

**Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física**

**ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE PONTOS QUÂNTICOS DE
InAs AUTO-CONSTRUÍDOS EM MATRIZ DE GaAs**

**Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas
Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física**

Rogério Lúcio de Almeida

**Orientador: Prof. Franklin Massami Martinaga
Co-orientador : Prof. Wagner Nunes Rodrigues**

Belo Horizonte, 23 de Fevereiro de 2001

Dedico este trabalho aos professores :

Franklin Massami Matinaga
Wagner Nunes Rodrigues
Juan Carlos González Pérez

Agradecimentos

Ao professor Franklin Massami Matinaga pela orientação, pela inesgotável paciência, pelos muitos conhecimentos transmitidos, pela confiança, incentivo, compreensão, amizade, por me ensinar a ser organizado e, por também conseguir gostar de ouvir as músicas da banda *The Cranberries*..... eu não entendo como você conseguiu sempre ser tão sereno ante as minhas impetuosidades cotidianas !!!

Ao professor Wagner Nunes Rodrigues por ser um físico experimental brilhante, por ter me ensinado muita Física, por ter me oferecido todas as condições às quais um aluno necessita para desenvolver um trabalho em nível de Pós-graduação, por ter proporcionado a mim a oportunidade de adquirir conhecimentos substanciais sobre MBE, pela horizontalidade no relacionamento, por ser tão competente, por acreditar em mim. Wagner, como você conseguirá encontrar seres inteligentes em outros planetas utilizando o seu *After Dark*. ?

Aos professores Marcus Vinícius B. Moreira e Alfredo Gontijo de Oliveira pelo fornecimento da amostra.

Ao Doutor Juan Carlos González Pérez por me apresentar um problema tão original e interessante, por ter definido consistentes e rigorosas estratégias de abordagem e tratamento deste problema cujos resultados deram origem a esta dissertação de mestrado. Agradeço-o pela compreensão, amizade, apoio, paciência, por ser tão qualificado e ao mesmo tempo extremamente didático na exposição de suas idéias, por ter me ensinado bastante sobre Havana e Praga

Ao Messias Renato, pelos seus ensinamentos, pela amizade, pela paciência em me explicar tudo com uma enorme riqueza de detalhes em meus primeiros momentos no grupo, e por todo o suporte técnico de qualidade impecável e altíssimo nível prestado a mim durante o período em que estive no laboratório de MBE, e também pelas várias discussões frutíferas sobre os mais variados assuntos em nossos instantes de folga no laboratório.

Ao Professor Bernardo, pela paciência e orientação nas imagens de AFM e por me ensinar a usar o software WSXM no tratamento das mesmas.

Ao Professor Gustavo Sáfar pela sua enorme paciência e habilidade em responder todas as minhas perguntas, mesmo que elas fossem feitas em momentos pouco adequados.

Aos competentes Clóvis e Gilberto pelo apoio técnico imprescindível.

Ao CNPq, Fapemig e Pronex pelo suporte financeiro.

ÍNDICE

Capítulo 1 - Introdução	7
Capítulo 2 - Pontos Quânticos	
2.1 - De átomos para sólidos	16
2.2 - De sólidos para heteroestruturas bidimensionais (2D)	16
2.3 - De heteroestruturas bidimensionais (2D) para pontos quânticos (0D)	18
2.4 - Exigências básicas para dispositivos de pontos quânticos à temperatura ambiente	20
2.5 - O tamanho do ponto quântico	20
2.6 - Auto- organização dos pontos quânticos	21
2.7 - Confinamento quântico	22
2.8 - Partícula em um Potencial Harmônico	23
2.9 - Partícula em um potencial esférico	24
2.10 - Partícula em um potencial de forma cônica	27
2.11 - Partícula em uma pirâmide	27
2.12 - Partícula em uma lente	28
Capítulo 3 - Crescimento da amostra BH 9830	
3.1 - Heteroepitaxia de materiais com parâmetros de rede descasados	30
3.2 - Crescimento da amostra BH 9830 pela técnica MBE	31

3.3 - Características da amostra BH 9830	33
3.4 - Formação e transição de forma das ilhas : Estudo do padrão RHEED	35
Capítulo 4 - Fotoluminescência	
4.1 - A Física da Fotoluminescência	39
4.2 - Dispersão por fônons	47
Capítulo 5 - Medidas de Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência de excitação	
5.1 - Resultados experimentais	52
Capítulo 6 - Caracterização morfológica da amostra BH 9830 através da Microscopia de Força Atômica.	
6.1 - Imagens de AFM e homogeneidade dos SADs	64
Capítulo 7 -	
7.1 - Conclusões	71
7.2 – Conclusões Gerais	78

RESUMO

Neste trabalho nós apresentamos um estudo óptico de multicamadas de pontos quânticos de InAs em matriz de GaAs. Estas amostras semicondutoras de InAs/GaAs com pontos quânticos foram crescidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE). Nós analisamos a influência da cobertura de InAs nas propriedades ópticas dos pontos quânticos formados por este material usando as técnicas de Fotoluminescência e Fotoluminescência de Excitação. Medidas de Microscopia de Força Atômica também foram feitas na amostra para obtermos informações topológicas das ilhas.

Nossos resultados revelam que a amostra com uma espessura da cobertura em torno de 2.1 monocamadas de InAs (espessura que ocorre a transição de crescimento coerente para incoerente) apresenta uma linha muito estreita de Fotoluminescência do pontos quânticos (~ 13.7 meV). Isto indica uma estreita distribuição de tamanhos dos pontos quânticos na amostra. Através da Fotoluminescência de Excitação foi possível identificar nos espectros das contribuições devidas aos pontos quânticos e da camada de molhadura (*Wetting Layer*).

ABSTRACT

In this work we present an optical study of InAs quantum dots multilayers embedded in GaAs. These InAs/GaAs quantum-dots have been grown by molecular beam epitaxy. We analyzed the influence of the InAs coverage on the optical properties of InAs SADs by using Photoluminescence (PL) and Excitation Photoluminescence (PLE) techniques. Measurements of Atomic Force Microscope (AFM) were also carried out on the surfaces of the samples to acquire topological information about the quantum dots.

Our results reveal that the sample with the InAs coverage around 2.1 ML of InAs (thickness in which occurs the transition of coherent growth to incoherent) presents a very narrow photoluminescence line from the quantum dots (13,7 meV). This line-width indicates a very narrow size distribution of the dots. The PLE measurements identified different contributions in the spectra coming from quantum dots and wetting layer.

Capítulo 1: Introdução

A miniaturização de dispositivos eletrônicos e mecânicos é uma das grandes tendências da Ciência dos Materiais na atualidade. O surgimento dos microcomputadores só foi possível graças ao desenvolvimento da microtecnologia, cujo elemento básico é o Silício (Si). Estas estruturas de dimensões reduzidíssimas só podem ser observadas com o uso do microscópio. No entanto, o processo de redução das dimensões desses elementos parece estar longe do fim. Nos dias atuais, a arquitetura ao nível atômico é uma realidade e tem sido denominada nanotecnologia, onde, as dimensões dos dispositivos são mil vezes menores que um micrômetro. Os dispositivos do futuro farão cada vez mais uso de tecnologia nessas escalas, onde os componentes básicos serão muito variados e, incorporarão um sólido conhecimento fundamentado nas bases da Mecânica Quântica. A manipulação destas nanoestruturas tem evidenciado propriedades importantíssimas que são consequência da manifestação de inúmeros fenômenos quânticos que, atraem a atenção e o interesse científico no que se relaciona à pesquisa básica e, pelas amplas possibilidades de aplicações tecnológicas.

A presença cada vez mais significativa dessas estruturas quânticas de baixa dimensionalidade se faz notar no nosso cotidiano. Os fotodetectores, os LED's, os lasers usados nos leitores de CD (*Compact Disk players*), os transistores usados nos computadores e nos aparelhos de telefone celular entre outros, representam exemplos do que nós chamamos de dispositivos a poço quântico (*QW*), nos quais os processos físicos de interesse acontecem com portadores confinados numa região bidimensional (2D). A necessidade do avanço tecnológico, exige que se aumente o grau de confinamento, diminuindo a dimensionalidade do sistema na tentativa de se obter características similares às atômicas. Os fios quânticos (*QWR*) e pontos quânticos (*SADs*) representam a idealização de sistemas de uma dimensão (1D) e sistemas de dimensão zero (0D), respectivamente.

Desde a publicação do trabalho de Arakawa [1] em 1982, e do descobrimento dos pontos quânticos auto-construídos *SADs* em 1993 [3] (devido às suas propriedades análogas às dos átomos e ao fato de se formarem espontaneamente, estas ilhas têm sido chamadas de *Self Assembled Quantum Dots*, *SADs* [2]), o interesse de muitos pesquisadores no mundo todo está se concentrando nessas estruturas, cujo aparecimento permitiu a utilização de

novos materiais para a construção de dispositivos optoeletrônicos cobrindo praticamente todo o espectro electromagnético, desde o infravermelho médio até o ultravioleta: PbSe/PbTe, Ge/Si, InGaAs/AlGaAs, ZnCdSe/ZnSe, AlGaIn/AlGaAs.

Estas nanoestruturas semicondutoras se formam espontaneamente (auto-formação ou auto-organização) durante o crescimento epitaxial de materiais semicondutores com descasamento (diferença) dos parâmetros de rede. No crescimento de InAs sobre GaAs (materiais estudados neste trabalho), a diferença entre estes parâmetros é de $\sim 7\%$ [4], ($a_{\text{GaAs}} = 5,653 \text{ \AA}$ e $a_{\text{InAs}} = 6,058 \text{ \AA}$). Os SADs apresentam uma forma geométrica típica de cones, pirâmides achatadas ou discos (domos), com dimensões da base entre 10 e 39 nm, e entre 1,8 e 16 nm de altura, conforme apresentamos no capítulo 4. Ao serem cobertas por um material semicondutor de *gap* maior, a estrutura eletrônica dessas ilhas é fortemente confinada nas três dimensões espaciais. As ilhas passam a apresentar propriedades típicas de estruturas singulares, ou seja, uma densidade discreta de estados e espectro constituído por séries de níveis energéticos quantizados. Esta densidade discreta de estados em sistemas de baixa dimensionalidade revela características muito interessantes e, com possibilidades de aplicações diretas em dispositivos.

Em um sistema 3D, a densidade de estados (DOS) que é caracterizada pela dependência com a energia de acordo com $E^{1/2}$ conforme a equação 1. Para sistemas 2D, por outro lado, temos platôs conforme a equação 2. A figura 1.1 ilustra estas situações no gráfico superior [6]:

$$D_{3D}(E) = \frac{1}{\pi^2} \sqrt{2Em^*3} \quad (1.1)$$

$$D_{2D}(E) = \sum_j m^* \theta(E - E_j) \frac{1}{\pi^2} \quad (1.2)$$

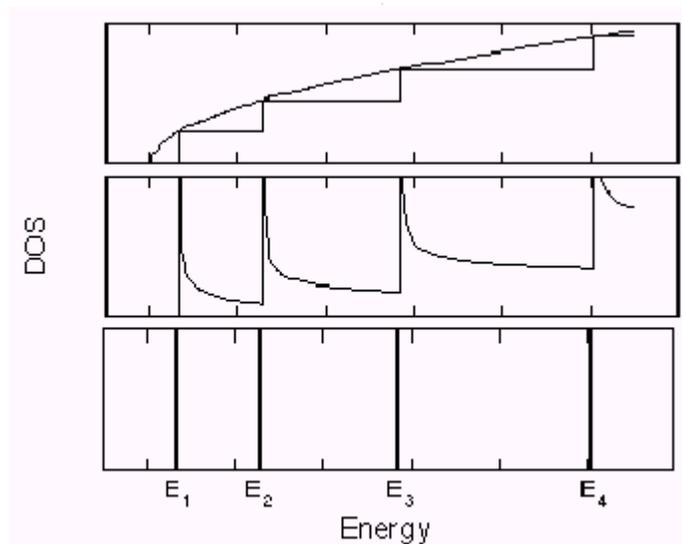


Fig. 1.1 - Comportamento da densidade de estados de sistemas 3D e 2D, 1D e 0D mostrados respectivamente nos gráficos de cima para baixo [6].

Para sistemas 1D, temos :

$$D_{1D}(E) = \sum_j \frac{g_s L_y}{\pi} \sqrt{\frac{m^*}{2(E - E_j)}} \quad (1.3)$$

onde L_y é o comprimento do fio e g_s é a degenerescência do sistema e m^* é a massa efetiva do elétron. Finalmente, para sistemas 0D, temos a função delta de Dirac para cada um dos estados de um SAD. Teremos então, que a DOS total de um sistema contendo um conjunto de SADs será o produto da sua densidade pelas degenerescências de cada estado e pela degenerescência de spin. A figura 1.1 ilustra graficamente essas situações (1D e 0D) nos dois últimos gráficos [6]. Um dos principais atrativos em se usar sistemas de baixa dimensionalidade, reside exatamente nas características dos SADs: em princípio, quanto mais estreita a largura da distribuição, menores serão os efeitos da temperatura na distribuição dos portadores. Esse comportamento “discreto” da DOS pode também gerar efeitos não lineares em dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos. Funções lógicas complexas, por exemplo, podem ser implementadas em *Resonant Tunneling Devices* (RTDs) e em conversores Analógico-Digital e Digital-Analógico (AD e DA respectivamente) [6]. No que diz respeito às propriedades ópticas, temos uma restrição progressiva da dispersão dos estados disponíveis das bandas $E(k)$ em direção a uma

concentração em pontos nos diagramas $E(k)$ para os SADs. Como consequência deste fato, temos para as curvas de ganho de lasers as características apresentadas na figura 1.2 [6].

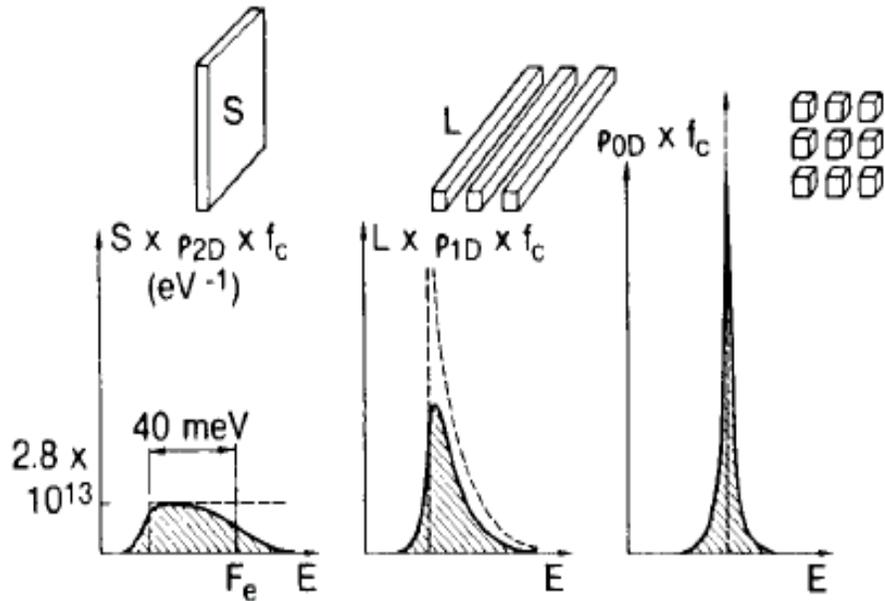


Fig. 1.2 - Curvas de ganho para lasers 2D, 1D e 0D. Números equivalentes de elétrons e buracos são injetados na cavidade, resultando em um mesmo ganho integrado [6].

Uma vez que temos uma situação em que os níveis energéticos permitidos são cada vez mais discretos, temos uma seletividade cada vez maior em termos de energia. As regras de seleção para transições exigem que o momento seja conservado neste processo e, portanto, temos que os sistemas 0D apresentam o máximo no ganho espectral, quando comparado com outro, embora o ganho integrado sobre todos os comprimentos de onda permaneça o mesmo. Observe que, em função desta aglomeração de estados com mesma energia, a corrente limiar (*threshold*) para lasers deve diminuir com a diminuição da dimensão do sistema. A figura 1.3 apresenta resultados teóricos para as características “Ganho x Densidade de Corrente” para lasers de diversas dimensões.

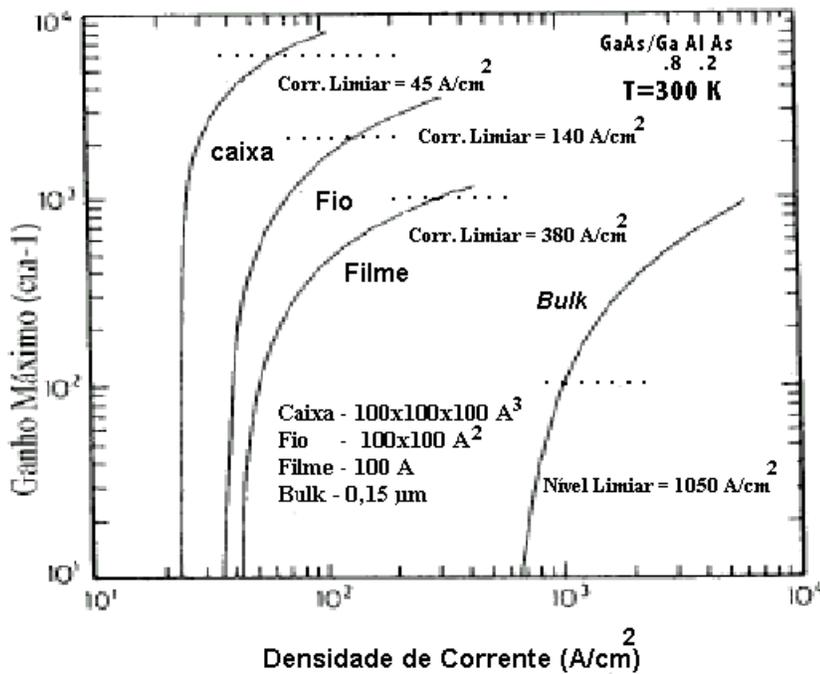
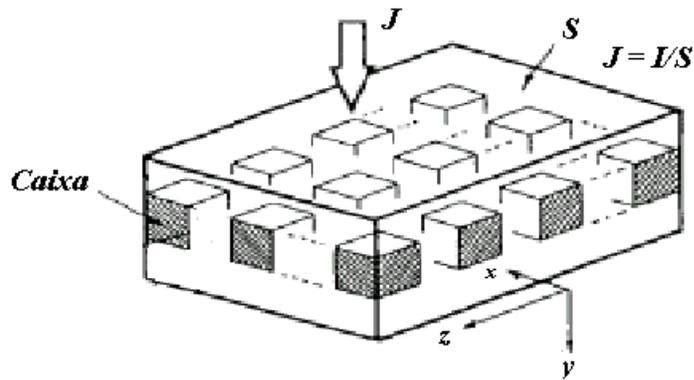


Fig. 1.3 : Esquema de uma estrutura de pontos (ou caixas) quânticos e curvas de ganho de lasers 0D, 1D, 2D e 3D , com o Confinamento óptico otimizado.

Podemos observar um maior ganho e uma menor corrente para os sistemas de menor dimensionalidade. A corrente limiar (*threshold*), é definida como a corrente a partir da qual se observa emissão estimulada em lasers, ou seja, é quando o laser entra em operação. Quanto menor a corrente de *threshold*, menores as perdas ôhmicas (RI^2) e mais eficiente a operação do laser na conversão de corrente em intensidade luminosa. Uma vez

que em qualquer sistema as regras de seleção para a transição exigem a conservação de momento, temos que o tempo de vida em pontos quânticos é bem longo [6].

Com o intuito de ilustrar de maneira mais abrangente as grandes potencialidades dos dispositivos baseados em SADs, podemos citar também outro exemplo extremamente motivador: A computação quântica [7]. Um computador quântico deve possuir várias características, tais como: poder processar um dado com o menor número de passos possíveis (*computational complexity*); processar dois dados com o menor custo em comunicação (*communication complexity*); transmitir dados o mais rápido possível (*channel capacity*); transmitir dados entre dois computadores de maneira segura (*cryptography*); etc. Essas características podem ser alcançadas com vários sistemas, desde fótons confinados em fibras ópticas até ions aprisionados, mas dentro da matéria condensada, a melhor implementação é obtida usando arranjos constituídos de SADs. Assim, enfatizamos que esta aplicação (computação quântica) e os lasers semicondutores [8] são as mais promissoras aplicações para os pontos quânticos.

A principal motivação que nos levou a realizar este trabalho, foi a busca do esclarecimento de algumas propriedades físicas dos SADs, particularmente, propriedades ópticas. González [4], em seu trabalho intitulado “Multicamadas de Pontos Quânticos Auto-construídos de InAs em matriz de GaAs”, estudou várias amostras com pontos quânticos auto-construídos com coberturas diferentes de InAs sobre GaAs. Após o crescimento (e durante), foram realizadas várias medidas nestas amostras, utilizando técnicas experimentais estruturais como RHEED (Difração de Elétrons Refletidos de Alta Energia), Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Espalhamento de Raios-X em ângulo Rasante (GRID). Foram realizadas também medidas com técnicas experimentais ópticas usando as técnicas de Fotoluminescência (PL) e Magneto-Fotoluminescência. Todos os resultados destas medidas estão muito bem apresentados no trabalho de González [4] e, não vamos apresentá-los aqui. Entretanto, um importante resultado das medidas de Fotoluminescência obtido por González causou grande impacto científico, o fato da amostra indexada como BH 9830 (cujas completas características de composição e crescimento descrevo no capítulo 4 deste trabalho), apresentar uma largura de linha (FWHM) extremamente fina ($\sim 13,6$ eV), como podemos observar na figura 1.4.

