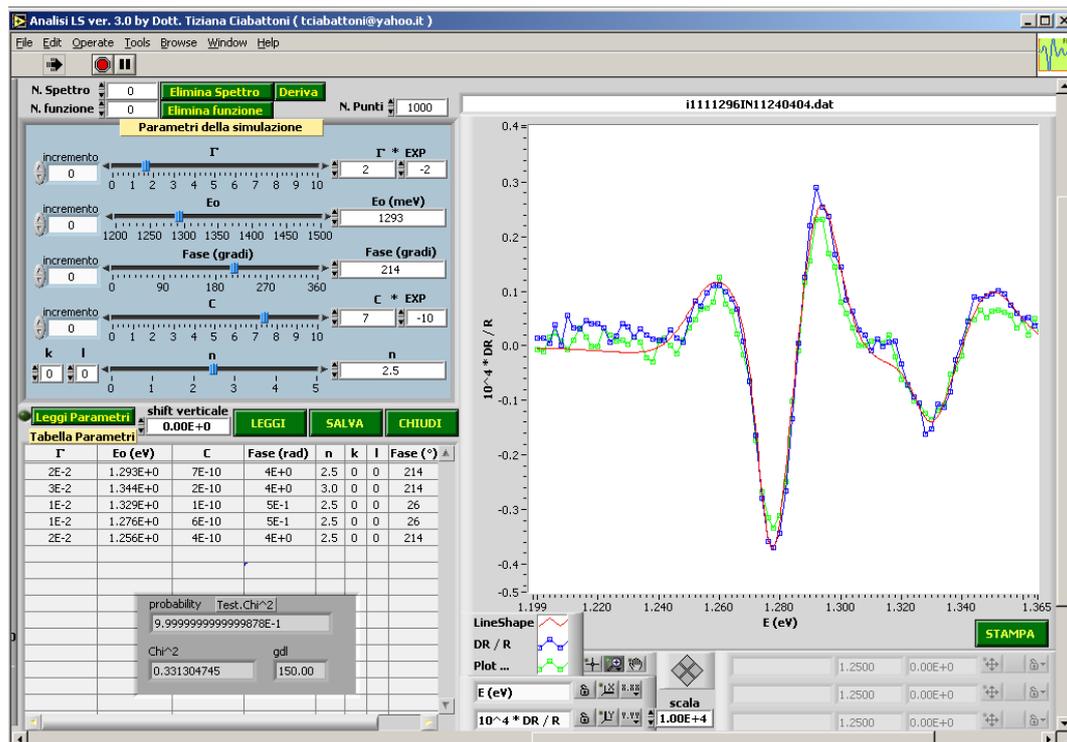


Figura 3.3: Interfaccia utente del programma di analisi della forma di riga PR basato sulla funzione proposta da Aspnes (3.3) [12, 13]. Esso prevede una rappresentazione grafica della combinazione lineare di un numero arbitrario di funzioni (3.3). Il confronto della simulazione così prodotta con uno o più spettri PR e i risultati della statistica χ^2 di Pearson [14, 15] ottenuti al variare di ciascun parametro, permettono un rapido studio preliminare degli spettri PR.

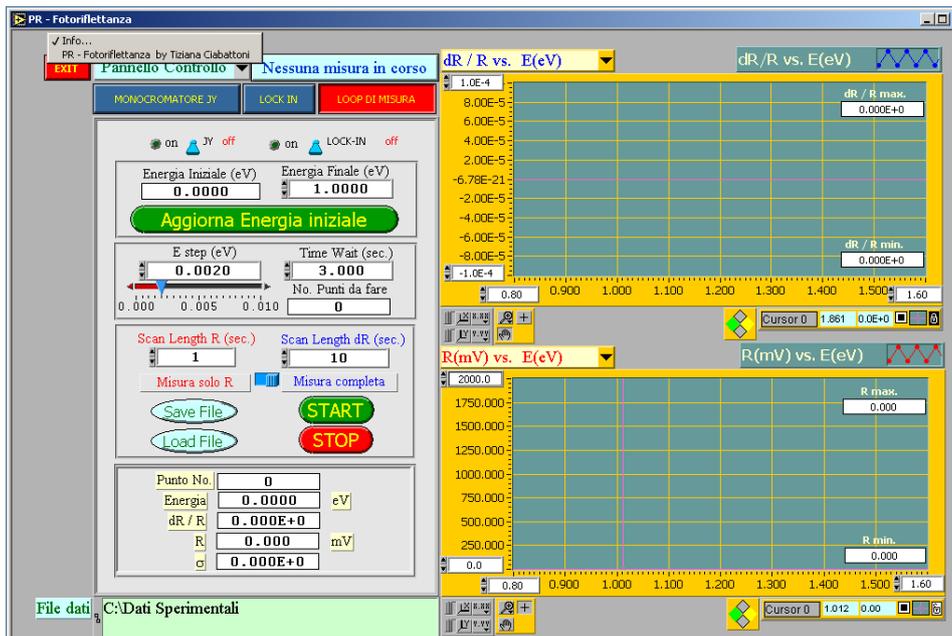


Figura 3.4: Pannello di gestione dell'esperimento di fotoriflettanza, dal quale è possibile avere informazioni sulla programmazione della misura e sui dati acquisiti in tempo reale dalla strumentazione.

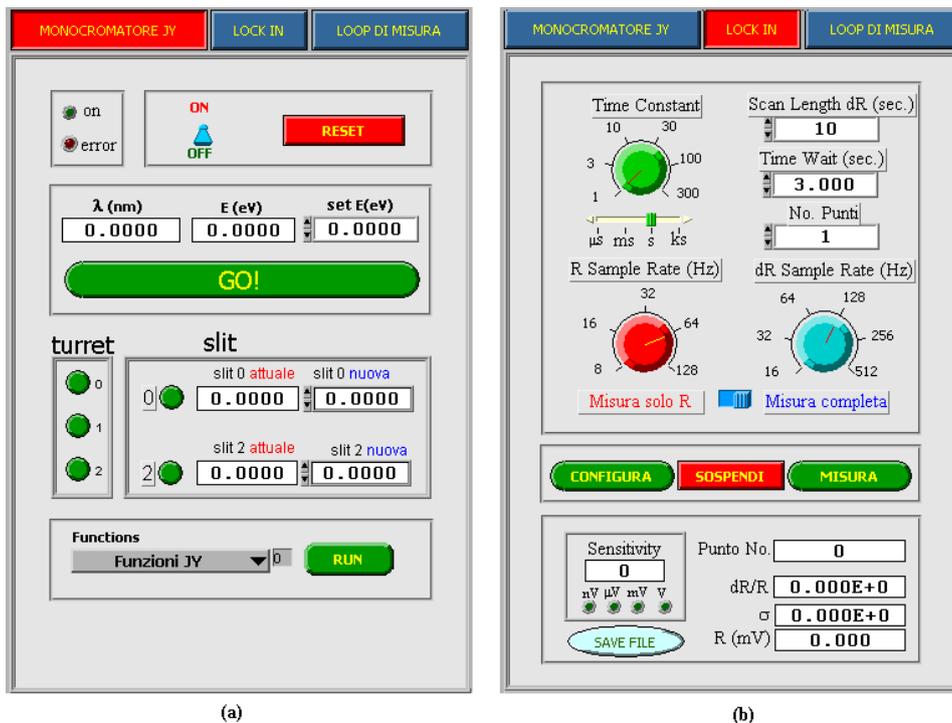


Figura 3.5: Pannello di gestione del monocromatore Triax 180 della Jobin Yvon (a) e pannello di gestione del Lock-in DSP 850 della Stanford Research Systems (b), dai quali è possibile leggere ed impostare i parametri di configurazione dei due strumenti.

3.1. Fotoriflettanza (PR)

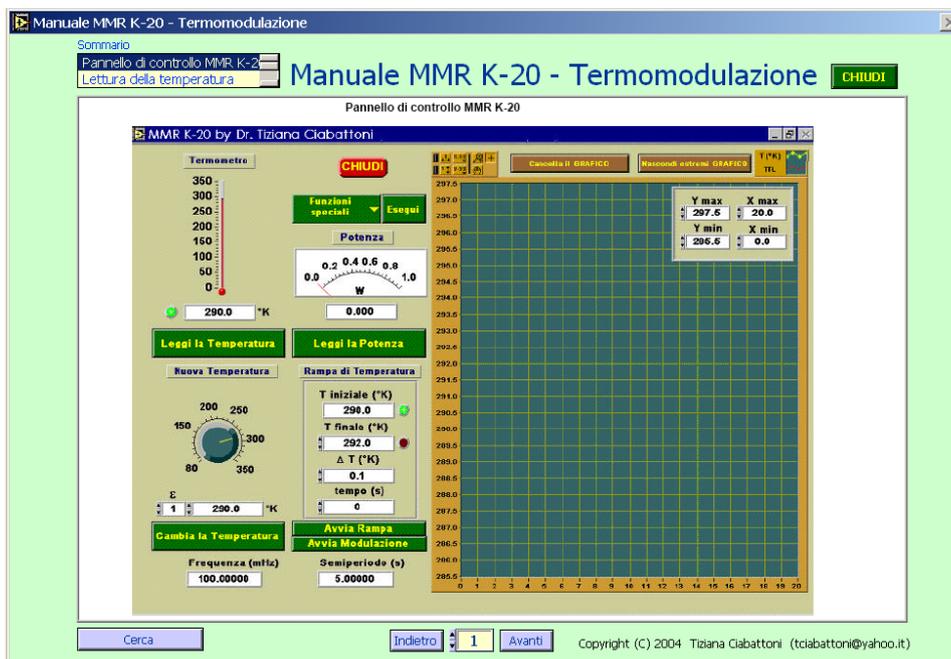


Figura 3.6: In figura è mostrata una delle finestre del software per la gestione della temperatura nel criostato della MMR-Technologies. Dal pannello di controllo del microrefrigeratore MMR K-20 è possibile programmare le escursioni termiche e leggere la temperatura nel criostato che la potenza impiegata nel riscaldamento.

Per un più accurato controllo della temperatura del campione da esaminare è previsto l'utilizzo di un criostato della MMR-Technologies, costituito da un microrefrigeratore funzionante a flusso d'azoto gassoso, che per effetto Joule-Thomson è in grado di stabilizzare il sistema ad una temperatura compresa tra 80 e 300 K con una precisione di ± 0.5 K. La camera in cui viene alloggiato il campione è collegata ad una unità esterna di controllo elettronico della temperatura che può essere programmata da remoto per mezzo di un PC attraverso le porte seriali dei due dispositivi. A tale scopo avevo realizzato un applicativo che permettesse la gestione anche di questo strumento, utilizzabile sia per impostare rampe di discesa o salita in temperatura, sia per una modulazione in temperatura del sistema (misure di termoriflettanza) (Figura 3.6).

L'apparato sperimentale è predisposto anche per fare una mappa della risposta ottica della superficie del campione, in quanto il criostato è montato su una piattaforma che consente spostamenti nel piano xy con passi da $1 \mu\text{m}$ per un massimo di 10 cm. Infine, un sistema di pompe da vuoto (prima una pompa a membrana per il pre-vuoto, collegata in serie ad una pompa turbo per il vuoto spinto) è connesso al criostato, permettendo il raggiungimento di un vuoto fino a 10^{-8} mbar.

3.2 Diffusione Raman (RS)

La diffusione Raman (Raman Scattering - RS) è una tecnica spettroscopica non invasiva largamente impiegata nella caratterizzazione dei materiali che, sfruttando l'effetto Raman [16], determina lo spettro vibrazionale degli atomi all'interno di un reticolo cristallino. Consiste nell'analisi dell'interazione tra un fascio di luce monocromatica incidente sulla superficie di un campione e la materia di cui esso è costituito. La radiazione può essere riflessa, trasmessa nel materiale, assorbita o diffusa in tutte le direzioni. In particolare, se la lunghezza d'onda della luce diffusa è la stessa di quella incidente si avrà "*diffusione elastica o Rayleigh*", mentre se la lunghezza d'onda è differente da quella iniziale si parla di "*diffusione anelastica o Raman*". L'energia dei fotoni diffusi è incrementata o ridotta, rispetto a quella dei fotoni incidenti, di intervalli quantizzati che corrispondono alle differenze energetiche tra i livelli vibrazionali o rotazionali del sistema.

Quando un fotone incidente di energia $h\nu_0$ interagisce, ad esempio, con una molecola e la frequenza della radiazione è tale da provocare un'eccitazione elettronica, la molecola può occupare uno stato reale (quindi si ha assorbimento elettronico) oppure acquistare energia sufficiente per passare ad uno stato virtuale instabile, da cui tende a decadere. Si possono avere tre casi, come schematizzato in Figura 3.7:

1. il sistema torna al livello iniziale e riemette un fotone con la stessa energia del fotone incidente (diffusione Rayleigh);
2. il sistema decade in un livello superiore a quello iniziale ed emette un fotone con frequenza minore (diffusione Raman Stokes);
3. il sistema va ad occupare uno stato inferiore rispetto a quello originario ed emette luce di frequenza maggiore (diffusione Raman anti-Stokes).

Le vibrazioni Stokes e anti-Stokes si posizionano in energia simmetricamente rispetto all'energia della luce eccitatrice e le loro distanze da questa (shift Raman) non dipendono dalla lunghezza d'onda della pompa, ma solo dalla differenza di energia tra gli stati vibrazionali.

L'effetto Raman, quindi, non è un fenomeno di assorbimento, ma un processo di diffusione, per cui la radiazione emessa ha frequenza dello stesso ordine della radiazione incidente, generalmente nel visibile, e non nella regione dell'infrarosso, dove si trovano le frequenze vibrazionali e rotazionali. Nella spettroscopia Raman si rivela essenzialmente il picco Stokes o, meglio, la differenza in numero d'onda $\bar{\nu}_{Stokes}$ misurata in cm^{-1} , tra l'onda eccitatrice, in cui è posta l'origine, e quella Stokes:

$$\bar{\nu}_{Stokes} = \frac{\nu}{c} = \frac{(\nu_0 - \nu_{Stokes})}{c}. \quad (3.4)$$

La maggior parte dei picchi Raman si posizionano nell'intervallo tra $150 \pm 3500 \text{ cm}^{-1}$. È così possibile identificare la composizione chimica di un campione

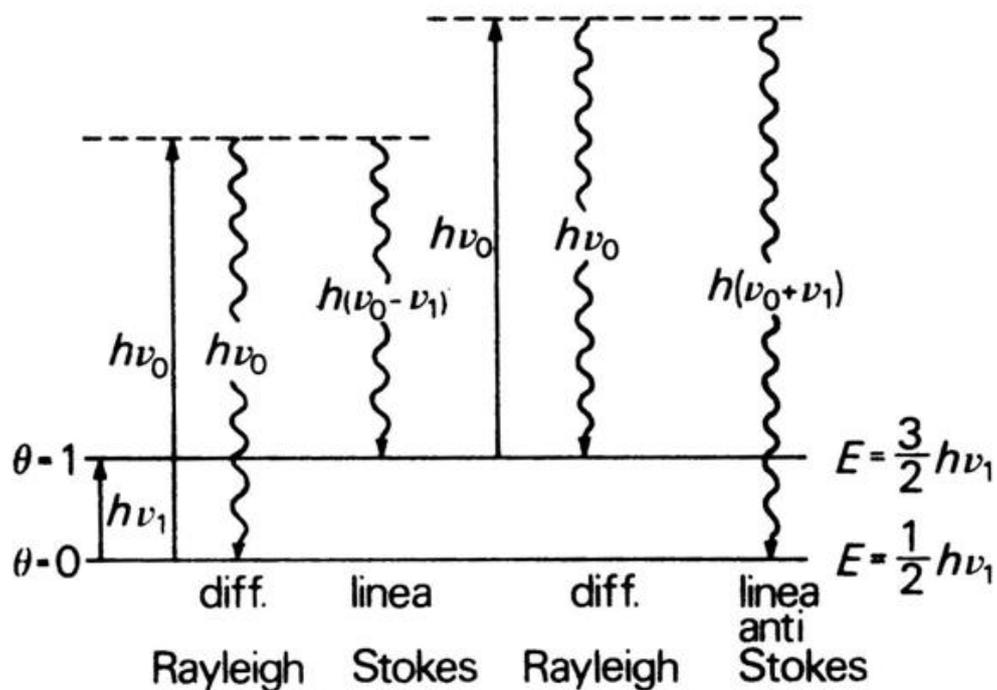


Figura 3.7: Meccanismi di diffusione della luce monocromatica.

Spettrometro micro-Raman con CCD

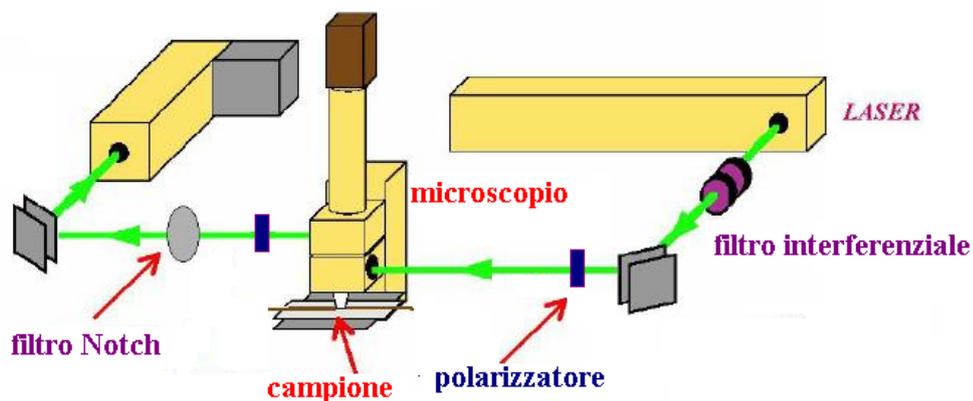


Figura 3.8: Schema dell'apparato sperimentale per uno spettrometro micro-Raman.

incognito, per confronto con spettri standard, ma anche caratterizzare il diverso stato di aggregazione delle molecole.

I vantaggi principali di questa tecnica d'analisi sono la velocità di acquisizione, e la possibilità di operare direttamente sul campione senza la necessità di una sua preventiva preparazione, nè il rischio di possibili danneggiamenti del materiale.

3.2.1 Spettrometro micro-Raman

Uno spettrometro micro-Raman, in generale, è costituito da una sorgente laser (ad He-Ne nel nostro caso, con lunghezza d'onda di 632.8 nm) per la produzione del fascio di luce da far incidere sul campione, un filtro interferenziale che faccia passare solo la riga principale del laser, tagliando tutte le altre componenti, dei polarizzatori per imporre particolari polarizzazioni ai fasci incidente e diffuso, ed un microscopio ottico, eventualmente confocale, con obiettivi da 10x, 50x e/o 100x per focalizzare sul campione, su una superficie tipicamente di 2 mm di diametro, la radiazione incidente (Figura 3.8). La luce retro-diffusa viene quindi diretta su un filtro notch, che non trasmette la componente alla stessa lunghezza d'onda del laser, ma lascia passare solo le righe Stokes, e ad un monocromatore per separarne le componenti. Il monocromatore utilizzato per questo lavoro dispone di due reticoli intercambiabili, di 600 e 1200 righe/mm, rispettivamente, che permettono una risoluzione spettrale di circa 1 cm^{-1} . Il segnale spettrale dal monocromatore viene inviato ad un rivelatore multicanale costituito da una matrice di diodi al silicio (CCD) raffreddata a meno di 210 K e infine analizzato con un appropriato software in dotazione con lo spettrometro LabRam Dialor. Il campione è posto su un supporto mobile che consente il posizionamento micrometrico secondo i tre assi x, y e z, mentre una videocamera permette la visualizzazione della porzione di campione in esame, garantendo una perfetta focalizzazione del volume da misurare.

3.3 Ellissometria Spettroscopica (ES)

L'ellissometria è una tecnica ottica estremamente sensibile che usa la luce polarizzata per caratterizzare film sottili, superfici e microstrutture del materiale. Deriva la sua sensibilità dalla capacità di determinare variazioni di fase di un fascio di luce polarizzato dovute alla riflessione. L'interazione della radiazione con la materia modifica infatti lo stato di polarizzazione della luce che, se inizialmente era polarizzato linearmente, risulta in generale polarizzato ellitticamente dopo la riflessione sulla superficie del campione (Figura 3.9).

Lo stato di polarizzazione del campo elettrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ della radiazione è in generale specificato dai valori relativi di \tilde{E}_p e \tilde{E}_s , che sono le componenti complesse di \mathbf{E} in direzione rispettivamente parallela e perpendicolare al piano di incidenza, attraverso la grandezza $\tilde{\chi}$, definita come [17]:

$$\tilde{\chi} = \frac{\tilde{E}_p}{\tilde{E}_s}. \quad (3.5)$$

Poiché \tilde{E}_p e \tilde{E}_s sono complessi, $\tilde{\chi}$ è in generale complesso. Un caso limite si ha per \tilde{E}_p e \tilde{E}_s in fase: $\tilde{\chi}$ è reale, le due componenti del campo sono proporzionali in qualsiasi istante, la luce risulta polarizzata linearmente e l'angolo di polarizzazione è pari a $\alpha = \arctan[\Re(\tilde{\chi})]$. Si parla invece di polarizzazione ellittica quando \tilde{E}_p e \tilde{E}_s sono sfasati di $\pi/2$ e hanno modulo diverso oppure, più in generale, quando sono sfasati di un angolo qualsiasi. Nel caso di riflessione della luce da parte di una superficie levigata si distinguono i fasci incidente e riflesso caratterizzati, rispettivamente, dagli stati di polarizzazione $\tilde{\chi}_i$ e $\tilde{\chi}_r$. Queste due grandezze sono legate dalla relazione:

$$\tilde{\chi}_r = \frac{\tilde{E}_{pr}}{\tilde{E}_{sr}} = \frac{\tilde{r}_p \tilde{E}_{pi}}{\tilde{r}_s \tilde{E}_{si}} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} \tilde{\chi}_i \quad (3.6)$$

dove \tilde{r}_p e \tilde{r}_s sono i coefficienti di riflessione di Fresnel. Poiché \tilde{r}_p e \tilde{r}_s sono quantità complesse ne risulta che, in generale, le onde riflesse presentano una variazione dello stato di polarizzazione rispetto all'onda incidente.

In ellissometria la grandezza di interesse è il *rapporto ellissometrico* ρ , definito come il rapporto tra lo stato di polarizzazione dell'onda riflessa $\tilde{\chi}_r$ e quello dell'onda incidente $\tilde{\chi}_i$:

$$\rho = \frac{\tilde{\chi}_r}{\tilde{\chi}_i} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \left(\frac{E_{pr}}{E_{sr}} \right) \cdot \left(\frac{E_{si}}{E_{pi}} \right) e^{i[(\beta_p - \beta_s)_r - (\beta_p - \beta_s)_i]} \quad (3.7)$$

dove $(\beta_p - \beta_s)$ rappresenta lo sfasamento tra l'onda p e quella s ; il modulo di ρ dà quindi informazioni sulla variazione del rapporto delle ampiezze E_p e E_s , mentre la fase è legata alla variazione delle differenze di fase tra l'onda p e s . Il rapporto ellissometrico viene generalmente scritto nella forma

$$\rho = \tan \psi \cdot e^{i\Delta} \quad (3.8)$$

dove:

$$\tan \psi = |\rho| = \frac{|\tilde{r}_p|}{|\tilde{r}_s|} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \quad e \quad \Delta = (\beta_p - \beta_s)_r - (\beta_p - \beta_s)_i. \quad (3.9)$$

L'ampiezza $|\rho|$ viene in questo modo legata all'angolo ψ che, nel caso di luce polarizzata linearmente è l'angolo tra il campo elettrico e l'asse del polarizzatore.

