

**Propriedades ópticas de pontos quânticos de InAs em
nanomembranas semicondutoras**

Bárbara Luiza Teixeira Rosa

Fevereiro 2014

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
Instituto de Ciências Exatas - ICEx
Programa de Pós-Graduação em Física

**Propriedades ópticas de pontos quânticos de InAs
em nanomembranas semicondutoras**

Bárbara Luiza Teixeira Rosa

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Soares Guimarães

Co-orientador: Prof. Dr. Ângelo Malachias de Souza

Dissertação apresentada ao departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, para a obtenção de Título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Fevereiro de 2014

“A você, mãe. Obrigada por nunca desistir.”

Agradecimentos

Diversas pessoas queridas passaram por esta dissertação e cada uma desempenhou um papel essencial em cada capítulo presente aqui. Por isso agradeço-as desde já por estarem, da forma que puderam, presentes. No entanto, eu desejo fazer alguns agradecimentos especiais.

Novamente, e em quantas oportunidades me forem dadas, eu agradeço à minha mãe por ela ser ela em todos os sentidos. Todas as alegrias da minha vida dedicarei a você.

Ao meu pai e à minha família pelo carinho e apoio incondicional. Sou parte inteira de vocês e sinto-me extremamente feliz por isso.

Ao Guilherme que me acompanhou desde o começo e que me ajudou a aprender diversas coisas além do \LaTeX . Obrigada por tentar (sempre e sempre) ser um companheiro melhor.

À professora Margarida que me proporcionou a melhor formação possível que estava em suas mãos.

Ao Paulo Sérgio pela paciência, paciência e paciência. Agradeço por me dar a oportunidade de aprender com um excelente físico, por sempre tornar todos os ensinamentos didáticos e pelo esforço despendido nestes dois anos. E por cada *Lindt* também.

Ao Ângelo agradeço imensamente pela sinceridade, pelo carinho e por todo o conhecimento que você tentou transmitir para mim em tão pouco tempo. Além, é claro, por ter sugerido que eu medisse há tempos atrás o que hoje são os resultados desta dissertação.

Ao Christoph por ter crescido as amostras junto ao Ângelo e ao Lucas por compartilhar os resultados de fotoluminescência comigo.

Ao Luiz Cury pela disposição em sempre ajudar-nos.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física da UFMG que participaram de minha formação e da conclusão deste trabalho. Em especial à Ariete, Rachid, Monken, Emmanuel e ao eterno amigo, Mário. À querida e doce Shirley. E ao Clóvis e todos

da Criogenia, é claro.

Aos queridos amigos de Física que por vezes fizeram mais parte do meu dia que a minha própria mãe. Agradeço muito à Julia pela ajuda e companhia (agora quase contínua), ao meu querido Saulo e ao meu grande amigo Tiago. Às queridas Bárbara, Karolline, Daniela, Ingrid, Regiane e Líg(d)ia(s). Aos queridos T(h)iago(s), Matheus, Henrique, Tassius e Davi. Ao Comando. E aos queridos de longa data: Helena, Ricardo, Paulo, Guilherme, Wesceley, Thiago, Artur, Hayssa, Fabiana, Bárbara e Michelle.

Aos amigos do Caetano Azeredo. Fico extremamente aliviada por saber que, por mais que estejamos caminhando cada qual a sua jornada, ainda sobra-nos tempo para sorrisos e abraços.

Aos pais, mães e irmãos do GEGR. Conheci vocês quando este período da minha vida começou, porém pretendo tê-los comigo por todos os caminhos que eu passar.

Às instituições de fomento CAPES, CNPq, FAPEMIG e INCT de Nanodispositivos Semicondutores - DISSE.

E a Deus, por mais esta oportunidade.

Resumo

Neste trabalho estudamos como as propriedades ópticas de pontos quânticos de InAs crescidos dentro de nanomembranas semicondutoras de materiais III-V são afetadas pela proximidade das duas superfícies da amostra. Medidas de fotoluminescência nos mostraram que a criação de nanomembranas aumenta a probabilidade da recombinação elétron-buraco de estados excitados dos pontos quânticos, em relação à emissão observada antes da fabricação das nanomembranas. Este comportamento é explicado considerando as regiões de depleção induzidas pelas superfícies da nanomembrana.

Palavras-chave: pontos quânticos, regiões de depleção, fotoluminescência, nanomembranas, estados excitados

Abstract

In this work we study how the optical properties of InAs quantum dots embedded in III-V semiconductor nanomembranes are affected by the neighborhood of the two symmetrically located sample surfaces. Photoluminescence measurements show that the creation of the nanomembranes increase the electron-hole recombination probability of the excited states of the quantum dots, relative to the emission prior to the fabrication of the nanomembranes. This behavior is explained considering the depletion layers induced by the surfaces of the nanomembrane.