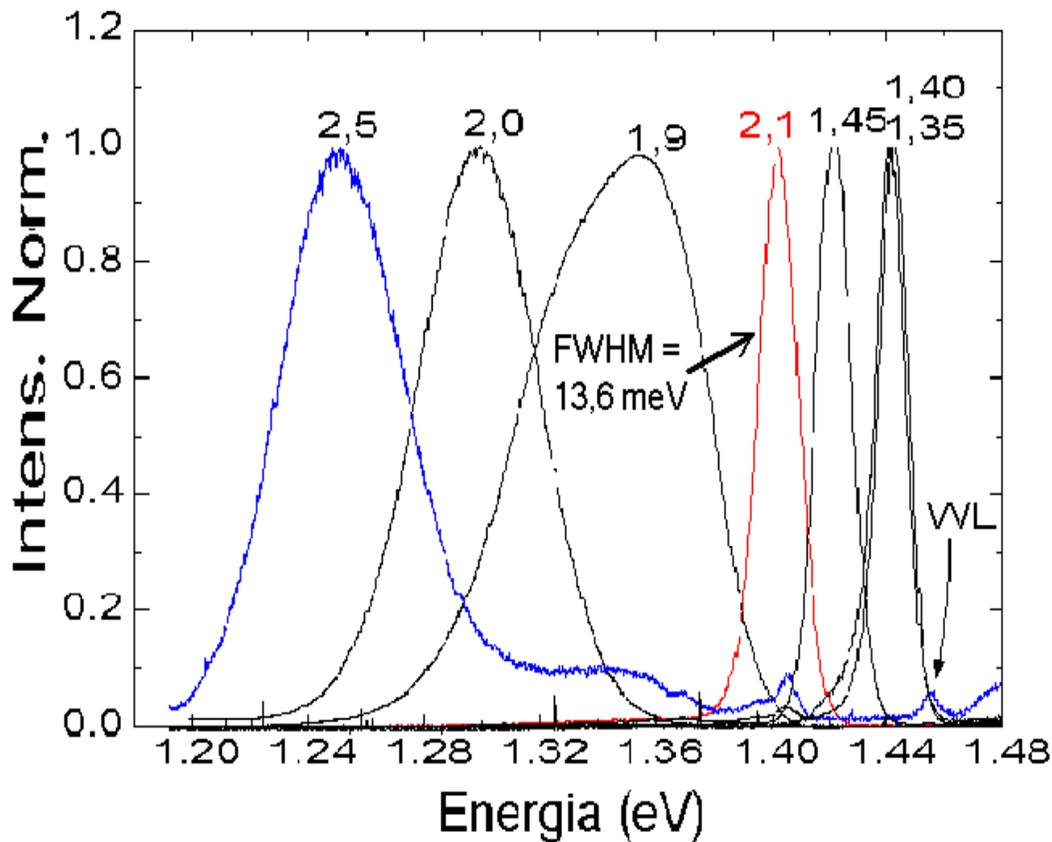


Figura 1.4: Intensidade normalizada de PL em função da energia para as amostras com coberturas de InAs variando de 1,35 a 2,5 monocamadas.

Até o momento, para SADs de InAs não vimos o registro de linhas mais estreitas que 21 meV [9], na literatura. Do ponto de vista científico, este resultado tem um valor extremamente importante e, pode significar um grande salto no que está relacionado à compreensão de inúmeros fenômenos físicos que ocorrem em estruturas de dimensões reduzidas. Do ponto de vista tecnológico, este resultado poderá causar um enorme impacto econômico (isto, obviamente, quando houver a possibilidade da fabricação em larga escala de dispositivos opto-eletrônicos de pontos quânticos). Sendo assim, com o intuito de comprovar a existência desta estreita largura de linha de Fotoluminescência, realizamos medidas de Fotoluminescência e Fotoluminescência de excitação na amostra BH 9830. Fizemos também a caracterização morfológica da amostra, através de imagens de AFM.

Os resultados destas medidas são mostrados nos capítulos 5 e 6. Como veremos, os nossos resultados revelam que, a amostra com cobertura de InAs em torno da cobertura que ocorre a transição coerência-incoerência (~ 2.1 ML), apresenta realmente uma largura de linha extremamente fina ($\sim 13,7$) meV. Resultado que confirma as medidas feitas por González. Comprovamos que esta linha fina é devida a uma grande homogeneidade de tamanhos dos pontos quânticos na amostra, conforme reporta González [4]. Nossas medidas de Fotoluminescência de excitação identificam as diferentes contribuições no espectro, oriundas das diferentes famílias de pontos quânticos (famílias diferenciadas por tamanhos, cuja existência comprovamos através das imagens de AFM), bem como da camada de molhadura (*Wetting Layer*).

Referências:

- [1] Y. Arakawa *and* H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **40**, 939 (1982).
- [2] A denominação de pontos quânticos auto-construídos, ou abreviadamente SADs, tem origem histórica: originalmente os pontos quânticos foram construídos artificialmente por litografia ou por inclusões semicondutoras colocadas propositalmente em matrizes vítreas. Com o descobrimento de ilhas semicondutoras que se formavam espontaneamente durante o crescimento epitaxial, e que ao serem recobertas por outro semicondutor de *gap* maior apresentavam características quânticas similares às de átomos, surgiu o conceito de SADs.
- [3] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Den-Baars, and P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **63**, 3203 (1993).
- [4] González, J. C. P, Multicamadas de pontos quânticos auto-construídos de InAs em matriz de GaAs, Tese de doutorado(Agosto/2000), Departamento de Física, UFMG.
- [5] D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Lendentsov, *Quantum Dots Heterostructures*, John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 1999.
- [6] G. Medeiros-Ribeiro, Crescimento e Espectroscopia de Pontos Quânticos de InAs, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFMG (Março/1996),.
- [7] D. P. DiVincenzo, *and* D. Loss, J. Mag. & Mag. Materials **200**, 202 (1999).
- [8] J.L.Pankove, *Optical Processes in semiconductors*, Dover Publications, Inc. New York, 1998.
- [9] K. Nishi, H. Saito *and* S. Sugou, Appl. Phys. Lett **74**,1111, (1999).

Capítulo 2: Pontos Quânticos

Neste capítulo faremos uma discussão bem qualitativa das propriedades das estruturas denominadas pontos quânticos.

2.1. De átomos para sólidos

Por introduzir o conceito de estrutura eletrônica de bandas para um sólido cristalino ideal, apresentado na década de 1920, Bloch causou uma revolução na pesquisa em Física que, até então era dominada pelo estudo de átomos. Em átomos as energias de ligação dos elétrons são discretas e definidas dentro do limite da relação de incerteza de Heisenberg. Em sólidos, a energia dos elétrons é uma função de vários valores (*multi-valued*) do momento e , resulta em bandas de energia, densidade contínua de estados e *gaps* de energia. As funções de onda tornam-se completamente deslocalizadas no espaço real. O cerne da teoria de Bloch é uma extensão infinita da matriz regular dos pontos da rede em todas as três dimensões do espaço.

2.2. De sólidos para heteroestruturas bidimensionais (2D)

Podemos observar efeitos de quantização de tamanhos, se o movimento de portadores em um sólido é limitado por uma espessura da ordem do comprimento de onda de de Broglie. Este comprimento de onda λ , depende da massa efetiva m_{ef} dos portadores e da temperatura T :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{(3m_{ef} kT)}} = \frac{1.22 \text{ nm}}{\sqrt{E_{cin} \text{ [eV]}}} \quad (2.1)$$

A massa de portadores de carga não é a massa do elétron livre e sim a massa efetiva do elétron (ou buraco) no cristal. Como essa massa pode ser muito menor que a massa do elétron livre, efeitos de quantização de tamanho já são bem pronunciados em uma espessura de 10 ou 100 vezes maior que a constante de rede. A idéia de usar camadas ultra finas para estudo de efeitos de quantização de tamanhos já era popular no final da década de 1950, e

início da década de 1960. O principal objeto de estudo nesta época eram filmes finos de semi-metais em substrato de mica obtidos por VD (*Vacuum Deposition*). Além disso, filmes finos de metais e semicondutores foram bem estudados e, para os filmes de Bismuto (Lutskii *and* Kulik, 1968), e InSb (Filatov *and* Karpovich, 1968) o efeito de aumento do *bandgap* com a diminuição da largura do filme foi demonstrado.

Em 1962 Keldysh considerou teoricamente o movimento dos elétrons em um cristal com uma superposição de potenciais periódicos, cujos períodos tinham dimensões muito maiores que os parâmetros de rede do cristal. Neste trabalho, o surgimento de mini-zonas e resistências diferenciais negativas foram observados, conforme previsões teóricas. E, o uso de ondas de som foi proposto para modular o potencial. Em 1963, Davies e Hosack propuseram o uso das cinco camadas (metal-dielétrico-metal-dielétrico-metal) para construir estruturas de barreira dupla com uma camada intermediária ultra-fina de metal e barreiras dielétricas para observar o efeito de tunelamento ressonante dos elétrons. Este efeito ocorre quando a energia de Fermi ultrapassa os níveis quantizados em uma camada metálica ultra-fina na presença de um campo elétrico externo.

Independentemente, em 1963, Iogansen propôs a idéia de usar tunelamento ressonante de elétrons em estruturas de barreira dupla para obter resistências diferenciais negativas. Efeitos de tunelamento em estruturas com grande número de poços quânticos também foram investigadas por Iogansen em 1964.

Embora estes avanços teóricos tenham encontrado grande respaldo, os estudos experimentais eram bastante limitados, devido à tecnologia insuficiente antes de 1960, as possibilidades de se observar efeitos de quantização pela diminuição de tamanhos não eram muito grandes.

No final dos anos 60, com o advento das novas técnicas de deposição epitaxial, como por exemplo, MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) e, mais tarde MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*), dava-se início a uma revolução na produção de novos materiais. A partir destas técnicas de crescimento epitaxial foi possível inserir camadas coerentes, cujas larguras não ultrapassavam alguns parâmetros de rede, de um semicondutor de *gap* pequeno em uma matriz com *gap* maior restringindo assim, o movimento dos portadores somente em duas dimensões. Esaki e Tsu propuseram em 1969-1970 o uso de heteroestruturas de multicamadas semicondutoras periódicas (superredes),

para criação de materiais artificiais com dimensões minuciosamente controladas para facilitar o transporte de portadores perpendicular à (ou ao longo da) superrede. Eles também investigaram a formação de estados deslocalizados e resistência diferencial negativa para elétrons se movimentando em superredes e poços quânticos sob certas condições. Outro efeito considerado importante na aplicação em dispositivos é o tunelamento seqüencial em superredes que, foi considerado por Kazarinov e Suris em 1970. Uma das primeiras superredes crescidas, também em 1970, por Alferov, foi o sistema de materiais $\text{GaP}_{0.3}\text{As}_{0.7}/\text{GaAs}$. Entretanto, uma clara demonstração de efeitos de quantização de tamanhos só foi possível apenas depois do crescimento por MBE de estruturas com interfaces planares de $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$.

2.3. De heteroestruturas bidimensionais (2D) para Pontos Quânticos (0D)

A evolução de um crescimento inicialmente bidimensional para uma frente de crescimento tridimensional (crescimento enrugado) já era um fenômeno bem conhecido antes de 1972 e, foi observado para um número muito grande de sistemas. Em um artigo feito por Iwan N. Stranski e Krastanow em 1937, foi proposta a possibilidade de formação de ilhas em um filme heteroepitaxial. Atualmente usamos o termo SK (SK são iniciais dos nomes dos cientistas) em heteroepitaxia quando há formação de ilhas em um crescimento bidimensional, incluindo crescimento de ilhas relaxadas por deslocamentos em heteroepitaxia sob a existência de tensões.

No final dos anos 1980, muitas das propriedades dos poços quânticos e das superredes foram bem entendidas e, o interesse de muitos pesquisadores direcionou-se para estruturas de menor dimensionalidade, ou seja, para fios quânticos e, posteriormente, pontos quânticos. A possibilidade de redução das dimensões de um poço quântico, tornou-se um fato. Os níveis de energia resultantes de um Confinamento tridimensional (0D), para um ponto quântico são discretos como em um átomo e, as propriedades “atômicas” dos pontos quânticos não diferem muito das propriedades dos átomos conforme ilustramos na figura 2.1.

Quando são observados efeitos de quantização (discretização da energia), o comprimento de onda de de Broglie fica restrito em uma região cujo Confinamento ocorre em todas as três direções [1].

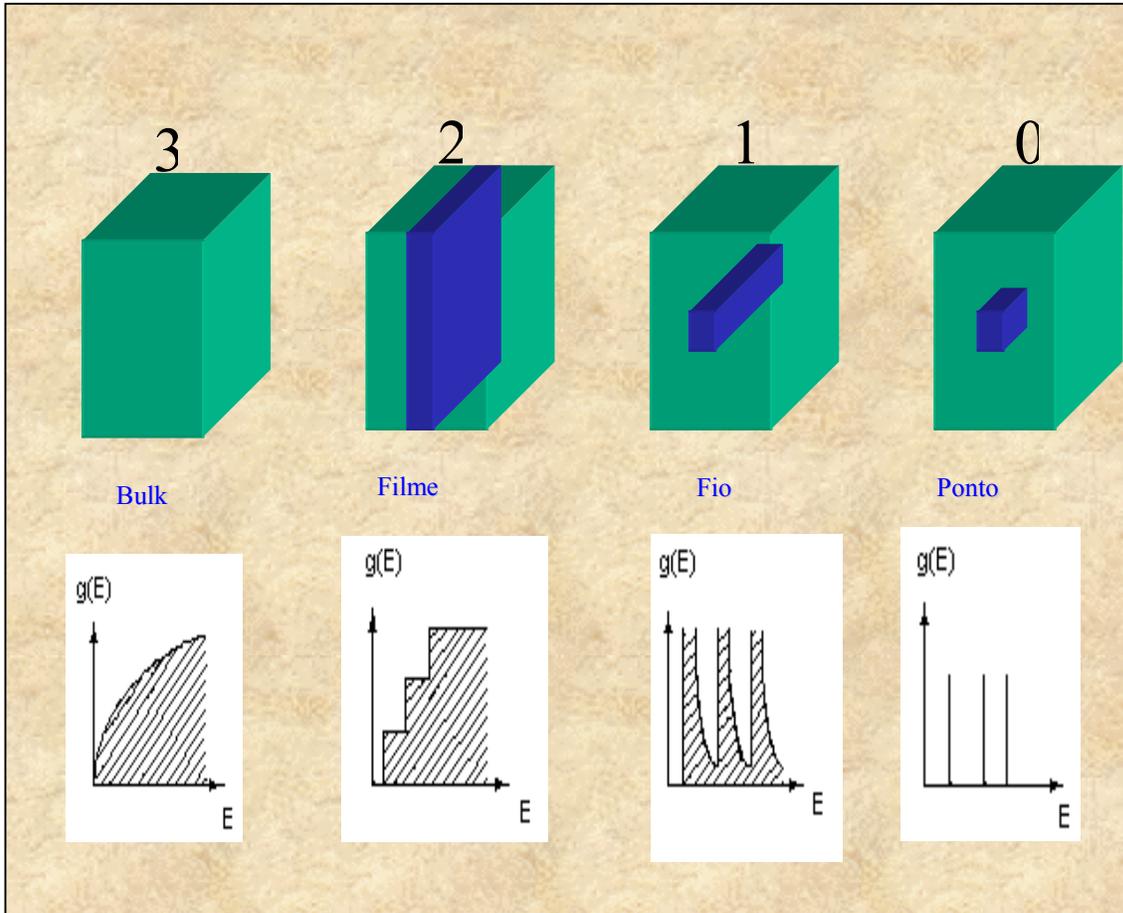


Figura 2.1 : Natureza da densidade dos estados eletrônicos do material representado pelo bulk, poço quântico, fio quântico e ponto quântico respectivamente. Os gráficos revelam o comportamento da densidade de estados eletrônicos ocupados em função da energia.

O estudo de simples pontos quânticos e *ensembles* destes, representa um novo capítulo em Física fundamental além de contarmos com a hipótese de muitas aplicações para a construção de novos dispositivos, como mencionamos no capítulo 1. Nos últimos anos, nanoestruturas foram obtidas com sucesso em vários laboratórios do mundo usando efeitos de auto-organização, isto ocorre durante o crescimento de heteroestruturas tensionadas. Estes efeitos são também chamadas de efeitos de auto-ordenamento ou efeitos de auto-construção.

A termodinâmica e, mecanismos cinéticos de ordenamento podem juntos criar um único padrão tridimensional de ilhas dentro de uma matriz de diferentes sistemas materiais.

2.4. Exigências básicas para dispositivos a pontos quânticos em temperatura ambiente.

Para que sejam usados como dispositivos operando em temperatura ambiente, os pontos quânticos devem satisfazer as seguintes exigências :

- (A) O potencial deve ser suficientemente profundo e, é necessário que o tamanho do ponto quântico seja bastante reduzido para que ocorra efeitos de Confinamento zero-dimensional (0D).
- (B) Os *ensembles* de pontos quânticos devem demonstrar alta uniformidade de tamanhos e um alto grau organização espacial na estrutura.
- (C) O material deve ser coerente sem defeitos ou deslocações.

2.5 . O tamanho dos pontos quânticos

O limite inferior do tamanho de um ponto quântico é dado pela condição de menor energia de um elétron ou buraco ou de ambos quando estão presentes na estrutura. O diâmetro crítico (para pontos quânticos esféricos) [1] D_{min} depende fortemente da separação entre as bandas do material do ponto quântico e da barreira. Como modelo, vamos discutir o que acontece para um ponto quântico com geometria esférica. Um nível eletrônico existe em um ponto quântico esférico se o potencial de Confinamento, definido pela largura da banda de condução, excede o valor :

$$D_{min} = \frac{\pi\eta}{\sqrt{(2 m^* \Delta E_c)}} \quad (2.2)$$

onde m^* é a massa efetiva do elétron e ΔE_c é a separação entre as bandas. A fim de exemplificar, se considerarmos uma separação de bandas de $\sim 0,3$ eV, para uma estrutura de

GaAs/Al_{0,4}Ga_{0,6}As, o diâmetro do ponto quântico deve ser maior que 4,0 nm. Este é o menor tamanho limite para um ponto quântico. Para um dado raio $r = R_0$, o potencial mínimo V_0 , necessário para confinar a partícula no estado ligado, pode ser escrito como:

$$V_{0,\min} < \pi^2 \eta^2 \frac{1}{8m^* R_0^2} \quad (2.3)$$

Para o sistema InAs/AlGaAs a largura da banda de condução é muito grande, enquanto a massa efetiva dos elétrons é pequena, então o produto $\Delta E_c m_c^*$ é comparável com o tamanho crítico que é em torno de 3 nm a 5 nm, dependendo dos efeitos da não parabolicidade na banda de condução do InAs [1].

Existe também um limite para o tamanho máximo de um ponto quântico e, a condição que limita a população térmica para estes casos em 5% ($\approx e^{-3}$) [1] pode ser escrita como:

$$kT \leq \frac{1}{3} (E_2^{PQ} - E_1^{PQ}) \quad (2.4)$$

onde E_1^{PQ} e E_2^{PQ} são as energias do primeiro e segundo níveis dos pontos quânticos, respectivamente. Esta condição estabelece uma cota superior que limita os tamanhos dos pontos quânticos à temperatura ambiente. No caso do GaAs/AlGaAs este tamanho é de ~12nm e, ~20 nm para os pontos quânticos de InAs/AlGaAs. Este tamanho máximo é, naturalmente, uma função da temperatura a qual está submetido o material.

2.6 . Auto-organização dos pontos quânticos

Como mencionamos anteriormente, a evolução de um crescimento inicialmente bidimensional para uma frente de crescimento tridimensional (crescimento enrugado) já era um fenômeno bem conhecido antes de 1972. Em um artigo feito por Iwan N. Stranski e V. L. Krastanow em 1937, foi proposta a possibilidade de formação de ilhas em um filme heteroepitaxial. Atualmente usamos o termo SK (SK são iniciais dos nomes dos cientistas)

em heteroepitaxia quando há formação de ilhas em um crescimento bidimensional, incluindo o crescimento de ilhas relaxadas por deslocamentos em heteroepitaxia sob a existência de tensões.

A formação de estruturas coerentes como um resultado do crescimento SK de estruturas tensionadas é um novo conceito, e está sendo sistematicamente explorada atualmente na fabricação de pontos quânticos. Em 1985, Goldstein e colaboradores, observaram pela primeira vez um padrão regular de ilhas que se formam no crescimento de uma superrede de InAs sobre GaAs. Como uma consequência da formação de ilhas coerentes de uma *epilayer* tensionada, uma quantidade significativa de material (em torno de 50 %) é relaxado. Numerosas observações neste sentido estimularam muitos pesquisadores no mundo todo a trabalhar com o assunto. Importantes avanços foram reportados nos periódicos científicos, em particular podemos citar os trabalhos feitos por quatro importantes grupos : Leonard *et al.* em 1993; Bimberg, em 1994; Madhukar *et al.* em 1994; e Moison *et al.*, em 1994, que investigaram a estreita distribuição de tamanhos das ilhas de InAs/GaAs.