Una singola misura ellissometrica fornisce la grandezza ρ , ovvero i due parametri indipendenti $\tan \psi$ e $\cos \Delta$ che non hanno immediato significato fisico, ma permettono di determinare le proprietà ottiche del campione (indice di rifrazione e coefficiente di estinzione o funzione dielettrica complessa) o proprietà geometriche come lo spessore degli strati depositati su di un substrato noto.

I componenti ottici fondamentali di un ellissometro sono costituiti da due polarizzatori: un polarizzatore lineare posto tra la sorgente luminosa ed il campione che stabilisce lo stato iniziale del fascio incidente, ed un analizzatore posto tra il campione e il monocromatore che raccoglie il fascio riflesso per determinarne lo stato di polarizzazione dopo l'interazione. Uno spettrometro può lavorare secondo diverse configurazioni a seconda dell'esperimento, la più semplice delle quali consiste nell'utilizzare componenti rotanti per arrivare alla condizione in cui l'intensità della radiazione trasmessa dall'analizzatore si annulla, determinando così l'angolo di polarizzazione. In generale però, dopo la riflessione sul campione, la luce sarà polarizzata ellitticamente e quindi lo strumento dovrà essere equipaggiato con un accessorio (in generale uno sfasatore $\lambda/4$ o QWP) che ne cambi la polarizzazione in lineare. Questo può essere posto dopo il polarizzatore, in una configurazione detta PCSA (Polarizer-Compensator-System-Analyzer) o prima dell'analizzatore, nella configurazione PSCA (Polarizer-System-Compensator-Analyzer). La configurazione attualmente più diffusa è quella detta *ellissometro fotometrico* nella quale la luce è modulata ruotando l'analizzatore (RAE) o, come nello strumento utilizzato, il polarizzatore (RPE). I suoi vantaggi sono la non necessità della condizione di annullamento dell'intensità del fascio e la mancanza del compensatore, il che permette di fare misure a diverse lunghezze d'onda. L'ellissometro fotometrico richiede però una sorgente non polarizzata nella configurazione RPE o un rivelatore non sensibile alla polarizzazione nella configurazione RAE. La Figura 3.10 illustra il percorso del fascio di luce in un ellissometro RPE, come quello utilizzato in questo lavoro: la luce non polarizzata proveniente dalla sorgente attraversa il polarizzatore, viene riflessa dal campione e trasmessa all'analizzatore. Una fibra ottica guida la luce trasmessa dall'analizzatore ad un monocromatore e raggiunge un rivelatore che misura l'intensità I del segnale in funzione del tempo t [17]:

$$I(t) = I_0 \{1 + \alpha \cos[2P(t)] + \beta \sin[2P(t)]\} \quad (3.10)$$

dove $P(t) = 2\pi ft + A_c$ è l'angolo tra l'asse di trasmissione del polarizzatore e la direzione di polarizzazione p (parallela al piano di incidenza della luce), f è

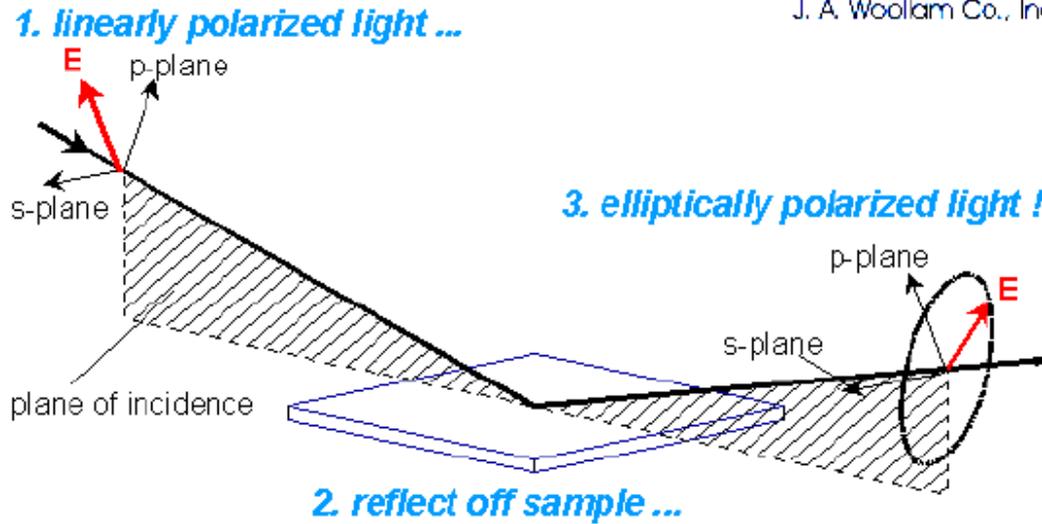


Figura 3.9: Riflessione del fascio luminoso e stati di polarizzazione prima e dopo l'interazione col campione.

la frequenza angolare di rotazione del polarizzatore, A_c è una fase costante e I_0 è l'intensità media. Le quantità α e β sono proporzionali ai coefficienti di Fourier di $I(t)$ al primo ordine:

$$\alpha = \frac{\tan^2 \psi - \tan^2 A}{\tan^2 \psi + \tan^2 A} \quad (3.11)$$

$$\beta = \frac{2 \cos \Delta \tan \psi \tan A}{\tan^2 \psi + \tan^2 A}$$

dove A è l'angolo tra l'asse dell'analizzatore e la direzione di polarizzazione parallela al piano di incidenza e traduce l'effetto dell'analizzatore, mentre ψ e Δ sono le grandezze misurate dall'ellissometro definita dalle (3.8) e (3.9). Invertendo le (3.11) si possono dunque esprimere $\tan \psi$ e $\cos \Delta$ in funzione di A (nota dopo la procedura di calibrazione) e α e β ricavabili dalla (3.10) ottenendo le equazioni fondamentali dell'ellissometria:

$$\tan \psi = \tan \left(A \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \right) \quad (3.12)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}},$$

da cui è possibile ricavare la funzione dielettrica complessa e parametri fisici quali lo spessore degli strati.

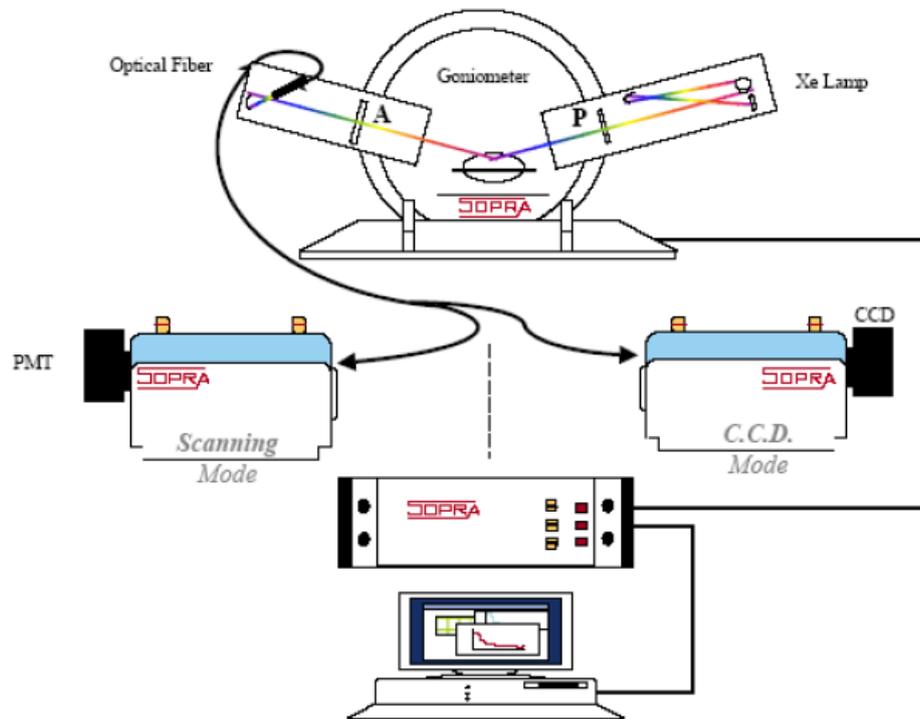


Figura 3.10: Schema dell'ellissometro a polarizzatore rotante SOPRA ES4G.

3.3.1 Ellissometro SOPRA ES4G

Per caratterizzare i campioni del presente studio si è impiegato un'ellissometro spettrometrico SOPRA ES4G. La struttura dell'ellissometro è schematizzata in Figura 3.10.

La sorgente luminosa dell'ellissometro SOPRA ES4G è una lampada ad arco ad alta pressione allo Xeno, che emette luce policromatica con una piccola componente polarizzata. Un sistema ottico di specchi e diaframmi focalizza il fascio del diametro di circa 3 mm sul polarizzatore, un prisma di Rochon in quarzo con deviazioni angolari e laterali trascurabili che possiede un'ottima trasmissione nell'intervallo spettrale 0.25 - 0.9 μm . Un motore in corrente continua fa ruotare il polarizzatore attorno al suo asse ad una frequenza di 40 Hz. Il fascio si riflette quindi sulla superficie del campione ad un'angolo arbitrario, scelto il più vicino possibile all'angolo di Brewster del campione per ottenere la massima sensibilità (tipicamente $\phi_i = 70 - 75^\circ$ per il GaAs). L'analizzatore, posto di seguito al sistema sorgente-polarizzatore-campione, è costituito da un biprisma Glan-Taylor in calcite (CaCO_3) caratterizzato da una deviazione angolare trascurabile ma da uno spostamento laterale del fascio di circa 1 mm; un motore passo-passo lo può ruotare in una posizione tale da massimizzare il rapporto segnale/rumore. Il fascio di luce uscente dall'analizzatore viene poi focalizzato per mezzo di una fibra ottica sulla fenditura di ingresso di un monocromatore doppio a prisma di quarzo e reticolo a 600 righe/mm,

3.3. Ellissometria Spettroscopica (ES)

Xenon Source	Power 75 W $\Delta\lambda = 0.185 - 2$ micron
Polarizer	Rochon prism @40 Hz $\Delta\lambda = 0.19 - 4$ micron
Analyzer	Biprism Glan-Taylor $\Delta\lambda = 0.2 - 1.7$ micron
Optical fiber	SiO ₂ d= 200 μm T= 0.88 $\Delta\lambda = 0.2 - 1.7$ micron
Monochromator	Double grating and prism $\Delta\lambda = 0.23 - 1.7$ micron
Photomultiplier	0.185 -0.9 μm
Ge Detector	0.8 -1.7 μm
Microspot	D= 100 micron



Figura 3.11: Caratteristiche dell'ellissometro a polarizzatore rotante SOPRA ES4G.

così da migliorare la risoluzione spettrale ed ottenere un miglior contrasto. Il prisma serve per eliminare gli ordini di diffrazione del reticolo superiori al primo, migliorando la purezza dello spettro. Il monocromatore possiede tre fenditure: la larghezza di quella intermedia è fissata a 0.4 mm mentre le altre due, di apertura variabile tra 0 e 1 mm, regolano la larghezza spettrale del fascio d'uscita. All'uscita del monocromatore è posto il rivelatore che può essere scelto tra un fotomoltiplicatore alcalino o un fotodiodo al germanio. Lo strumento è provvisto inoltre di un sistema a microsonda che permette di ridurre le dimensioni del fascio a soli 120 μm . Le caratteristiche tecniche dei singoli componenti dello strumento ed una fotografia dell'apparato di misura sono esposti in Figura 3.11.

Capitolo 4

Studio e caratterizzazione ottica di strutture a punti quantici auto-assemblati di InAs

Per produrre dispositivi per telecomunicazioni in fibra ottica, optoelettronica e fotonica è utile la progettazione di eterostrutture contenenti QDs che emettano a temperatura ambiente (RT) tra 1.3 e 1.55 μm . In questo capitolo verrà quindi mostrato come la deformazione reticolare rappresenti un importante parametro su cui lavorare per abbassare la soglia di emissione delle nanostrutture, assieme all'aumento delle dimensioni dei punti quantici ed alla riduzione delle discontinuità di banda tra dots e strati di confinamento.

4.1 QDs auto-assemblati di InAs su $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Le strutture dei punti quantici di $\text{InAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sono state cresciute nei laboratori dell'Istituto CNR-IMEM di Parma dal prof. S. Franchi ed i suoi collaboratori [8, 9, 10]. Sono composte da un substrato semi-isolante di GaAs con orientazione (100) su cui è depositato con MBE, prima uno strato di GaAs spesso 100 nm alla temperatura di 600 °C e poi, a 490 °C, una lega ternaria di $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ con varie concentrazioni (x) di indio e spessori (t) dello strato, che chiameremo "strato di confinamento inferiore" dei QDs (LCL). Dopo un'interruzione nella crescita di 210 secondi (riducendo la temperatura T del campione) è stato creato un piano di punti quantici auto-organizzati con tecnica ALMBE a 460 °C e una copertura di InAs da 3 ML. Infine, per ridurre l'interazione tra strati di confinamento inferiore e dots, dopo un'ulteriore interruzione di 210 secondi, finalizzata al cambiamento di temperatura del substrato, alcuni campioni sono stati ricoperti da 20 nm della stessa lega $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ("strato di confinamento superiore" dei QDs o "cap layer" - UCL) cresciuta sempre con ALMBE, ma a bassa T (360 °C).

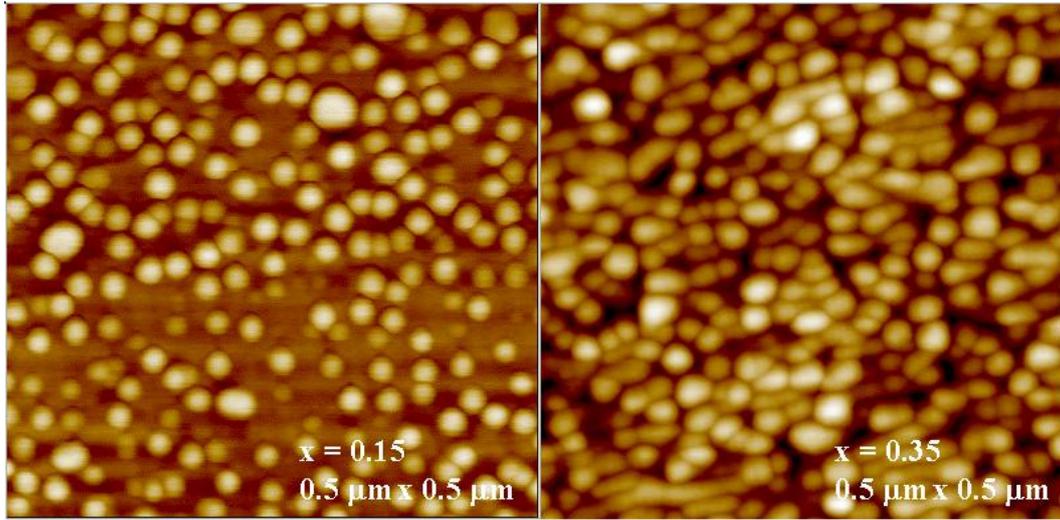


Figura 4.1: Immagini del piano di punti quantici di InAs su $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ con $x = 0.15$ a sinistra e $x = 0.35$ a destra su una superficie di $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$, riprese da una quota di 12 nm e 15 nm, rispettivamente.

Da un'analisi effettuata con microscopia a forza atomica (AFM) sui campioni privi dell'ultimo strato di $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, ma con le stesse caratteristiche strutturali dei loro omologhi ricoperti dagli strati di confinamento superiore, si è ottenuta un'immagine della densità spaziale dei dots (Figura 4.1) ed una misura della distribuzione delle loro dimensioni laterali e altezze [9]. È stata riscontrata la caratteristica geometria a tronco di piramide quadrangolare tipica dei punti quantici cresciuti col metodo Stranski-Krastanow, e nella popolazione di QDs generati con l'ALMBE ha evidenziato omogeneità di altezze e dimensioni laterali superiori rispetto a quelli creati con la tradizionale tecnica MBE e ha mostrato come sia più facile ampliarne la taglia senza incorrere nella coalescenza delle nanostrutture, che ridurrebbe drasticamente l'efficienza di emissione per la possibile presenza di difetti strutturali [8, 9, 10, 18].

Composizione LCL x (% In)	Densità QDs ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	Dimensione laterale (nm)	Altezza (nm)
0.15	1.0	21.0	4.4
0.28	1.3	20.5	4.1
0.31	1.4	24.0	5.0
0.35	0.8	29.5	4.3

Tabella 4.1: Densità e dimensioni dei QDs ottenute dalle scansioni AFM per i campioni aventi uno strato di confinamento inferiore dei QDs (LCL) di 220 nm [L. Seravalli, PhD Thesis (2003)].

Le immagini topografiche, acquisite con il microscopio a forza atomica nella configurazione a contatto, dei dots senza UCL cresciuti su uno strato di confi-

4.1. QDs auto-assemblati di InAs su $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

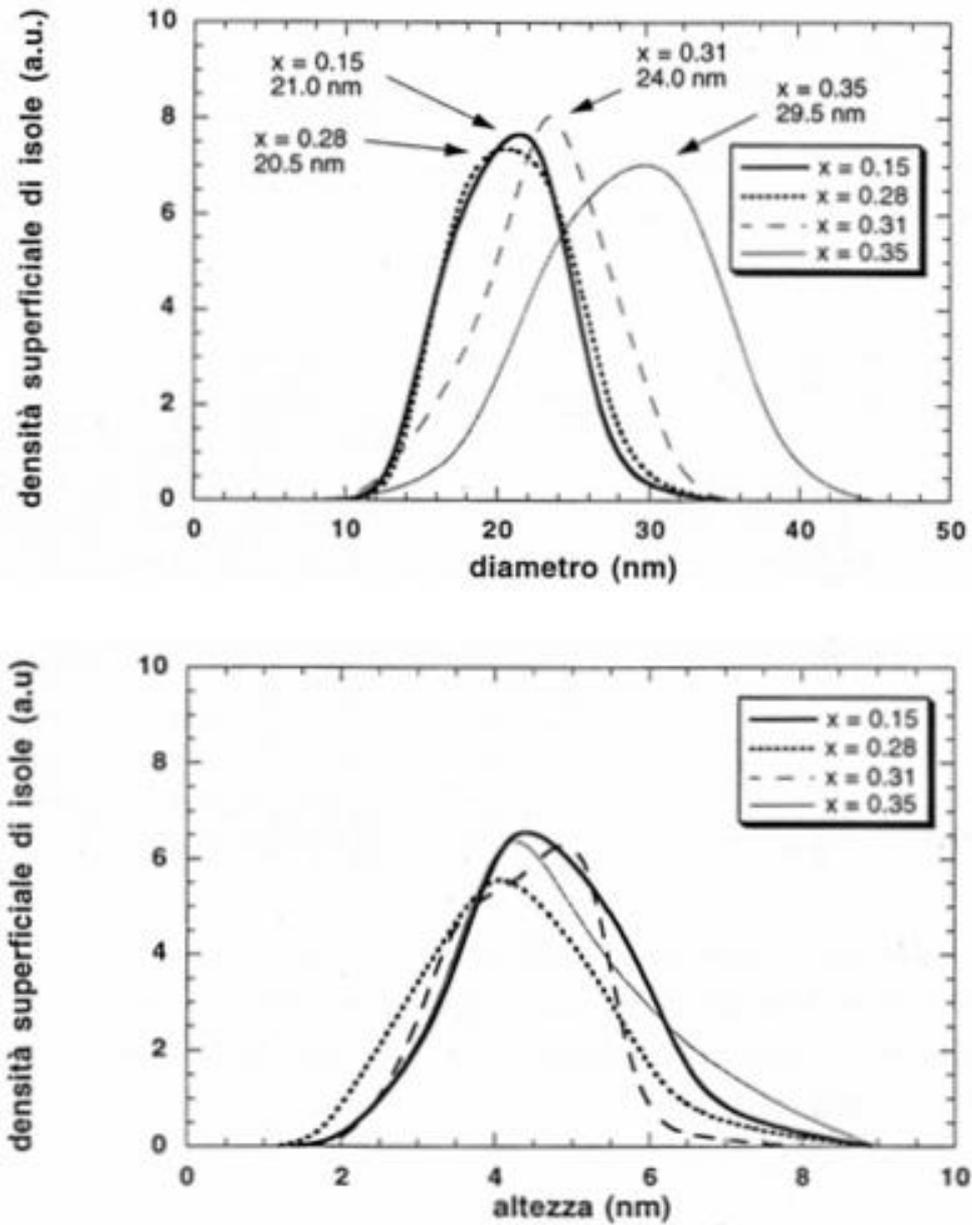


Figura 4.2: Curve di distribuzione delle dimensioni laterali (in alto) e verticali (in basso) ottenute dal fit dei dati sperimentali [L. Seravalli, PhD Thesis (2003)]

namento inferiore spesso 220 nm, sono state registrate usando punte con raggi di curvatura di circa 20 nm montate su cantilevers di nitruro di silicio, mentre la determinazione delle dimensioni laterali e verticali medie dei punti quantici, riportate nella Tabella 4.1, è stata effettuata tenendo conto della convoluzione tra la nanostruttura e la sonda "tip". In Figura 4.2, infine, sono riportate le curve di distribuzione delle dimensioni dei QDs ricavate dalle misure effettuate su diverse isole delle popolazioni esaminate [9].

4.1.1 Strati di confinamento metamorfici (MBs)

Un metodo per variare le proprietà elettroniche e strutturali delle isole tridimensionali di arseniuro di indio, ed in particolare la loro energia caratteristica di emissione, è rappresentato dall'inserimento nell'eterostruttura di alcuni strati "cuscinetto" (buffers) di una lega ternaria, come l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Ciò comporta una riduzione delle discontinuità di banda tra questi strati (di confinamento) e la buca di InAs, che è tanto maggiore, quanto più alta è la percentuale di indio inserita nella lega ternaria (Figura 2.1). Si ha così una diminuzione delle energie di confinamento dei portatori, rispetto al caso di QDs di InAs su GaAs, che porta ad un red-shift dell'energia di emissione delle nanostrutture [19, 20]. D'altra parte, anche il campo di deformazione generato dal disadattamento reticolare, prodotto durante la crescita epitassiale, dipende dalla composizione e spessore degli LCL e influisce sulle energie di transizione interbanda dell'eterostruttura [21]. Risulta allora fondamentale poter scindere i due effetti dovuti agli strati di confinamento (composizionale e di rilassamento) che determinano lo shift della soglia di emissione e la riduzione dello strain nei dots. A tal fine si sono studiati campioni con strati di confinamento metamorfici (Metamorphic Buffers - MBs) di $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ al variare delle composizioni x e degli spessori t , puntando l'attenzione sulla comprensione e determinazione sperimentale del meccanismo che conduce al rilassamento plastico dello strain e valutando la compatibilità dei dati raccolti con alcuni dei modelli di non-equilibrio proposti da vari autori [22, 23, 24, 25]. In particolare, si è trovato un ottimo accordo tra le misure dello strain residuo effettuate con tecniche puramente ottiche e la teoria formulata da Marée *et al.*. Già van der Merwe e Matthews, con degli studi teorici basati sull'equilibrio termodinamico, tra la rete di dislocazioni che si forma all'interfaccia ed il film epitassiale deformato, prevedevano la possibilità di far crescere strati pseudomorfi solo fino al raggiungimento di uno spessore critico t_c , superato il quale si sarebbero create delle dislocazioni interstiziali (Misfit Dislocations - MDs), che avrebbero rilassato parte della deformazione indotta dal disadattamento. Il modello di van der Merwe descriveva ragionevolmente bene i dati sperimentali sulla dipendenza della deformazione reticolare ϵ di film metallici dal loro spessore [26], ma non giustificava i valori molto più alti per lo spessore critico ed il più basso rilassamento dello strain elastico nei film semiconduttori di tipo zinco-blenda [27, 28, 29]. Questa discrepanza suggeriva l'esistenza di una barriera cinetica per la generazione di MDs nei semiconduttori, ascrivibile, ad esempio, al forte

attrito di Peierls-Nabarro che riduce sensibilmente la mobilità delle dislocazioni lungo l'interfaccia, come proposto da Matthews. Infatti, nei film metallici e nei semiconduttori sottoposti ad elevate temperature gli stress di frizione sono molto più piccoli favorendo lo slittamento delle dislocazioni lungo il piano. Era stata allora ipotizzata per i semiconduttori una dinamica governata maggiormente dalla nucleazione di nuove MDs, piuttosto che dallo scorrimento di quelle già esistenti. Marée *et al.* hanno, allora, condotto uno studio sul meccanismo che regola lo slittamento iniziale delle dislocazioni interstiziali nei film eteroepitassiali di semiconduttori di tipo zinco-blenda, proponendo una relazione tra lo strain residuo dello strato epitassiale ed il suo spessore, oltre a dare una espressione realistica per l'energia di attivazione della nucleazione di dislocazioni e per lo spessore critico t_c . Poiché le dislocazioni da disadattamento si formano solo se il film pseudomorfo diventa instabile, sono partiti dalla teoria dell'equilibrio per determinare un criterio di stabilità per il film cresciuto epitassialmente, minimizzando la somma delle densità di energie superficiali $E_{\varepsilon_{\parallel}}$, legata allo strain nel piano di crescita, e E_{δ} di nucleazione della rete di dislocazioni da disadattamento, imponendo la condizione [24]:

$$\frac{\partial(E_{\varepsilon_{\parallel}} + E_{\delta})}{\partial\varepsilon_{\parallel}} = 0 \quad (4.1)$$

dove la densità di energia elastica immagazzinata per lo strain è data da

$$E_{\varepsilon_{\parallel}} = \left[\frac{2\mu(1+\nu)}{1-\nu} \right] \varepsilon_{\parallel}^2 t \quad (4.2)$$

con il modulo di taglio $\mu = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ ed il rapporto di Poisson $\nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12})$. ε_{\parallel} è lo strain nel piano di crescita del film e t è il suo spessore, mentre la densità di energia per la nucleazione di dislocazioni è data da [30, 31]

$$E_{\delta} = \frac{\mu b}{20\pi} \ln\left(\frac{t}{b}\right) \quad (4.3)$$

dove \mathbf{b} è il vettore di Burgers delle dislocazioni. Rifacendosi alla teoria di Matthews, Marée e i suoi collaboratori hanno, dunque, dedotto la seguente relazione tra lo strain residuo nel piano e lo spessore del film in condizioni di equilibrio [24], che mostra come ε_{\parallel} sia proporzionale, in prima approssimazione, a $t^{-1/2}$ e permette di ricavare il valore dello spessore critico t_c :

$$\varepsilon_{eq}^2 t = \frac{b(1-\nu)}{40\pi(1+\nu)} \ln\left(\frac{t}{b}\right), \quad (4.4)$$

dove ε_{eq} rappresenta lo strain nel piano di crescita del film che soddisfa l'equazione (4.1).

Poiché nei reticoli di tipo zinco-blenda le dislocazioni perfette hanno vettore di Burgers $\mathbf{b} = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ e dei tre tipi possibili, la dislocazione a vite non rilassa in una struttura tetragonale e quella a spigolo richiede energie di nucleazione

più alte, la più probabile risulta essere la dislocazione a 60° , con \mathbf{b} inclinato di 45° all'interfaccia ed il segmento di dislocazione che si muove sul piano $\{111\}$. D'altro canto, essendo l'energia di una dislocazione proporzionale al quadrato del vettore di Burgers, le MDs hanno la necessità di ridurre la propria energia, in accordo con la regola di Frank [32, 33], scindendosi in due dislocazioni parziali con un più piccolo vettore \mathbf{b} , così accrescendo anche la propria mobilità. Marée e i suoi collaboratori hanno mostrato come la configurazione degli atomi sul piano di scivolamento $\{111\}$ determini l'ordine nel quale possono nucleare le dislocazioni parziali: prima una dislocazione parziale a 90° (con $\mathbf{b}=1/6\langle 112 \rangle$), seguita da una a 30° (con $\mathbf{b}=1/6\langle 211 \rangle$), nel caso di strain tensile ed in ordine inverso nel caso di strain compressivo, evidenziando così il diverso meccanismo di adattamento della deformazione nei due differenti strain. Successivamente Dunstan *et al.* hanno indicato una dipendenza di ε_{\parallel} dallo spessore del film proporzionale a t^{-1} , che non si accorda, però, con i nostri dati sperimentali, come invece accade col modello proposto da Marée *et al.*.

Nei campioni studiati, i buffers metamorfici (MBs) si comportano come un substrato virtuale che può essere opportunamente progettato adattando i parametri reticolari della struttura cresciuta su di essi a quelli del materiale sottostante. Così facendo, essi diminuiscono di diversi ordini di grandezza la densità di dislocazioni prodotte durante il processo di rilassamento, allontanandole dalla zona attiva del sistema attraverso il loro scorrimento verso l'interfaccia. Per queste ragioni i MBs sono stati utilmente inseriti nelle strutture di diversi dispositivi come i transistor ad alta mobilità elettronica (HEMTs) e le celle solari multigiunzione, oltre che per ridurre il disadattamento reticolare dei QDs.

Lo studio condotto sulla famiglia di eterostrutture InAs/In_xGa_{1-x}As di QDs auto-assemblati (SA) ha mostrato come la scelta di MBs con composizione e spessori opportuni conduca ad un accurato controllo dello strain dei dots e di alcune delle loro proprietà. Infatti, misure di fotoriflettanza e diffusione Raman hanno permesso la caratterizzazione ottica dello strain residuo delle nanostrutture e, indirettamente, il confronto con la loro energia caratteristica di emissione.

4.1.2 Fotoriflettanza su $\text{InAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ QDs auto-assemblati

Le misure di fotoriflettanza sono state eseguite ad incidenza quasi normale, nell'intervallo 0.8 - 1.5 eV con passo e risoluzione spettrale di 2 meV. Si è utilizzato un apparato sperimentale (descritto nel paragrafo 3.1.1) che opera con una lampada alogena da 100 W come sorgente sonda ed un laser He-Ne da 16 mW come fonte eccitatrice, modulata meccanicamente con un "chopper" alla frequenza di 220 Hz. Il campione è montato a contatto termico col "dito freddo" di un refrigeratore della Joule-Thompson microminiature, accoppiato con un controllore di temperatura programmabile, che consente misure tra 80 e 300 K.

Gli spettri PR acquisiti sono stati analizzati usando la funzione (3.3) con $n = 2.5$ per le strutture relative al gap fondamentale dell' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (assumendo cioè un comportamento di tipo "derivata terza" per il materiale massivo) ed $n = 3$ sia per le transizioni eccitoniche relative allo stato fondamentale dei QDs, sia per quelle associate al WL di InAs (con un andamento di tipo "derivata prima", come richiesto dal confinamento quantistico dei portatori). Determinate le energie di transizione dalle bande di valenza alla banda di conduzione degli strati di confinamento (E_o^{HH} , E_o^{LH}) si è potuto misurare lo splitting delle bande di valenza [75, 76]:

$$\Delta E_{SPL} = E_o^{LH} - E_o^{HH} = \delta E_S + \frac{(\delta E_S)^2}{2\Delta_0} \quad (4.5)$$

indotto dal disadattamento reticolare. La misura diretta di δE_S ha permesso di determinare lo strain nel piano di crescita ε^1 sulla base della teoria dei potenziali di deformazione (Appendice A.2).

Dagli spettri acquisiti a 300 K si è visto che le transizioni E_o^{HH} ed E_o^{LH} cadono nell'intervallo di energie 0.95 - 1.4 eV e si spostano a 1.0 - 1.5 eV per $T = 90$ K, come stabilito anche dalla legge di Varshni (4.7) [34], secondo la quale la banda di energia proibita della lega dipende quadraticamente dalla temperatura per T piccoli ed ha un andamento lineare per T molto maggiori di β :

$$E_g(T) = E_g(0K) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (4.7)$$

(dove i parametri sperimentali α e β dipendono dalla composizione della lega).

1

La quantità δE_S è direttamente correlata allo strain nel piano di crescita dalla relazione [75, 76, 66]:

$$\delta E_S = 2b \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon \quad (4.6)$$

che, noti il potenziale di deformazione biassiale b , i moduli di elasticità C_{ij} e lo splitting da interazione spin-orbita della banda di valenza Δ_0 , permette il calcolo degli andamenti teorici di E_o^{HH} , E_o^{LH} e ΔE_{SPL} in funzione dello strain.

In Figura 4.3 sono mostrati gli spettri PR a 300 K dei campioni con una percentuale di indio del 15 % e spessori degli strati di confinamento inferiore di 60 nm e 360 nm. I dati sperimentali (cerchi blu) sono stati analizzati con combinazioni lineari di funzioni del tipo (3.3) (linea rossa) per riprodurre le strutture PR presenti [12, 13]. Nella Tabella 4.2 sono invece riportate, per le strutture ricoperte da 20 nm di UCL di $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, le misure delle energie di transizione relative allo stato fondamentale dei QDs (E_{gs}) a 90 K, del gap fondamentale di energia (E_0^{HH}) a 90 e 300 K, dello splitting della banda di valenza ($\Delta E = E_0^{LH} - E_0^{HH}$) e del modulo dello strain residuo nel piano di crescita ($|\varepsilon_{res}|$) determinato otticamente. Infine, la Figura 4.4 mostra una rappresentazione grafica dei valori sperimentali del gap di energia E_0^{HH} in funzione della composizione dei MBs.

Osservando il best fit dell'andamento dei gap di energia E_0^{HH} a 90 K e 300 K (Figura 4.4) ricavati dagli spettri PR in funzione della composizione x degli LCL, si nota come venga rispettata la legge di Vegard generalizzata (2.1). Si possono infatti determinare i parametri di curvatura della lega ternaria InGaAs alle due temperature ($C = 0.338$ eV a 90 K, $C = 0.308$ eV a 300 K) e verificare la validità anche della legge di Varshni (4.7) che calcola lo shift energetico dovuto alla temperatura.

x	Spessore LCL t (nm)	E_{gs} (eV) T=90 K	E_0^{HH} (eV) T=90 K	E_0^{HH} (eV) T=300 K	ΔE_{SPL} (meV) T=300 K	$ \varepsilon_{res} $ (%)
0.15	20	1.024	1.355	1.280	64	1.048
	60	1.018	1.352	1.277	59	0.955
	120	0.998	1.314	1.241	39	0.609
	220	0.983	1.292	1.217	26	0.398
	360	0.973	1.289	1.213	24	0.366
0.28	25			1.117	102	1.740
	60	0.954	1.167	1.096	66	1.060
	220	0.945	1.125	1.060	31	0.470
0.31	60	0.940	1.155	1.089	65	1.042
	220	0.933	1.115	1.050	30	0.454
0.35	150	0.820	1.040	0.970		
	220	0.830	1.024	0.960		
	360	0.810	1.030	0.960		

Tabella 4.2: Per i differenti spessori e composizioni degli MBs sono indicati: energie di transizione relative allo stato fondamentale dei QDs (E_{gs}) a 90 K, gap fondamentale di energia (E_0^{HH}) a 90 e 300 K, splitting della banda di valenza ($\Delta E = E_0^{LH} - E_0^{HH}$) e strain residuo nel piano di crescita ($|\varepsilon_{res}|$) determinato otticamente. Tali valori si riferiscono alle strutture ricoperte da 20 nm di UCL di $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Si può osservare che nel caso pseudomorfo ($x = 0.15$ e $t = 20$ nm) si ha un ottimo accordo tra la misura dello strain residuo nel piano di crescita ed il valore teorico atteso ($\varepsilon_{res} = -1.063$ %).

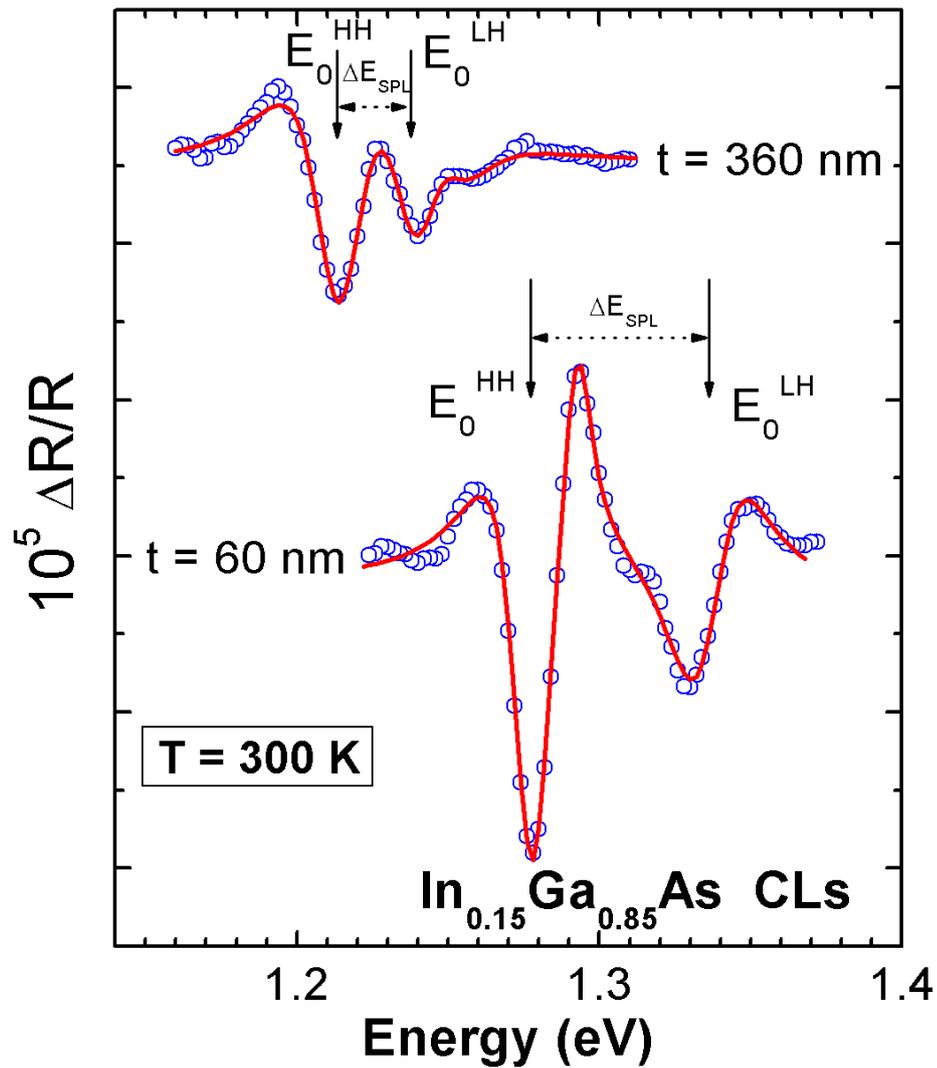


Figura 4.3: Spettri PR a 300 K dell'InAs/ $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ QDs con spessori degli LCL di 60 nm e 360 nm, nell'intervallo di energie 1.1 - 1.4 eV. Le linee rosse sono i best fit dei dati sperimentali (cerchi blu). Le frecce verticali indicano le energie di transizione E_0^{HH} ed E_0^{LH} , mentre le frecce tratteggiate orizzontali indicano l'ampiezza dello splitting ΔE_{SPL} .

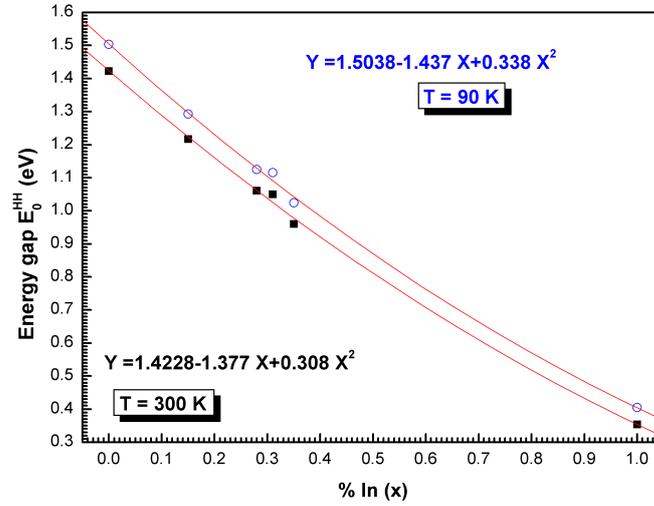


Figura 4.4: Valori sperimentali del gap di energia E_0^{HH} a 90 e 300 K dedotti dagli spettri PR al variare di x e confronto col best fit dei dati. L'andamento parabolico conferma l'applicabilità della legge di Vegard generalizzata (2.1) a questi sistemi ed è evidente il red-shift del gap al crescere della temperatura previsto da Varshni (4.7).

Per lo studio delle emissioni dei QDs sono state eseguite delle misure PR a 90 K nell'intervallo di energie 0.8 - 1.2 eV e analizzate con la (3.3) per determinare le energie di transizione relative allo stato fondamentale delle nanostrutture (E_{gs}). Dal confronto degli spettri PR sono evidenti i red-shift delle transizioni relative allo stato fondamentale dei QDs (E_{gs}) dovuti alla diversa composizione (Figura 4.5) e al differente strain (Figura 4.6) degli LCL, mentre in Figura 4.7 è possibile vedere la riduzione, a parità dello spessore degli LCL, del gap fondamentale dei QDs e degli strati di confinamento al crescere della percentuale di indio nei MBs. Infine, in Figura 4.8 sono riportati lo spettro PR del campione con LCL da 60 nm e il diametro dei QDs misurato da L. Seravalli [9], oltre ad una rappresentazione delle eterostrutture studiate.

I valori dello strain residuo misurato al variare di t sono stati quindi confrontati con il modello di Marée *et al.*, che descrive un andamento dello strain residuo nel piano di crescita inversamente proporzionale alla radice quadrata dello spessore degli LCL

$$\varepsilon_{res} = \varepsilon_0 \left(\frac{t}{t_c} \right)^{-1/2}, \quad (4.8)$$

dove ε_0 è lo strain in regime di crescita pseudomorfa e t_c è lo spessore critico. I dati sperimentali sono stati confrontati anche col modello proposto da Dunstan, secondo il quale la potenza di t nella (4.8) deve essere -1 e non -1/2, e mostrati nelle Figure 4.9 e 4.10.

4.1. QDs auto-assemblati di InAs su $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

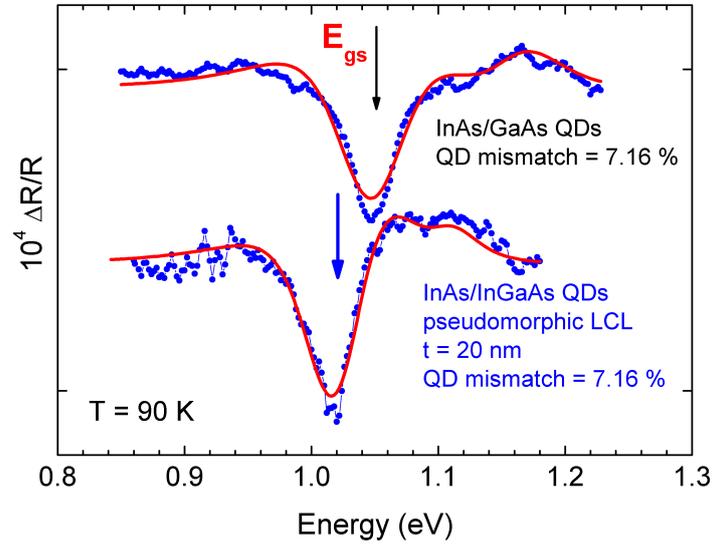


Figura 4.5: Risposta PR a 90 K nella regione delle transizioni E_{gs} dallo stato fondamentale dei QDs di InAs. È visibile il red-shift della transizione per QDs di InAs su LCL pseudomorfi di $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ rispetto a QDs di InAs/GaAs. Il red-shift è dovuto alle differenti discontinuità di banda.

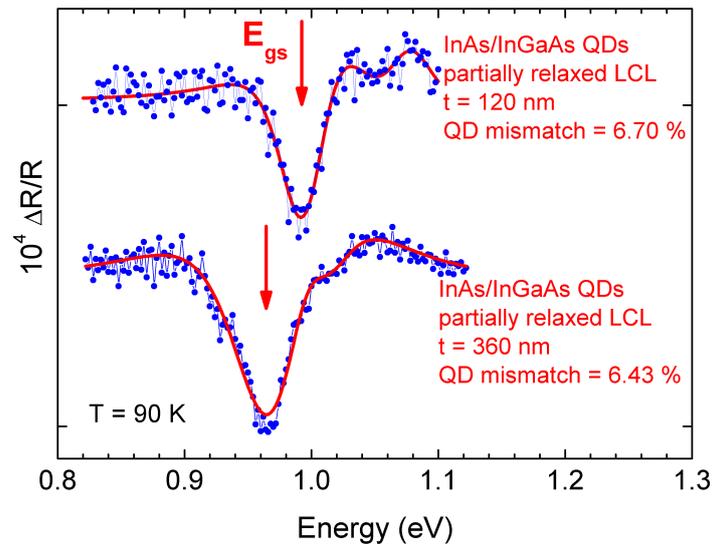


Figura 4.6: Risposta PR a 90 K nella regione delle transizioni E_{gs} dallo stato fondamentale dei QDs di InAs. È mostrato il red-shift dovuto al differente strain dei QDs di InAs su LCL di $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ spessi 120 nm e 360 nm.

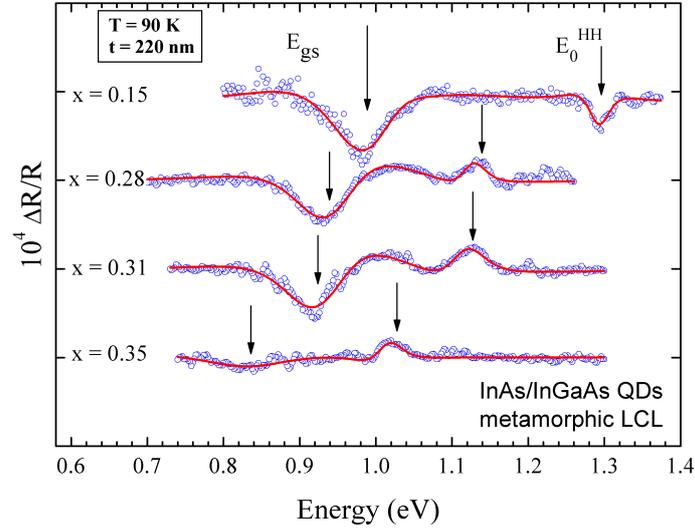


Figura 4.7: Spettri PR a 90 K delle nanostrutture InAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ QDs con LCL di spessore $t=220$ nm e differenti composizioni ($x = 0.15, 0.28, 0.31, 0.35$). Le frecce indicano le energie di transizione relative ai QDs (E_{gs}) e agli strati di confinamento (E_0^{HH}), come ottenute dal best fit (linea rossa) delle forme di riga sperimentali (cerchi blu).