2.7 Confinamento Quântico

Para o cálculo dos estados eletrônicos em pontos quânticos, vários modelos foram usados com diferentes níveis de sofisticação (como discutiremos no final deste trabalho). Os mais simples são os do cálculo da massa efetiva da partícula em uma esfera para barreiras infinitas (modelo refinado pelas barreiras), e o de diferentes massas efetivas (um valor para o material externo e outro para material interno). Para a classe de pontos quânticos esféricos, este tratamento foi bem reportado na literatura de maneira consistente. No entanto, neste trabalho, embora descrevamos com detalhes alguns modelos teóricos para o cálculo dos níveis de energia em caixas quânticas, não fugiremos ao objetivo e só vamos apresentar resultados experimentais. Existem vários modelos e, vamos mencionar alguns. Para pontos quânticos de diferentes formas (formas geométricas arbitrárias), o potencial pode não ser “bem comportado” mas, normalmente a equação de Schrödinger pode ser resolvida numericamente nestes casos. Outro tratamento, que é para pontos quânticos de forma cônica, onde se usa uma aproximação denominada semi-analítica foi dada por

Bastard e Marzin em 1994 [2]. Para pontos quânticos de forma esférica, uma teoria que considera funções envelope de multibandas foi apresentada por Sercel e Vahala em 1990. Existem outras aproximações teóricas, como por exemplo a aproximação *tight-binding*, que é muito bem reportada por Lippens e Lannoo (1990) e, o método do pseudo-potencial que foi tratado por Wang e Zunger em 1994.

Diferentes geometrias de Confinamento foram descritas anteriormente, entretanto, como mencionamos, justificaremos experimentalmente os nossos resultados. Neste momento considerarei potenciais de Confinamento diferentes e discutirei os respectivos resultados. Entretanto, na seção 2.10 e no final deste trabalho, voltaremos a discutir este caso particular de Confinamento (em um cone), onde faremos uma discussão, tomando como base os resultados medidos experimentalmente por nós e os resultados teóricos e experimentais reportados na literatura científica. Antes, vamos apresentar e discutir alguns detalhes (particularmente, para o GaAs) da solução da equação de Schrödinger para o potencial harmônico e algumas outras geometrias de Confinamento.

2.8. Partícula em um potencial Harmônico.

As soluções para o oscilador harmônico d-dimensional, isto é, as auto-energias para o Hamiltoniano

$$H = \frac{P^2}{2m} + \sum_{i=1}^d \frac{1}{2} m \omega_0^2 r_i^2, \quad \text{onde } d = 1, 2 \text{ e } 3 \quad (2.5)$$

são dadas por:

$$E_n = \left(n + \frac{d}{2} \right) \eta \omega_0, \quad \text{onde } n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.6)$$

Os níveis de energia de um e dois estados de buracos em pontos quânticos de GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As com Confinamento parabólico podem ser calculados usando como base a teoria de massas efetivas em multi-bandas. Para potenciais de Confinamento

suficientemente grandes, os sistemas de buracos simples e buracos duplos mudam para sistemas primários com características de buracos leves e buracos pesados.

2.9. Partícula em um potencial Esférico.

O problema de uma partícula em um potencial finito quadrado e centrossimétrico com diferentes massas m_1 no ponto e m_2 na barreira pode ser tratado da seguinte forma:

O Hamiltoniano e o potencial são dados por :

$$H\psi(\vec{r}) = \left\{ \nabla \frac{\eta^2}{2m} \nabla + V(r) \right\} \psi(\vec{r}) \quad \text{e,} \quad (2.7)$$

$$V(r) = -V \text{ se } r \leq R_0 \text{ ou } V(r) = 0 \text{ se } r > 0$$

A função de onda pode ser separada em componentes radial e angular, ou seja, $\psi(r) = R_{lm}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$, onde Y_{lm} são as funções denominadas harmônicos esféricos, para o estado ligado, ($n=1$) o momento angular l é zero e a solução para a função de onda (em $r=0$) é dada por

$$R(r) = \frac{\sin(kr)}{kr}, \quad \text{para } r \leq R_0 \quad (2.8)$$

e,

$$R(r) = \frac{\sin(kR_0)}{kR_0} \exp[-\kappa(r - R_0)], \quad \text{para } r > R_0, \quad \text{onde,} \quad (2.9)$$

$$k^2 = \frac{2m_1(V_0 + E)}{\eta^2} \quad \text{e,} \quad \kappa^2 = \frac{2m_2(-E)}{\eta^2}, \quad (2.10)$$

Das condições de contorno, temos que ambos $R(r)$ e $\left(\frac{1}{m}\right)\left[\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right]$ são contínuas através

da interface em $r=R_0$. Assim, obtemos a equação transcendente:

$$kR_0 \cot(kR_0) = 1 - \frac{m_1}{m_2} (1 + \kappa R_0), \quad (2.11)$$

Através desta equação, a energia de uma simples partícula no estado ligado em um ponto quântico esférico pode ser determinada. Para um dado raio, o potencial necessita de um certo valor $V_{0, \min}$ para confinar próximo a um estado ligado e, esta condição pode ser escrita como:

$$V_{0, \min} < \frac{\pi^2 \eta^2}{8 m^* R_0^2}, \quad (2.12)$$

para $m_1 = m_2 = m^*$. Para um momento angular geral l , as funções de onda no ponto são dadas por funções de Bessel esféricas j_l e, funções de Hankel h_l na barreira. Thoai *et al* em 1990, apresentou uma equação transcendente para os níveis de energia dos primeiros estados excitados:

$$KR_0 \cot(kR_0) = 1 + \frac{k^2 R^2}{\frac{m_1 (2 + 2\kappa R_0 + \kappa^2 R_0^2)}{m_2 (1 + \kappa R_0)} - 2} \quad (2.13)$$

Para o caso de barreiras infinitas ($V_0 = \infty$), as funções de onda anulam-se fora dos pontos quânticos e são expressas (normalizadas) por :

$$R_{nlm}(r) = \sqrt{\frac{2}{R_0^3}} \frac{j_l(k_{nl} r)}{j_{l+1}(k_{nl} R_0)}, \quad (2.14)$$

onde k_{nl} é o n -ésimo zero da função de Bessel j_l , isto é, $k_{n,0} = n\pi$, com dois dígitos de precisão para os níveis mais baixos estão determinados na tabela 1:

k_{nl}	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$	$l=4$	$l=5$
$n=0$	3.14	4.49	5.76	6.99	8.18	9.36
$n=1$	6.28	7.73	9.10	10.42	-----	-----
$n=2$	9.42	-----	-----	-----	-----	-----

Tabela 1: Níveis com energia mais baixa para um confinamento com geometria esférica.

Os ($2l=1$) níveis de energia degenerados E_{nl} são ($V_0 = \infty$, $m=m_1$):

$$E_{nl} = \frac{\eta^2}{2m} \frac{k_{nl}^2}{R_0^2} \quad (2.15)$$

Os estados, 1s, 1p e 1d, tem menor energia que os estados 2s. para um ponto quântico cúbico cujo comprimento da aresta mede a_0 , e as barreiras de potencial são infinitas. Os níveis de energia encontrados são dados por :

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \eta^2}{2m} \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{a_0^2}, \quad \text{com } n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots \quad (2.16)$$

Para uma esfera, a separação entre o estado ligado e o primeiro estado excitado é :

$$E_1 - E_0 \approx E_0, \quad (2.17)$$

Para um cubo e um oscilador harmônico bidimensional, a energia é exatamente E_0 . Para um oscilador harmônico tridimensional, esta quantidade é

$$E_1 - E_0 = \frac{2}{3} E_0. \quad (2.18)$$

A estrutura da banda de valência próxima ao ponto Γ para pontos quânticos esféricos e potenciais finitos de Confinamento, foi descrita por Xia em 1989 usando o Hamiltoniano de Luttinger (Luttinger, 1956). Na aproximação esférica, feita por Baldereschi e Lipari em 1973, é considerado a seguinte igualdade $\gamma_2 = \gamma_3$, e o Hamiltoniano para a quantização dos buracos pode ser reduzido à forma:

$$H = \frac{\gamma_1}{2m_0} \left[p_h^2 - \frac{\mu}{9} (p_h^{(2)} J^{(2)}) \right] + V_h(\vec{r}_h) \quad (2.19)$$

Aqui m_0 denota a massa do elétron livre, $\mu = 2\gamma_1/\gamma_2$, γ_1 e γ_2 são os parâmetros de Luttinger e, $p_h^{(2)}$ e $J^{(2)}$ são os tensores esféricos de ordem 2 para o operador momento \mathbf{P}_h e o momento angular $\mathbf{J} = 3/2$ [1]. Já para o caso dos elétrons, o Hamiltoniano permanece na forma da equação (2.8).

2.10. Partícula em um potencial de forma cônica.

Para as ilhas de InAs e *Wetting Layer* de InAs em substrato de GaAs, foi feita uma aproximação semi-analítica por Marzin e Bastard em 1994 [2]. Foi identificada uma forma piramidal para os pontos quânticos com facetas {104} (resultado derivado de estudos de AFM, feitos por Moison *et al* em 1994) tendo aproximadamente ângulo de 12° entre as facetas. É considerado para esta geometria que os estados de tensão das ilhas de InAs são os mesmos e de forma biaxial, como uma monocamada 2D. Para se calcular as energias neste caso, usa-se a mesma massa efetiva do elétron $m_e = 0,067$ (valor para o GaAs) para um ponto quântico, um poço quântico e para a barreira.

Para pequenos raios, os níveis convergem para a energia do estado ligado do poço quântico de InAs. Para grandes raios, os estados dos pontos quânticos praticamente não dependem da espessura da *Wetting Layer*, porque os estados estão confinados e não há *overlap* com a camada 2D.

2.11. Partícula em uma pirâmide.

Em 1995 Ruminov *et al.* identificou ilhas de InAs auto-organizadas crescidas por MBE com facetas {101} e, ângulo entre as facetas de 45° , em uma fina *wetting layer*. Uma forma similar também foi encontrada por Oshinowo *et al.* em 1994, quando este cresceu pontos quânticos por MOCVD. Uma solução numérica da equação de Schrödinger para a massa efetiva nesta geometria piramidal foi tratada por Grundmann *et al.* em 1995. A

equação foi discretizada em uma grade de células cúbicas com cerca de 10^6 *voxels* (com resolução lateral ≈ 5 nm) pela aplicação de uma discretização simétrica de segunda ordem não padronizada para $\left(\frac{\partial}{\partial v}\right)\left(\frac{1}{m^*}\right)\left(\frac{\partial}{\partial v}\right)$ aplicando condições de contorno de Dirichlet e Neumann. O resultado é a matriz de autovalores que é resolvida por uma interação generalizada utilizando o algoritmo de Davidson (Murray *et al.* 1992).

2.12. Partícula em uma lente.

Os pontos quânticos reportados por Leonard *et al.* em 1993, tinham forma de lente e, foram descritos como parte de uma esfera de diâmetro da base D e uma relação altura/diâmetro de 1:2. As dimensões típicas são $D \approx 20$ nm e altura $h \approx 7$ nm. A função de onda do estado ligado nestas ilhas tem simetria cilíndrica. Uma quantidade característica destas formas de ilhas é a extensão plana $l = \langle r^2 - \langle r \rangle^2 \rangle$. Esta extensão plana varia essencialmente com o raio da lente, então o Confinamento na direção z é muito mais forte que no plano. Wojs e Kawrylak em 1996, propuseram que as auto-energias exatas para os três primeiros níveis eletrônicos dos pontos quânticos podem ser aproximadas pelos estados de um potencial parabólico na presença de um campo magnético.

Para o caso da nossa amostra, como podemos verificar no capítulo 4 através das imagens de AFM, a geometria dos pontos quânticos é cônica (sem levar em conta a convolução dos átomos da superfície da amostra com o ponta do microscópio de força atômica).

Referências

- [1] D. Bimberg, M.Grundmann, N.N Ledentsov, Quantum Dots Heterostructures. John Wiley & Sons, 1998.
- [2] J. Y. Marzin and G. Bastard, Solid State Communications, Vol. **92**, N^o 5, 437 (1994).

3- Crescimento da amostra BH 9830

3.1. Heteroepitaxia de materiais com parâmetros de rede descasados.

Se um cristal é crescido sobre outro e ambos têm uma diferença significativa entre os seus parâmetros de rede, haverá uma tensão na rede em torno da interface entre eles. Esta diferença de parâmetros de rede resultará em uma força que provocará o crescimento pseudomórfico e, o cristal que cresce tentará imitar o parâmetro de rede daquele que serve como substrato. A existência ou não desta tensão é determinante no processo de crescimento de estruturas heteroepitaxiais. Tensões demasiadas acabam por criar defeitos no cristal a ser crescido, como falhas no empilhamento ou deslocações. Assim, é essencial sabermos o quanto de tensão é gerada durante o crescimento de um determinado tipo de cristal sobre outro para prevermos que tipo de crescimento se seguirá.

A Termodinâmica pode nos auxiliar a entender em quais situações ocorrem os diferentes modos de crescimento conforme ilustrado na figura. 3.1.

Sendo σ_f a energia livre da superfície de depósito, σ_s a energia livre da superfície do substrato e σ_i a energia livre da interface, podemos ter :

$$\sigma_f < \sigma_s + \sigma_i \quad (3.1)$$

neste caso, o crescimento é camada por camada, ou Frank van de Merwe (FVM) a tensão acumulada na primeira camada acima da interface do material depositado “molha” completamente o substrato. Caso a tensão na rede seja significativa, temos um processo de crescimento bidimensional até uma espessura crítica, além da qual, o material depositado passa a crescer em aglomerados ou ilhas, para que o excesso de tensão acumulada na camada pseudomórfica seja relaxada. Este modo de crescimento é denominado Stranski-Krastanow (SK). Se a tensão for alta o suficiente, o processo de aglomeração do material começa antes do término da primeira camada, e o material cresce em ilhas. Neste caso,

$$\sigma_s < \sigma_f + \sigma_i \quad (3.2)$$

e o modo de crescimento é chamado de Volmer-Weber (VW). Entretanto, é possível modificar estes modos de crescimento epitaxial através da adição de substâncias denominadas surfactantes.

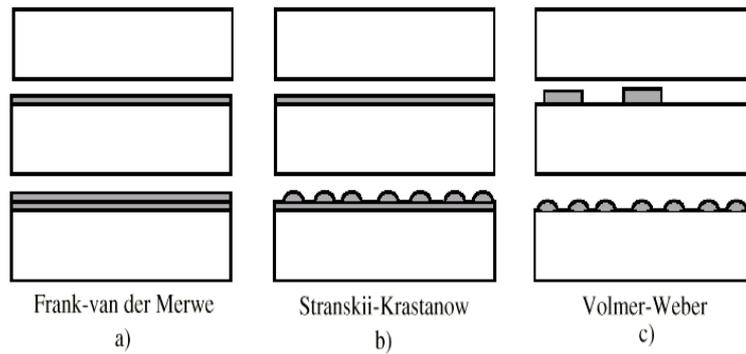


Figura 3.1 : Diferentes Modos de Crescimento .

3.2. Crescimento da amostra BH 9830 pela técnica MBE.

Epitaxia por Feixe Molecular é uma técnica versátil para crescer finas camadas semicondutoras. A palavra epitaxia, é originária do grego e significa “crescer sobre” (Substrato + material a ser crescido = Epitaxia). O crescimento de cristais semicondutores por *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), iniciado na década de 70, representou uma mudança considerável no que diz respeito à tecnologia de construção de dispositivos opto-eletrônicos, bem como para os aspectos fundamentais em pesquisa de física do estado sólido, particularmente, proporcionou avanços consideráveis na área de física de superfícies. Fenômenos quânticos passaram a ser observados e controlados corriqueiramente em diversos laboratórios do mundo todo. A epitaxia com materiais diferentes deu início ao que nós chamamos de *Band Gap Engineering*, especialidade imprescindível no desenho e arquitetura dos dispositivos opto-eletrônicos. Entre as diversas razões que fundamentam o sucesso da técnica de MBE, podemos destacar : o uso da técnica de ultra alto vácuo ($\sim 10^{-10}$ Torr), sob o qual o crescimento é processado; a facilidade de se crescer materiais III-V, devido à grande abrangência dos principais parâmetros de crescimento, o controle da temperatura do substrato e dos fluxos P_{As} , P_{Ga} , P_{Al} , P_{In} (pressão de Arsenio, Gálio, Alumínio e Índio respectivamente) e, fundamentalmente o uso de uma poderosa técnica de análise de superfícies *in-situ*, que é a Difração Por Reflexão de Elétrons de Alta Energia (RHEED).

A temperatura sob a qual os as estruturas do grupo III-V são produzidas por MBE deve ser tal que, a evaporação de In não seja muito grande e, que a mobilidade do In na superfície seja máxima, garantindo as condições de equilíbrio do sistema. De uma maneira geral, como descreve González [2], não é fácil manter a calibração da leitura de temperatura

de um crescimento para o outro. O que se faz então é o uso das transições de fase entre reconstruções da superfície em determinadas temperaturas.

O esquema de funcionamento de um MBE é mostrado na figura 3.2

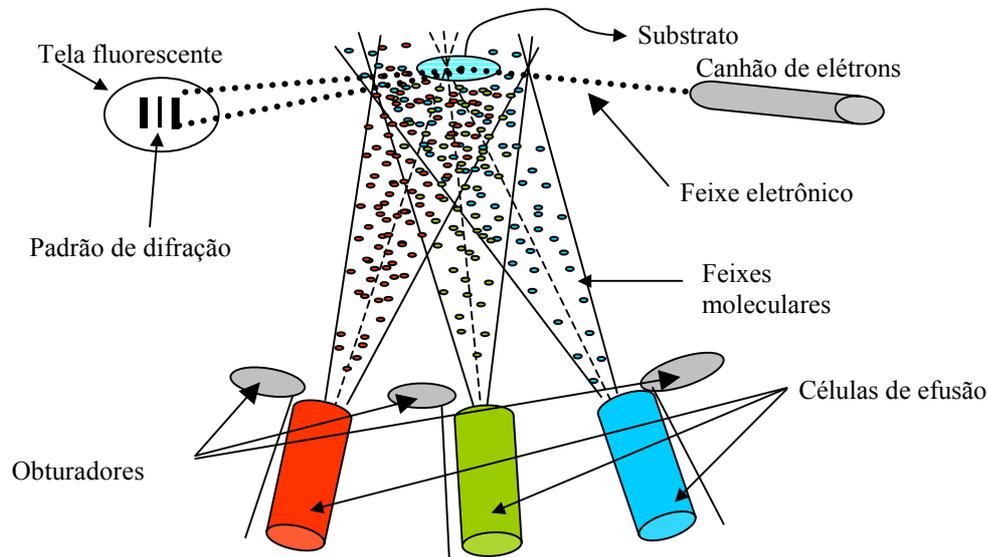


Fig. 3.2-Esquema de funcionamento de um sistema de MBE.

No MBE convencional, o material (Ga, As, In, etc) é colocado em forma sólida nas células de efusão e é aquecido até uma temperatura conveniente. Um pequeno fluxo de átomos e/ou moléculas sai pela abertura das células de efusão, configurando um feixe atômico ou molecular que ao entrar em contato com o substrato é adsorvido física ou quimicamente. É importante destacar que o fluxo de cada elemento é controlado pela temperatura das células de efusão. As células de efusão contam com obturadores que permitem interromper os feixes. Alternando diferentes conjuntos de feixes é possível crescer as camadas do material desejado. Por exemplo, para crescer GaAs mantêm-se abertos os obturadores das células de efusão do Ga e As, para crescer InAs fecha-se a célula de Ga e abre-se a célula de In, já no caso do crescimento de InGaAs são abertas simultaneamente as células de In, Ga, e As. A espessura da camada a ser crescida é controlada pelo tempo que as células ficam abertas, em função da taxa de crescimento do material em especial. Já a estequiometria da camada a ser crescida (no caso de ligas ternárias ou quaternárias) é controlada pela relação entre as taxas de crescimento dos materiais que compõem a liga. Para realizar um determinado crescimento é essencial realizar uma calibração das taxas de crescimento dos materiais que serão usados. Essa calibração se realiza com a ajuda do sistema de RHEED, que é composto por um canhão de

elétrons, e eles incidem sob um ângulo rasante na superfície do substrato, e este feixe é refletido em direção a uma tela fluorescente sobre a qual é projetado o padrão de difração dos elétrons refletidos. O RHEED é altamente sensível à estrutura cristalina da superfície da amostra, e à rugosidade desta superfície. Esta última propriedade do RHEED é usada para calibrar as taxas de crescimento, já que a intensidade dos máximos de difração projetados na tela fluorescente variam com a rugosidade da frente de crescimento, sendo máxima para superfícies atômicamente planas e mínima para superfícies muito rugosas. Desta forma, quando temos uma superfície atômicamente plana, a intensidade dos máximos de difração é máxima. Ao continuar o processo de deposição, a intensidade dos máximos vai caindo até alcançar um valor mínimo, quando depositamos uma quantidade de material equivalente a meia camada monoatômica (rugosidade máxima). A partir desse momento, a intensidade aumenta até chegar a um valor máximo quando completamos a deposição de uma camada monoatômica. Contando o número de oscilações da intensidade dos máximos de difração num intervalo conhecido de tempo podemos saber com grande precisão a taxa de crescimento de determinado material. É importante destacar que a taxa de crescimento depende dos valores dos fluxos dos feixes moleculares que chegam ao substrato, da razão entre esses fluxos, e da temperatura do substrato. Cada condição de crescimento requer um taxa de calibração adequada. Outro aspecto importante, é que a precisão da taxa de crescimento é altamente dependente da qualidade do sistema de aquisição do padrão de difração. Este aspecto é particularmente importante quando se trabalha com camadas extremamente finas (de poucas ML) como é o nosso caso. Herman e Sitter [1] tratam o crescimento por MBE de maneira detalhada.

3.3. Características da amostra BH 9830

A amostra utilizada como objeto de investigação neste trabalho foi crescida num sistema *Riber 2300* (figura 3.3) com 6 células de efusão: Al, Ga, In, As, Si, e C (Alumínio, Gálio, Índio, Arsénio, Silício e Carbono respectivamente). O sistema possui três câmaras: *entry-exit* (E-E) para entrada e saída de substratos, *Buffer* para recozimento a 400°C e movimentação de substratos, e a câmara de crescimento propriamente dita.