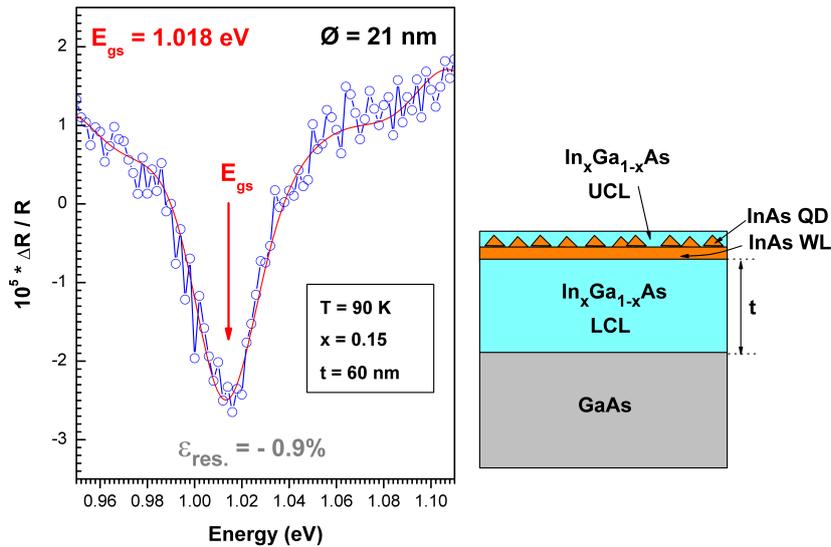


Figura 4.8: Risposta PR a 90 K nella regione della transizione E_{gs} relative allo stato fondamentale dei QDs di InAs su LCL di $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ di spessore $t = 60$ nm e rappresentazione dell'eterostruttura.

4.1. QDs auto-assemblati di InAs su $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

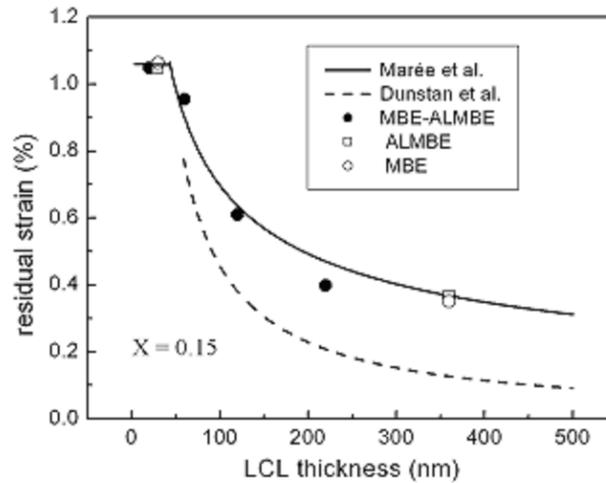


Figura 4.9: Valori dello strain residuo determinati da PR (punti) dei CL nelle strutture $\text{InAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ QDs ($x = 0.15$) di differenti spessori t degli LCL ottenuti con tecniche di crescita diverse, confrontati con il modello di Marée *et al.* (linea continua) e quello di Dunstan *et al.* (linea tratteggiata).

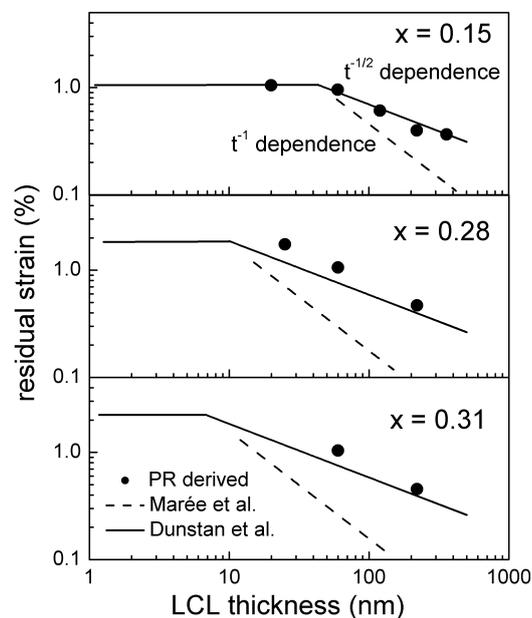


Figura 4.10: Confronto dello strain residuo determinato otticamente (punti) con i modelli di non equilibrio dello strain di Marée *et al.* (linea continua) e Dunstan *et al.* (linea tratteggiata).

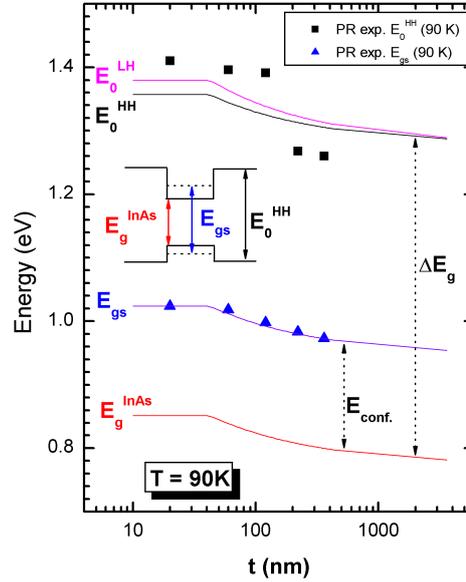


Figura 4.11: Confronto dell'andamento della transizione E_{gs} relativa allo stato fondamentale del QD in funzione dello spessore degli LCL, come ottenuto dalle misure di fotoriflettanza (triangoli) e dal modello proposto nel lavoro [74] (linea blu). Sono riportati inoltre i gap di energia E_0^{HH} e E_0^{LH} dei CL misurati (quadrati) e calcolati (linea nera e magenta), oltre al calcolo del gap di energia E_g^{InAs} del materiale del QD [74] (linea rossa).

Dal modello proposto da Franchi *et al.* nel lavoro [74] si è quindi valutato il gap di energia dello strato di InAs (E_g^{InAs}), che non varia significativamente con lo spessore degli LCL, ma il cui legame con E_0^{HH} ed E_{gs} fornisce la somma delle discontinuità di banda $\Delta E_g = E_0^{HH} - E_g^{InAs}$ e la somma delle energie di confinamento dei portatori di carica $E_{conf.} = E_{gs} - E_g^{InAs}$ (corretta dall'energia di legame dell'eccitone) (Figura 4.11). Poiché ΔE_g risulta pressoché costante al variare di t , ne consegue che una variazione di E_g^{InAs} del materiale dei QDs, provocata dalla dipendenza dello strain imposto ad essi dallo spessore degli LCL, può essere usata per accordare l'energia di emissione E_{gs} indipendentemente dalla composizione x degli strati di confinamento. Ciò non toglie però che, la scelta di una opportuna combinazione di composizione e spessore degli LCL possa portare l'emissione a valori di interesse tecnologico come 1.3, 1.4, 1.5 μm , anche se bisogna in ogni caso tenere presente che effetti di segregazione di In e interdizione In-Ga durante la crescita [35, 36, 37, 38, 39, 42] o variazioni morfologiche della nanostruttura indotte dalla riduzione dello strain [43, 44, 45, 46, 47, 48] possono contribuire al red-shift dell'emissione dell'eterostruttura.

4.1.3 Misure di spettroscopia Raman su $\text{InAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ QDs auto-assemblati

Sono state condotte misure di spettroscopia micro-Raman sulle eterostrutture di $\text{InAs}/\text{InGaAs}$ QDs SA a temperatura ambiente per determinare otticamente lo stato di deformazione della lega ternaria di $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e confrontarlo con i risultati ottenuti dalla fotoriflettanza. Gli spettri micro-Raman sono stati acquisiti a temperatura ambiente con un sistema Dilor LabRam la cui sorgente eccitatrice è costituita da un laser He-Ne ($\lambda = 632.8$ nm) da 16 mW. Il fascio laser viene fatto incidere sul campione attraverso ottiche di microscopia con ingrandimenti da 100x, mentre il segnale Raman è raccolto da una camera CCD al silicio, raffreddato per effetto Peltier al di sotto dei 210 K, la cui risoluzione spettrale è di 1 cm^{-1} . Gli spettri micro-Raman a RT dei cinque campioni con una percentuale di indio del 15 % negli strati di confinamento spessi da 20 a 360 nm sono stati registrati con tempi di integrazione di 2 minuti per migliorarne il rapporto segnale/rumore e sono mostrati in Figura 4.12. Il range spettrale analizzato comprende sia la regione dei modi ottici GaAs-like, che si estende da 263 a 315 cm^{-1} , sia la regione dei modi InAs-like, che va da 217 a 267 cm^{-1} . Dalla Figura 4.12 è possibile osservare un red-shift di entrambi i modi ottici della lega GaAs-like: il modo ottico longitudinale ($\text{LO}_{\text{GaAs-like}}$) passa da 290 cm^{-1} per $t = 20$ nm a 283 cm^{-1} nel sistema più rilassato con $t = 360$ nm, mentre il modo ottico trasversale ($\text{TO}_{\text{GaAs-like}}$) va da 268 a 263 cm^{-1} nei campioni con $t = 20$ nm e $t = 360$ nm, rispettivamente.

Dalla teoria dei potenziali di deformazione applicata allo spettro vibrazionale (Appendice A.1) si può ricavare lo strain residuo sia attraverso la relazione

$$\Delta\omega^{LO} = \left[\frac{S_{11}\tilde{K}_{11}^{LO}}{S_{11} + S_{12}} + \tilde{K}_{12}^{LO} \right] \varepsilon\omega_0^{LO}, \quad (4.9)$$

deducibile dalla (A.15), dove $\Delta\omega^{LO}$ è la differenza tra la frequenza del modo ottico longitudinale con e senza strain, ω_0^{LO} è la frequenza del sistema non deformato e i termini S_{ij} e K_{ij} sono rispettivamente le costanti elastiche e i potenziali di deformazione del mezzo, sia sfruttando lo shift del modo TO della lega GaAs-like in base alla relazione (A.14).

In Figura 4.13 sono riportati, per i campioni con il 15 % di indio, i valori dello strain residuo dedotto dagli shift Raman dei modi $\text{LO}_{\text{GaAs-like}}$ e $\text{TO}_{\text{GaAs-like}}$ e quelli ricavati dagli spettri PR. Il confronto con le misure di fotoriflettanza conferma il buon accordo con le previsioni teoriche del modello di Marée (linea continua rossa), mentre si discostano significativamente dalla curva teorica proposta da Dunstan (linea tratteggiata blu).

Nella regione dei modi ottici InAs-like sono presenti oltre alle righe spettrali $\text{TO}_{\text{InAs-like}}$ ed $\text{LO}_{\text{InAs-like}}$ anche un modo di interfaccia (IF), il cui numero d'onda è compreso tra quelli dei modi $\text{TO}_{\text{InAs-like}}$ ed $\text{LO}_{\text{InAs-like}}$. In Figura 4.14 sono riportati i best fit degli spettri nel range $217 - 268 \text{ cm}^{-1}$. Essi tengono conto anche di una riga a 229 cm^{-1} (dovuta alla sorgente laser im-

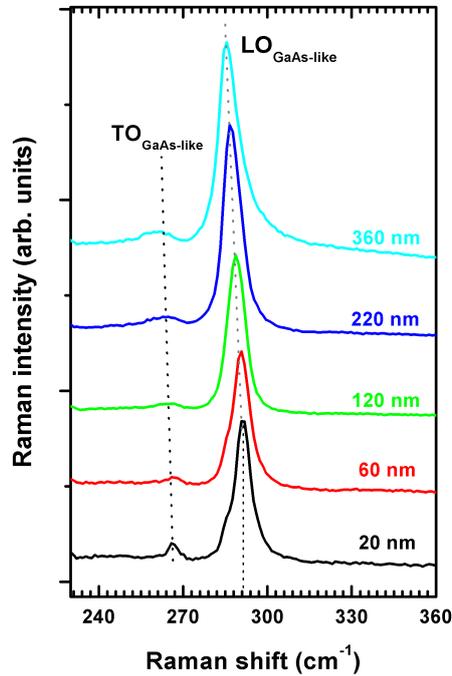


Figura 4.12: Spettri micro-Raman a RT di InAs/In_{0.15}Ga_{0.85}As QDs al variare dello spessore degli strati di confinamento inferiore (LCL). Le rette tratteggiate indicano l'andamento dei modi ottici longitudinale (LO_{GaAs-like}) e trasversale (TO_{GaAs-like}) degli LCL, mettendo in evidenza il red-shift delle frequenze vibrazionali dovuto all'aumento del rilassamento plastico.

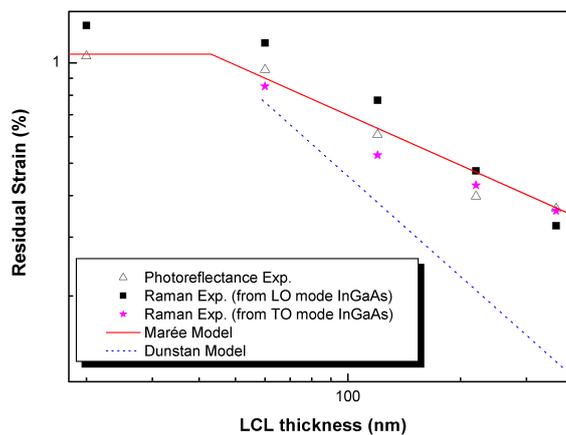


Figura 4.13: Confronto tra lo strain residuo degli LCL di In_{0.15}Ga_{0.85}As misurato con tecniche puramente ottiche, quali fotoriflettanza (triangoli) e spettroscopia Raman (quadrati e stelle), e i modelli teorici di Marée *et al.* (linea continua rossa) e Dunstan *et al.* (linea tratteggiata blu).

4.1. QDs auto-assemblati di InAs su $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

x	Spessore LCL t (nm)	$ \varepsilon_{res.} $ (%) da LO mode Raman shift	$ \varepsilon_{res.} $ (%) da TO mode Raman shift	$ \varepsilon_{res.} $ (%) da Fotoriflettanza
0.15	20	1.327	1.627	1.048
	60	1.212	0.851	0.955
	120	0.770	0.529	0.609
	220	0.539	0.430	0.398
	360	0.366	0.360	0.366

Tabella 4.3: Strain residuo misurato dagli spettri Raman e di Fotoriflettanza.

piegata e sfuggita al filtro notch posto tra il campione ed il rivelatore) e del modo $\text{TO}_{\text{GaAs-like}}$ posizionato ad un estremo della regione esaminata. Si può osservare come all'aumentare del rilassamento le strutture Raman, ed in particolare il modo IF che si forma all'interfaccia tra i due materiali con modi ottici differenti, risultino sempre meno definite e tendano a sovrapporsi.

L'analisi degli spettri Raman nella regione dei modi ottici dei QDs di InAs (Figura 4.15) mostra come il TO_{InAs} non varia la sua posizione (217 cm^{-1}). Si ha un modo di interfaccia tra i dots e gli strati di confinamento a 246.5 cm^{-1} , mentre un lieve shift da 260 a 258 cm^{-1} è visibile nel modo ottico longitudinale.

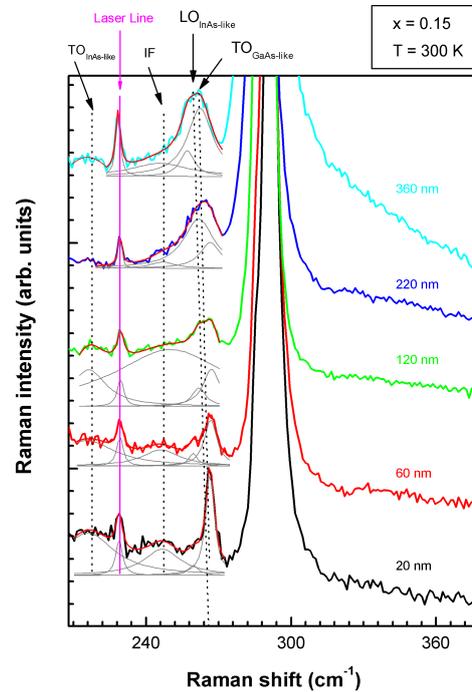


Figura 4.14: Spettri Raman nella regione dei modi ottici dell'InAs. La linea rossa che si sovrappone agli spettri nell'intervallo $215 - 270 \text{ cm}^{-1}$ è il best fit ottenuto dalla combinazione lineare delle lorentziane (linee grigie) che riproducono le righe spettrali presenti.

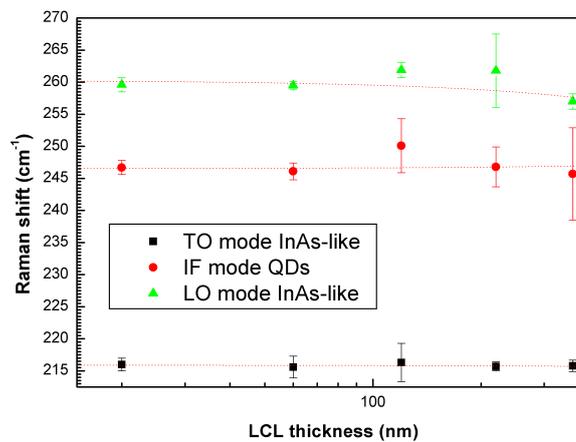


Figura 4.15: Modi ottici longitudinale (triangoli), trasversale (quadrati) e di interfaccia InAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (cerchi) dell'InAs e loro best fit.

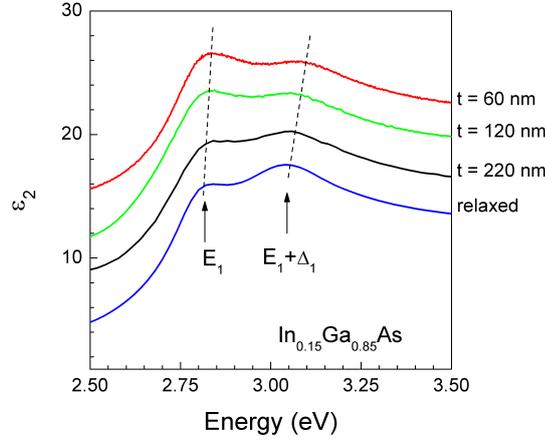


Figura 4.16: Parte immaginaria della funzione dielettrica complessa degli LCL di $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ con differenti spessori e dello stesso materiale totalmente rilassato, nella regione spettrale interbanda. Ciascuna curva è traslata verticalmente per maggiore chiarezza [66].

4.1.4 Ellissometria spettroscopica su $\text{InAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ QDs auto-assemblati

Come ultima analisi su questa serie di campioni sono state eseguite delle misure di ellissometria a temperatura ambiente con un ellissometro SOPRA a polarizzatore rotante nel range di energie 1.4 - 0.5 eV. Sono stati usati due angoli di incidenza (70° e 75°) per la coppia di campioni identici con e senza cap layer (UCL). I risultati ellissometrici confermano la buona qualità ottica e strutturale dei sistemi in esame. In particolare in Figura 4.16 è riportata la parte immaginaria ε_2 della funzione dielettrica complessa degli strati di confinamento inferiore di $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ nel range 2.5 - 3.5 eV per i campioni con t uguale a 60, 120, 220 e 360 nm, come ottenuta dall'analisi delle funzioni ellissometriche $\tan\Psi$ e $\cos\Delta$ misurate sui campioni senza UCL. Gli spettri ε_2 sono ricavati da inversioni numeriche assumendo il modello strutturale del campione e prendendo la funzione dielettrica del GaAs, InAs e $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ dalla letteratura [49]. Il comportamento degli spettri in funzione dello spessore degli LCL obbedisce alle predizioni degli effetti dello strain sulla funzione dielettrica interbanda della lega ternaria [49, 50]. I due chiari picchi sono riferiti alla convoluzione dei punti critici interbanda di E_1 ed $E_1 + \Delta_1$. Con la diminuzione dello spessore degli LCL si nota un blu-shift del centro di gravità dei picchi E_1 ed $E_1 + \Delta_1$ ed un aumento dello splitting spin-orbita Δ_1 . Inoltre, la forza dell'oscillatore E_1 aumenta rispetto a quella di $E_1 + \Delta_1$, come previsto, a causa del ridotto accoppiamento tra gli stati elettronici. Entrambe queste osservazioni sono un chiaro indice dell'aumento dello strain lungo la direzione di crescita, come confermato dalle misure di fotoriflettanza e spettroscopia Raman [49].

4.2 QDs auto-assemblati di InAs su $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Le strutture dei punti quantici auto-organizzati di InAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sono state cresciute nei laboratori dell'Istituto CNR-IMEM di Parma dal prof. S. Franchi ed i suoi collaboratori. Sono costituite da un substrato semi-isolante di GaAs con orientazione (100) su cui è depositato con MBE, prima un buffer da 100 nm di GaAs alla temperatura di 600 °C e poi, a 490 °C, una lega ternaria spessa 20 nm di $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (con concentrazioni di Al uguale a 0, 0.15 e 0.30), che chiameremo "strato di confinamento inferiore" dei QDs (LCL). Dopo una pausa nella crescita di 210 secondi per portare la temperatura del sistema a 460 °C è stato creato con la tecnica ALMBE un piano di punti quantici auto-organizzati con una copertura da 3 ML di InAs. Infine, per ridurre l'interazione tra strati di confinamento inferiore e dots, dopo un'ulteriore interruzione di 210 secondi, sempre con ALMBE ma a 360° C, alcuni campioni sono stati ricoperti da 20 nm della stessa lega $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (denominato "strato di confinamento superiore" UCL dei QDs) e 10 nm di GaAs (cap layer). A differenza dei campioni esaminati nel paragrafo 4.1, nei quali gli strati di confinamento contenevano In anziché Al e si variava lo spessore degli LCL, questo nuovo sistema vede l'InAs racchiuso tra due barriere identiche ($t = 20$ nm) di $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, che generano discontinuità di banda (ΔE_c e ΔE_v) con l'InAs maggiori rispetto a quelle dell'eterogiunzione InAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Si è iniziata la caratterizzazione di queste eterostrutture con misure di diffusione Raman per determinare, in particolare, i modi vibrazionali dei QDs e studiarne le eventuali variazioni in funzione della composizione delle barriere di $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

4.2.1 Misure micro-Raman su $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ QDs auto-assemblati

Le coppie di campioni con e senza cap layer per le tre composizioni differenti degli LCL sono state sottoposte a misure di spettroscopia micro-Raman sia a 80 K che a temperatura ambiente. Utilizzando come sorgente eccitatrice un laser He-Ne ($\lambda = 632.8$ nm) con potenza di 16 mW, il sistema con $x = 30$ % risulta essere prossimo alle condizioni di risonanza. Ciò fa sì che lo spettro Raman presenti non solo le strutture dovute ai modi vibrazionali al primo ordine, ma anche alcune di quelle agli ordini superiori e l'effetto è tanto più evidente quanto più l'energia del laser è vicina al gap del materiale.

In Figura 4.17 sono riportati gli spettri Raman a 300 K nel range 200 - 1200 cm^{-1} dei campioni con cap layer.

Nell'intervallo di numeri d'onda che va da 200 a 400 cm^{-1} sono ben visibili le strutture riconducibili ai modi dei fononi ottici GaAs-like, AlAs-like e InAs-like al primo ordine. Come si può osservare in Figura 4.18, dove oltre agli spettri Raman dei campioni con cap layer sono mostrati anche lo spettro Raman dell'alluminio da usare come riferimento per la riga di plasma del laser e quello di un campione di GaAs massivo (bulk) per un confronto con i sistemi in esame, i modi ottici dei singoli composti appartengono a regioni dello spettro che non

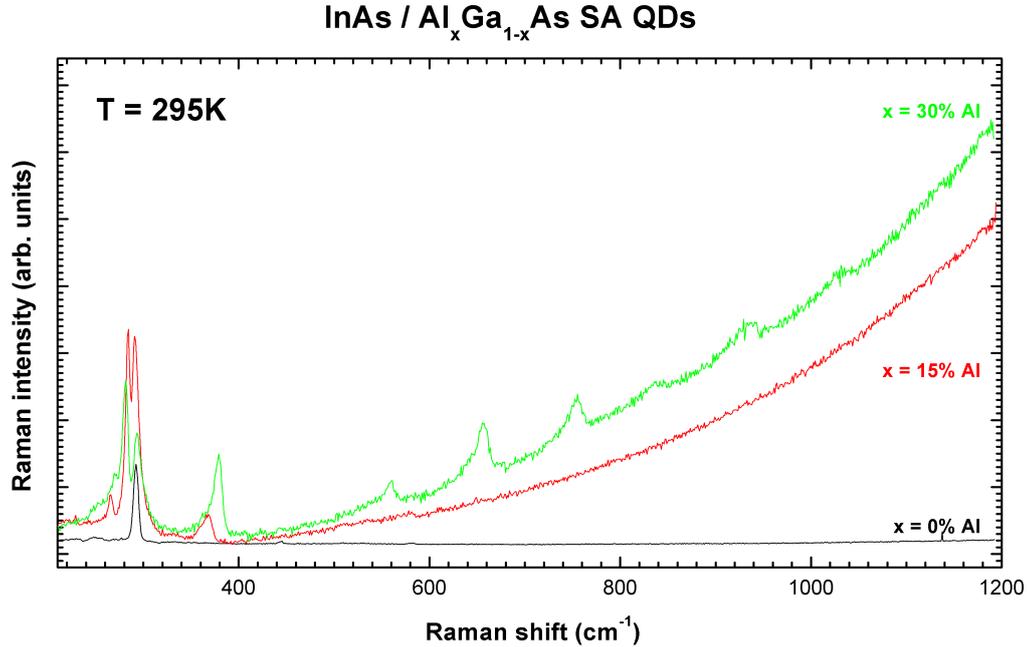


Figura 4.17: Spettri micro-Raman risonante a temperatura ambiente sui tre campioni in esame.

si sovrappongono. Ciò porta ad un confinamento spaziale dei fononi ottici, generando nuovi modi vibrazionali all'interfaccia tra questi materiali.