O *wafers* utilizados no crescimento são *Epi-ready*, ou seja, não há necessidade de nenhuma preparação química, e é colados com In em bloco de Mo (*Molyblock*) [2].

Conforme González descreve [2], para o crescimento da amostra foi feito um recozimento a 400°C durante pelo menos 4 horas na câmara *buffer*. Posteriormente o *Moly* foi transladado



Fig. 3.3- Sistema *Riber* de MBE utilizado no crescimento das amostras. A câmara E-E, B câmara *buffer*, e C câmara de crescimento.

para a câmara de crescimento. A seguir, para a desorção do óxido, o substrato foi recozido até 620 °C a uma taxa de 10 °C/min, sob um fluxo de $\sim 10^{-5}$ Torr de As_4 . Deu-se então início ao crescimento propriamente dito com a deposição de 0,255 μm de GaAs a uma taxa de crescimento de aproximadamente 1ML/s, também sob um fluxo de 10^{-5} Torr de As_4 , garantindo condições de estabilização na superfície de As. A temperatura foi mantida em 620°C, e após o crescimento de uma superrede de 40 períodos de 10x10 ML, foi crescida uma camada de AlAs/GaAs, com objetivo de suavizar a superfície e impedir a propagação de defeitos com a frente de crescimento.

Em geral, a temperatura do substrato é a variável mais difícil de ser controlada no crescimento por MBE. Foi usado como procedimento padrão, calibrar cada *molibloco* usando o ponto de fusão do InSb (525 °C). A temperatura de crescimento nominal foi de 510 °C. O crescimento foi monitorado de maneira tradicional com RHEED a fim de que se soubesse com precisão o momento exato da reconstrução da superfície plana, para que se desse início ao crescimento das camadas de interesse. O crescimento das amostras seguiu o procedimento padrão descrito anteriormente. Foram crescidas duas séries de amostras de multicamadas de InAs/GaAs, uma série de seis amostras (BH9821-25 e BH9908) onde se variou o número de períodos da multicamada e se manteve fixa a quantidade de InAs em cada camada, na

segunda série de nove amostras (BH9827-33 e BH9901-03) foram crescidas 50 períodos da multicamada e se variou a quantidade de InAs para cada amostra e, a amostra que foi objeto de nossas investigações neste trabalho, foi a amostra do segundo grupo denominada BH9830, cujos detalhes de crescimento estão em [2]. O crescimento de todas as amostras sempre termina numa camada de InAs, com o objetivo de poder realizar medidas ex-situ de AFM. As camadas epitaxiais de InAs foram crescidas a uma velocidade de 0.16 ML/s, sob uma pressão de 5×10^{-5} Torr de As_4 . Para o crescimento da camada de GaAs a velocidade do crescimento foi aumentada para 1.0 ML/s sob uma pressão de 3.6×10^{-5} Torr de As_4 . Foi utilizada uma célula *cracker* para o As, que permitiu que não existisse praticamente gradiente de fluxo ao passar da pressão usada nas camadas de InAs para a usada nas camadas de GaAs. Na figura 3.4 é apresentado um diagrama estrutural das amostras.

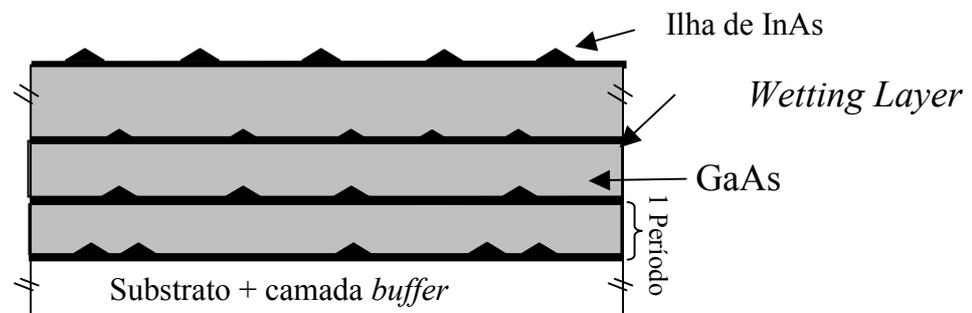


Figura 3.4 : Diagrama estrutural da amostra BH9830

3.4. Formação e transição de forma das Ilhas: Estudo do padrão RHEED

A técnica RHEED, é uma potente ferramenta para fazer o controle “in situ” quando se deseja realizar o crescimento por MBE. A observação do padrão RHEED, durante o crescimento de InAs, possibilita determinar o momento da transição 2D-3D. Esta transição (2D-3D), para amostras InAs/GaAs, ocorre para uma cobertura de 1,6 ML, valor próximo do $\theta_c = 1,57$ ML reportado na literatura a partir de medidas de STM *in situ* [2]. Em epitaxia por Feixe Molecular, padrão RHEED para uma superfície plana é composto de traços, ou pontos alongados, que evidenciam a reconstrução e assimetria da superfície [1]. A difração de elétrons rasantes numa superfície plana acontece nas últimas camadas atômicas da superfície, pelo que só se satisfazem duas das três condições de difração de Laue. Este efeito leva ao aparecimento de linhas (*reciprocal lattice rods*), no lugar de pontos para a difração 3D, no

espaço recíproco. A interseção destas linhas com a esfera de Ewald dá a geometria do padrão de difração [2]. No caso do RHEED o comprimento de onda do feixe de elétrons é de aproximadamente 0.01 nm. Ao aumentar o enrugamento da superfície aparecem estruturas 3D, e o padrão RHEED muda para um conjunto de pontos. Este novo fenômeno se deve ao fato dos elétrons atravessarem as estruturas 3D, e serem difratados pela estrutura cristalina que tem uma rede recíproca formada por pontos (cumprem-se assim as três condições de difração de Laue). Desta forma aparecem, no padrão de difração, os máximos correspondentes aos pontos da rede recíproca interceptados pela esfera de Ewald [1,4]. O aparecimento de facetas nas ilhas 3D, leva a um aparecimento de rugosidades acentuadas no padrão RHEED, provavelmente associado a *reciprocal lattice rods* perpendiculares às faces das ilhas (situação análoga à superfície plana) [5]. A mudança na forma do padrão RHEED é acompanhada por mudanças na intensidade dos máximos de difração de Bragg. No crescimento das amostras, utilizou-se estas duas características do padrão RHEED para determinar a cobertura crítica, e a cobertura a partir da qual as ilhas ficam facetadas (transição de forma das ilhas). González [2], trata com riqueza de detalhes todos os aspectos de crescimento destas amostras e caracterização in-situ por RHEED, e nós não os discutiremos aqui, já que não são objetivo precípuo deste trabalho.

Condições de crescimento:				
Célula	PF	T (°C)	PBG(torr)	Molyblock
Substrato		620 (614 real) - 500 (510 real)	2,5 x 10 ⁻⁷	RAMA Tdesox= 606 °C (600 real)
As	4,1x10 ⁻⁵ torr / 5,8x10 ⁻⁵ torr	380 / 600 – 220mil / 300 mil		com rotação – 09RPM
Ga		970		r(GaAs)= 1,0 ML/s
Al		1060		R(AlAs)= 0,34ML/s
Si		-----		
Be		-----		
In		730		r(InAs)= 0,158 ML/s

ESTRUTURA DA AMOSTRA			
13,3 s	50x {	nd InAs = 2,1 ML	Tsubs 500°C 300 mil
40 s		nd GaAs = 40 ML	Tsubs 500°C 220 mil
13,3 s		nd InAs = 2,1 ML	Tsubs 500°C 300 mil
16,7 min	40x {	nd GaAs = 0,283 µm (1000 ML)	Tsubs 620°C → 500°C
10 s		nd GaAs = 10 ML	Tsubs 620°C
29 s		nd AlAs = 10 ML	Tsubs 620°C
15 min		nd GaAs = 0,255 µm (900 ML)	Tsubs 620°C 220 mil
		Substrato GaAs(100)	

Figura 3.4 : Histórico da amostra BH 9830

Acima (Figura 3.4) apresentamos um breve histórico com a característica da amostra.

Referências

- [1] M.A. Herman, H.Sitter “Molecular Beam Epitaxy Fundamentals and Current Status”, Ed. Springer-Verlag Berlim Heidelberg 1996.
- [2] J.C.G. Perez. Tese de doutorado apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.
- [3] T. R. Ramachandran, A. Madhukar, I. Mukhametzhanov, R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie, and P. Chen, J. vac. Sci. Technol. B 16, 1330 (1998).
- [4] Ch. Heyn, D. Endler, K. Zhang, and W. Hansen, J. Crystal Growth 210, 421 (2000). E referências nele contidas.
- [5] B. A. Joyce, D. D. Vvdensky, G. R. Bell, J. C. Belk, M. Itoh, T. S. Jones, Mat. Sci. and Engineering B 67, 7 (1999).

Capítulo 4: Fotoluminescência

Neste capítulo, pretendemos fazer uma discussão de alguns aspectos da fotoluminescência.

4.1 A Física da Fotoluminescência

Luminescência (excetuando-se o espalhamento de luz) é qualquer fenômeno de emissão de luz por um material que não seja tipicamente através da radiação de corpo negro. Para isso, o material ganha energia pela absorção de luz de um certo comprimento de onda e, um elétron é promovido de um nível mais baixo para um nível mais alto e, após o relaxamento energético, emite luminescência com comprimento de onda característico à separação entre os níveis envolvidos na transição.

O termo fotoluminescência refere-se a qualquer emissão de luz que tem como causa a excitação óptica. O fenômeno de fotoluminescência é corriqueiro em nosso cotidiano, como por exemplo a luz emitida por uma lâmpada fluorescente.

A fotoluminescência como uma técnica de caracterização óptica se mostra bastante útil na análise das propriedades intrínsecas e extrínsecas dos materiais semicondutores, pois tem como principais vantagens, o fato de não ser destrutiva e simples de ser realizada e interpretada qualitativamente, como discutiremos a seguir. Esta técnica, cuida de observar os caminhos das recombinações radiativas dos pares elétron-buraco excitados e, as características ópticas do material podem ser obtidas através da análise do espectro de luminescência em função dos diferentes parâmetros, como temperatura, energia de excitação, intensidade de excitação, campos externos e outros. Fotoluminescência é muitas vezes denominada Espectrometria ou Fluorometria, quando é utilizada para estudar sistemas moleculares e, também, pode ser usada na investigação em muitos campos, incluindo pesquisa ambiental, formicidas, pesquisa farmacêutica, análise de alimentos, estudos de pesticidas em geral, bioquímica, medicina e outros. Sabe-se também que, a fotoluminescência é usada como uma ferramenta de quantificação, particularmente, em materiais orgânicos. Quantitativamente, podemos monitorar através da técnica, o progresso de uma reação química pelo estudo do espectro de emissão dos reagentes e produtos envolvidos no processo. Muitos sólidos inorgânicos têm sido

estudados por fotoluminescência com o intuito de se obter informações sobre as suas propriedades, suas impurezas e seus defeitos, também os metais alcalinos, cerâmicas cristalinas e vidros, são investigados por esta técnica.

Em materiais semicondutores, quando se incide luz de comprimento de onda menor que aqueles definidos pelo *gap* do material, elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, este processo de excitação da origem a um buraco e, uma vez que ambas as partículas estão carregadas, elas se atraem por forças coulombianas e, assim surge o par elétron-buraco ou *exciton* livre (quando este sistema se encontra ligado a alguma impureza, passa a ser denominado complexo excitônico, e o seu tempo de vida é curto $\sim 10^{-9}$ s). A taxa de recombinação depende diretamente da densidade dos portadores no estado excitado, da densidade de estados vazios na banda de valência e, da probabilidade de recombinação radiativa. Os parâmetros mais importantes no espectro de emissão por fotoluminescência são a intensidade (I_{PL}), a energia (E_{PL}) e a largura de linha a meia altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM).

Para a maioria dos materiais semicondutores de *gap* direto temos as seguintes situações [1] :

Para energias próximas ao “*band gap*” de emissão $E_g - 15\text{meV} < h\nu < E_g + 2kT$, temos nesta região as transições interbandas e recombinações de exciton livres, exciton ligados e elétrons livres. À temperatura ambiente, transições banda a banda dominam o espectro de fotoluminescência que, pode ser usado para determinar a composição da cobertura, teremos as transições inter-bandas, que na temperatura ambiente, poderão ser usadas para determinar a eficiência quântica das amostras. No espectro de emissão de impurezas que não estão muito profundas, $E_g - 100\text{meV} < h\nu < E_g - 15\text{meV}$, os aceitadores estarão presentes e a informação que se pode obter da luminescência desta região está relacionada com as espécies químicas das impurezas envolvidas na transição, bem como suas densidades relativas. A luminescência de níveis profundos onde, $h\nu < E_g - 100\text{meV}$, revela que a recombinação de impurezas profundas e defeitos podem ser observadas. E, o estudo da luminescência nestas faixas de energia, fornece importantes informações sobre as propriedades do cristal, bem como a composição estequiométrica, canais de recombinação não radiativa e densidade de defeitos.

Na fotoluminescência, as energias relevantes são as energias das transições radiativas, onde o elétron recombina com o buraco. De acordo com o esquema montado na figura 4.1, mostramos as possíveis hipóteses de transições:

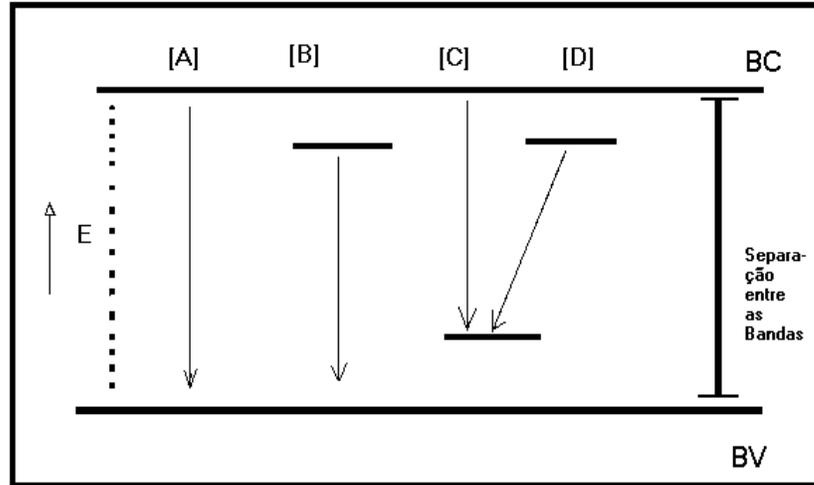


Figura 4.1: Transições possíveis na relaxação

- (A) Transição da banda de valência para a banda de condução.
- (B) De doadores para a banda de valência
- (C) Da banda de condução para aceitadores
- (D) De doadores para aceitadores

Naturalmente, os processos inversos também são possíveis.

O espectro de fotoluminescência de um semicondutor depende fortemente das diferentes transições envolvidas no processo de relaxação e, a dependência do espectro com a intensidade é descrita pela lei de potência [1].

$$I \propto J^k, \quad (4.1)$$

onde I é a intensidade da linha de emissão e, J é a intensidade de excitação. Os valores experimentais de k normalmente variam de alguns décimos até dois.

Podemos citar algumas vantagens da utilização da fotoluminescência para investigação das propriedades ópticas de materiais semicondutores :

1 - É uma técnica espectroscópica não destrutiva, onde uma quantidade bem pequena do material a ser estudado é necessária.

2 - Oferece inúmeras informações sobre as propriedades dos portadores minoritários e, informações sobre tempo de vida, comprimento de difusão e a eficiência quântica são extraídas através do estudo dos caminhos de recombinação. Se a densidade do par elétron buraco é mais alta que a dos portadores livres (altas condições de excitação), os portadores majoritários também se tornam acessíveis.

3 - Exige uma instrumentação relativamente simples, e é muito fácil de ser realizada, principalmente porque não exige uma preparação muito complexa da amostra. A complexidade do aparato experimental sempre é proporcional à intensidade das informações que se deseja obter. É uma técnica de espectroscopia óptica precisa, isto é , fornece informações com resolução energética

4 - Em heteroestruturas semicondutoras, a técnica fornece informações importantes sobre efeitos de interface, efeitos quânticos (2D, 1D e 0D).

5 - É uma técnica sensível às espécies químicas das impurezas presentes, cuja detecção é possível mesmo em muito baixas densidades.

Entretanto, não podemos deixar de levar em conta as desvantagens da utilização da técnica de Fotoluminescência :

1 - É muito difícil obter informações quantitativas utilizando a técnica.

2 - A técnica só fornece informações das transições radiativas. Somente através de métodos indiretos é que se pode estudar os processos que envolvem recombinações não radiativas. Isto é feito observando essencialmente a eficiência quântica.

3 - A Fotoluminescência não é uma técnica de caracterização de “*bulk*”, somente uma fina região perto da superfície pode ser investigada com precisão.

O Estudo da energia dos fótons emitidos através das transições radiativas é o coração da fotoluminescência. Quatro diferentes e importantes processos podem ser distinguidos neste fenômeno :

- Criação do par elétron-buraco (*e-h pair*)
- Termalização do par *e-h p* e difusão
- Difusão do par e-h
- Recombinação do *e-h pair*

✓ **Criação do par elétron –buraco:**

A absorção do fóton é devido a excitação dos elétrons da banda de valência para banda de condução e, esta excitação pode ocorrer através das transições diretas (o elétron não muda o vetor de onda) ou através de transições indiretas (ocorre mudança no vetor de onda do elétron)[2] estados iniciais e finais dependem da energia de excitação $\eta\omega_{exc}$. Diferentes bandas de valência e condução podem estar envolvidas, buracos leves, buracos pesados e buracos separados (*Light Hole, Heavy Hole e Split Off*) Muitas das transições ocorrerão da banda *heavy hole* devido a alta densidade de estados. Considerando uma unidade interna de eficiência quântica na geração (um fóton absorvido gera um par elétron-buraco), a dependência espacial de portadores gerados é dada pela lei de Beer [1] :

$$G(z, h\omega_{exc}) = [1 - \mathfrak{R}(h\omega_{exc})] \alpha(h\omega_{exc}) F(0) \exp[-\alpha(h\omega_{exc})z] \quad (4.2)$$

Onde, z é a coordenada normal à superfície da amostra, $\mathfrak{R}(h\omega_{exc})$ é a reflectividade, $F(0)$ é o fluxo de fótons incidentes e $\alpha(h\omega_{exc})$ é o coeficiente de absorção na energia de excitação.

✓ **Termalização do par *e-h p* e difusão**

Normalmente $h\omega_{exc}$ é maior que E_g e, o par *e-h* fotoexcitados tem em média energia superior à energia térmica média da rede, boa parte desta energia é transferida para os elétrons pelo fato da densidade de estados na banda de condução não ser muito grande. Assim, os portadores tendem a entrar em equilíbrio térmico com a rede (processo de termalização) e conseqüentemente eles relaxam (isto é, perdem o excesso de energia) para bandas profundas. Na figura.4.1, apresentamos uma ilustração esquemática da termalização de elétrons e recombinação de buracos e, também para impurezas

aceitadoras, a luz incidente de energia $h\nu_{exc}$ excitado para elétron-buraco e a energia é emitida com valor $h\nu_{exc}$. Alguns processos são mostrados, incluindo a emissão de fonons longitudinais ópticos ($\eta\omega_{LO}$), emissão de plasmons ($\eta\omega_p$) e, espalhamento elétron-elétron. A linha (A) mais larga representa o nível dos aceitadores.

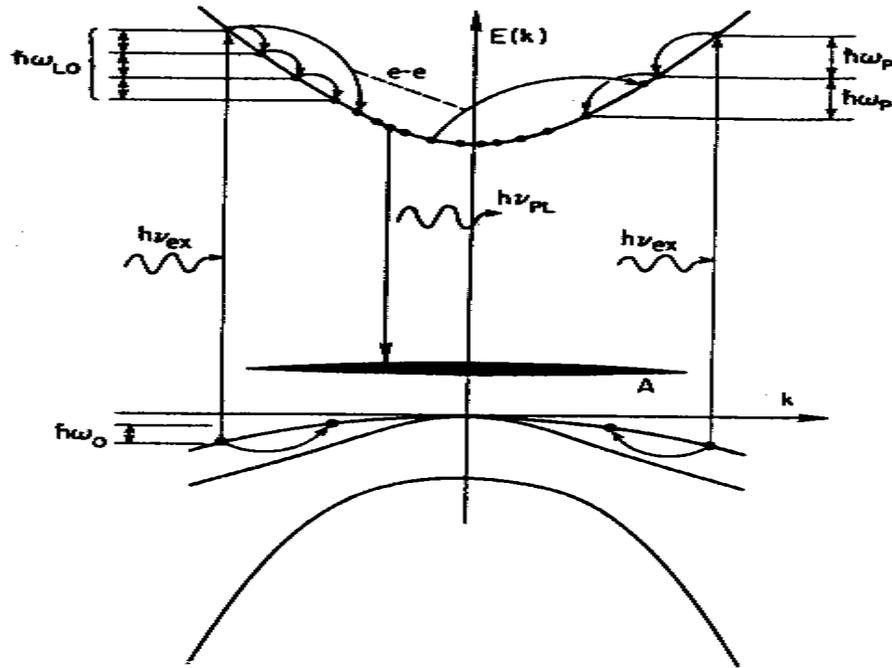


Figura 4.2: Ilustração esquemática dos processos de termalização e recombinação.