Esaminiamo in dettaglio i modi ottici dei tre composti che formano le eterostrutture.

Modi GaAs-like ($263 - 315 \text{ cm}^{-1}$).

Il modo $\text{LO}_{\text{GaAs-like}}$ a 292.5 cm^{-1} non sembra risentire delle diverse composizioni dei tre campioni, confermando la non influenza dello strain prodotto durante la crescita epitassiale sul passo reticolare del substrato di GaAs, mentre il modo $\text{TO}_{\text{GaAs-like}}$ fisso a 267.5 cm^{-1} è ben distinguibile per i campioni con x uguale a 0 e 0.15, ma risulta coperto quasi interamente dalla struttura vicina nel campione con $x = 0.30$ (Figura 4.18).

Tra i due modi LO e TO si scorge una riga molto intensa, che al crescere di x si allarga e si sposta verso energie più basse. Tale riga è attribuibile ai modi fononici di interfaccia (IF) tra la barriera di $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e i QDs di InAs. Gli shift Raman del modo IF sono a $279, 285$ e 292 cm^{-1} , per $x = 0.30, 0.15$ e 0 rispettivamente, e mostrano un andamento lineare con la frazione molare di alluminio (Figura 4.18).

Modi AlAs-like ($350 - 400 \text{ cm}^{-1}$).

Nei campioni ad x non nullo lo spettro Raman mostra tra 350 e 400 cm^{-1} una struttura riconducibile ai modi vibrazionali dell'arseniuro di alluminio.

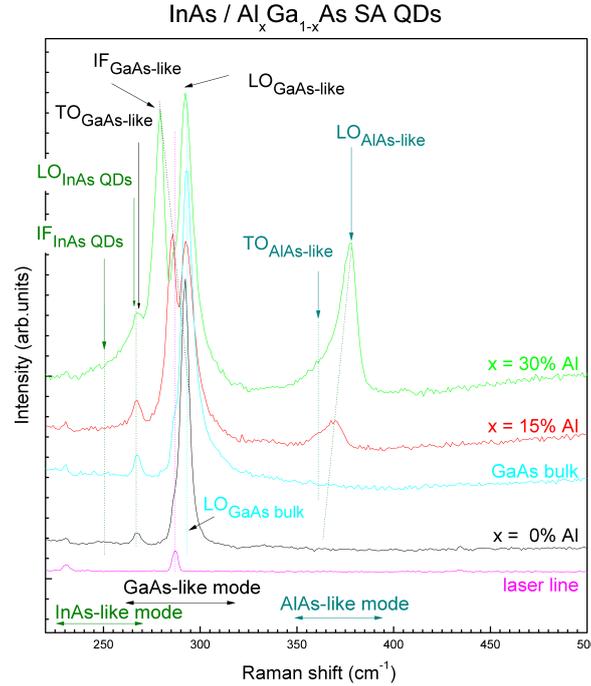


Figura 4.18: Strutture vibrazionali dei modi InAs-like, GaAs-like e AlAs-like al primo ordine nelle eterostrutture InAs/Al_xGa_{1-x}As SA QDs.

Precisamente la struttura è caratterizzata dalla presenza della riga $TO_{AlAs-like}$ a 363 e 361 cm^{-1} , della riga $LO_{AlAs-like}$ a 377 e 370 cm^{-1} e della riga relativa ai modi di interfaccia IF tra dots e barriera a 375 e 368 cm^{-1} , rispettivamente per $x = 0.30$ e 0.15 (come ottenuto dal best fit degli spettri mostrati in Figura 4.19 nell'intervallo 350 - 390 cm^{-1}). I modi $LO_{AlAs-like}$ ed $IF_{AlAs-like}$ hanno una riga molto più intensa e stretta di quella del modo TO. Contrariamente a quanto accade per la struttura GaAs-like, in cui l' $IF_{GaAs-like}$ è ben distinguibile dall' $LO_{GaAs-like}$, qui i due corrispondenti modi fononici sono molto vicini e poco risolti. La struttura associata ai modi AlAs-like risente fortemente della composizione dei campioni, mostrando un blu shift in energia, con un segnale più stretto e d'intensità crescente all'aumentare di x (Figure 4.18 e 4.19).

Modi InAs-like (217 - 268 cm^{-1}).

È molto evidente a 267 cm^{-1} una riga, che sembra non variare la sua posizione all'aumentare della percentuale di Al nella barriera, associabile al fonone ottico trasversale GaAs-like che copre il modo $LO_{InAs-like}$ previsto attorno 258-260 cm^{-1} , mentre a 249.8 cm^{-1} è visibile una debole riga attribuibile al modo IF dei QDs di InAs, che all'aumentare della concentrazione x si allarga e viene coperta dalla struttura GaAs-like (Figura 4.19). Dal best fit delle tre strutture visibili tra 220 e 270 cm^{-1} risulta che il modo $LO_{InAs-like}$ in realtà è debolmente influenzato dalla composizione delle barriere di Al_xGa_{1-x}As, che invece produce un red shift del modo di interfaccia $IF_{InAs-like}$ al crescere di x ,

4.2. QDs auto-assemblati di InAs su $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

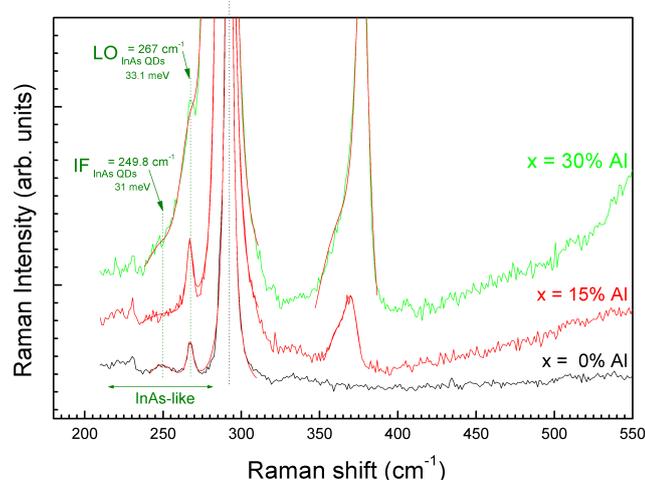


Figura 4.19: Fononi ottici longitudinale e trasversale dei QDs di InAs ed il modo di interfaccia IF

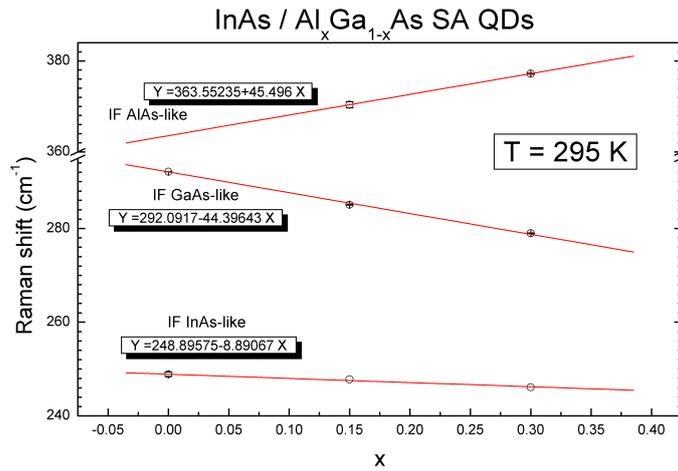


Figura 4.20: Shift dei modi fononici in funzione della composizione

mentre il modo $\text{TO}_{\text{InAs-like}}$ resta fisso a 217 cm^{-1} .

Risultati analoghi sono stati trovati anche da altri autori per quanto riguarda i modi fononici di interfaccia [51] e i fononici ottici dei QDs di InAs [52, 53].

In Figura 4.20 sono riportati gli shift Raman, misurati a temperatura ambiente, dei modi $\text{IF}_{\text{AlAs-like}}$, $\text{IF}_{\text{GaAs-like}}$ e $\text{IF}_{\text{InAs-like}}$ al variare della frazione molare di Al e la loro interpolazione lineare. È possibile notare un comportamento simmetrico tra i modi GaAs-like e AlAs-like e una più piccola variazione, ma della stessa natura del GaAs, nei modi InAs-like.

Nella regione tra 400 e 1200 cm^{-1} , su una coda di luminescenza che cresce d'intensità all'aumentare della composizione delle barriere di $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, sono ben visibili nel campione con $x = 0.30$ delle righe attribuibili a risonanze ad ordini superiori al primo (Figure 4.17 e 4.21).

Da uno studio delle intensità di tali righe si possono distinguere tre serie di strutture, ognuna delle quali è costituita dai fononi ottici ai primi ordini visti nell'intervallo 200 - 400 cm^{-1} . Due di queste serie sono caratterizzate da una distanza tra le strutture di 279.7 cm^{-1} , mentre l'altra serie presenta una spaziatura di 278.7 cm^{-1} .

La serie più intensa è quella associabile al modo fononico di interfaccia $\text{IF}_{\text{GaAs-like}}$, le cui righe principali cadono a 279, 558.9, 838.6 e 1118.3 cm^{-1} , rispettivamente, seguita da una seconda serie le cui righe hanno shift Raman pari a 377.3, 656 e 934.8 cm^{-1} e sono attribuibili ai primi tre ordini del modo $\text{IF}_{\text{AlAs-like}}$. Come anticipato, è individuabile una terza serie con la stessa spaziatura tra le strutture della prima. Di questa serie sono ben visibili le strutture a 753.9 e 1033.6 cm^{-1} , le cui intensità hanno un decadimento simile a quelle delle prime due ed è presumibile possano essere attribuite ai modi $\text{IF}_{\text{InAs-like}}$ di ordine 3 e 4 (come ha evidenziato l'approfondimento fatto per il campione con il 30 % di alluminio alle temperature di 80 e 295 K sui modi dell'InAs riportato nelle Figure 4.23 e 4.24).

Nei campioni con $x = 0.15$ e 0 i fononi di ordine superiore al primo non sono rilevabili perchè si è operato in condizioni sperimentali meno vicine alla risonanza.

Le misure eseguite a bassa temperatura su tutti i campioni esaminati mostrano una forte luminescenza del sistema attorno a 900 cm^{-1} , come è visibile in Figura 4.22 dove sono riportati gli spettri alle due temperature (80 e 295 K) per il campione con il 30 % di alluminio.

Dal confronto degli spettri dei campioni con e senza cap layer si vede solo una riduzione di intensità delle strutture nel caso senza cap, ma nessuna variazione nella loro posizione. Anche a bassa temperatura i modi vibrazionali ottici al primo ordine, riconducibili ai QDs di InAs, sono nella regione che va da 220 a 260 cm^{-1} e dal best fit di tutti gli spettri acquisiti risultano presenti in tale intervallo tre strutture fononiche dell'InAs, corrispondenti rispettivamente ai modi TO, IF ed LO dell'InAs. In Figura 4.23 sono riportati gli spettri dei campioni con cap layer e i fit delle strutture principali alle due temperature (80 K e 295 K).

Ulteriore conferma delle posizioni e delle loro identità è fornita dalle strutture agli ordini superiori visibili nel campione con il 30 % di Al. In Figura 4.24 sono riportate le strutture al terzo ordine ed i relativi fit a 80 K e 295 K, mentre in Figura 4.25 è rappresentato l'andamento del modo di interfaccia (IF) dell'InAs in funzione della frazione di alluminio presente nel campione alle due temperature esaminate, oltre ai fit dei dati. Infine i valori degli shift Raman del modo IF dell'InAs sono visibili nella Tabella 4.4.

4.2. QDs auto-assemblati di InAs su $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

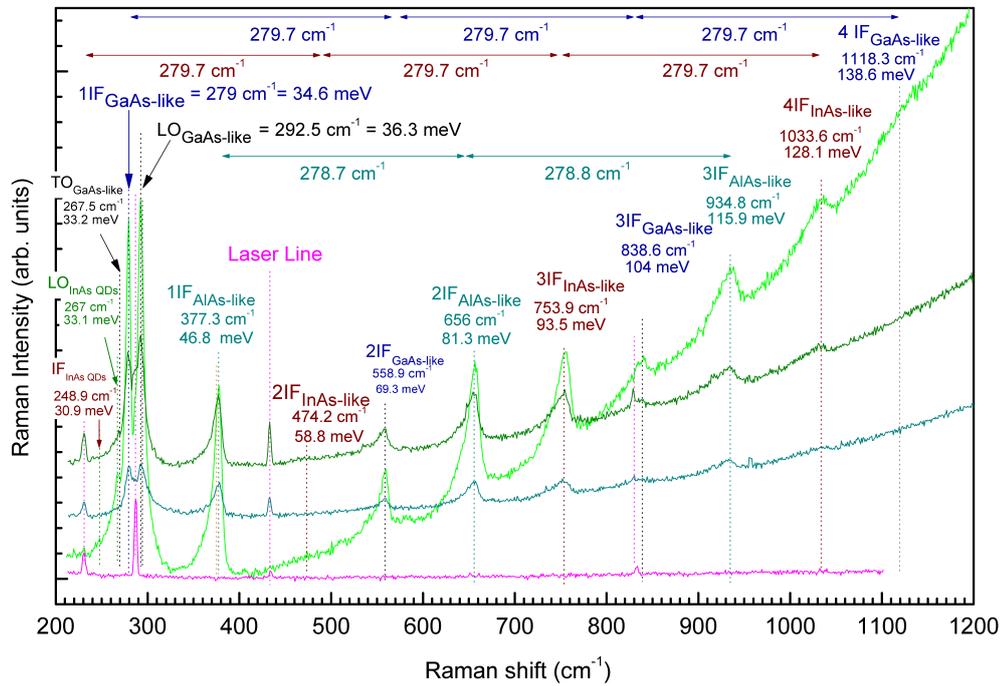


Figura 4.21: Spettri micro-Raman risonante a temperatura ambiente sul campione con $x = 0.30$, con attribuzione delle strutture fononiche agli ordini superiori.

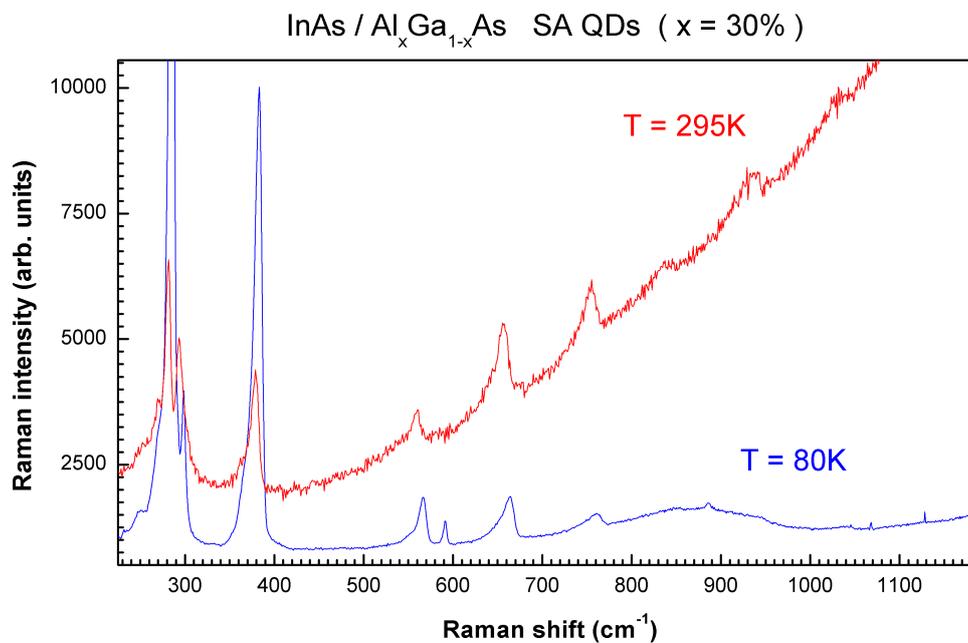


Figura 4.22: Spettri micro-Raman a temperatura ambiente e a 80 K del campione col 30 % di Al.

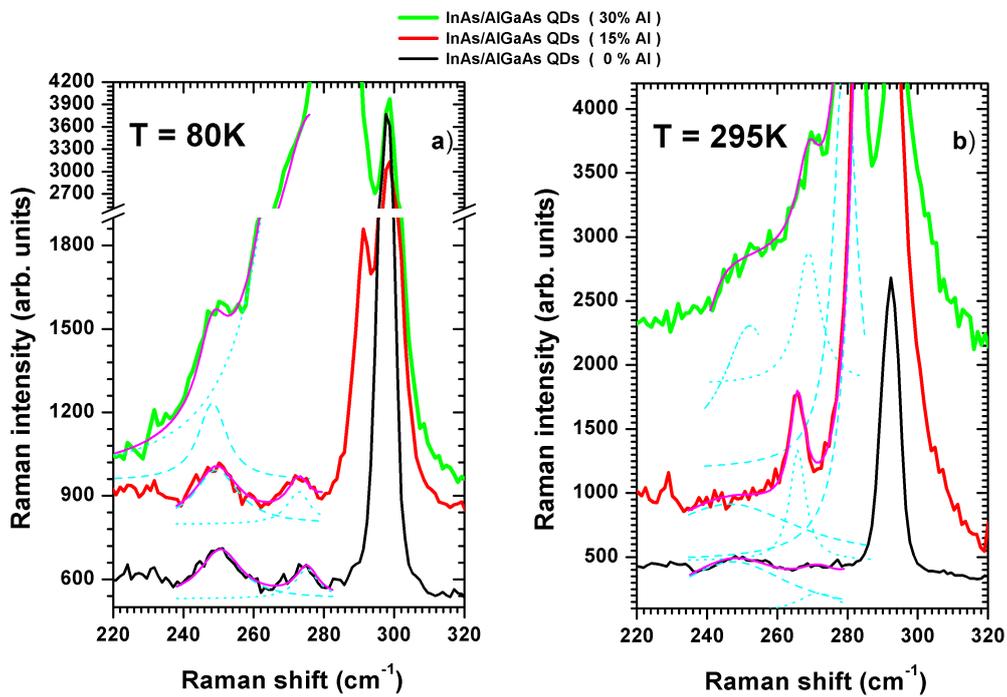


Figura 4.23: Fononi ottici al primo ordine dei QDs di InAs.

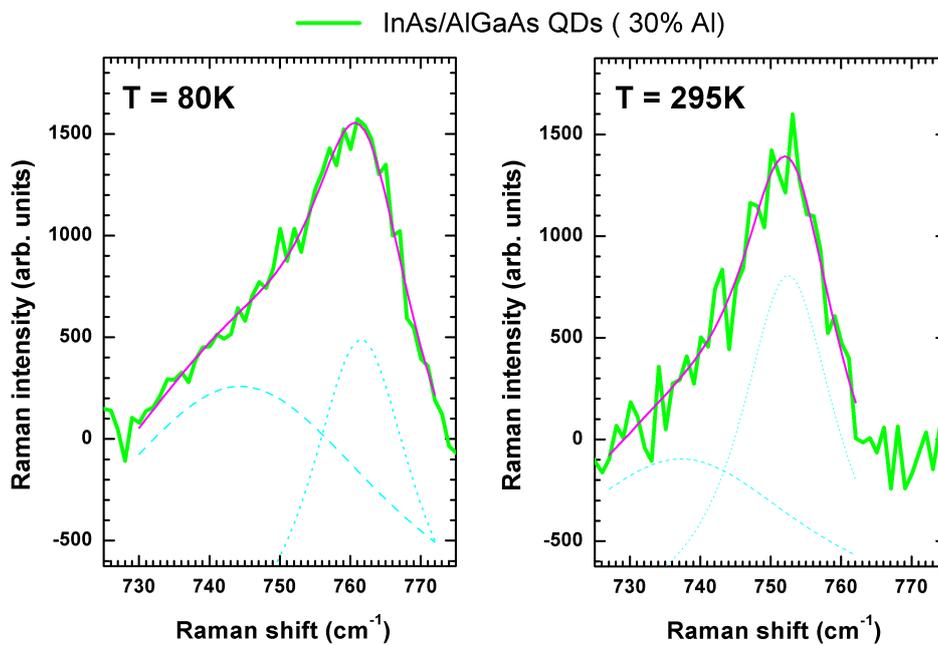


Figura 4.24: Strutture al 3° ordine dell'InAs nel campione con il 30 % di Al, a 80 K e 295 K.

4.2. QDs auto-assemblati di InAs su $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

X (%)	80 K Raman shift (cm^{-1})	295 K Raman shift (cm^{-1})
0	250.55	247.50
15	249.44	246.52
30	248.29	245.35

Tabella 4.4: Modi IF dell'InAs a 80 K e 295 K.

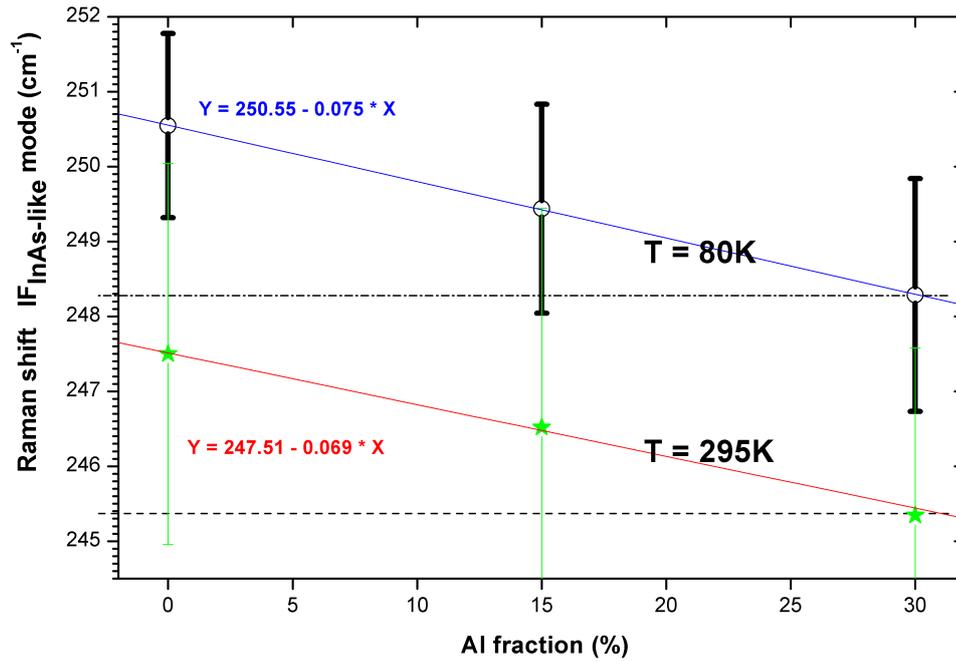


Figura 4.25: Andamento del modo di interfaccia IF dell'InAs in funzione della frazione di Al, a 80 K e 295 K.