✓ *Difusão do par e-h*

Durante o processo de termalização, os portadores movem-se dentro da amostra e, é possível dar uma descrição deste processo usando a equação unidimensional para a difusão se desprezarmos a dependência energética de alguns parâmetros como tempo de vida e algumas constantes de difusão. Assim poder-se-á tratar os processos de difusão e termalização separadamente. Teorias mais complexas que tratam os processos de difusão podem ser encontradas em [3]. Para semicondutores intrínsecos,

é necessário resolver as equações do movimento acoplado para elétrons e buracos ou considerar um movimento bipolar dos pares e-h. Nesta aproximação, as recombinações dinâmicas são amplamente dominadas pelos portadores minoritários. Para o caso mais simples onde podemos considerar uma amostra dopada com impurezas positivas (dopagem tipo p), onde os elétrons são portadores minoritários, (considerando um material homogêneo). Na ausência de um campo elétrico externo e, para baixas razões de geração de portadores $G(z\omega)$, a densidade de fotoelétrons η excitados é maior que a densidade de portadores majoritários, então a razão de variação de η é dada pela equação da continuidade:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = D_e \frac{d^2 \eta}{dz^2} - \frac{\eta}{\tau_{tot}} + G, \quad (4.3)$$

onde D_e é o coeficiente de difusão, τ_{tot} é o tempo de vida total de relaxamento dos portadores (incluindo os processos de recombinação radiativa e não radiativa) e, G é a razão de geração (Eq. 4.2).

Para resolver a equação acima no regime estacionário, devemos considerar duas condições de contorno. Em semicondutores, a superfície ou cada região de interface entre diferentes materiais é uma região de recombinações não radiativas devido a presença de defeitos que causam estados no *band gap*, assim a superfície se comporta como uma região de portadores profundos e, a corrente de difusão que avança a superfície é modelada através da introdução da velocidade S em condições estacionárias esta corrente de difusão é igual à corrente de recombinação na superfície, $J_s = e\eta S$. Esta consideração dá a primeira condição de contorno :

$$-S\eta|_{z=0} = D_e \left. \frac{d\eta}{dz} \right|_{z=0} \quad (4.4)$$

Assumindo como segunda condição de contorno a densidade de elétrons nula no infinito, teremos para um comprimento de difusão L_e a seguinte solução para a equação 4.3 :

$$\eta(z) = \frac{G(0)L_e}{1 - \alpha^2 L_e^2} \frac{1}{D_e} \left[e^{-\alpha z} - \left(\frac{\alpha L_e + \frac{SL_e}{D_e}}{1 + \frac{SL_e}{D_e}} \right) e^{-\frac{z}{L_e}} \right] \quad (4.5)$$

Normalmente, D_e depende de L_e da seguinte forma :

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_{tot}} \quad (4.6)$$

e, medimos experimentalmente um par de parâmetros. Um tratamento mais quantitativo deste assunto é dado em [4].

✓ **Recombinação do par e-h**

Um parâmetro crítico para ser determinado em fotoluminescência com bastante eficiência é o comprimento de difusão (que foi discutido no item anterior) e, a propriedade física difícil de medir é o tempo total de vida τ_{tot} que é dado por :

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_r} \quad (4.7)$$

Onde, τ_{nr} é o tempo de vida relacionado à recombinação não radiativa e, τ_r é o tempo de vida relacionado à recombinação radiativa. Em nosso trabalho só discutimos as transições radiativas, sendo assim não discutiremos a grandeza física τ_{tot} entretanto, um tratamento bem detalhado sobre o assunto pode ser encontrado em L. Pavesi *et al.* [1]

A relaxação dos portadores excitados ocorre através de três diferentes processos. O primeiro estágio é processo denominado relaxação muito rápida, onde os portadores perdem parcialmente o seu excesso de energia e termalizam-se. Esta distribuição térmica, é caracterizada por uma temperatura diferente da rede e, por esta razão, eles são chamados portadores quentes.

No segundo estágio a distribuição de portadores quentes esfria até a temperatura da rede gerando fonons ópticos que, agem como eficientes removedores do excesso de energia.

O estágio final está relacionado com a distribuição de temperatura na rede através da emissão de fônons acústicos e, ocorre em escala de nanosegundos. Este último estágio compete com a deflexão dos pares elétron-buraco.

4.2 Dispersão da energia por fonons

Algumas vezes os fonons participam do processo de recombinação e, nestes casos “assinaturas” destes são encontrados no espectro de fotoluminescência. Os fonons são particularmente importantes nos materiais de *gap* direto, onde eles conservam os seus momentos durante o processo de recombinação, nas ligas de *gap* indireto, o processo torna-se mesclado, devido ao espalhamento múltiplo que ocorre nas ligas.

Referências

- [1] L.Pavesi, and M.Guzzi, *J. Applied Physics* **75**, 10, (1994).
- [2] H. B Bebb and E. W. Willians, *Semiconductors and Semimetals, edited by R.K Willardson and A. C. Beer (Academic, New York 1972)*, Vol 8, p.181.
- [3] C. Jacoboni and P. Lugli, *The Monte Carlo Method for Semiconductor Devices Simulation Springer, Wien*, (1989).
- [4] J.W. Orton and P. Blood, *The Electrical Characterization of Semiconductors: Measurements of Minority Carrier Properties Academic London*, (1990).

Capítulo 5 : Medidas de Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência de Excitação (PLE)

Neste capítulo apresentamos algumas propriedades ópticas de multicamadas de pontos quânticos auto-organizados da amostra BH9830.

Nós realizamos as medidas de PL com um criostato de dedo frio, que possibilitou que a amostra fosse resfriada até 9,7 K. A excitação foi feita utilizando o laser de Titânio-Safira sintonizado inicialmente em $\lambda = 750$ nm para as medidas de PL e, depois variado nas medidas de PLE. Nos dois casos a potência foi de $10 \mu\text{W}$. O espectro de emissão da amostra foi dispersado por uma grade de dispersão com 300 linhas/mm em um espectrômetro Jobin Yvon T64000. A espectroscopia de fotoluminescência requer uma montagem experimental relativamente simples. Um esquema da montagem experimental utilizada para realizar as medidas é mostrada na figura 5.1:

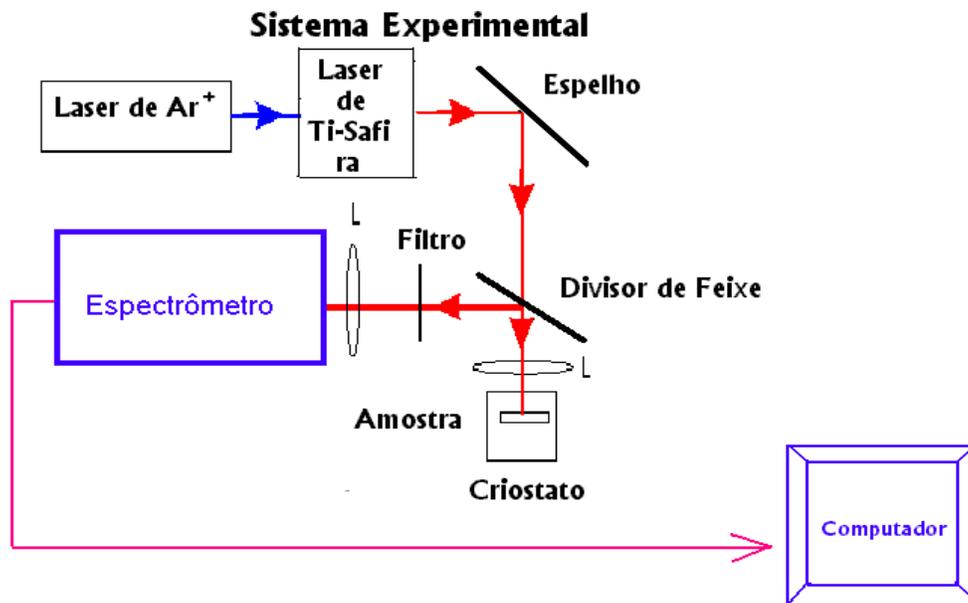


Fig.5.1: Montagem experimental usada nas medidas de PL.

O processo de relaxação a ser analisado ocorre depois da fotoexcitação de um par elétron-buraco, com luz de comprimento de onda inferior ao do *gap* de energia do material. O processo de relaxação de portadores no volume (3D) envolve fônons e ocorre em cascata. Eles vão perdendo energia até chegar ao fundo da banda de condução, onde o

processo de recombinação ocorre conforme esquema da figura 4.2. Em sistemas 2D, a situação é semelhante. Entretanto, para sistemas 0D, a situação é diferente. Estando os portadores livres com parâmetros quantizados nas três dimensões, não há como ocorrer a relaxação dos portadores em estados excitados para estados mais fundamentais em processo cascata. Ou seja, para objetos 0D não há dispersão com o momento \vec{K} (portanto a energia cinética é zero). Nesse caso, os portadores somente conseguem relaxar quando em presença de fônons de energia equivalente ao espaçamento energético das sub-bandas. Dá-se o nome de *phonon bottleneck* [1] a este efeito e, em princípio ele limita fortemente a relaxação dos portadores. A figura 5.2 mostra um esquema das regiões de relaxação para os três tipos de estruturas, 0D, 2D e 3D [1].

A técnica de PL é sensível à forma, volume e distribuição das ilhas. Talvez o único inconveniente seja o fato de ser uma técnica de difícil interpretação quantitativa, devido à mistura tanto de mecanismos de recombinação como de relaxação. Entretanto é possível fazer sua interpretação qualitativa.

O processo de fotoluminescência, como mencionamos no capítulo 4, envolve basicamente três processos no interior da amostra. Primeiro, os fótons altamente energéticos ($E_{exc} > E_g$) incidem sobre a amostra excitando fotoelétrons da banda de valência para a banda de condução. Ao serem excitados, os fotoelétrons deixam buracos na banda de valência. O segundo processo é a relaxação dos pares de elétrons e buracos fotoexcitados para o fundo e topo das bandas de condução e valência respectivamente. O terceiro processo é a recombinação dos pares de elétrons e buracos já relaxados. Esta recombinação tem uma componente radiativa e outra não radiativa. Nas medidas de fotoluminescência, nós nos preocupamos em observar as recombinações radiativas, e analisamos o seu espectro energético. Como mencionado, há uma grande complexidade envolvendo os processos de relaxação e recombinação para uma abordagem quantitativa. Não é o nosso objetivo discutir tais aspectos neste trabalho. Um tratamento rigoroso deste assunto (utilizando o material AlGaAs como amostra) pode ser encontrado no trabalho feito por L. Pavesi e M. Guzzi [2].

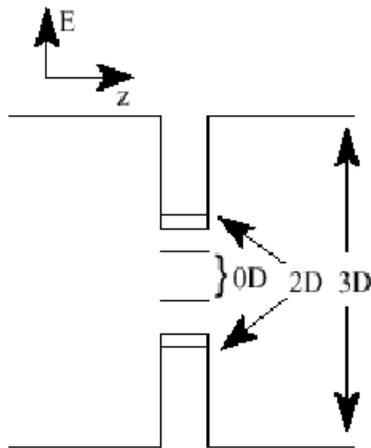


Fig. 5.2 : Diagramas de energia para um sistema contendo objetos de 0D, 2D e 3D.

Antes de apresentar os nossos resultados experimentais, discutiremos rapidamente alguns aspectos importantes da transição coerência-incoerência que, considero imprescindíveis para a interpretação e compreensão dos nossos resultados experimentais.

Se imaginarmos a evolução de um crescimento tipo S-K, numa velocidade suficientemente baixa para que o sistema esteja praticamente em equilíbrio, a cada instante de tempo, podemos nos deparar com o seguinte processo: Inicialmente temos uma camada *buffer* muito grossa de material **A** e, começamos a deposição de material **B**. Os átomos do material **B** ficam presos ao material **A** nas posições atômicas do material **A** até completar a primeira camada monoatômica. As próximas camadas de **B** tentarão levar os átomos de **B** para as suas posições de equilíbrio procurando recuperar o seu parâmetro de rede natural. Com isso, a energia elástica irá aumentar proporcionalmente ao número de camadas do material **B** depositado. Ao chegar a uma espessura crítica acontecerá a transição 2D-3D e a frente de crescimento se enrugará. Neste instante, formam-se as ilhas que, mantêm uma distribuição de parâmetros de rede que varia de um valor próximo ao do material **A**, na base, até um valor próximo ao do material **B**, no topo. Essa distribuição de parâmetro de rede dependerá basicamente da forma, e volume das ilhas, para uma dada condição de crescimento. As ilhas aumentarão o seu volume e eventualmente mudarão de forma [3], sempre procurando minimizar a energia total, à medida que novos átomos do

material **B** são incorporados a elas. Para um certo volume, que determinará uma dada forma em certas condições de equilíbrio, a energia elástica nas ilhas será “dissipada” por discordâncias. Neste ponto acontece a transição das ilhas coerentes para as ilhas incoerentes, (na realidade, as ilhas são semi-coerentes já que somente parte da energia elástica acumulada nas ilhas será dissipada pelas discordâncias). No caso de ilhas com uma forma geométrica simples (ex: cônica, semi-esférica ou piramidal) podemos associar um raio (ou comprimento) crítico a partir das ilhas que viram incoerentes. É importante mencionar que este processo é relativamente complexo, devido a existência da cinética de crescimento que mantém o sistema fora do equilíbrio. Um tratamento bem mais rigoroso sobre este aspectos pode ser encontrado em G. Medeiros-Ribeiro [1].

5.1 Resultados Experimentais

A amostra BH 9830, como mostrado no capítulo 3. Ela possui SADs de InAs (0D), camadas de molhaduras de InAs (2D) e a camada espaçadora de GaAs (3D). Observamos pelo menos 3 linhas no espectro de PL, como mostrado na figura 5.3.

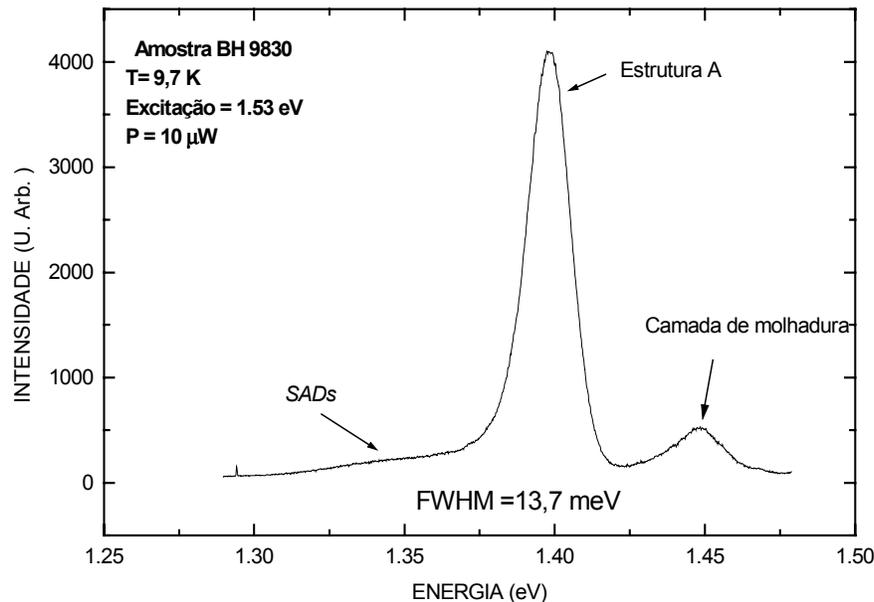


Figura 5.3: Espectro de Fotoluminescência da amostra BH 9830

A natureza das transições ópticas (regras de seleção), bem como a natureza do mecanismo de relaxação dos portadores em estruturas 0D, atualmente está em discussão. Existem muitas aproximações teóricas na literatura que descrevem a estrutura eletrônica dos SADs e discutem possíveis mecanismos gerais de relaxação dos portadores em pontos quânticos. Neste trabalho, fizemos medidas de PL, PL ressonante e PLE, de forma a identificar estas curvas de emissão da nossa amostra BH9830.

No espectro da fig. 5.3, a amostra foi excitada com uma energia $E_{exc}=1,53$ eV, uma potência de $10\mu W$ a uma temperatura de 9,7 K. Podemos observar que para energias baixas, em torno de 1.35 eV, temos um pico correspondente à uma transição relativamente larga ($FWHM \sim 47$ meV), e em energias maiores, em torno de 1.40 eV, observamos outro pico, que é bem estreito ($FWHM \sim 13,7$ meV) e um terceiro pico aparece em torno de 1.45 eV ($FWHM \sim 19$ meV). Nós relacionamos as duas primeiras curvas às famílias de SADs e estrutura A respectivamente, e à terceira curva a WL.

A existência no espectro de fotoluminescência destas três estruturas, concorda com as nossas expectativas, entretanto não está claro qual para nós a emissão na posição energética de 1,40 eV. Através Microscopia de Força Atômica, conforme poderemos ver no capítulo 6. O diâmetro do feixe laser utilizado foi de cerca de $100\mu m$, e isso faz com que o número de SADs emitindo, em um espectro como ilustrado na figura 5.3 seja algo superior a 15,8 milhões de SADs, que corresponde a uma densidade superficial típica de SADs, da ordem de 500 ilhas/ μm^2 . Estamos dessa maneira, associando o pico mais intenso em 1.40 eV (que chamaremos de estrutura A), e o fato de ter um FWHM fina, temos uma distribuição de tamanhos homogêneos. Como já mencionamos, antes das medidas realizadas por González, não havia na literatura nenhum dado experimental de PL para pontos quânticos de InAs/GaAs com linha tão estreita, o resultado mais próximo do nosso, reportado até então, foi de uma FWHM de 21 meV [4].

Observamos ainda um pico em 1,45 eV que tem sido atribuída à camada 2D correspondente à camada de molhadura[1,5]. Supondo que todos os SADs produzam luminescência no seu estado fundamental, a largura de linha de fotoluminescência deve corresponder a uma distribuição de tamanhos, uma vez que o tamanho dos SADs influencia o confinamento, ou seja, os níveis de energia. Em geral, esperamos uma distribuição de Poisson (poucas partículas), ou uma distribuição Gaussiana para um

número de partículas tendendo ao infinito[1]. Ainda no espectro mostrado na figura 5.3, vemos uma assimetria (evidenciada pelos dois picos correspondentes aos SADs e estrutura A respectivamente). Isso pode estar relacionado com os processos de formação dos SADs. Parece então razoável dizer (em concordância com a hipótese já levantada por G. Medeiros-Ribeiro [1]) que os SADs preferem acomodar parte do material disponível em novas ilhas, a aumentar o tamanho das ilhas já consolidadas.

A linha estreita que observamos nos espectros de PL, indica um alto grau de homogeneidade dos SADs, que atribuímos ser consequência de uma barreira energética que surge no início da transição coerência-incoerência. Esta barreira impede o aumento do volume das ilhas que tenham tamanho correspondente no início da transição, criando um estreitamento na distribuição de tamanhos das ilhas. Para uma ilha pequena, é energeticamente favorável que ela seja totalmente coerente ou pseudomórfica, reproduzindo a estrutura do substrato. Neste caso, o descasamento de parâmetros de rede entre a estrutura e o substrato é acomodado pela presença da tensão, reduzindo a energia da interface entre a ilha e o substrato a seu valor mínimo, levando a energia elástica a seu valor máximo. Quando as ilhas alcançam um certo volume, começa a ser favorável a introdução de discordâncias, e o descasamento entre parâmetros de rede é acomodado parcialmente pela tensão, e parcialmente pelas discordâncias. Neste caso, as ilhas passarão para o regime incoerente. Para mais detalhes consultar o trabalho de G. Medeiros-Ribeiro [1] onde este assunto é tratado detalhadamente.

A seguir mostramos três espectros de PL para uma energia de excitação maior, revelando uma variação das intensidades de PL dos SADs e da camada de molhadura em função da energia de excitação.

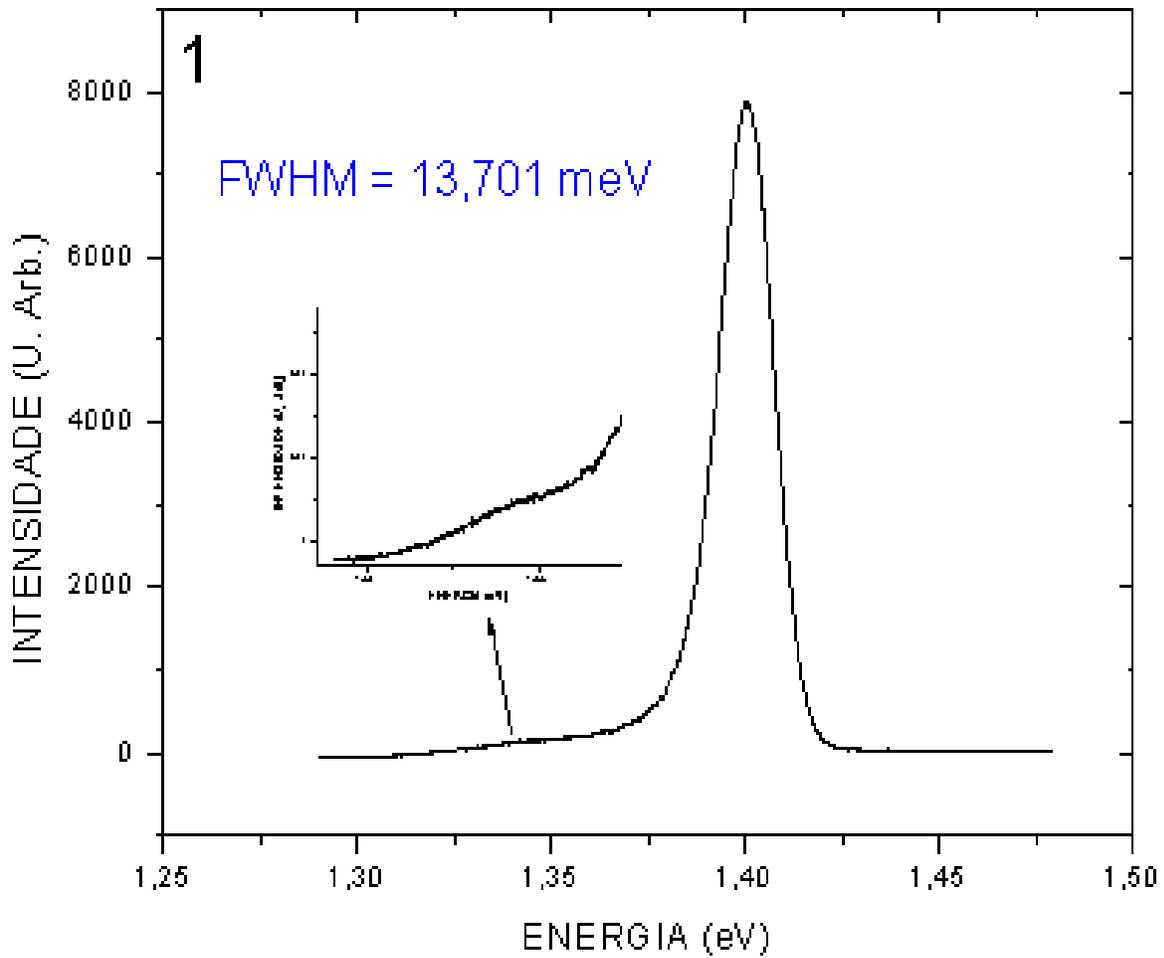


Figura 5.4: Espectro de PL com comprimento de onda do laser em 750 nm.

Na figura 5.4 observamos um pico intenso com energia de emissão em 1,40 eV, com uma FWHM de ~13,7 meV e uma pequena linha mais larga em torno de 1,36 eV, revelando a emissão das duas famílias de SADs, e praticamente não observamos a curva do WL.

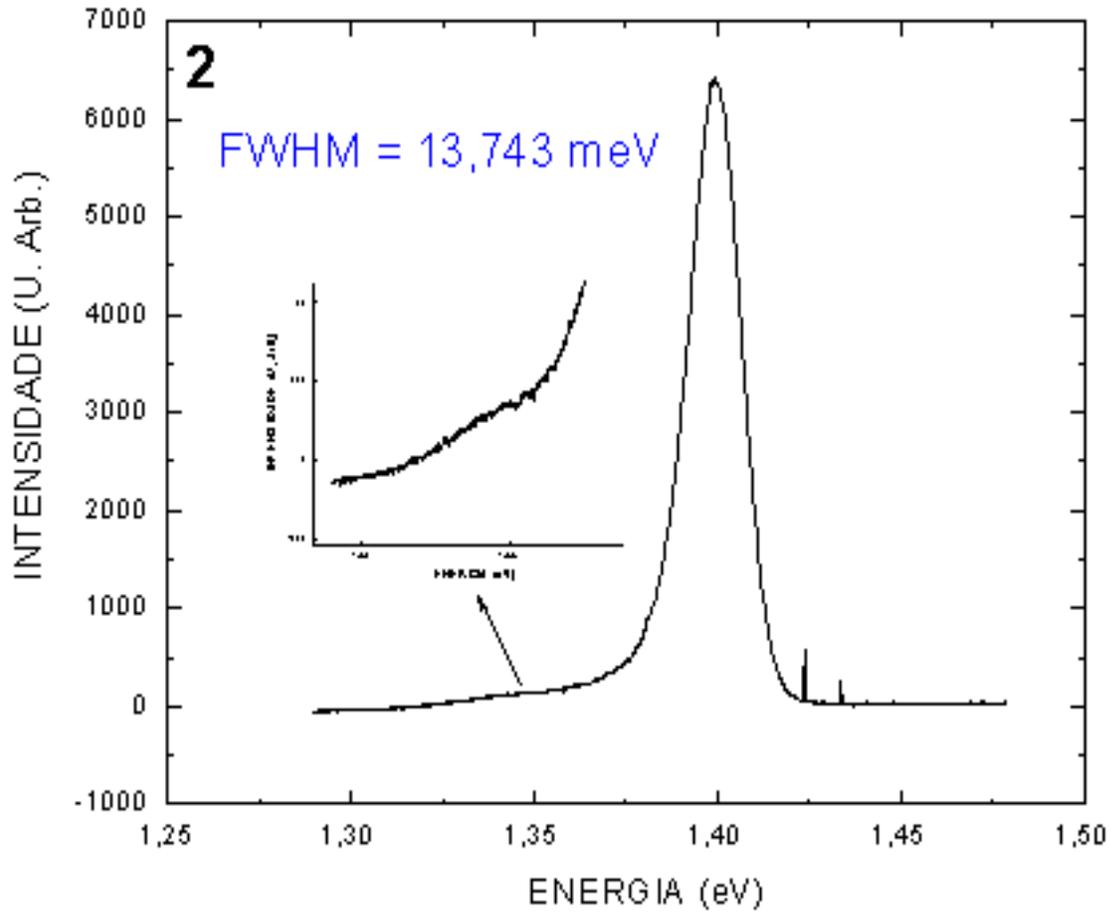


Figura 5.5: Espectro de PL com comprimento de onda do laser de excitação $\lambda = 760$ nm

Na figura 5.5 e 5.6, diminuimos os comprimentos de onda do laser de excitação, e não observamos uma mudança significativa no comportamento da PL dos SADs e da WL.

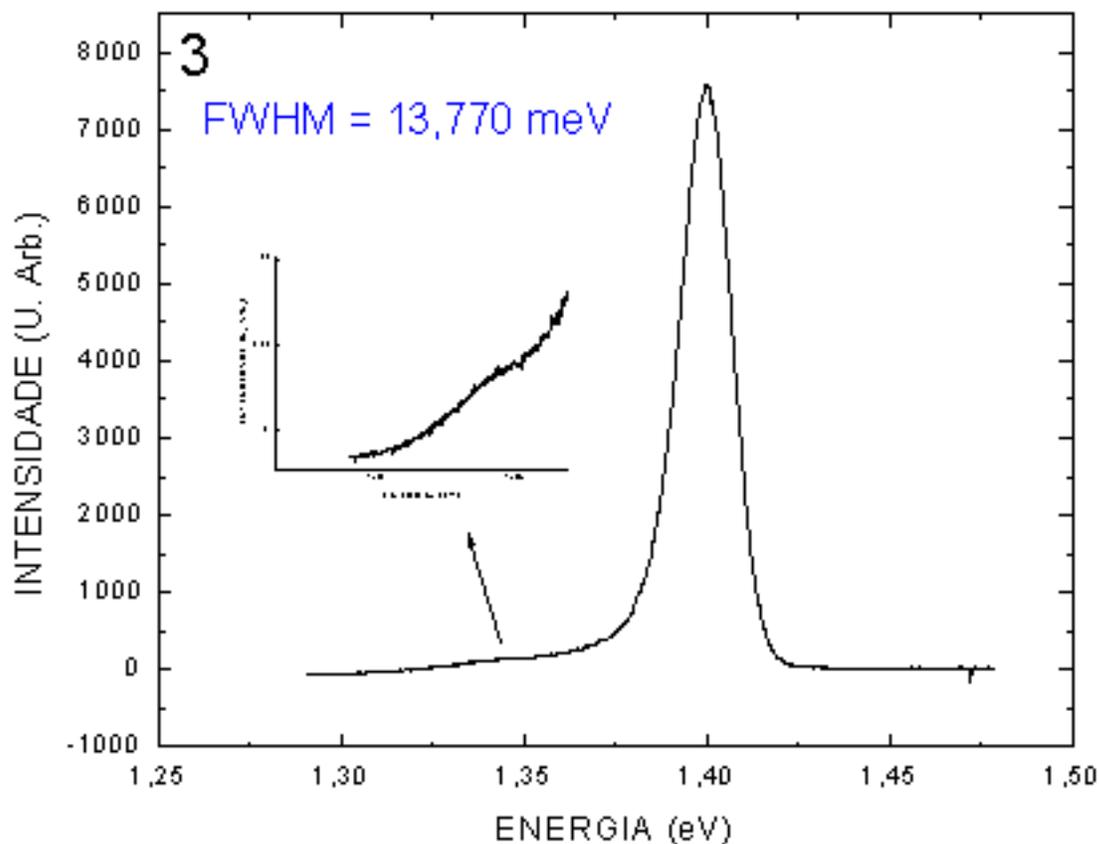


Figura 5.6: Espectro de PL com comprimento de onda do laser de excitação $\lambda = 770\text{nm}$

Pudemos observar que em altas energias, a emissão da WL é desprezível em relação aos SADs e a estrutura A.

A figura 5.7 mostra de forma mais abrangente, os espectros das medidas de PL para várias energias de excitação do laser, evidenciando o comportamento dos SADs e da WL discutida anteriormente. Para uma melhor visualização das mudanças de intensidades, as curvas foram deslocadas à medida em que variamos a energia de excitação. Para espectros na região de baixa energia, $E < 1,34\text{ eV}$, conseguimos observar melhor o pico dos SADs, quando a energia de excitação é menor que $1,56\text{ eV}$ (como poderemos observar nas medidas de PLE, na figura 5.8, sempre houve emissão da família de SADs nesta posição energética). Para o espectro na região de energias maiores que

1,42 eV, observamos um pico na posição de 1,45 eV (WL) para energia de excitação no intervalo $1,51 \text{ eV} < E_{\text{exc}} < 1,56 \text{ eV}$. No espectro para energias próximas de 1,40 eV (Estrutura A), este espectro sempre está presente, variando apenas a sua intensidade relativa, em relação aos outros picos.

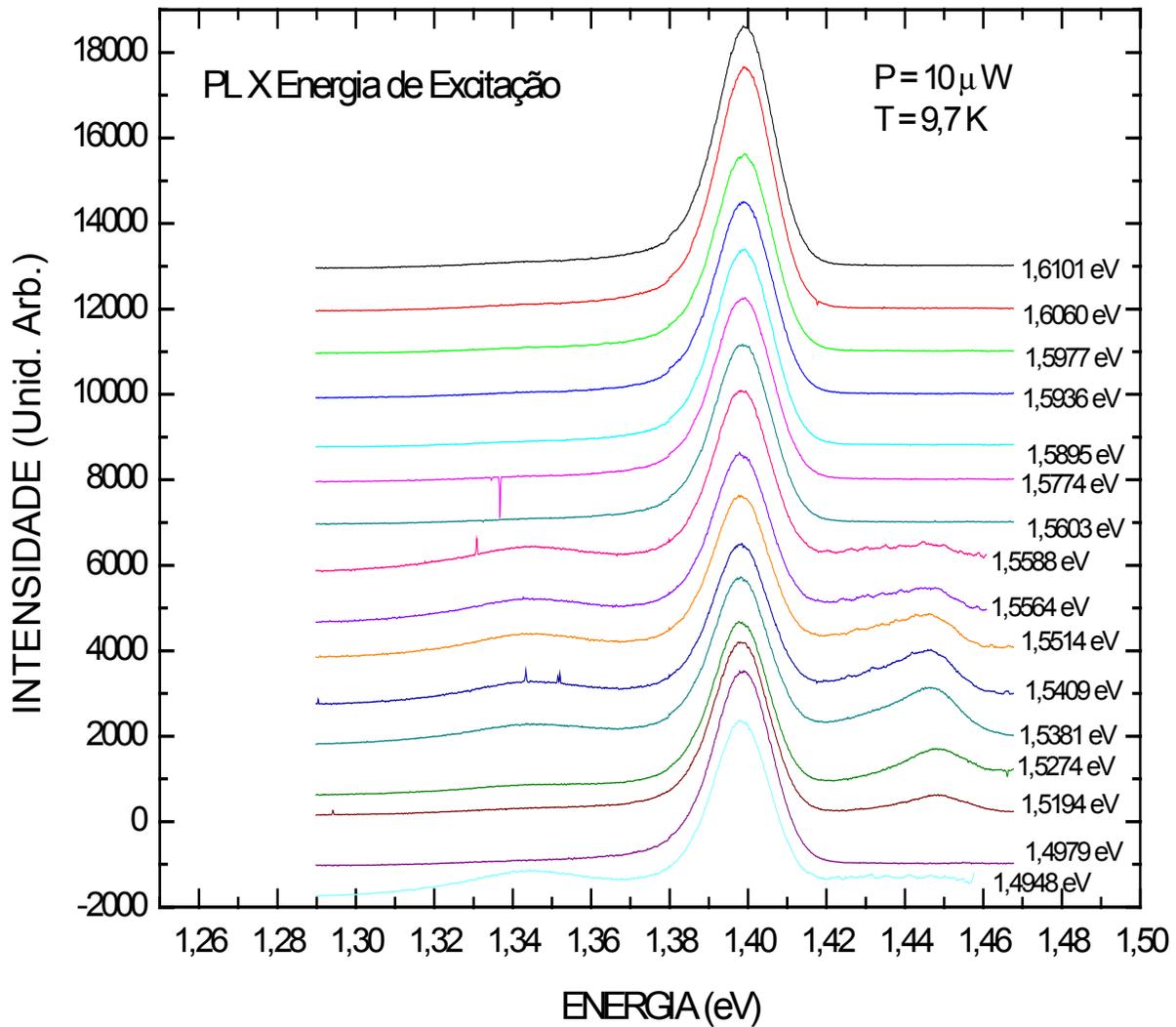


Figura 5.7: Vários picos de PL e suas respectivas energias de excitação.

A fotoluminescência de excitação (PLE), consiste na medida de PL para uma dada linha de emissão, com variação da energia de excitação da amostra. No gráfico da figura 5.8, estão os espectros de PLE das três estruturas, onde temos a intensidade integrada normalizada de cada conjunto de curvas de PL das respectivas estruturas (SADs e WL).

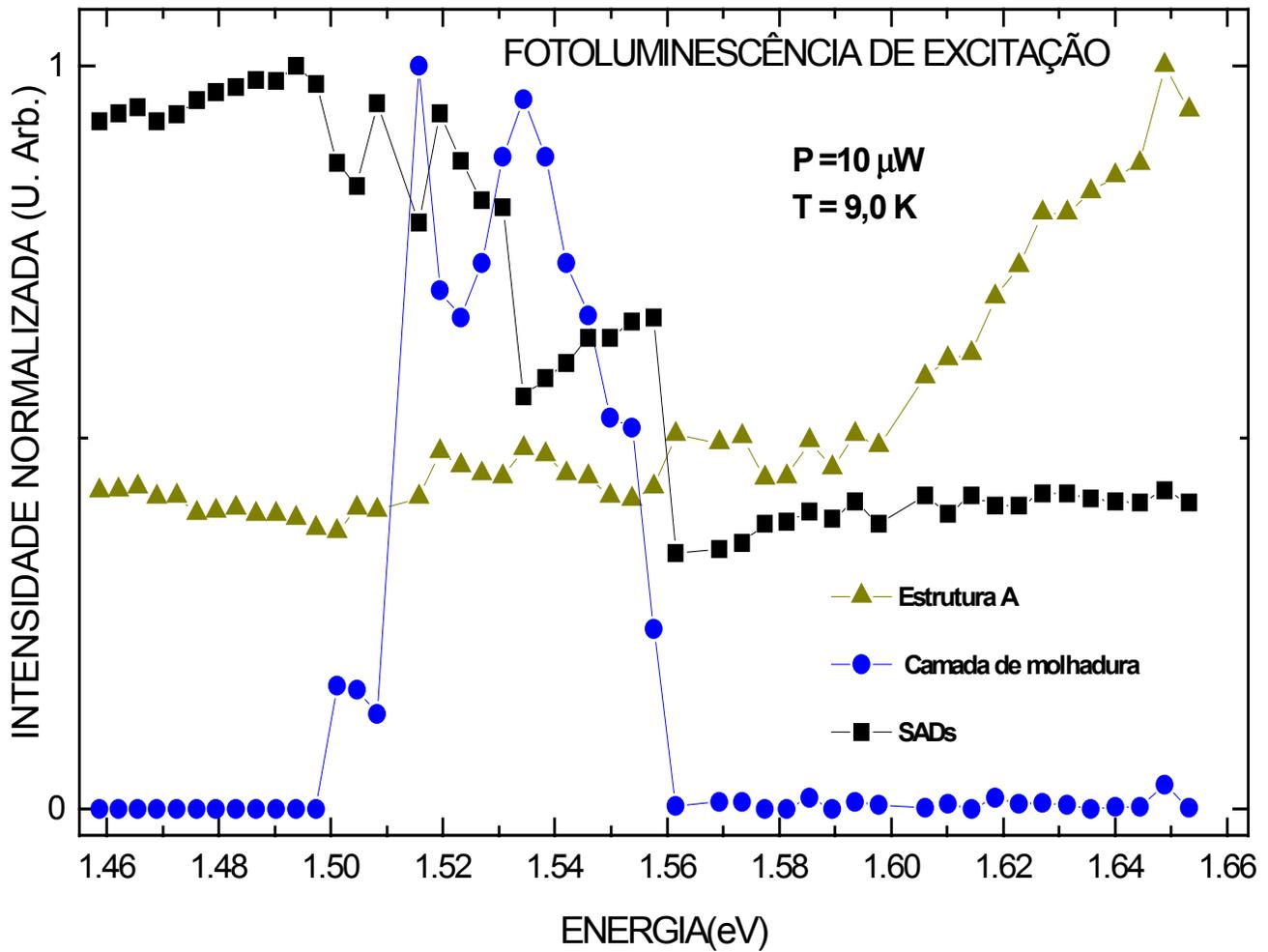


Figura 5.8: Espectros normalizados de PLE dos pontos quânticos e da Camada de molhadura.

Para a estrutura A, observamos pelos pontos do PLE, uma intensidade menor para baixas energias de excitação ($E_{exc} < 1.6$ eV).. Já os SADs, apresentam um comportamento inverso, ou seja, observamos uma maior luminescência para energias de excitação menores ($E_{exc} < 1.55$ eV). É interessante realçar aqui, este comportamento dos SADs grandes, que emitem com maior intensidade relativa, para energias de excitação menor, o que é confirmado pela alta eficiência na recombinação da Estrutura A, devido principalmente à grande diferença de densidade (505:4). Os dados do PLE nos permite identificar os modos de absorção das diferentes estruturas presentes na amostra devido a sua alta resolução na energia de excitação e detecção. Portanto, nós atribuímos estes dois comportamentos diferentes descritos acima, à flutuação no tamanho das duas famílias de SADs.

Para o comportamento do PLE da WL, observamos um pico de emissão em 1.53 eV (FWHM ~ 45 meV). Em baixas temperaturas, a relaxação ocorre na presença da emissão de fônons em cascata, com uma dependência da temperatura. No gráfico de PL da WL (figura 5.3) observamos que o pico desta estrutura está em 1,45 eV (que é exatamente o mesmo valor medido por Adler *et al.* [5]). Esta diferença de energia ($I_{PLE} - I_{PL} \sim 80$ meV) é atribuída à relaxação pela geração de dois ou mais fônons ópticos longitudinais (LO) do WL de InAs ($LO_{InAs} \sim 29.9$ eV [6]). Estes fônons espalham os foto-elétrons excitados para o nível fundamental do QW da WL, e recombina-se com os buracos, emitindo radiação com a energia característica do *gap* do WL.

Na figura 5.9, temos vários espectros de PL medidos com a energia do laser incidente menor que a energia de *gap* do GaAs. Estas medidas vem a confirmar o comportamento dos SADs já observado na figura 5.7, ou seja, a estrutura A vem diminuindo de intensidade relativa de luminescência, e os SADs vem aumentando gradativamente com a diminuição da energia de excitação. Não observamos nenhum comportamento anômalo nas curvas dos mesmos, tal como o observado para a PLE da WL em $E_{exc}=1.53$ eV. Comprovamos com esta medida que nos SADs há o efeito de *phonon bottleneck*[1], não observamos assim nenhum pico de PL cuja relaxação é auxiliada por fônons LO, para as famílias de SADs..