Dallo studio di questo sistema si vede dunque come, anche in questo caso, una variazione della composizione degli strati di confinamento dei punti quantici auto-aggregati, e le conseguenti discontinuità di banda, possano influire sulla deformazione reticolare dell'eterostruttura e quindi sulle transizioni interbanda.

Studio e caratterizzazione ottica di film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita

L'effetto dell'irradiazione con deuterio delle eterostrutture di GaAsN/GaAs sulle proprietà ottiche e di deformazione sono state investigate attraverso le tecniche di fotoriflettanza, riflettanza statica e diffusione Raman. Lo strain che si forma negli strati di GaAsN come cresciuto e deuterato post-crescita è monitorato e misurato attraverso la spettroscopia PR, la quale mostra un'inversione di tendenza della deformazione elastica dopo l'irradiazione. Combinando i risultati delle riflettanze statica e modulata, si evidenzia come il recupero indotto dal deuterio nella banda proibita del GaAs e l'inversione dello strain negli strati di GaAsN siano accompagnati da una riduzione da 0.8 % a 0.4 % dell'indice di rifrazione nella finestra spettrale 1.31 - 1.55 μm di interesse per le comunicazioni in fibra ottica. Questi risultati suggeriscono così la possibilità di confinare in uno stesso piano portatori e fotoni.

I nitruri delle leghe III-V, in particolare, il GaAsN, sono stati oggetto di interessanti studi scientifici da quando si è scoperto che l'incorporazione di una piccola percentuale di azoto (N) produce drastici effetti non lineari sulle proprietà elettroniche del reticolo ospite [54]. Inoltre, è stato dimostrato che l'idrogenazione dei nitruri diluiti delle soluzioni III-V è capace di passivare l'attività elettronica dell'azoto attraverso la formazione di complessi azotati N-H [55]. Nel GaAsN, la capacità di accordare la banda proibita, come anche la massa efficace dell'elettrone ed il fattore giromagnetico, attraverso l'irradiazione post-crescita di idrogeno era stato studiato estensivamente [56, 57, 58, 59]. Era stato anche osservato che l'idrogeno produce una espansione del reticolo lungo la direzione di crescita [60], la quale induce un'inversione nello stato di strain degli strati di GaAsN.

Oltre agli aspetti interessanti che ricopre nella ricerca di base, l'idrogenazione dei nitruri diluiti suggerisce anche interessanti potenziali applicazioni

nel campo dei dispositivi di ottica planare: è stata infatti riportata recentemente [58] una modulazione nel piano del band gap del GaAsN con il possibile confinamento dei portatori. Tuttavia, ad oggi, non è stato mostrato come l'allargamento dovuto all'idrogenazione della banda proibita sia accompagnato da variazioni nell'indice di rifrazione tali da rendere possibile lo sviluppo di guide d'onda e/o circuiti integrati accoppiati otticamente con dispositivi ad emissione di luce.

In questo studio le spettroscopie di fotoriflettanza, riflettanza statica e micro-Raman sono usate per investigare l'effetto dell'incorporazione di deuterio sulle proprietà ottiche degli strati epitassiali di GaAsN e la rottura del legame Ga-N a vantaggio della formazione dei complessi azotati N-H₂. Si è mostrato che sia il recupero del band gap della matrice ospite come anche il cambiamento di stato dello strain nel GaAsN dopo la deuteroazione possono essere monitorati e misurati con la tecnica PR. Inoltre, una dettagliata analisi della riflettanza al di sotto della banda proibita del GaAsN permette la determinazione di una piccola ma significativa variazione dell'indice di rifrazione nella finestra spettrale di interesse per le comunicazioni in fibra ottica.

5.1 Film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita (GaAs_{1-x}N_x:D)

Le eterostrutture studiate, realizzate nel laboratorio nazionale TASC-INFM-CNR di Trieste dal gruppo di F. Martelli e trattate post-crescita nel Dipartimento di Fisica del CNISM a Roma dal gruppo di A. Polimeni [74], sono state cresciute su un substrato di GaAs con orientazione (001) per mezzo dell'epitassia a fasci molecolari da sorgente solida plasma-assistita. Sono costituite da un buffer di 500 nm di GaAs, uno strato di GaAs_{1-x}N_x spesso 223 nm ed una copertura di GaAs da 20 nm. La piroscissione dell'N₂ è stata ottenuta usando una sorgente di plasma a radio frequenza. Come riferimento è stato utilizzato un campione con uno strato epitassiale di GaAs (senza azoto) cresciuto in condizioni simili. La concentrazione di N e lo spessore dello strato sono stati determinati per mezzo di misure di diffrazione a raggi X (XRD). La struttura azotata, non trattata con deuterio, è stata prelevata da un insieme di campioni precedentemente ben caratterizzati [61]. Per i nostri esperimenti è stato scelto un campione con una concentrazione relativamente bassa di N ($x = 0.0122$) per evitare una degradazione del segnale PR causata dall'aumento del disordine nella struttura cristallina, ma tale da produrre una variazione significativa nella banda proibita e, quindi, nelle funzioni ottiche. Il trattamento post-crescita con deuterio atomico, si è ottenuto dall'irradiazione del fascio ionizzato da una sorgente Kaufman. La dose di deuterio (D) impiantata ($3 \cdot 10^{18}$ ioni/cm²) era la minima necessaria per assicurare un completo recupero del band gap del reticolo ospite (il deuterio è stato usato al posto dell'idrogeno per aumentare la sensibilità delle misure strutturali eseguite su questi campioni [55, 61]).

5.1. Film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita ($\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x\text{:D}$)

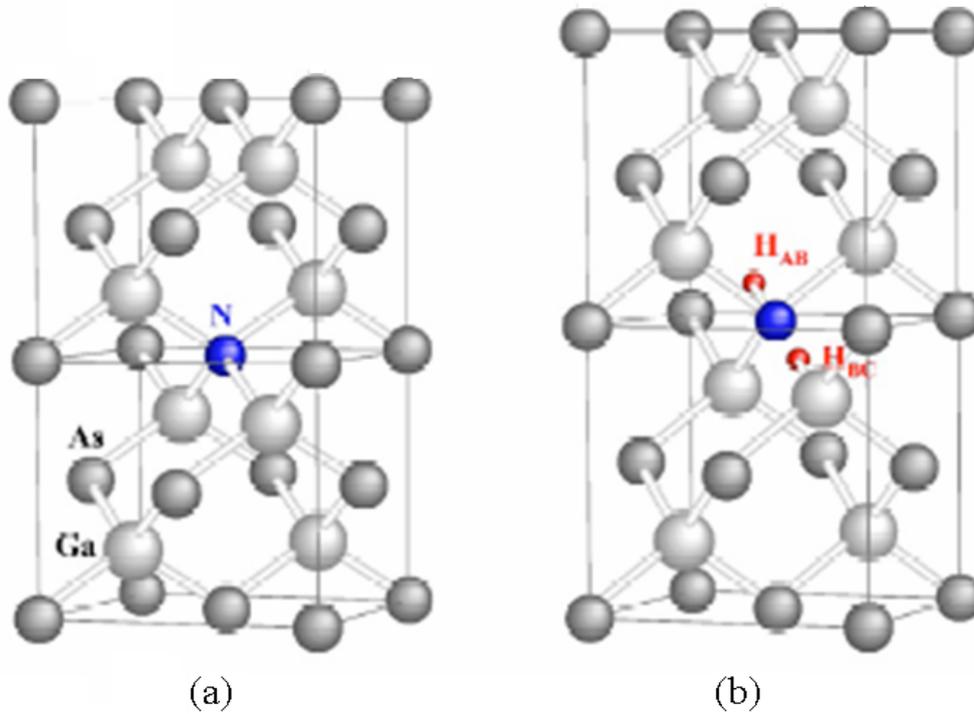
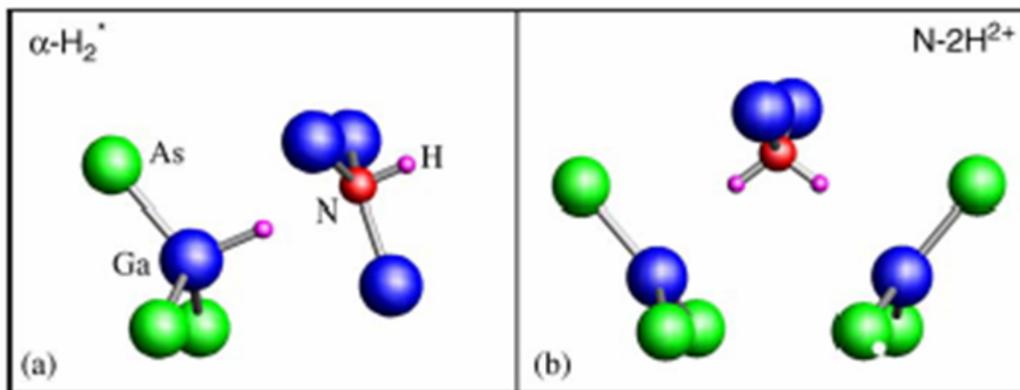


Figura 5.1: Struttura cristallina della lega GaAsN prima e dopo l'idrogenazione.



Ball-stick models for (a) $\alpha\text{-H}_2^+$ and (b) N-2H^{2+}

M.-H. Du et al. / Physica B 376-377 (2006) 583-586

Figura 5.2: Complessi azotati mono- e di-idrati che possono formarsi nella struttura del GaAsN:H.

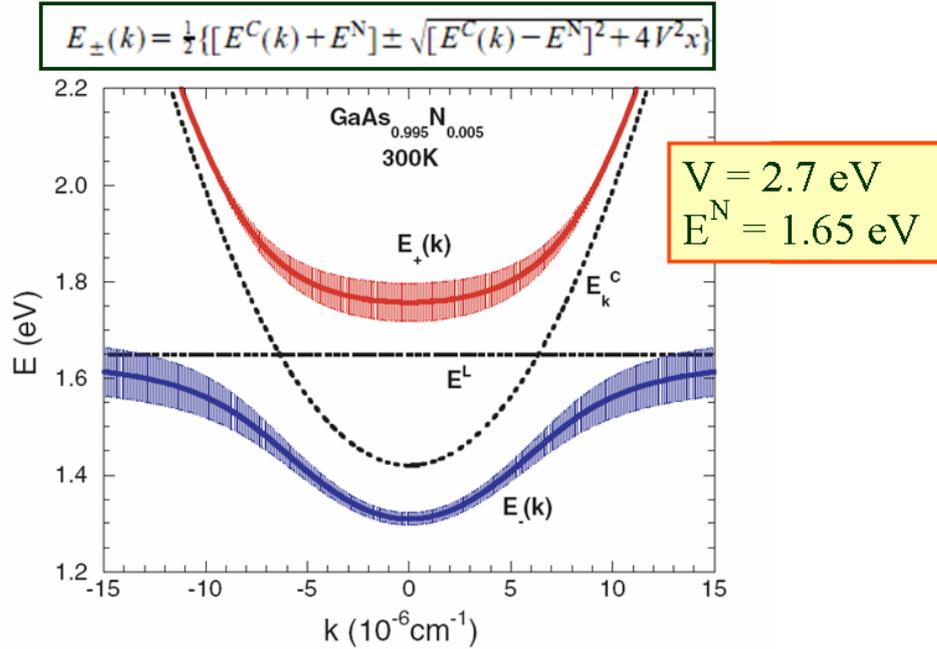


Figura 5.3: Splitting della banda di conduzione nella lega GaAsN secondo la teoria del band "anticrossing" (BAC).

In Figura 5.1(a) è mostrata la struttura cristallina dell'arseniuro di gallio, con un atomo di arsenico sostituito dall'azoto, mentre in Figura 5.1(b) è visibile la stessa struttura sottoposta ad irraggiamento con idrogeno. Molti autori ipotizzano che l'idrogeno (o deuterio) possa inserirsi nella struttura del GaAsN con due configurazioni differenti (si vedano le Figure 5.2(a) e 5.2(b)): formando un singolo legame con l'azoto (N-H) o legandovisi con due atomi, generando in tal caso, un complesso azotato di-idrato(N-H₂).

Secondo la teoria del "band anticrossing" (teoria BAC), in un approccio perturbativo [62] l'effetto dell'azoto è ridotto, fenomenologicamente, all'interazione tra il livello di un atomo di N isolato e il minimo della banda di conduzione. La banda di conduzione si apre così in due bande (E⁺ ed E⁻) date da:

$$E^{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left\{ [E_c(k) + E_N] \pm \sqrt{[E_c(k) - E_N]^2 + 4V^2 \cdot x} \right\} \quad (5.1)$$

dove $E_N = 1.65$ eV è il livello di un atomo di azoto isolato e $V = 2.7$ eV è il potenziale di interazione.

La struttura cristallina della lega GaAsN risulta però soggetta anche a strain elastico e per la teoria dei potenziali di deformazione i livelli energetici subiscono sia uno shift idrostatico sia uno splitting biassiale [75, 76], come schematizzato in Figura 5.4, mentre le transizioni interbanda sono accordabili variando opportunamente la concentrazione di azoto del film di GaAs_{1-x}N_x (Figura 5.5).

5.1. Film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita ($\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x:\text{D}$)

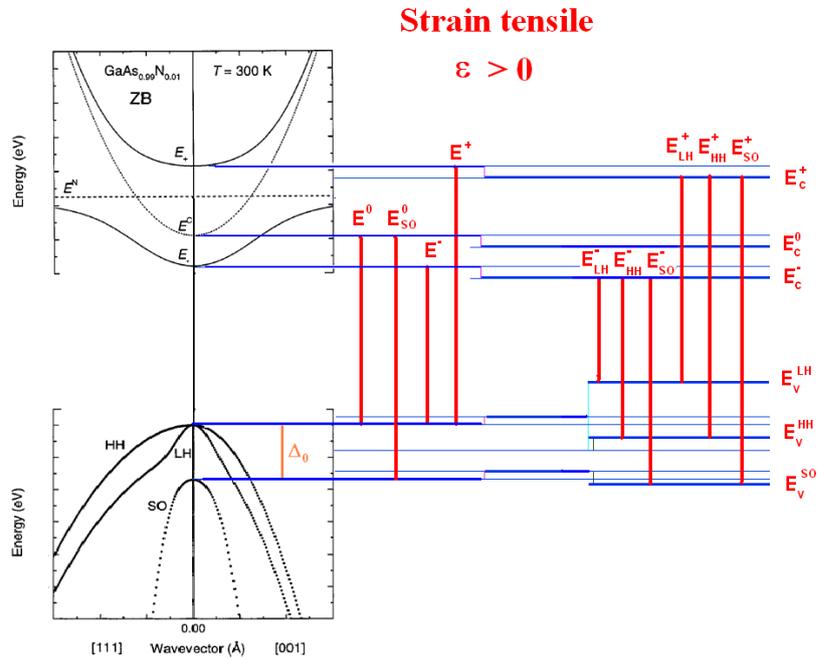


Figura 5.4: Transizioni interbanda e splitting dei livelli energetici della lega GaAsN dovuti sia all'effetto dello strain che alla composizione della lega.

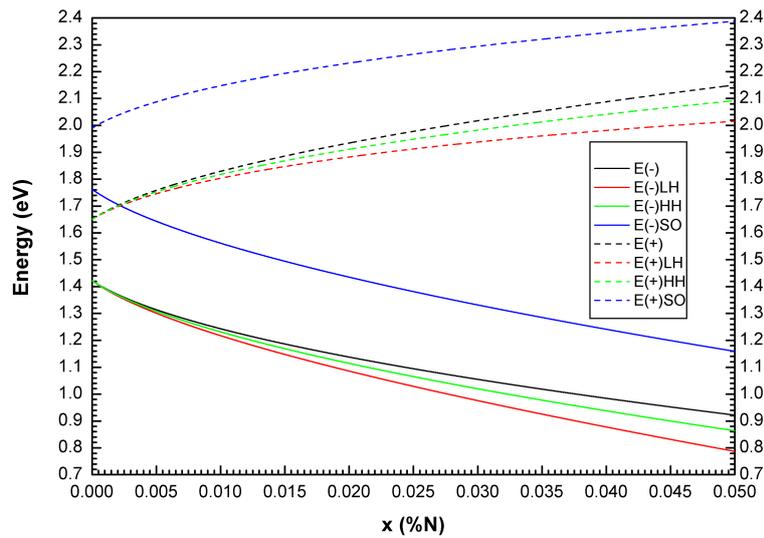


Figura 5.5: Gap energetici dedotti dalla teoria dei potenziali di deformazione elastica al variare della concentrazione di azoto nel film sottile di GaAsN.

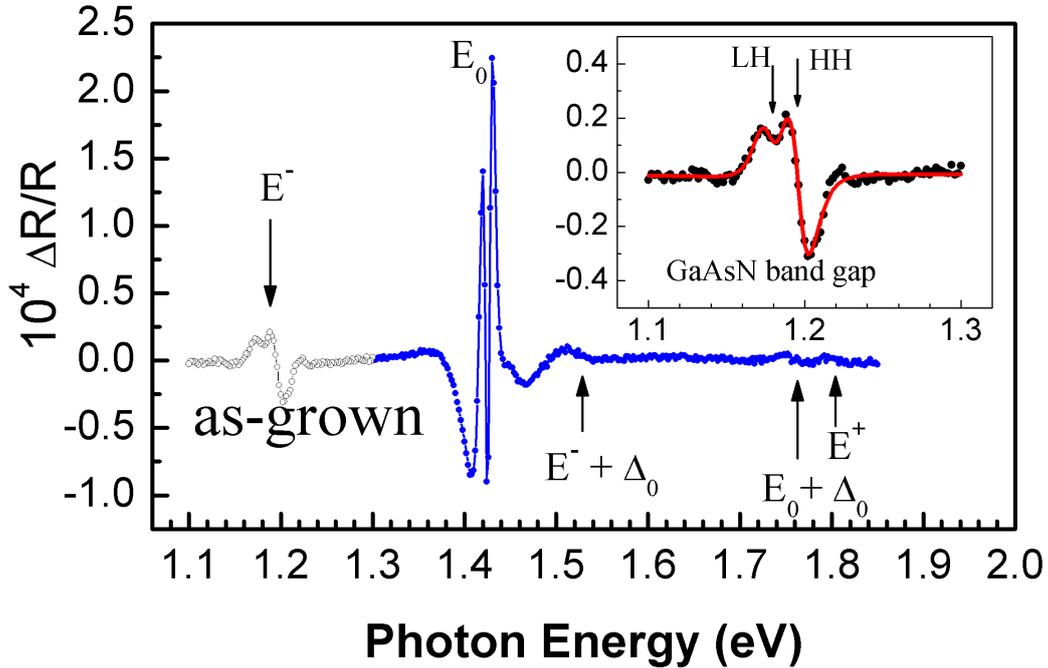


Figura 5.6: Spettro PR a temperatura ambiente per il campione di $GaAsN/GaAs$ as-grown. Le strutture PR vicino a 1.2 eV (E^-) si riferiscono al *red-shift* del gap fondamentale del GaAsN. L'inserito mostra il doppietto dovuto alla natura strained dello strato epitassiale di GaAsN. Le frecce indicano sia le transizioni che hanno origine nello strato di GaAsN (E^- , $E^- + \Delta_0$, E^+), sia quelle dovute agli strati di GaAs cap/buffer (E_0 , $E_0 + \Delta_0$) [74].

5.2 Misure di fotoriflettanza su film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita

Le misure PR sono state condotte ad incidenza quasi normale nell'intervallo 0.8 - 2.2 eV, con una risoluzione spettrale di 2 meV. L'apparato sperimentale standard ha operato con una lampada alogena da 100 W come sorgente sonda ed un laser Coherent Sapphire con lunghezza d'onda di 488 nm e potenza pari a 20 mW, meccanicamente tagliato a 220 Hz, come sorgente eccitatrice.

In Figura 5.6 è mostrato lo spettro PR a temperatura ambiente nel range di energie 1.1 - 1.9 eV per il campione non irradiato con deuterio. Le strutture vicino a 1.2 eV (E^-) nella parte a bassa energia dello spettro si riferiscono al gap fondamentale del GaAsN [54, 63]. Le strutture spettrali vicino a 1.42 eV si riferiscono al band gap degli strati di GaAs del buffer e della copertura (cap layer) e mostrano una forma di riga piuttosto complessa a causa della presenza delle oscillazioni di Franz-Keldysh [64]. La parte ad alta energia dello spettro mostra altre tre strutture meno intense: $E^- + \Delta_0$, $E_0 + \Delta_0$ e E^+ . Per la loro posizione energetica, assegniamo la prima e la terza struttura alla banda

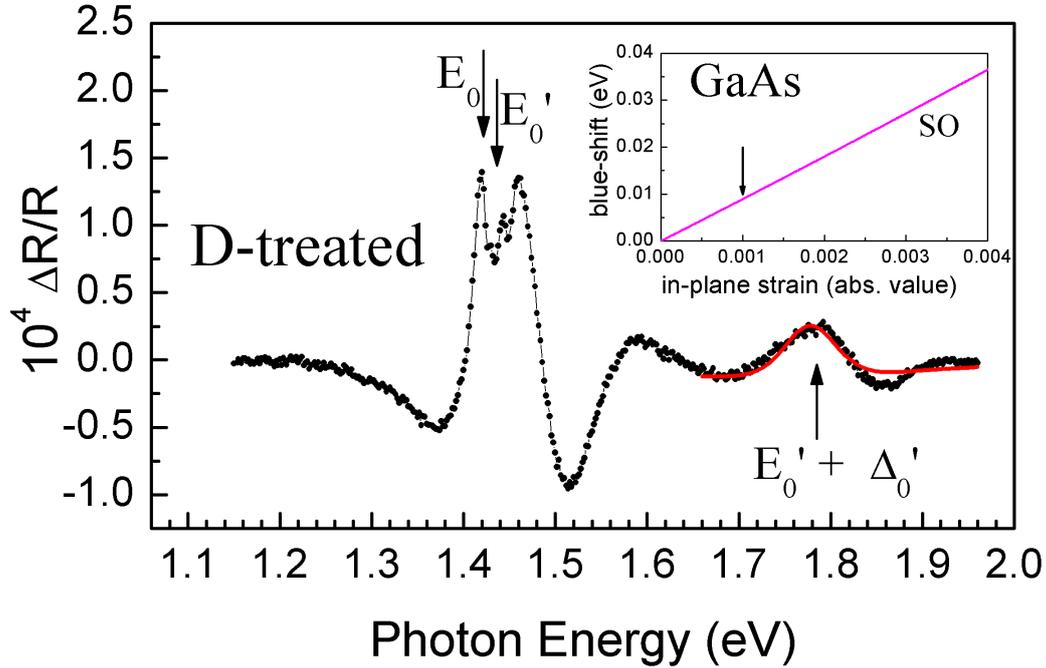


Figura 5.7: Spettro PR a temperatura ambiente per il campione di GaAsN/GaAs deuterato. La linea continua riproduce il best-fit della struttura PR della SO ($E_0' + \Delta_0'$). Le frecce indicano sia le transizioni che hanno origine nello strato di GaAsN deuterato (E_0' , $E_0' + \Delta_0'$), sia quelle dovute agli strati di GaAs cap/buffer (E_0). Nell'inserto è riportato il previsto blue-shift dell'energia di transizione SO in funzione dello strain compressivo nel piano per il GaAs [74].

di split-off (E_{SO}^-) e alla banda E^+ nello strato di GaAsN [60, 63], rispettivamente, e la seconda struttura alla banda di split-off (E_{SO}^0) negli strati di GaAs cap/buffer.