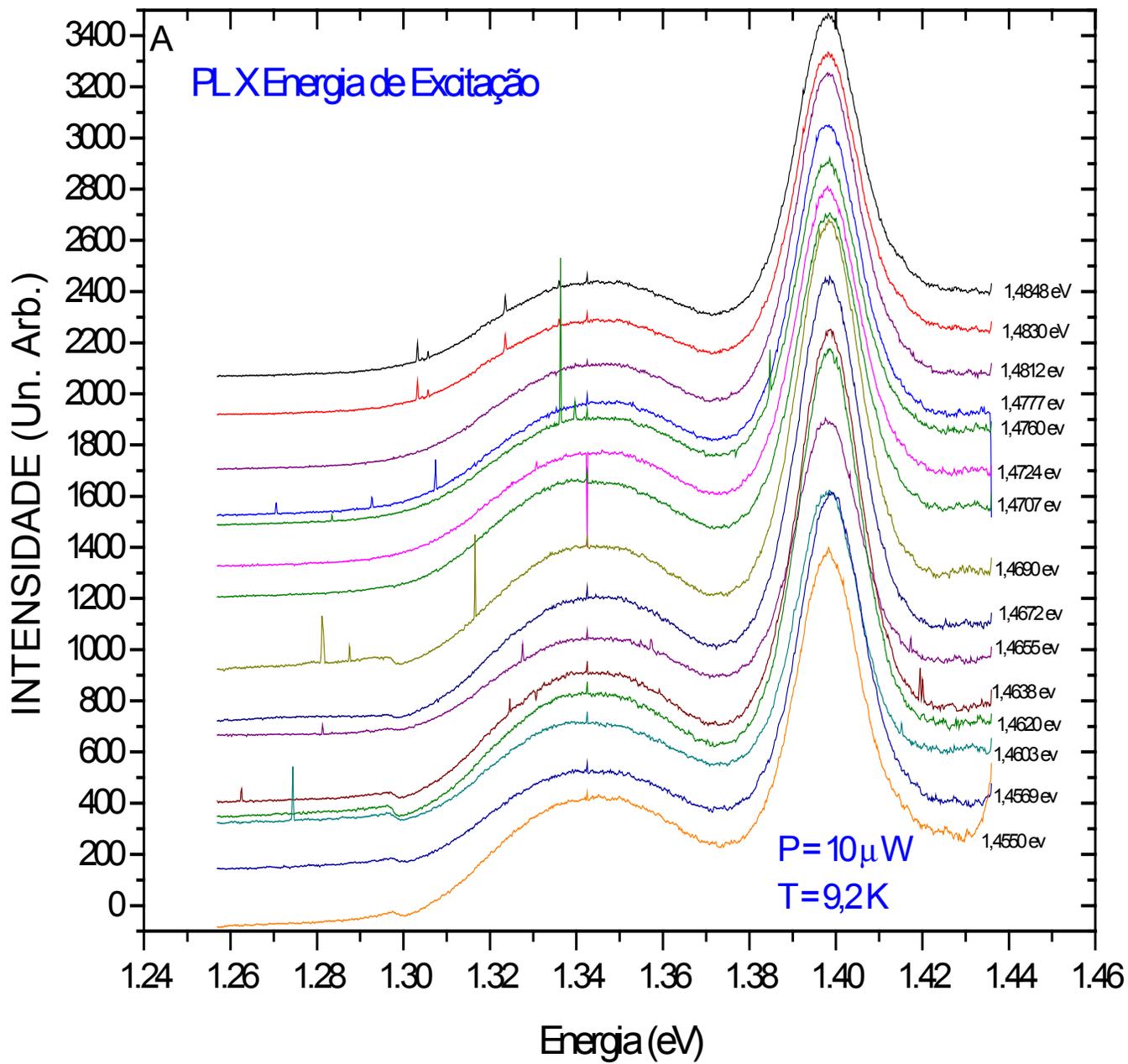


Figura 5.9 : Espectro de PL para energias de excitação baixas ($1,455 < E_{exc} < 1,484$).

Medimos também a PL da amostra em função da posição de detecção, conforme demonstrada na figura 5.10.

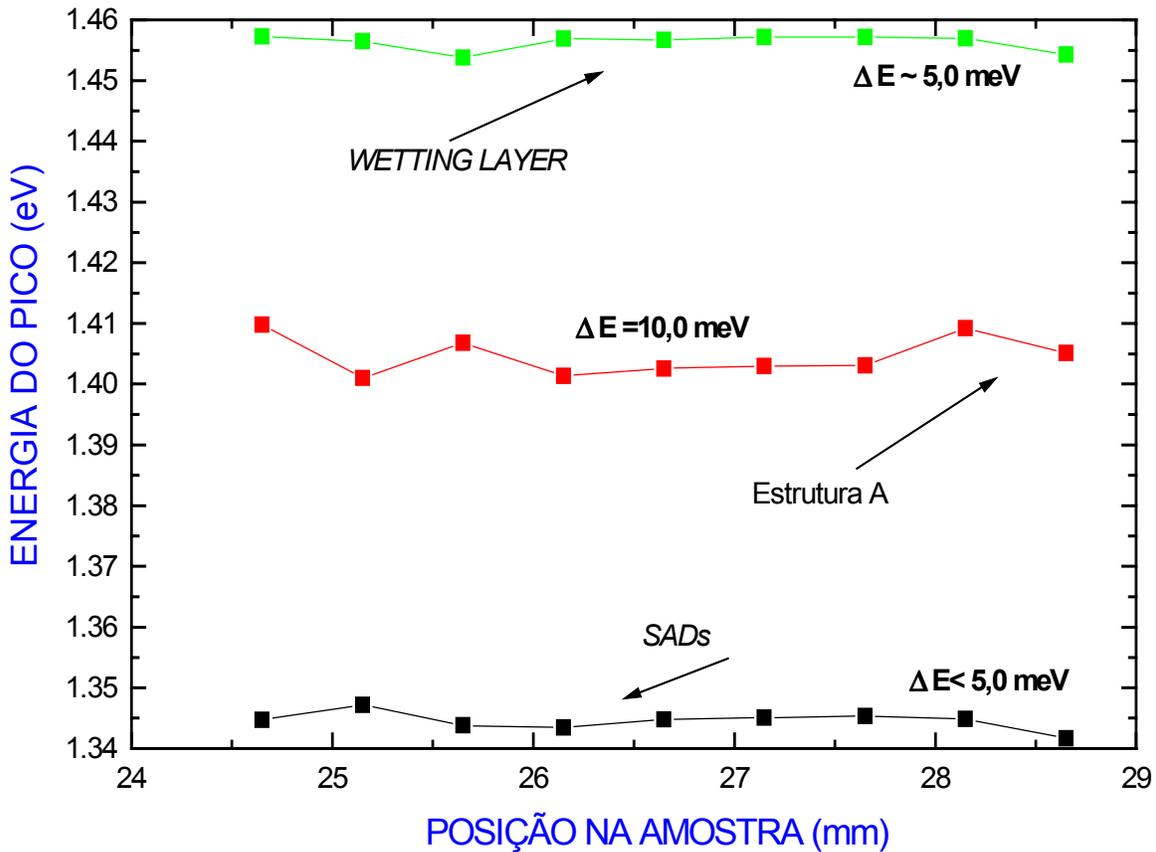


Figura 5.10: Curvas de comportamento da energia do pico das três estruturas em função da posição de detecção na amostra.

Podemos observar através de nossas medidas, que a região medida é bastante homogênea (figura 5.10). Realizamos medidas de PL variando a posição de incidência do *spot* do laser na amostra, e observamos que o pico de emissão das estruturas muda relativamente pouco na energia ao longo do intervalo de medida, ou seja, para os SADs temos $1,34 \text{ eV} < E_p < 1,35 \text{ eV}$, para a estrutura A, $1,40 \text{ eV} < E_p < 1,41 \text{ eV}$ e, finalmente

para a camada de molhadura temos $1,45 \text{ eV} < E_p < 1,46 \text{ eV}$. Com este resultado, comprovamos a homogeneidade da amostra BH9830.

Para consolidar os nossos resultados, vamos apresentar um resultado obtido por González [3], que realizou medidas na amostra BH9830 com a variação da potência de excitação por mais de duas ordens de grandeza, figura 5.11. Podemos observar que o pico de emissão da estrutura A deslocou-se 10 meV para energias maiores, e sofreu um alargamento de 3 meV, com o aumento da potência de excitação. Estes resultados podem ser considerados como consequência do efeito de *band filling* na banda de condução dos SADs. Assim, provavelmente, só existe um nível eletrônico de condução nos SADs.

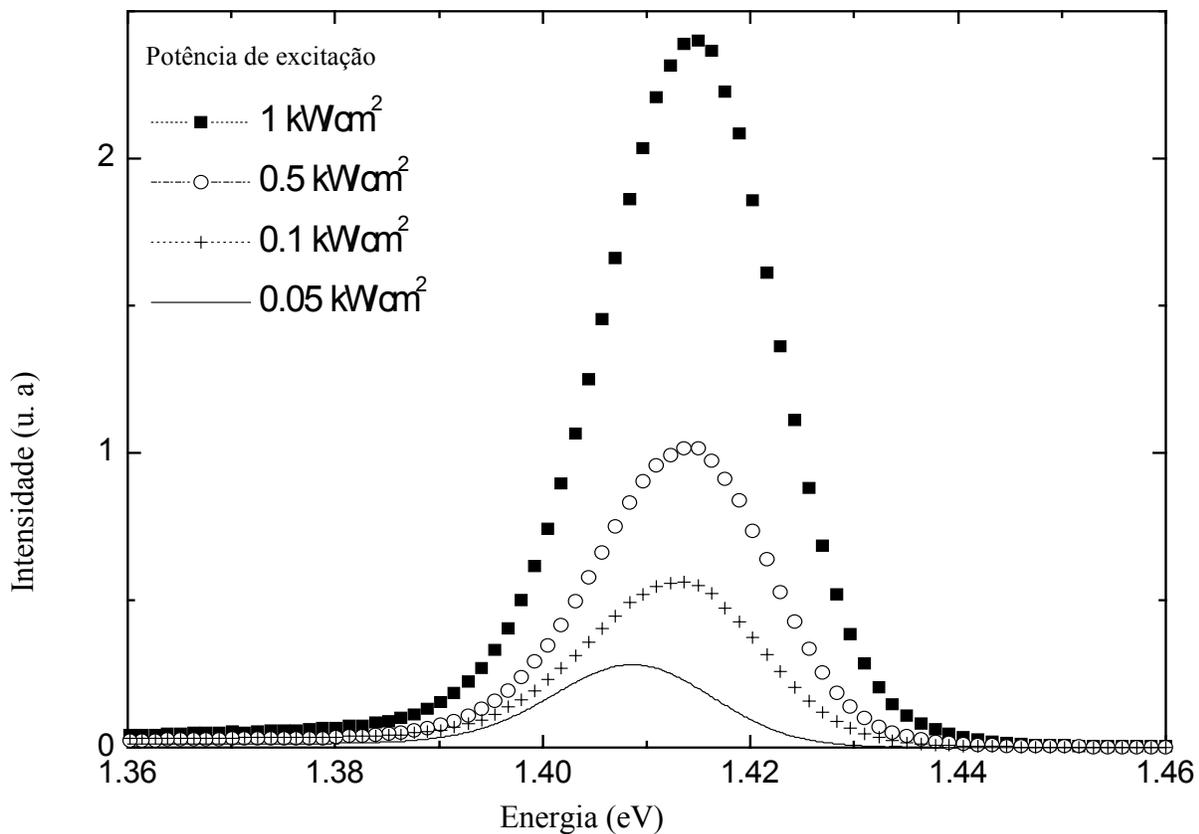


Figura 5.11: Variação da linha de emissão dos SADs com a potência de excitação [3].

Está claro que os SADs são estruturas com uma distribuição diferente de tamanhos. A partir daí, inferimos sobre a possibilidade dos SADs apresentarem uma distribuição bimodal de tamanhos, e como consequência, dois picos abaixo de 1,45 eV, que é o pico da camada de molhadura, no espectro de PL (Gonzalez [3] e G. Medeiros-

Ribeiro [1] também chegaram a este resultado independentemente). Isto parece razoável, se levarmos em consideração que o conjunto de ilhas (que está sendo detectado em baixas energias) poderia ser composto por ilhas maiores, que pudessem até mesmo ter sofrido a introdução de discordâncias (como discutimos no parágrafo que aborda a transição coerência-incoerência). Com um número limitado de discordâncias ainda é possível obter a recombinação radiativa na estrutura, contanto que o centro do discordâncias esteja afastado das funções de onda de elétrons e de buracos nos SADs [1].

Referências

- [1] G. Medeiros-Ribeiro Crescimento e Espectroscopia de Pontos Quânticos de InAs, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFMG (Março/1996).
- [2] L. Pavesi and M.Guzzi, J. Appl. Physics, **75**, 10 (1994)
- [3] J. C. González, Multicamadas de pontos quânticos auto-construídos de InAs em matriz de GaAs. Tese de doutorado, Departamento de Física, UFMG (Agosto/2000).
- [4] K. Nishi, H Saito And S.Sugou, Appl. Phys. Lett. **74**, 1111, (1999).
- [5] F. Adler *et al.* J. Appl. Phys. **83**, 1631 (1998).
- [6] M. Grundmann, O Stier. and D Bimberg, Phys. Rev. B, **52**, 11969 (1995).

Capítulo 6: Caracterização morfológica da amostra BH 9830 através da Microscopia de Força Atômica.

Neste capítulo, o enfoque maior é dado ao estudo da forma, volume e densidade das ilhas de InAs na superfície da amostra BH 9830, que tem como característica ser constituída de multicamadas enterradas de pontos quânticos de InAs .

6.1. Imagens de AFM e homogeneidade dos SADs

A microscopia de força atômica (AFM = *Atomic Force Microscopy*) é uma técnica utilizada para obter informação topográfica da superfície dos materiais. Em um microscópio de força atômica, a amostra é montada sobre um sistema de varredura (*scanner*) piezoelétrico que permite o movimento nos três eixos coordenados com uma precisão nanométrica. O sistema de posicionamento do microscópio coloca uma pequena sonda em contato com a superfície da amostra, a interação entre a sonda e a amostra provoca uma deflexão no braço que suporta a sonda, e esta deflexão é medida por um sensor de posição vertical que retroalimenta o *scanner* piezoelétrico. Todo o sistema é controlado por um microcomputador, que ajusta os movimentos do piezoelétrico e registra uma imagem com a topografia da amostra.

As medidas de AFM, foram realizadas no laboratório de Nanoscopia do CETEC, em um aparelho denominado Multimode III-A da *Digital Instruments*. Estas medidas foram feitas no modo contato intermitente (ou *tapping*).

Antes de iniciarmos as medidas de AFM, limpamos a superfície da amostra em um banho de ultra som usando separadamente as seguintes substâncias por um tempo de cinco minutos cada: Metanol (CH_4O), Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) e Tricloetileno (C_2HCl_3), sempre observando (através do microscópio) entre uma imersão e outra a evolução da limpeza.

Na figura 6.1 apresentamos um esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica e, na figura 6.2 apresentamos uma foto do aparelho utilizado nas medidas.

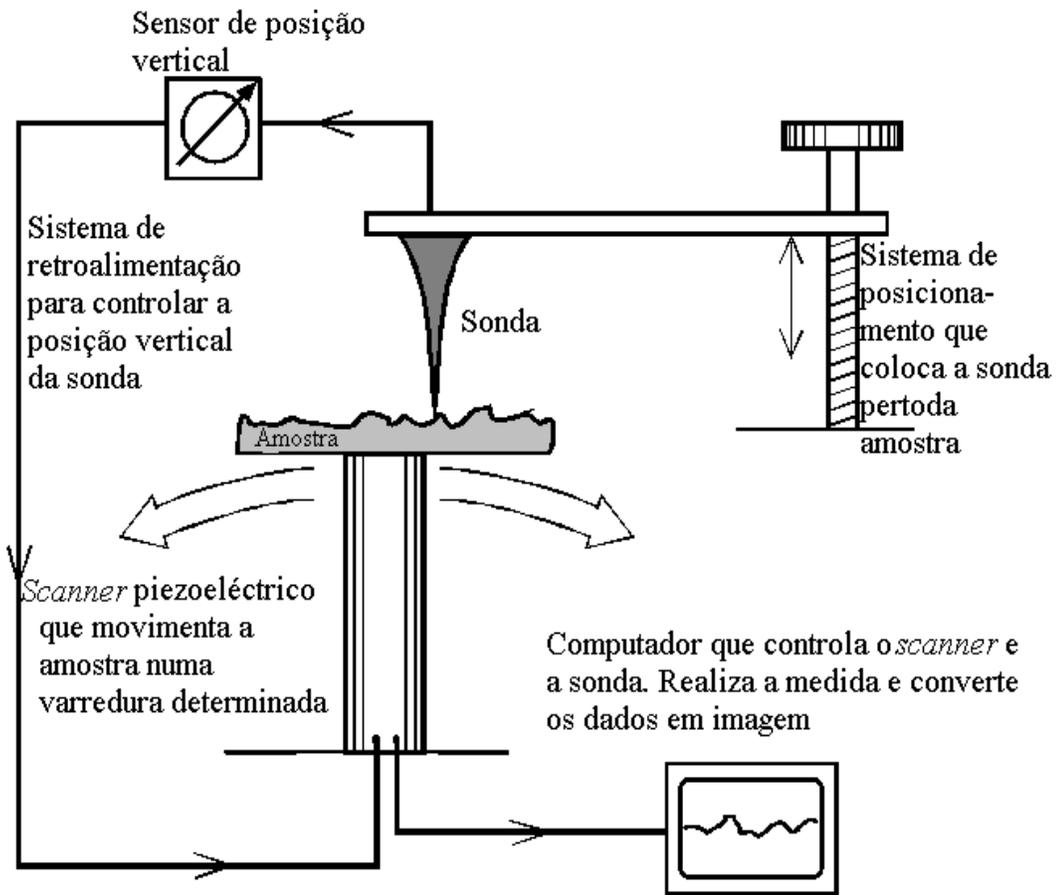


Figura 6.1: Esquema de funcionamento de um Microscópio de Força Atômica



Figura 6.2 : Multimode III- A Microscópio usado nas medidas de AFM

A microscopia de força atômica é uma ferramenta importante para o estudo da morfologia dos materiais. A partir das medidas de AFM, apresentaremos resultados das medidas da distribuição de tamanhos, densidade de pontos quânticos na amostra e tamanho médio destas estruturas.

As nossas medidas de AFM foram realizadas em uma parte da amostra BH9830 com área superficial de $5,0 \mu\text{m}^2$. Realizamos as medidas da seguinte forma: Primeiro fizemos uma imagem de toda a superfície da amostra (fig. 6.3), depois, dividimos a área da amostra em cinco partes com $1,0 \mu\text{m}^2$ de área. E, logo após fizemos imagens de AFM de todos eles.

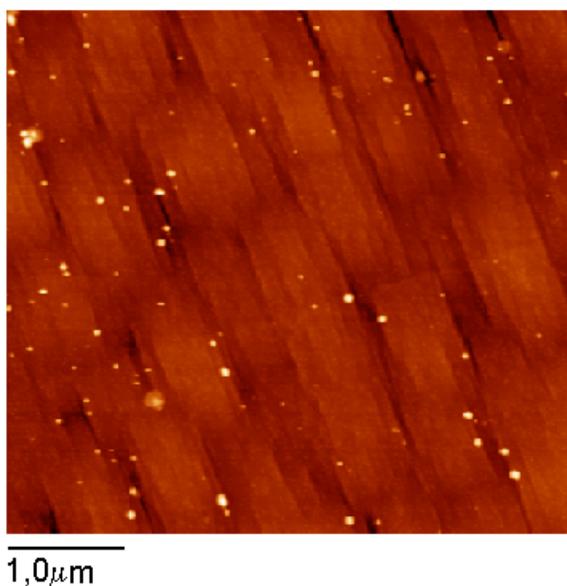


Figura 6.3: Imagem de AFM da amostra BH 9830. A área é de $5,0 \mu\text{m}^2$.

Na figura 6.4 é apresentada uma foto de AFM da superfície da amostra BH 9830. Como podemos observar através da imagem, as ilhas (maiores e menores) têm o mesmo formato, entretanto, elas apresentam uma distribuição bimodal de tamanhos, com uma grande distribuição de ilhas pequenas relativamente homogêneas, e quatro ilhas grandes, ambos os tipos de estruturas têm geometria cônica. A densidade média das ilhas menores (ou pontos quânticos menores) é de $505 \text{ ilhas}/\mu\text{m}^2$. Para as estruturas maiores, encontramos uma densidade de $4,16 \text{ ilhas}/\mu\text{m}^2$ (este último resultado concorda muito bem com o que González obteve em suas medidas, $4,0 \text{ ilhas}/\mu\text{m}^2$).

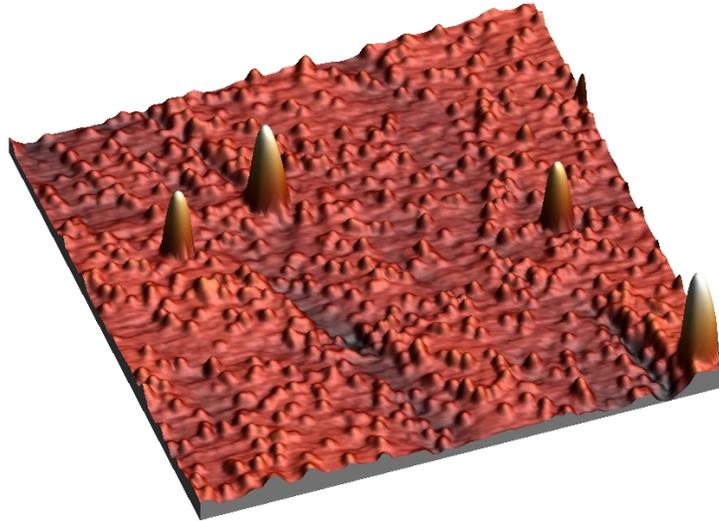


Figura 6.4: Imagem quadrada de AFM de 1.0 μm de lado.

Na imagem de AFM da figura 6.3, podemos observar que todas as ilhas são de forma cônica. As estruturas menores têm uma altura média de $(2,3 \pm 0,6)$ nm e um diâmetro médio da base de $(22,9 \pm 0,8)$ nm, as estruturas maiores tem uma altura média de $(15,2 \pm 0,7)$ nm e diâmetro médio de $(39,3 \pm 0,4)$ nm. Estes resultados foram obtidos através de uma média dos valores das dimensões das estruturas utilizando o *software* WSXM. Com estas medidas, confirmamos também que existem duas distribuições de tamanhos (distribuição bimodal, conforme estabeleceu Gonzalez [2]), ou seja, há uma grande quantidade de ilhas pequenas com uma grande uniformidade em seus tamanhos e uma quantidade muito pequena de ilhas maiores com uma distribuição não muito uniforme na área superficial da amostra. Esta distribuição diferente de tamanhos, segundo González [1], está associada à transição coerência-incoerência.