Un interessante dettaglio nello spettro PR è la presenza di un doppietto all'energia prevista per il band gap del GaAsN (vedi l'inserto in Figura 5.6). Si è ottenuta, dal best fit (linea solida) dei dati sperimentali di fotoriflettanza (simboli), una separazione in energia $\Delta E = E^{LH} - E^{HH}$ di (20 ± 3) meV, dove si è usata per ogni struttura PR la ben nota forma funzionale di Aspnes (3.3) con l'esponente n fissato a 2.5 (come richiesto per un punto critico tridimensionale M_0). Si giustifica questo risultato ricordando che gli strati epitassiali di $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ cresciuti coerentemente sul substrato di GaAs (100) sono sotto deformazione tensile biassiale [60, 61]. In accordo con la teoria del potenziale di deformazione [65], i gap di energia risultanti associati alle transizioni dalle bande di buca pesante (HH), buca leggera (LH) e di split-off (SO) alla banda di conduzione, come anche lo splitting delle bande di valenza ΔE , possono essere riferiti [66] allo strain nel piano di crescita $\varepsilon_{\parallel} = (a_0 - a_x)/a_x$, dove a_0 e a_x sono i parametri reticolari del GaAs e del $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ allo stato libero, rispettiva-

mente. Per $x = 0.0122$, misuriamo $\Delta E = 20$ meV, al quale corrisponde un $\varepsilon_{\parallel} = 0.0027$, che è molto vicino al valore di 0.0025 previsto per la crescita coerente. Il calcolo delle costanti di rigidità elastica (C_{11} e C_{12}) e dei valori dei parametri di banda della lega $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ sono stati ottenuti dall'interpolazione lineare tra i valori dei materiali finali di GaAs e GaN [67]. Notiamo che $\Delta E = 19 \pm 1$ meV è stato ottenuto anche a $T = 90$ K (non mostrato). Questi risultati sono in ottimo accordo con i valori di ΔE precedentemente trovati da altri ricercatori [68].

Lo strain nel piano ε_{\parallel} ed il disadattamento reticolare tra $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ e GaAs lungo la direzione di crescita $\Delta a^{\perp}/a_0$ sono collegati attraverso l'effetto di Poisson [69] $\Delta a^{\perp}/a_0 \approx -[(2 C_{12} / C_{11}) + 1]\varepsilon_{\parallel}$. Attraverso questa relazione, adottando il valore $\varepsilon_{\parallel} = 0.27$ % determinato otticamente, troviamo $\Delta a^{\perp}/a_0 \approx -0.515$ %, che è in buon accordo con $\Delta a^{\perp}/a_0 = -0.471$ % misurato sullo stesso campione per mezzo di XRD [63].

Nel caso del campione irradiato con deuterio, le strutture dovute allo strato di $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ sono più intense rispetto a quelle provenienti dagli strati cap/buffer di GaAs e molto più larghe ($\Gamma \approx 65$ meV), come mostrato in Figura 5.7 e come si trova solitamente negli spettri PR dei nitruri diluiti trattati con H o D [58, 60]. Inoltre, le energie del gap fondamentale E'_0 (~ 1.43 eV) e della transizione split-off $E'_0 + \Delta'_0$ (~ 1.78 eV) sono più alte di quelle previste sulla base della sola completa passivazione degli atomi N [64, 12]. Questi fatti suggeriscono la presenza di uno strain compressivo indotto dal deuterio nel campione deuterato. Purtroppo, l'allargamento della struttura E'_0 e la sovrapposizione di E'_{LH} e E'_{HH} impediscono una stima dello splitting delle bande di valenza, ma possiamo valutare piuttosto accuratamente l'energia $E'_0 + \Delta'_0 = 1.777 \pm 0.001$ eV del punto critico SO dalla migliore interpolazione (linea solida) della corrispondente struttura PR. Questo valore è di 10 meV più alto rispetto a quello degli strati cap/buffer di GaAs nel campione di riferimento privo d'azoto ($E_0 + \Delta_0 = 1.767 \pm 0.001$ eV) e, usando per il $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ deuterato le stesse costanti degli strati cap/buffer di GaAs, si ha $\varepsilon_{\parallel} = -0.0011$. L'insero di Figura 5.7 mostra il blu-shift calcolato della transizione energetica SO in funzione dello strain compressivo nel piano per il GaAs. Ancora una volta questi risultati sono in accordo con le misure XRD condotte sullo stesso campione, così confermando che lo stato di deformazione del $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ cambia drasticamente dopo l'idrogenazione. Ciò è dovuto ad una espansione del reticolo, che è causata dalla formazione dei peculiari complessi N-H non ancora individuati. Per il campione deuterato si ottiene $\Delta a^{\perp}/a_0 = 0.21$ % da confrontare con i dati di diffrazione $\Delta a^{\perp}/a_0 = 0.171$ %.

5.3 Misure di riflettanza statica su film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita

Le misure di riflettanza nell'intervallo di lunghezze d'onda 0.2 - 1.65 μm sono state condotte ad incidenza quasi normale con uno spettrofotometro a doppio raggio (Cary Varian 6000i) con una accuratezza fotometrica di 0.5 % ed una risoluzione spettrale inferiore a 0.5 %. È stato usato come riferimento uno specchio di Al ricoperto con un sottile film di MgF_2 , la cui riflettività assoluta veniva misurata direttamente.

Gli spettri di riflettanza (R) misurati sul campione non irraggiato e su quello trattato con deuterio (D) permettono la determinazione delle variazioni dell'indice di rifrazione dovute ai legami azoto e la successiva procedura di deuterazione. Gli spettri R interbanda per i due campioni sono piuttosto simili, eccetto per la regione del gap fondamentale, come mostrato dalle linee tratteggiate nelle Figure 5.8(a) e 5.8(b). Qui il campione non trattato mostra un allargamento ed un red-shift della forma di riga dissipativi attorno a 1.03 μm (~ 1.2 eV), che corrisponde al gap E^- , mentre il campione trattato con deuterio recupera la tipica risposta di R del gap fondamentale simil-GaAs, centrato a 0.88 μm (~ 1.4 eV), confermando i risultati di fotoriflettanza.

Per ottenere l'indice di rifrazione $n(\lambda)$ degli strati di GaAsN deuterato e non nella regione del sottogap, è stata seguita una procedura di best-fit sugli spettri R usando il pacchetto software WVASE32® di J. A. Woollman Co., Inc. basato sull'algoritmo di Levenberg-Marquardt. La struttura a multi strati dei campioni è stata modellata con uno schema a 5 fasi: aria/[2 nm di ossido sullo strato superficiale]/[20 nm di GaAs cap]/[223 nm di Ga-AsN]/[buffer infinito di GaAs e substrato]. Per quanto riguarda l'ossido superficiale, abbiamo assunto la funzione dielettrica dell'ossido nativo Ga_2O_3 [70] ed abbiamo stimato il suo spessore effettivo attraverso il best-fit nella regione ad energia più alta (4 - 5 eV) delle curve di ellissometria spettroscopica prese sugli stessi campioni. La funzione dielettrica usata per il GaAs (cap, buffer e substrato) è stata presa dalla letteratura [71], ed è stata testata per riprodurre precisamente le misure sul nostro strato epitassiale di GaAs libero da azoto di riferimento. La funzione dielettrica degli strati GaAs cap/buffer è stata assunta non variare con la deuterazione. Infatti è stato provato da precedenti investigazioni con spettroscopia di massa di ioni secondari e Raman [61] che l'incorporazione di deuterio è un efficiente processo nello strato drogato con N, mentre è trascurabile al di fuori del film di nitruri diluiti.

La dispersione di $n(\lambda)$ degli strati di $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, di $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ deuterato e di GaAs nella regione di trasparenza del sottogap è stata modellata con la relazione di Sellmeier [72] $n^2(\lambda) = A + B \lambda^2 / (\lambda^2 - C) + D \lambda^2 / (\lambda^2 - E)$, dove A era fissato, mentre B, C, D, E erano parametri della variabile libera nel best-fit degli spettri R e λ è la lunghezza d'onda (in μm). I valori del best-fit di questi parametri sono riportati in Tabella 5.1, e gli spettri di riflet-

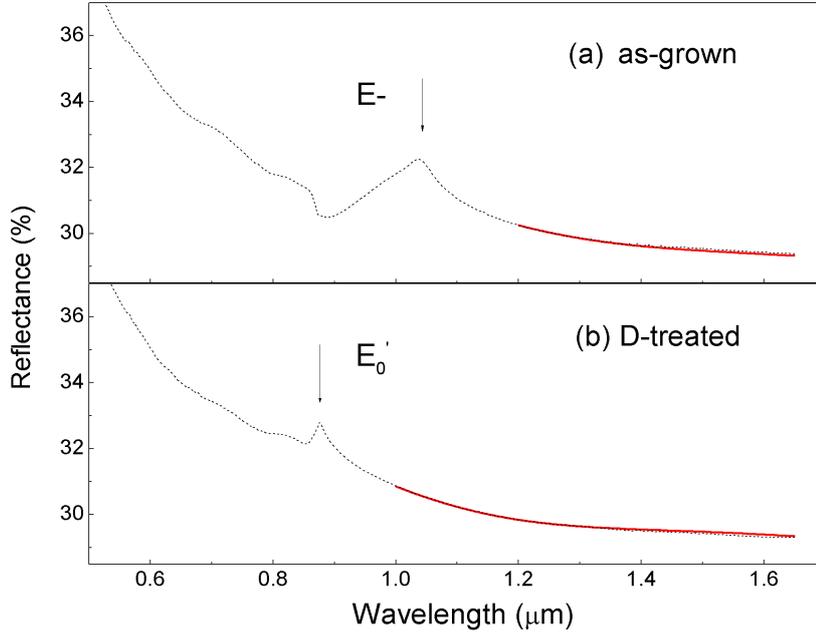


Figura 5.8: (a) Spettri di riflettanza per il campione GaAsN/GaAs come cresciuto, sperimentale (linea tratteggiata) e calcolato (linea continua) per mezzo della procedura di "best-fit" nella regione di lunghezze d'onda del subgap; (b) le stesse curve per il campione trattato con deuterio [74].

tanza della struttura a molti strati sovrapposti sono rappresentati nelle Figure 5.8(a) e 5.8(b) con linee solide, nella regione spettrale di validità del modello di Sellmeier.

Campione	A	B	$C(\mu m^2)$	D	$E(\mu m^2)$
GaAs	3.5	7.460	0.1418	1.9347	1382
GaAsN	3.5	7.129	0.2082	1.9353	1389
GaAsN:D	3.5	7.076	0.1921	2.0725	1392

Tabella 5.1: Parametri di Sellmeier per la dispersione dell'indice di rifrazione dello strato di GaAsN nei campioni come cresciuto e trattato con deuterio, come ottenuti dal best fit degli spettri di riflettanza sotto il gap fondamentale di energia. Per confronto sono riportati anche i parametri dello strato epitassiale di GaAs senza azoto [74].

Per la concentrazione iniziale di azoto di 1.22 %, l'irradiazione con deuterio produce una riduzione dell'indice di rifrazione da 0.8 % a 0.4 % nel range di lunghezze d'onda che va da $\lambda = 1.2 \mu m$ a $1.5 \mu m$. In particolare, osserviamo una riduzione dello 0.6 % da $n = 3.41$ a $n = 3.39$ per $\lambda = 1.3 \mu m$. Questi valori ricoprono quelli riportati per le guide d'onda in un circuito ottico integrato (circa 0.1 %, vedi [73]) e sono promettenti in vista dell'ottenimento del confinamento dei fotoni, come anche degli elettroni, in una geometria di

5.3. Misure di riflettanza statica su film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita

guide d'onda. Questi effetti sarebbero realizzabili usando la concentrazione di azoto ed il trattamento post-crescita con deuterio come parametri accordabili dall'esterno [59].

Riassumendo, abbiamo investigato i cambiamenti drastici indotti dall'irradiazione con deuterio sulle proprietà elettroniche e di strain del GaAsN per mezzo di spettroscopie basate sulla riflettanza. La presenza di un peculiare strain compressivo assicurato dall'irradiazione con deuterio sul GaAsN è confermato, in buon accordo con le misure strutturali. Inoltre, osserviamo nella regione del sottogap una variazione significativa del valore dell'indice di rifrazione sull'irradiazione, che apre la possibilità di modulare l'indice di rifrazione del GaAsN per mezzo di trattamenti post-crescita. Questi risultati possono avere una rilevante ricaduta tecnologica nella realizzazione di circuiti ottici integrati.

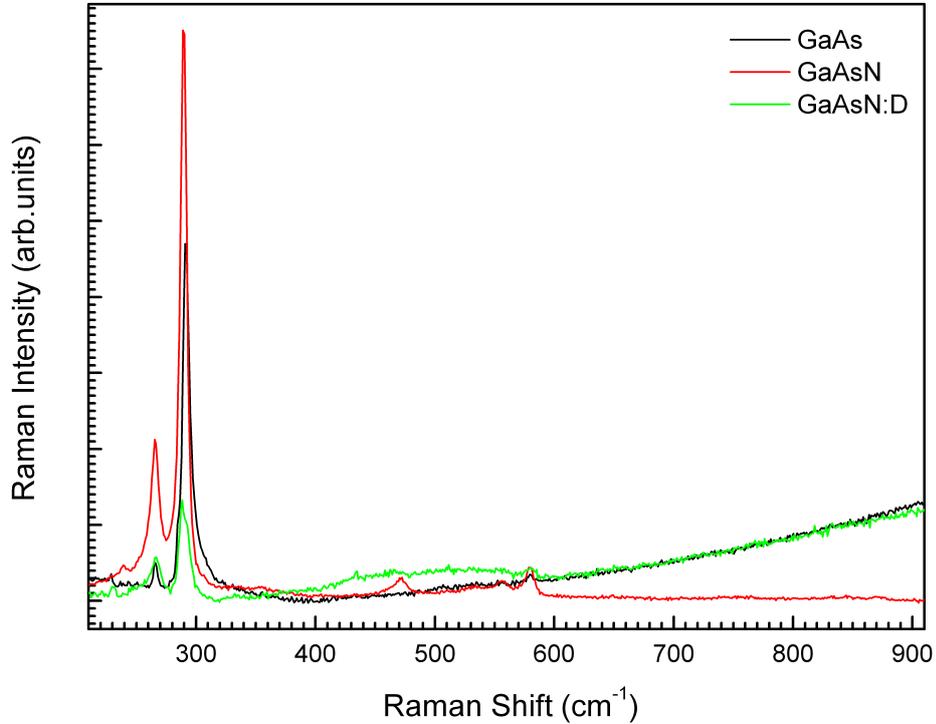


Figura 5.9: Misure micro-Raman a temperatura ambiente sul campione $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ con $x = 1.22\%$, prima (curva rossa) e dopo (curva verde) la deuterazione e sul riferimento di GaAs (curva nera).

5.4 Misure di spettroscopia micro-Raman su film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita

Le misure di diffusione Raman sono state eseguite a temperatura ambiente con lo spettrometro micro-Raman Dilor LabRam descritto nel paragrafo 4.1.3 utilizzando ingrandimenti da 100x e 16 mW di potenza laser. Gli spettri acquisiti sui tre campioni sono riportati in Figura 5.9, dove sono ben evidenti i modi vibrazionali GaAs-like e GaN-like. L'analisi delle strutture nell'intervallo di numeri d'onda $200 - 350 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 5.10) mostra un esiguo red-shift del modo LO GaAs-like (di circa 2 cm^{-1}) nei nitruri diluiti rispetto al riferimento di GaAs (292 cm^{-1}), mentre il modo $\text{TO}_{\text{GaAs-like}}$ è in tutti i campioni uguale a 266 cm^{-1} .

5.4. Misure di spettroscopia micro-Raman su film sottili di nitruri diluiti di GaAs deuterati post-crescita

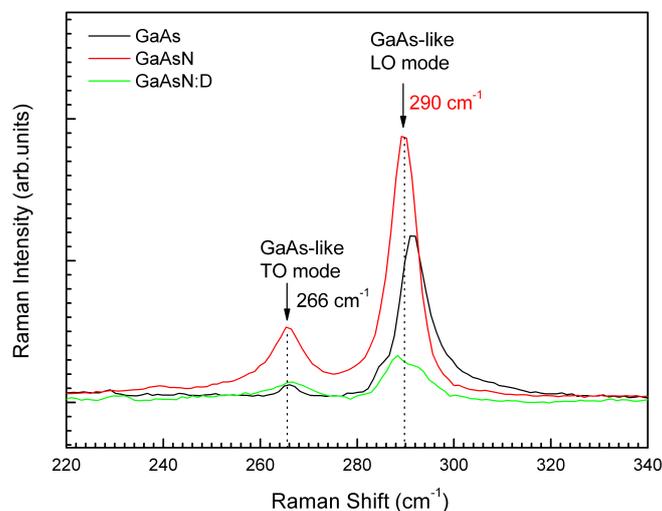


Figura 5.10: Modi vibrazionali ottici al primo ordine, longitudinale (LO) e trasversale (TO) della lega GaAs-like, ottenuti da misure micro-Raman a temperatura ambiente sul campione $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ con $x = 1.22\%$, prima (curva rossa) e dopo (curva verde) la deuterazione, e sulla simile eterostruttura senza azoto da usare come riferimento (curva nera).

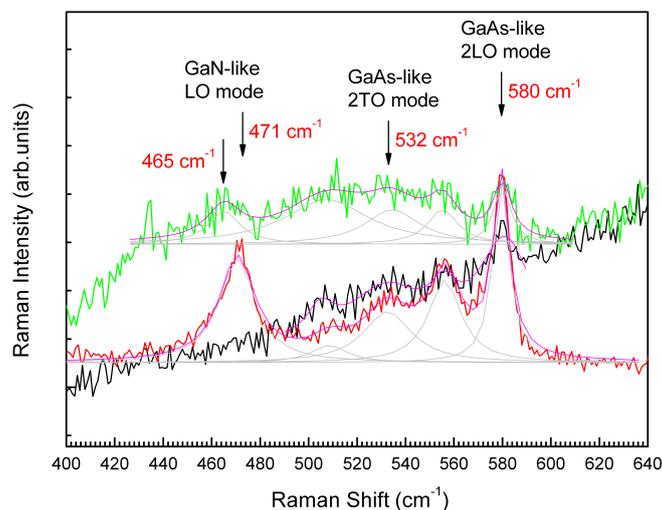


Figura 5.11: Fononica al secondo ordine della lega GaAs-like e modo $1\text{LO}_{\text{GaN-like}}$ dei campioni GaAs (curva nera), $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ (curva rossa) e $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x:\text{D}$ (curva verde). Le linee magenta sono i best fit ottenuti dai valori sperimentali, a cui corrispondono le strutture di forma lorentziana riportate con linee di colore grigio.

Nella regione che va da 400 a 600 cm^{-1} sono invece presenti sia il modo $\text{LO}_{\text{GaN-like}}$ al primo ordine (471 cm^{-1}), sia i modi $2\text{LO}_{\text{GaAs-like}}$ (580 cm^{-1}) e $2\text{TO}_{\text{GaAs-like}}$ (532 cm^{-1}) al secondo ordine (Figura 5.11). Dal best fit dei tre spettri nell'intervallo 420 - 620 cm^{-1} si deduce un'invarianza delle posizioni dei modi fononici GaAs-like, ma non del modo vibrazionale $\text{LO}_{\text{GaN-like}}$ che, assente nello spettro Raman del GaAs di riferimento, subisce un red-shift di 6 cm^{-1} per effetto della deuterazione, corrispondente alla variazione dello stato di deformazione del film sottile di GaAsN riscontrata anche con le misure di fotoriflettanza. Confrontando gli spettri dei campioni non deuterati, si possono attribuire alla fononica del GaAs anche le strutture a 508 e 556 cm^{-1} , le cui intensità e larghezze sono strettamente correlate al grado di disordine del sistema. Osservando la riga a 508 cm^{-1} nei due nitruri si nota, infatti, un forte aumento sia della larghezza che dell'intensità della struttura nel campione deuterato nel quale il disordine è maggiore.

Queste indagini spettroscopiche, seppur parziali essendo lo studio ancora in corso, hanno dunque mostrato la comparsa di legami Ga-N nel film sottile di $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ (con basse concentrazioni di azoto), che non alterano la dinamica del reticolo ospite, ma che possono essere rotti dalla immissione di atomi di idrogeno (deuterio), i quali, andando a posizionarsi in siti interstiziali del reticolo, si legano all'azoto o al gallio per formare complessi azotati N-H₂ o N-H e legami idrogeno Ga-H, come mostrato in Figura 5.2. (Ciò conferma quanto già osservato da P. J. Klar *et al* [60])

Capitolo 6

Conclusioni

Le complesse ed articolate serie di misure ottiche effettuate sui quantum dots auto-assemblati di InAs, cresciuti su strati metamorfici di leghe ternarie con varie composizioni, hanno mostrato come sia possibile ingegnerizzare l'energia di emissione delle nanostrutture agendo indipendentemente su due parametri delle eterostrutture: la composizione delle barriere confinanti, che modifica l'offset di banda (ΔE_c e ΔE_v) tra le leghe, e lo spessore dello strato di confinamento inferiore, che rilassa lo strain accumulato per il disadattamento reticolare.

La caratterizzazione ottica dei film sottili di nitruri diluiti ha invece evidenziato, oltre alla capacità di ingegnerizzare le bande di energia, la possibilità di variare localmente, ed in modo reversibile anche post-crescita, l'indice di rifrazione del materiale attraverso l'irraggiamento con idrogeno (o deuterio). Ciò suggerisce la possibilità di modulare l'indice di rifrazione del GaAsN per mezzo di trattamenti post-crescita e di confinare contemporaneamente portatori e fotoni nel piano di crescita del film, con una conseguente rilevante ricaduta tecnologica nella realizzazione di guide d'onda in circuiti ottici integrati.

Dal punto di vista operativo si è invece giunti alla messa a punto di una procedura di indagine sperimentale puramente ottica (attraverso misure di fotoriflettanza e/o diffusione Raman) che dallo splitting delle bande di valenza E_v^{HH} ed E_v^{LH} (come visto nel caso dei QDs di InAs) o dallo shift delle transizioni elettroniche (sfruttando ad esempio la transizione E_o^{SO} , come fatto per i nitruri diluiti), oltre che dagli shift dei modi fononici $\Delta\omega^{LO}$ e $\Delta\omega^{TO}$, permette la determinazione dello stato di deformazione reticolare del sistema, correlando lo strain ε agli spettri elettronico e vibrazionale dell'eterostruttura.