Em seu trabalho, González afirma existir uma diferença na geometria das estruturas ao longo da superfície da amostra BH 9830 e, argumenta existir uma certa orientação para estas estruturas. Na figura 6.4, apresentamos uma imagem bidimensional de AFM da mesma amostra BH9830. Comparando os nossos resultados com os obtidos por González, observamos que existe uma ótima concordância em relação ao tamanho das estruturas denominadas SADs pequenos, entretanto, em relação à densidade de ilhas, encontramos um valor aproximadamente 5 vezes superior o valor encontrado por ele, mas a altura média encontrada por González concorda com os valores medidos por nós. Entretanto, ao

contrário do que encontraram G. Medeiros [2] para o sistema Si/Ge e González [1] para o sistema InAs/GaAs, nossas imagens comprovam que, mesmo havendo uma distribuição diferente de tamanhos, as formas das ilhas são as mesmas (como podemos ver na figura de AFM 6.3), e se analisarmos a imagem de bidimensional das estruturas na figura 6.4 podemos ver isso mais claramente. Não podemos afirmar que há orientação na forma da ilha. Todas as ilhas têm uma forma bem semelhante, ou seja, base circular e estreitamento desta ao longo da direção de crescimento e, isto aproxima a geometria das estruturas a um cone, como dissemos antes. Sendo assim, vamos atribuir o termo distribuição bimodal somente para a diferença de tamanhos entre as estruturas e não para a diferença de formas, pois com as nossas medidas, não podemos concluir se existe diferença nas formas.

Entretanto, para explicar a existência e/ou formação destas duas famílias de, achamos que o argumento apresentado por González é bastante consistente (que concorda com o nosso), ou seja, postula-se que, cada distribuição de ilhas corresponde a uma configuração de mínima energia (extensão do modelo de Shchukin [3]) para ilhas tensionadas. Este modelo pressupõe a existência de tamanhos “preferenciais” para as ilhas, e a existência de um mecanismo que limita a taxa de crescimento das ilhas para elas ficarem com os volumes preferenciais. G. Medeiros e colaboradores comprovaram experimentalmente este modelo para o sistema Si/Ge [2].

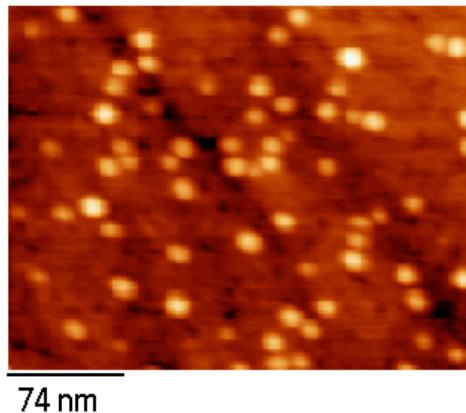


Figura 6.4: Foto bidimensional de AFM da amostra BH 9830.

Para finalizar este capítulo, baseando-nos no que foi discutido, concluímos que, o crescimento de SADs de InAs sobre GaAs, para a cobertura que corresponde à transição

coerência-incoerência (2.1 monocamadas de InAs depositadas na superfície), leva o sistema a uma auto-organização com um alto grau de homogeneidade em relação aos tamanhos dos SADs e, estes têm uma distribuição bimodal de tamanhos, aparentemente com um formato cônico.

Referências

- [1] González, J. C., Multicamadas de pontos quânticos auto-construídos de InAs em matriz de AsGa, Tese de doutorado, UFMG, Agosto (2000).
- [2] G.Medeiros-Ribeiro, *et al* Science **279**, 353 (1998).
- [3] V.A. Shchukin, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2968 (1995).

Capítulo 7 - Conclusões

Há várias maneiras de fazer o cálculo dos níveis de energia para uma caixa quântica. Vários fatores influenciam: forma, tensão, acoplamento das bandas de valência, etc. Se levarmos em conta todos estes fatores, o cálculo se torna complexo e exige muito tempo computacional. Neste trabalho apresentamos somente os resultados experimentais e não fizemos o cálculo dos níveis de energia. Há na literatura rigorosos tratamentos matemáticos [1] para as geometrias de confinamento do tipo piramidal, cônico ou domo. Em ordem de complexidade, podemos mencionar algumas maneiras de tratar o problema numericamente.

- Aproximar a geometria das caixas quânticas a de um disco com altura h e raio R , considerando as barreiras infinitas. A solução da equação de Schrödinger para esta situação é obtida escrevendo a função de onda nas coordenadas cilíndricas z , ρ e φ . Em z temos um poço infinito. A solução será os zeros da função de Bessel de ordem m , onde m é o momento angular ($m = 0, 1, 2, \dots$). Para este caso temos que estar cientes que as paredes infinitas exageram muito o Confinamento e, esta situação é relativamente delicada para os estados excitados (que deveriam penetrar mais na barreira) e acaba introduzindo erros na diferença de energia entre estes estados e o fundamental. Então se este modelo for usado, devemos atentar para estes importantes detalhes. O principal problema para este modelo é como separar as funções de onda.
- Há também o modelamento numérico de P. Hawrylak e A. Wojs [2] que resolve o problema para uma geometria de confinamento tipo calota.

Entretanto, para os dois modelos acima, não podemos deixar de levar em conta que a banda de valência apresenta estados com menor energia de confinamento. E, para minimizar as conseqüências deste fato é bom considerar estes estados como potenciais parabólicos e quando necessário, trocar as massas efetivas dos portadores.

J. Y. Marzin e G. Bastard [3] fazem o cálculo dos níveis de energia para um confinamento de geometria cônica.

- G .A. Magalhães Sáfar [4] resolveu teoricamente, de maneira não exata, os níveis de energia utilizando uma aproximação denominada adiabática (onde considera-se a

energia cinética da partícula muito maior em z em detrimento às outras direções), e obteve excelentes concordâncias entre os resultados experimentais e os resultados teóricos.

Os resultados que mais se aproximam dos nossos, foram obtidos por J. M. Garcia *et al.*[5] e por F. Adler *et al* [6]. Observamos que o nosso resultado 1,34 eV (estrutura A) é um pouco diferente do resultado de Garcia, (1,2 eV), mas concorda exatamente com o resultado obtido por S. T Stoddart *et al.* [7] que, também realizou medidas espectroscópicas em SADs de InAs crescidos pelo modo S-K através da técnica MBE. Para a *Wetting Layer*, também há uma excelente concordância (exata) com todos os resultados apresentados em [5], [6] ,[7] e [8], que mediram o mesmo valor de $E_g = 1,45$ eV. Sendo assim, não resta dúvidas que, para a emissão em 1.45 eV se trata realmente do poço quântico da *Wetting Layer*.

Para a estrutura B, como foi mostrado no capítulo 5, encontramos uma energia de 1,40 eV, entretanto, o valor mais próximo encontrado foi o de J. M. Garcia que mediu 1,36 eV. De fato, ainda não podemos afirmar se a emissão nesta posição energética é devida a excitação dos pontos quântico, pois, esta emissão pode ser causada por outras estruturas, como por exemplo, o confinamento causado pelo crescimento do filme que reproduziu as irregularidades da superfície do substrato de GaAs. Na figura 7.1, mostramos um esquema da superfície da amostra BH 9830 evidenciando de maneira destacada as regiões estudadas por nós neste trabalho.

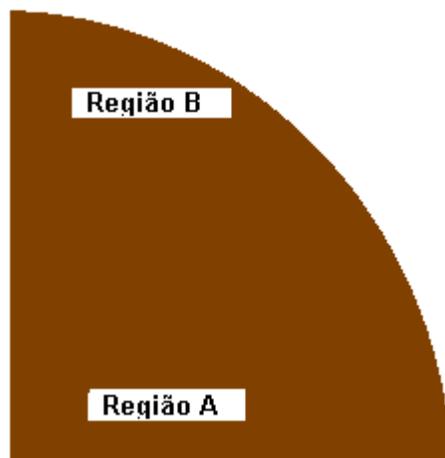


Figura 7.1: Esquema que do *Waffer* da amostra BH9830.

A nossa impossibilidade de relacionar as medidas ópticas de PL e as imagens de AFM (em 1,4 eV) vem principalmente do fato de não termos à nossa disposição as duas informações (AFM e PL) de uma mesma região da amostra. Acima (figura 7.1), temos um esquema que destaca duas regiões na estrutura amostra BH9830. As medidas ópticas de PL foram feitas na região A, e as imagens de AFM, foram feitas na região B. Entretanto, ao tentarmos relacionar as propriedades ópticas com as morfológicas, não conseguimos obter concordância, pelo fato de as dimensões dos pontos quânticos medidos por AFM na região B não terem as dimensões de confinamento adequadas à nossa expectativa para a explicação da emissão na energia de 1,40 eV. Conscientes deste fato, mudamos o nosso procedimento, e agimos de maneira contrária. Comparamos então as imagens de AFM e medidas ópticas obtidas na mesma, utilizamos para isso a parte da amostra da região B. Os resultados nos surpreenderam, pois, além de não detectarmos o pico de fotoluminescência em algumas posições na região B, observamos que ele diminuía a sua intensidade à medida que nós movimentávamos o *spot* do laser na direção vertical no sentido de baixo para cima, saindo da amostra (como está na figura 7.1). Mas, como tivemos a oportunidade de comprovar no gráfico da figura 5.10, havia uma homogeneidade, entretanto, esta homogeneidade era na direção horizontal, e só a observamos para uma região varrida de um pouco mais de 6,0 mm de comprimento. Para a varredura na direção vertical, notamos pouca homogeneidade (ou nenhuma). E, a nossa conclusão em relação às comparações ópticas e morfológicas destas duas regiões da amostra BH 9830, é que quanto mais próximos do centro se está, mais homogênea é a amostra, entretanto, à medida que nos aproximamos de sua extremidade, constatamos através da posição do pico de PL (para maiores energias), indicando que há mudança na morfologia do filme. A gráfico da figura 7.2 mostra o comportamento da posição energética do pico de PL em função da variação da posição do *spot* do laser na amostra. Acrescentamos ainda que, para que possamos fazer uma caracterização mais consistente e completa das medidas desta amostra BH 9830, precisaremos de separar a amostra em várias regiões e, a partir daí realizar medidas ópticas de Fotoluminescência, Fotoluminescência de Excitação, Magneto-Luminescência, Fotoluminescência resovida no tempo, Catodoluminescência e também medidas morfológicas, como Microscopia de

Força Atômica, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia Eletrônica de Varredura. Desta forma poderemos obter informações bem completas de todas as regiões da amostra e, a partir delas teremos subsídios para explicar a natureza do pico de PL na posição energética de 1,40 eV.

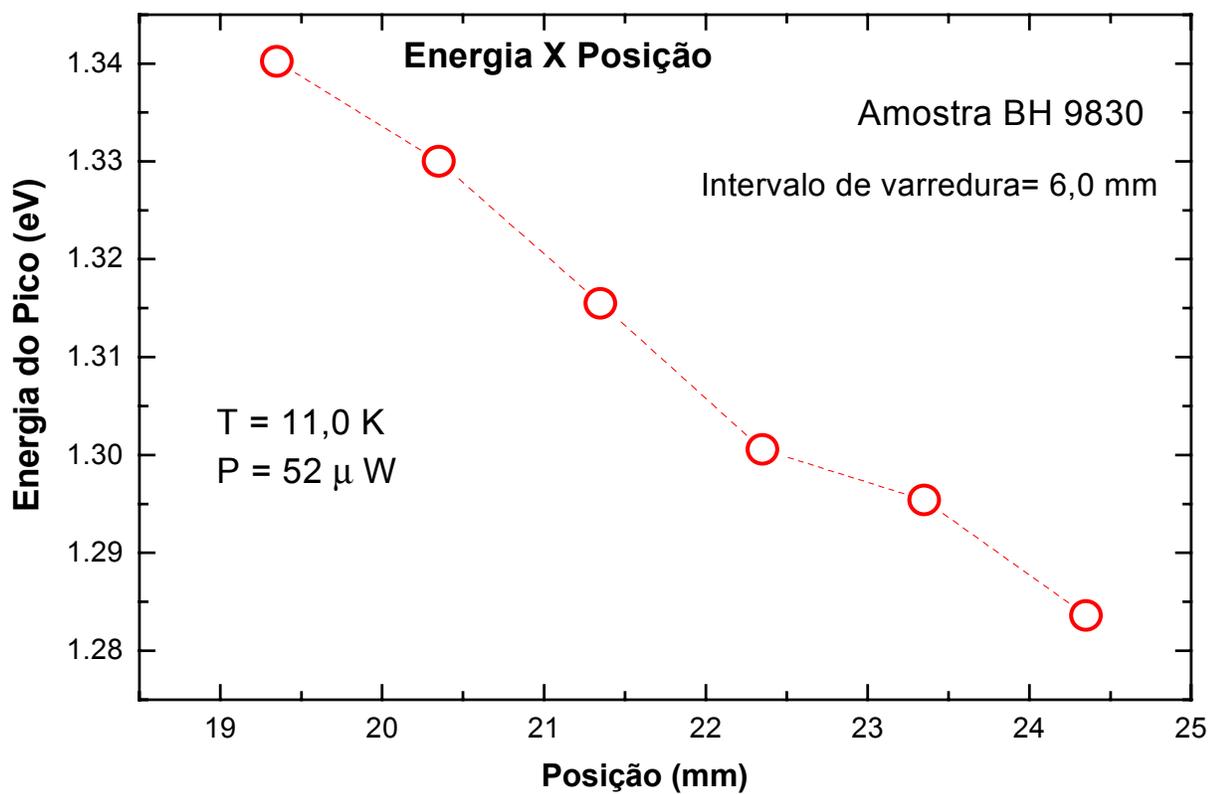


Figura 7.2: Espectro da energia de pico em função da posição de excitação.

Na curva 7.2 observamos que existe uma significativa variação da posição energética do pico à medida que variamos a posição de incidência do laser na amostra. Este fato evidencia uma não homogeneidade da amostra.

Conclusões Gerais;

A contínua e rápida miniaturização de componentes e dispositivos eletrônicos já exerceu um impacto importante sobre a tecnologia e a indústria modernas. Estas tecnologias agora atingem, uma nova esfera, revolucionando as técnicas de construção e manipulação de componentes eletrônicos e mecânicos formados por átomos isolados ou pequenos grupos de átomos. Em escalas tão reduzidas, ou nano-escalas (10^{-9} m), os efeitos mecânicos quânticos se tornam significativos e capazes de modificar o comportamento normal de sistemas maiores, de forma radical e potencialmente útil, o entendimento destes efeitos é portanto, fundamental.

O nosso principal objetivo neste trabalho foi estudar a influência da homogeneidade nas propriedades ópticas dos SADs, através das técnicas de PL, PLE e AFM. Nossos resultados de PL mostraram que para uma cobertura de InAs em torno do valor onde ocorre a transição coerência-incoerência (2,1 ML), temos uma largura de linha (FWHM) extremamente fina (13,7 meV) e, os SADs têm tamanhos reduzidos. Associamos este resultado da linha fina a uma estreita homogeneidade de tamanhos dos SADs da amostra, e o tamanho reduzido, associamos à alta energia da estrutura A. Através das medidas de PLE, foi possível identificar as diferentes contribuições no espectro de PL originadas pelos SADs. Identificamos também a contribuição no espectro devido a emissão da *Wetting Layer*. Nossas medidas de AFM identificaram duas densidades diferentes de tamanhos entre os SADs, ou seja, uma alta densidade de ilhas pequenas, e poucas ilhas grandes, entretanto não podemos fazer uma correlação entre os resultados ópticos e as medidas de AFM, pelo fato de se tratar de regiões da amostra com característica morfológicas diferentes. Concluimos também, através das imagens de AFM que, quando se cresce multicamadas de pontos quânticos de InAs a cobertura que ocorre a transição do regime coerente para o incoerente, o sistema é levado a uma homogeneidade relativamente grande.

Referências

- [1] J. A Brum and G. Bastard, *Superlattices and Microstructures*, vol 3, **47** (1987) and vol 4, 443 (1988).
- [2] P. Hawrylak and A. Wojs, *Semiconductor Science and thecnology* **11**, 1516.
- [3] J. Y Marzin, *Sol. Stat. Comm*, **92** (5), 437 (1994).
- [4] G. Sáfar, Pontos Quânticos de InAs em GaAs crescidos usando Te como surfactante, Tese de Doutorado (Março de 1997), Departamento de Física, UFMG.
- [5] J. M. Garcia *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3172 (1998).
- [6] F. Adler *et al.* *J. Appl. Phys.* **83**, 1631 (1998).
- [7] S. T. Stoddart et al. *Appl. Surf. Science*, **123/124**, 366-370 (1998).
- [8] G. Medeiros-Ribeiro. Crescimento e Espectroscopia de pontos quânticos de InAs. Tese de Doutorado (Março de 1996), Departamento de Física, UFMG.

Referências Gerais

Capítulo 1

- [1] Y. Arakawa *and* H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **40**, 939 (1982).
- [2] A denominação de pontos quânticos auto-construídos, ou abreviadamente SADs, tem origem histórica: originalmente os pontos quânticos foram construídos artificialmente por litografia ou por inclusões semicondutoras colocadas propositalmente em matrizes vítreas. Com o descobrimento de ilhas semicondutoras que se formavam espontaneamente durante o crescimento epitaxial, e que ao serem recobertas por outro semicondutor de *gap* maior apresentavam características quânticas similares às de átomos, surgiu o conceito de SADs.
- [3] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Den-Baars, and P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **63**, 3203 (1993).
- [4] González, J. C. P, Multicamadas de pontos quânticos auto-construídos de InAs em matriz de GaAs, Tese de doutorado(Agosto/2000), Departamento de Física, UFMG.
- [5] D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Lendentsov, *Quantum Dots Heterostructures*, John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 1999.
- [6] G. Medeiros-Ribeiro, Crescimento e Espectroscopia de Pontos Quânticos de InAs, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFMG (Março/1996),.
- [7] D. P. DiVincenzo, *and* D. Loss, J. Mag. & Mag. Materials **200**, 202 (1999).
- [8] J.L.Pankove, *Optical Processes in semiconductors*, Dover Publications, Inc. New York, 1998.
- [9] K. Nishi, H. Saito *and* S. Sugou, Appl. Phys. Lett **74**,1111, (1999).

Capítulo 2

- [1] D. Bimberg, M.Grundmann, N.N Ledentsov, Quantum Dots Heterostructures. JohnWiley & Sons, 1998.
- [2] J. Y. Marzin and G. Bastard, Solid State Communications, Vol. **92**, Nº 5, 437 (1994).

Capítulo 3

- [1] M.A. Herman, H.Sitter “Molecular Beam Epitaxy Fundamentals and Current Status”, Ed. Springer-Verlag Berlim Heidelberg 1996.
- [2] J.C.G. Perez. Tese de doutorado apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.
- [3] T. R. Ramachandran, A, Madhukar, I. Mukhametzhanov, R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie, and P. Chen, J. vac. Sci. Technol. B 16, 1330 (1998).
- [4] Ch. Heyn, D. Endler, K. Zhang, and W. Hansen, J. Crystal Growth 210, 421 (2000). E referências nele contidas.
- [5] B. A. Joyce, D. D. Vvdensky, G. R. Bell, J. C. Belk, M. Itoh, T. S. Jones, Mat. Sci. and Engineering B 67, 7 (1999).

Capítulo 4

- [1] L.Pavesi, and M.Guzzi, J. Applied Physics **75**, 10, (1994).
- [2] H. B Bebb and E. W. Willians, *Semiconductors and Semimetals, edited by R.K Willardson and A. C. Beer (Academic, New York 1972)*, Vol 8, p.181.
- [3] C. Jacoboni and P. Lugli, *The Monte Carlo Method for Semiconductor Devices Simulation Springer, Wien*, (1989).
- [4] J.W. Orton and P. Blood, *The Electrical Characterization of Semiconductors: Measurements of Minority Carrier Properties Academic London*, (1990).

Capítulo 5

- [1] G. Medeiros-Ribeiro Crescimento e Espectroscopia de Pontos Quânticos de InAs, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFMG (Março/1996).
- [2] L. Pavesi and M. Guzzi, *J. Appl. Physics*, **75**, 10 (1994)
- [3] J. C. González, Multicamadas de pontos quânticos auto-construídos de InAs em matriz de GaAs. Tese de doutorado, Departamento de Física, UFMG (Agosto/2000).
- [4] K. Nishi, H Saito And S. Sugou, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1111, (1999).
- [5] F. Adler *et al.* *J. Appl. Phys.* **83**, 1631 (1998).
- [6] M. Grundmann

Capítulo 6

- [1] González, J. C., Multicamadas de pontos quânticos auto-construídos de InAs em matriz de AsGa, Tese de doutorado, UFMG, Agosto (2000).
- [2] G. Medeiros-Ribeiro, *et al Science* **279**, 353 (1998).
- [3] V.A. Shchukin, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2968 (1995).

Conclusões

- [1] J. A Brum and G. Bastard, *Superlattices and Microstructures*, vol 3, **47** (1987) and vol 4, 443 (1988).
- [2] P. Hawrylak and A. Wojs, *Semiconductor Science and thecnology* **11**, 1516.
- [3] J. Y Marzin, *Sol. Stat. Comm*, **92** (5), 437 (1994).
- [4] G. Sáfar, Pontos Quânticos de InAs em GaAs crescidos usando Te como surfactante, Tese de Doutorado (Março de 1997), Departamento de Física, UFMG.

- [5] J. M. Garcia *et al.* Appl. Phys. Lett. **72**, 3172 (1998).
- [6] F. Adler *et al.* J. Appl. Phys. **83**, 1631 (1998).
- [7] S. T. Stoddart *et al.* Appl. Surf. Science, **123/124**, 366-370 (1998).
- [8] G. Medeiros-Ribeiro. Crescimento e Espectroscopia de pontos quânticos de InAs. Tese de Doutorado (Março de 1996), Departamento de Física, UFMG.