Appendice

Stress statico uniassiale su semiconduttori di tipo zinco-blenda

A.1 Spettro vibrazionale

Un modello che ben descrive lo spettro vibrazionale dei semiconduttori di tipo zinco-blenda è rappresentato dalla catena lineare biatomica di oscillatori armonici di costante elastica $M\omega_0^2$, dove M è la massa efficace dei due atomi nella cella unitaria e ω_0 è la loro frequenza vibrazionale. Se il cristallo è soggetto ad uno stress statico lungo una data direzione si induce una deformazione nel reticolo che modifica la dinamica degli oscillatori, producendo una variazione del tensore $K = M\omega^2$, e conseguentemente della frequenza di oscillazione degli atomi. Al fine di valutare le variazioni prodotte dalla deformazione elastica (*strain*) sui fononi ottici del cristallo, esaminiamo l'equazione di moto degli oscillatori lungo la direzione i -esima

$$M |\ddot{u}_i(t)\rangle = K(\varepsilon) |u_i(t)\rangle \quad (\text{A.1})$$

dove $K(\varepsilon) = M\omega_0^2 + K^{(1)}(\varepsilon)$, mentre le componenti $K_{ij}^{(1)}$ del tensore $K^{(1)}(\varepsilon)$ sono date dalla seguente espressione ¹

$$K_{ij}^{(1)} = \sum_{l,m} \frac{\partial K_{ij}}{\partial \varepsilon_{lm}} \varepsilon_{lm} = \sum_{l,m} K_{ijlm}^{(1)} \varepsilon_{lm}. \quad (\text{A.4})$$

¹Per le proprietà di simmetria del cristallo cubico valgono le uguaglianze $K_{ijlm}^{(1)} = K_{jilm}^{(1)} = K_{ijml}^{(1)} = K_{jiml}^{(1)}$ ed esistono solo tre componenti $K_{ijlm}^{(1)}$ indipendenti tra loro, solitamente

A.1. Spettro vibrazionale

avente come soluzioni per $\omega_0^2 \gg \varepsilon$:

$$\begin{aligned}\omega_{TO} &= \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{\omega_0^2} \left[p + \left(1 - \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right) q \right]} \\ &\cong \omega_0 \left\{ 1 + \frac{\varepsilon}{2\omega_0^2} \left[p + \left(1 - \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right) q \right] \right\}\end{aligned}\quad (\text{A.10})$$

e

$$\begin{aligned}\omega_{LO} &= \omega_0 \sqrt{1 + \frac{2\varepsilon}{\omega_0^2} \left(q - \frac{2C_{12}}{C_{11}} p \right)} \\ &\cong \omega_0 \left[1 + \frac{\varepsilon}{\omega_0^2} \left(q - \frac{C_{12}}{C_{11}} p \right) \right]\end{aligned}\quad (\text{A.11})$$

con uno splitting tra i livelli $\Delta\omega_S = \omega_{LO} - \omega_{TO}$ pari a

$$\Delta\omega_S = \omega_{LO} - \omega_{TO} \cong \omega_0 \left[\frac{-\varepsilon}{2\omega_0^2} (p - q) \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \right] = \frac{(p - q)}{2\omega_0} (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}). \quad (\text{A.12})$$

Se si considera la seguente approssimazione

$$\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega - \omega_0)(\omega + \omega_0) \cong (\omega - \omega_0) \cdot 2\omega_0 \quad (\text{A.13})$$

dal sistema di equazioni (A.9) si ricavano gli shift relativi $\Delta\omega_H/\omega_0$:

$$\frac{(\omega_{TO} - \omega_0)}{\omega_0} \cong \frac{p}{2\omega_0^2} \varepsilon_{\parallel} + \frac{q}{2\omega_0^2} (\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) = \frac{1}{2} \tilde{K}_{11}^{TO} \varepsilon_{\parallel} + \frac{1}{2} \tilde{K}_{12}^{TO} (\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{(\omega_{LO} - \omega_0)}{\omega_0} \cong \frac{p}{2\omega_0^2} \varepsilon_{\parallel} + \frac{q}{2\omega_0^2} \varepsilon_{\parallel} = \frac{1}{2} \tilde{K}_{11}^{LO} \varepsilon_{\perp} + \frac{1}{2} \tilde{K}_{12}^{LO} \varepsilon_{\parallel} \quad (\text{A.15})$$

confrontabili con gli shift Raman dei modi fononici TO ed LO, utili per una misura dello stato di deformazione del sistema.

A.2 Spettro elettronico

L'applicazione di uno stress uniassiale ad un semiconduttore produce una deformazione che riduce la simmetria del cristallo e oltre a provocare una variazione delle frequenze vibrazionali dei modi ottici, determina significativi cambiamenti anche nelle bande di energia elettroniche. Se consideriamo le transizioni a $\vec{k} = 0$, nei materiali di tipo zinco-blenda l'interazione spin-orbita rimuove parzialmente la degenerazione dello stato 2P , corrispondente alle bande di valenza (sei volte degenerate e con simmetria orbitale Γ_{15}), separando lo stato ${}^2P_{3/2}$ (quattro volte degenerate) dei portatori di carica con masse m_{LH} ed m_{HH} delle lacune leggere e pesanti, rispettivamente, dal doppietto ${}^2P_{1/2}$ della banda di valenza E_v^{SO} , la cui energia viene ridotta per effetto di tale interazione della quantità Δ_0 . L'applicazione di uno stress uniassiale lungo la direzione [001] abbassa ulteriormente il grado di degenerazione della banda ${}^2P_{3/2}$, separandola a sua volta nei doppietti $|3/2, 1/2\rangle$ e $|3/2, 3/2\rangle$.

L'hamiltoniana che descrive l'effetto dello strain H_ε , consta di un termine dipendente dallo strain idrostatico, uno legato allo strain biassiale ed uno dovuto all'interazione spin-orbita, e può essere espressa come la somma dei seguenti tre contributi [75]:

$$H_\varepsilon^{(1)} = -a_1 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - 3b_1 \left[\left(L_x^2 - \frac{L^2}{3} \right) \varepsilon_{xx} + \left(L_y^2 - \frac{L^2}{3} \right) \varepsilon_{yy} + \left(L_z^2 - \frac{L^2}{3} \right) \varepsilon_{zz} \right] + \\ -\sqrt{3}d_1 [(L_x L_y + L_y L_x) \varepsilon_{xy} + (L_y L_z + L_z L_y) \varepsilon_{yz} + (L_z L_x + L_x L_z) \varepsilon_{zx}] \quad (\text{A.16})$$

$$H_\varepsilon^{(2)} = -a_2 (\vec{L} \cdot \vec{\sigma}) (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + \\ -3b_2 \left[\left(L_x \sigma_x - \frac{\vec{L} \cdot \vec{\sigma}}{3} \right) \varepsilon_{xx} + \left(L_y \sigma_y - \frac{\vec{L} \cdot \vec{\sigma}}{3} \right) \varepsilon_{yy} + \left(L_z \sigma_z - \frac{\vec{L} \cdot \vec{\sigma}}{3} \right) \varepsilon_{zz} \right] + \\ -\sqrt{3}d_2 [(L_x \sigma_y + L_y \sigma_x) \varepsilon_{xy} + (L_y \sigma_z + L_z \sigma_y) \varepsilon_{yz} + (L_z \sigma_x + L_x \sigma_z) \varepsilon_{zx}] \quad (\text{A.17})$$

$$H_\varepsilon^{(c)} = a_c (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \quad (\text{A.18})$$

dove la quantità a_1 rappresenta lo shift intrabanda dovuto alla componente idrostatica dello stress, detto anche potenziale di deformazione idrostatica assoluta o intrabanda. Il potenziale di deformazione biassiale b_1 corrisponde allo stress del cristallo con simmetria tetragonale, a_2 e b_2 sono dei potenziali di deformazione addizionali che descrivono gli effetti dello strain sull'interazione spin-orbita, mentre $\vec{\sigma}$ è il vettore con le matrici di Pauli come componenti. Per la banda di conduzione in Γ_1 il potenziale di deformazione idrostatica assoluta di banda è rappresentato dalla quantità a_c . Scrivendo l'hamiltoniana totale dei portatori di carica del sistema sulla base degli autovettori $\{|J, M_J\rangle\}$ dell'hamiltoniana di interazione spin-orbita H_{SO} , e tenendo conto delle relazioni

A.2. Spettro elettronico

esistenti tra le componenti dello strain ε_{ij} in un cristallo cubico, si ha:

$$H = \begin{bmatrix} |S \uparrow\rangle & |S \downarrow\rangle & |\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle & |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle & |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle & |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle & |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle & |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ E_0 + H_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_0 + H_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{44} & 0 & H_{47} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{44} & 0 & H_{47} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{47}^* & 0 & H_{77} - \Delta_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -H_{47}^* & 0 & H_{77} - \Delta_0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.19})$$

dove i coefficienti H_{ij} della matrice H sono così definiti:

$$H_{11} = a_c \left(2 - \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon \quad (\text{A.20})$$

$$H_{33} = -(a_1 + a_2) \left(2 - \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon - \frac{1}{2} (b_1 + 2b_2) \left(2 + \frac{4C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon \quad (\text{A.21})$$

$$H_{44} = -(a_1 + a_2) \left(2 - \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon + \frac{1}{2} (b_1 - b_2) \left(2 + \frac{4C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon \quad (\text{A.22})$$

$$H_{47} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (b_1 - b_2) \left(2 + \frac{4C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon \quad (\text{A.23})$$

$$H_{77} = -(a_1 - 2a_2) \left(2 - \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon \quad (\text{A.24})$$

La matrice H può, però, essere scritta anche nella seguente forma [76]:

$$H = \begin{bmatrix} |S \uparrow\downarrow\rangle & |\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2}\rangle & |\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle & |\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle \\ E_0 + \delta E_{H,c} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta E_{H,v} + \frac{\delta E'_S}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\delta E_{H,v} + \frac{\delta E_S}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \delta E_S \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \delta E_S & -\Delta_0 - \delta E'_{H,v} \end{bmatrix} \quad (\text{A.25})$$

per la quale sono state fatte le seguenti sostituzioni:

$$\delta E_{H,c} = a_c \left(2 - \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon = H_{11} \quad (\text{A.26})$$

$$\delta E_{H,v} = (a_1 + a_2) \left(2 - \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon \quad (\text{A.27})$$

$$\delta E'_{H,v} = (a_1 - 2a_2) \left(2 - \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon \quad (\text{A.28})$$

$$\delta E'_S = -2 (b_1 + 2b_2) \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon \quad (\text{A.29})$$

$$\delta E_S = 2(b_1 - b_2) \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon \quad (\text{A.30})$$

e diagonalizzata fornisce i vari livelli energetici

$$E_c = E_0 + \delta E_{H,c} \quad \text{per gli stati } |S \uparrow \downarrow\rangle \quad (\text{A.31})$$

$$E_v(1) = -\delta E_{H,v} + \frac{\delta E'_S}{2} \quad \text{per gli stati } \left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle \quad (\text{A.32})$$

$$E_v(2) = -\frac{1}{2} \left(\delta E_{H,v} - \frac{\delta E_S}{2} + \Delta_0 + \delta E'_{H,v} \right) + \quad (\text{A.33})$$

$$+\frac{1}{2} \sqrt{\left(-\delta E_{H,v} + \frac{\delta E_S}{2} + \Delta_0 + \delta E'_{H,v} \right)^2 + 2(\delta E_S)^2} \quad \text{per gli stati } \left| \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$E_v(3) = -\frac{1}{2} \left(\delta E_{H,v} - \frac{\delta E_S}{2} + \Delta_0 + \delta E'_{H,v} \right) + \quad (\text{A.34})$$

$$-\frac{1}{2} \sqrt{\left(-\delta E_{H,v} + \frac{\delta E_S}{2} + \Delta_0 + \delta E'_{H,v} \right)^2 + 2(\delta E_S)^2} \quad \text{per gli stati } \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

In questo materiale si può inoltre trascurare la dipendenza dallo strain dello splitting spin-orbita, cioè si possono considerare nulli i potenziali di deformazione a_2 e b_2 , e quindi si avrà $\delta E_{H,v} = \delta E'_{H,v}$ ed anche $\delta E'_S = -\delta E_S$. D'altra parte, se $\Delta_0 \gg \delta E_S$ è possibile approssimare la radice nelle equazioni (A.33) e (A.34) sviluppandola in serie di Taylor al secondo ordine ed ottenere lo splitting delle bande di valenza [66]:

$$\Delta E_{SPL} = \delta E_S + \frac{(\delta E_S)^2}{2\Delta_0} = \text{Splitting delle bande } E_v^{LH} \text{ ed } E_v^{HH}. \quad (\text{A.35})$$

Bibliografia

- [1] L. Vegard, Z. Phys. **5**, 17 (1921); Z. Kristallogr. **67**, 239 (1928)
- [2] E. Bruno, B. Ginatempo, E. S. Guiliano, A. V. Ruban, and Yu Kh. Veliko, Phys. Rep. **249**, 353 (1994)
- [3] L. Bellaiche, S. -H. Wei, and Alex Zunger, Phys. Rev. B **54**, 17568 (1996)
- [4] J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954)
- [5] R. L. Anderson, Solid-State Electronics **5**, 341 (1962)
- [6] Y.C. Ruan and W.Y. Ching. J. appl. Phys. **62**, 2885 (1987)
- [7] S. Tiwari and D. J. Frank, Appl. Phys. Lett. **60**, 630 (1992)
- [8] A. Bosacchi *et al.*, J. Crys. Growth **175/176**, 771 (1997)
- [9] L. Seravalli, PhD Thesis (2003)
- [10] L. Seravalli *et al.*, Appl. Phys. Lett. **82**, 2341 (2003)
- [11] R. E. Nahory, J. L. Shay, Phys. Rev. Lett. **21**, 1569 (1968)
- [12] D. E. Aspnes, Surface Science **37**, 418 (1973)
- [13] D. E. Aspnes, Phys. Rev. B **10**, 4228 (1974)
- [14] T. Hauschild, M. Jentschel, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **457**, 384 (2001)
- [15] K. J. Mighell, The Astrophysical Journal **518**, 380 (1999)
- [16] C. V. Raman, K. S. Krishnan, Nature **121**, 501-502 (1928)
- [17] R. M. Azzam e N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized light (North-Holland, Amsterdam, 1977)

-
- [18] M. Geddo *et al.*, Electrochemical Society Proceedings **2004-13**, 373 (2005)
- [19] M. Ustinov *et al.*, Appl. Phys. Lett. **74**, 2815 (1999)
- [20] M. Ustinov *et al.*, Microelectronics Journal **31**, 1 (2000)
- [21] K. Nishi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **74**, 1111 (1999)
- [22] J. H. van der Merwe, Surf. Sci. **31**, 198 (1972)
- [23] J.W. Matthews, J. Vac. Sci. Technol. **12**, 126 (1975)
- [24] P. M. J. Marée *et al.*, J. Appl. Phys. **62**, 11 (1987)
- [25] D. J. Dunstan *et al.*, Appl. Phys. Lett. **59**, 3390 (1991)
- [26] Y. Kuk, L. C. Feldman, and P. J. Silverman, Phys. Rev. Lett. **50**, 511 (1983)
- [27] E. Kasper and H. J. Herzog, Thin Solid Films **44**, 357 (1977)
- [28] A. T. Fiory, J. C. Bean, L. C. Feldman, and I. K. Robinson, J. Appl. Phys. **56**, 1227 (1984)
- [29] P. M. J. Marée, R. I. J. Olthorf, J. W. M. Frenken, J. F. van der Veen, C. W. T. Bulle-Lieuwma, M. P. A. Vieggers, and P. C. Zalm, J. Appl. Phys. **58**, 3097 (1985)
- [30] J. W. Matthews, S. Mader, and T. B. Light, J. Appl. Phys. **41**, 3800 (1970)
- [31] R. People and J. C. Bean, Appl. Phys. Lett. **49**, 229 (1986)
- [32] J. P. Hirth and J. Lothe, Theory of Dislocations, 2nd ed. (Wiley, New York, 1982)
- [33] D. Hull and D. J. Bacon, Introduction to Dislocations, 3rd. ed. (Pergamon, Oxford, 1984)
- [34] Y. P. Varshni, Physica **34**, 149 (1967)
- [35] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, Quantum dot heterostructures, Wiley, Chichester (1999)
- [36] K. Nishi, H.Saito, S. Sugou, J. Lee, Appl. Phys. Lett. **74**, 1111 (1999)
- [37] H.Y. Liu *et al.*, J. Appl. Phys. **88**, 3392 (2000)
- [38] O. Dehaese *et al.*, Appl. Phys. Lett. **66**, 52 (1995)

BIBLIOGRAFIA

- [39] A. Bosacchi *et al.*, J. Crys. Growth **150**, 185 (1995)
- [40] M. Geddo, G. Guizzetti, M. Patrini, T. Ciabattoni, L. Seravalli, P. Frigeri, and S. Franchi, Appl. Phys. Lett. **87**, 263120 (2005)
- [41] L. Seravalli, *et al.*, J. Appl. Phys. **101**, 024313 (2007)
- [42] P.B. Joyce *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 235317 (2001)
- [43] M. Geddo *et al.*, in Semiconductor Quantum Dots, S. Fafard, R. Leon, D. Huffaker, R. Noetzel, Editors, Vol **642**, J3.7.1, Materials Research Society, Warrendale, Pennsylvania (2001)
- [44] L. Seravalli, P. Frigeri, M. Minelli, and S. Franchi
- [45] B. Lita *et al.*, Appl. Phys. Lett. **75**, 2797 (1999)
- [46] N.-T. Yeh *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**, 567 (2000)
- [47] T. Yamauchi *et al.*, J. Appl. Phys. **4**, 2069 (2001)
- [48] M. V. Maximov *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 16671 (2000)
- [49] C. Pickering, R.T. Carline, M.T. Enemy, N.S. Garawal and L.K. Howard, Appl. Phys.Lett. **60**, 2412 (1992).
- [50] L.C. Andreani, D. De Nova, S. Di Lernia, M. Geddo, G. Guizzetti, and M. Patrini, C. Bocchi, A. Bosacchi, C. Ferrari and S. Franchi, J. Appl. Phys. **78**, 6745 (1995), and references therein.
- [51] A. Paarmann, F. Guffarth, T. Warming, A. Hoffmann, and D. Bimberg "Local Phonon Modes in InAs/GaAs Quantum Dots" - AIP Conference Proceedings – June 30, 2005 – Volume **772**, pp. 689-690
- [52] Pusep *et al.* "Raman study of interface modes subjected to strain in InAs/GaAs self-assembled quantum dots" - Phys. Rev. B **58**, R1770 - R1773 (1998)
- [53] Ibanez *et al.* "Raman scattering in InAs/(AlGa)As self-assembled quantum dots: Evidence of Al intermixing" - Applied Physics Letters **88**, 141905 (2006)
- [54] Dilute Nitride Semiconductors, edited by M. Henini Elsevier, Oxford (2005)
- [55] A. Polimeni, G. Baldassarri. Höger von Högersthal, M. Bissiri, M. Capizzi, M. Fischer, M. Reinhardt, and A. Forchel, Phys. Rev. B **63**, 201304(R) (2001)

-
- [56] F. Masia, G. Pettinari, A. Polimeni, M. Felici, A. Miriametro, M. Capizzi, A. Lindsay, S. B. Healy, E. P. O'Reilly, A. Cristofoli, G. Bais, M. Piccin, S. Rubini, F. Martelli, A. Franciosi, P. J. Klar, K. Volz, and W. Stolz, *Phys. Rev. B* **73**, 073201 (2006)
- [57] G. Pettinari, F. Masia, A. Polimeni, M. Felici, A. Frova, M. Capizzi, A. Lindsay, S. B. Healy, E. P. O'Reilly, P. J. Klar, W. Stolz, A. Cristofoli, G. Bais, M. Piccin, S. Rubini, F. Martelli, and A. Franciosi, *Phys. Rev. B* **74**, 245202 (2006)
- [58] M. Geddo, R. Pezzuto, M. Capizzi, A. Polimeni, M. Fischer, and A. Forchel, *Eur. Phys. J. B* **30**, 39(2002)
- [59] M. Felici, A. Polimeni, G. Salviati, L. Lazzarini, N. Armani, F. Masia, M. Capizzi, F. Martelli, M. Lazzarino, G. Bais, M. Piccin, S. Rubini, and A. Franciosi, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **18**, 1993 (2006)
- [60] P. J. Klar, H. Gruning, M. Gungerich, W. Heimbrod, J. Koch, T. Torunski, W. Stolz, A. Polimeni, and M. Capizzi, *Phys. Rev. B* **67**, 6121206(R) (2003)
- [61] G. Bisognin, D. De Salvador, A. V. Drigo, E. Napolitani, A. Sambo, M. Berti, A. Polimeni, M. Felici, M. Capizzi, M. Grungerich, P. J. Klar, G. Bais, F. Jabeen, M. Piccin, S. Rubini, F. Martelli, and A. Franciosi, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 061904 (2006)
- [62] W. Shan et al., *Phys. Rev Lett.* **82**, 1221 (1999)
- [63] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1221 (1999)
- [64] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **7**, 4605 (1973)
- [65] F. H. Pollak, in *Semiconductors and Semimetals*, edited by T. P. Pearsall (Academic, Boston, 1990), Vol. **32**, p. 17
- [66] M. Geddo, G. Guizzetti, M. Patrini, T. Ciabattini, L. Seravalli, P. Frigeri, and S. Franchi, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 263120 (2005)
- [67] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **94**, 3675 (2003)
- [68] Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin, and C. W. Tu, *Phys. Rev. B* **61**, 4433 (2000); M. H. Ya, Y. F. Chen, and Y. S. Huang, *J. Appl. Phys.* **92**, 1446 (2002); A. Yu. Egorov, V. K. Kalevich, M. M. Afanasiev, A. Yu. Shiryaev, V. M. Ustinov, M. Ikezawa, and Y. Masumoto, *ibid.* **98**, 013539 (2005)
- [69] P. Blood, K. L. Bye, and J. S. Roberts, *J. Appl. Phys.* **51**, 1790 (1980)

BIBLIOGRAFIA

- [70] S. Zollner, Appl. Phys. Lett. **63**, 2523 (1993)
- [71] S. Adachi, Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors (Kluwer Academic, Boston, 1999), p. 213.
- [72] G. Ghosh, Handbook of Thermo-optic Coefficients of Optical Materials with Applications (Academic, San Diego, 1998), Chap. 2, p. 12
- [73] T. Q. Vu, J. A. Norris, and C. S. Tsai, Appl. Phys. Lett. **54**, 1098 (1989)
- [74] M. Geddo, T. Ciabattoni, G. Guizzetti, M. Galli, M. Patrini, A. Polimeni, R. Trotta, M. Capizzi, G. Baisi, M. Piccin, S. Rubini, F. Martelli and A. Franciosi - *Photoreflectance and Reflectance investigation of deuterium-irradiated GaAsN*. - Appl. Phys. Letters **90**, 091907 (2007)
- [75] Laude, Pollak, Cardona, Phys. Rev. B **3**, 2623 (1971)
- [76] F. H. Pollak, Surface Science **37**, 863 (1973)

Lista delle pubblicazioni

- M. Geddo, T. Ciabattoni, G. Guizzetti, M. Galli, M. Patrini, A. Polimeni, R. Trotta, M. Capizzi, G. Baisi, M. Piccin, S. Rubini, F. Martelli and A. Franciosi - *Photoreflectance and Reflectance investigation of deuterium-irradiated GaAsN*. - Appl. Phys. Letters **90**, 091907 (2007)
- L. Seravalli, M. Minelli, P. Frigeri, S. Franchi, G. Guizzetti, M. Patrini, T. Ciabattoni and M. Geddo - *Quantum dot strain engineering of InAs/InGaAs nanostructures*. - J. Appl. Phys. **101**, 024313 (2007)
- V. Bellani, C. Bocchi, T. Ciabattoni, S. Franchi, P. Frigeri, P. Galinetto, M. Geddo, F. Germini, G. Guizzetti, L. Nasi, M. Patrini, L. Seravalli, and G. Travisi - *Residual strain measurements in InGaAs metamorphic buffer layers on GaAs*. - Eur. Phys. J. B **56**, 217 (2007)
- L. Seravalli, G. Travisi, M. Minelli, P. Frigeri, S. Franchi, M. Geddo, G. Guizzetti, M. Patrini and T. Ciabattoni - *Engineering of quantum dot structures for light emission in the spectral windows of photonic interest*. Highlights on Spectroscopies of Semiconductors and Nanostructures. Conference Proceedings Vol. **94** SIF, p. 297 (2007)
- M. Geddo, G. Guizzetti, M. Patrini, T. Ciabattoni, L. Seravalli, P. Frigeri and S. Franchi - *Metamorphic buffers and optical measurement of residual strain*. - Appl. Phys. Letters **87**, 263120 (2005)
- M. Geddo, V. Bellani, G. Guizzetti, M. Patrini, T. Ciabattoni, L. Seravalli, M. Minelli, P. Frigeri and S. Franchi *Optical study of the strain driven tuning of the emission energy in InAs/InGaAs quantum-dot nanostructures* Electrochem. Soc. Proceedings Vol. **2004-13**, 373 (2004)

ISBN 978-88-95767-13-0