Keywords: quantum dots, depletion layers, photoluminescence, nanomembranes, excited states

Sumário

Resumo	I
Abstract	II
1 Introdução	1
2 Heteroestruturas Semicondutoras	4
2.1 Pontos quânticos semicondutores	5
2.1.1 Crescimento de pontos quânticos auto-organizados	7
2.2 Regiões de depleção em heteroestruturas semicondutoras	10
2.2.1 <i>Pinning</i> do nível de Fermi	14
2.2.2 <i>Pinning</i> do nível de Fermi em um semicondutor GaAs (001)	16
2.2.3 Profundidade da região de depleção em um semicondutor GaAs (001) tipo <i>p</i>	17
2.3 Nanomembranas Semicondutoras	18
3 Caracterização das Nanomembranas Semicondutoras	20
3.1 Fotoluminescência	20
3.1.1 Espectros de Fotoluminescência	22
3.2 Propriedades ópticas de pontos quânticos auto-organizados	24
3.2.1 Ocupação de estados excitados dos pontos quânticos de InAs	24
3.2.2 Espectro de fotoluminescência de pontos quânticos de InAs em dife- rentes temperaturas	28
3.3 Metodologia	29
3.3.1 Estrutura e fabricação das nanomembranas semicondutoras	29

3.3.2	Montagem experimental	31
4	Discussão dos resultados	33
4.1	Amostras: As grown-70 e As-grown-26	33
4.1.1	Espectro de fotoluminescência da amostra As-grown-70	33
4.1.2	Contribuição da região de depleção na emissão dos pontos quânticos	35
4.1.3	Análise comparativa entre as amostras fixas ao substrato As-grown-70 e As-grown-26	37
4.2	Amostras: Lifted-70 e Lifted-26	38
4.2.1	Análise comparativa entre as amostras fixas aos substrato (As-grown) e membranas (Lifted)	38
5	Conclusões e Perspectivas	41
5.1	Conclusões	41
5.2	Perspectivas	43
A	Cálculo da curvatura de bandas na superfície eV_s	45
	Referências Bibliográficas	48

Capítulo 1

Introdução

A evolução da redução dimensional das estruturas dos dispositivos eletrônicos tem levado ao aumento de inovações tecnológicas. Uma das plataformas auxiliaadoras desta evolução é baseada no uso de heteroestruturas semicondutoras finas da ordem de 100 nm de espessura que diferem de outras heteroestruturas nanométricas por sofrerem, em algum estágio de sua fabricação, um desvinculamento do substrato no qual originalmente foram crescidas [1, 2]. A essas heteroestruturas damos o nome de nanomembranas, que podem ser completamente ou parcialmente livres do substrato, podendo também ser estruturas planas ou tridimensionais. Dentre as características mais significantes atribuídas às nanomembranas, podemos citar a espessura, flexibilidade, proximidade entre as superfícies ou interfaces, e principalmente o relaxamento da tensão existente entre o substrato e a heteroestrutura nanométrica, que proporcionam motivações para aplicações em eletrônicos flexíveis e opto-eletrônicos.

No intuito de entender completamente quais efeitos estruturais e espectroscópicos são gerados em um material semicondutor ao fabricar-se nanomembranas, diversos tipos de heteroestruturas nanométricas livres do substrato foram fabricadas contendo emissores ópticos, tais como poços quânticos e pontos quânticos. Na prática, porém, a fabricação de nanomembranas contendo camadas ativas ou nanoestruturas escolhidas para emitir ou absorver especificamente em uma faixa espectral podem induzir tensões indesejadas causadas pela relaxação de tensão. Ademais, poços quânticos ou pontos quânticos crescidos na vizinhança de superfícies sofrem os efeitos do potencial criado na região de depleção.

Esse fenômeno é responsável pelo deslocamento de portadores de carga através da nanomembrana, que podem preencher ou serem removidos dos estados confinados do semicondutor, reduzindo ou favorecendo a recombinação elétron-buraco nessas estruturas cristalinas. No entanto, a formação desse potencial está associada não somente à quantidade de estados que se formam na superfície, mas também à localização desses estados em relação à posição do nível de Fermi. Com isso, haverá ao longo do material semicondutor, um deslocamento de cargas, conhecidas como cargas espaciais que formarão regiões de depleção, inversão ou acumulação, nos quais os poços quânticos ou pontos quânticos estão inseridos [3, 4].

Nesta dissertação será apresentado um estudo sobre as propriedades ópticas de pontos quânticos de InAs crescidos em heteroestruturas nanométricas e nanomembranas III-V. As amostras são formadas por camadas de GaAs/AlGaAs crescidas sobre uma camada sacrificial (sensível à ataque químico) de AlAs em substrato de GaAs (001) pela técnica de epitaxia de feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* - MBE). Para a fabricação das nanomembranas, usa-se o método de litografia e corrosão química (*etching*) para retirar a camada sacrificial e, após a remoção, a nanomembrana é transferida para um novo substrato de GaAs (001). Os pontos quânticos foram crescidos pelo modo Stranski-Krastanov sobre uma camada fina de InAs (*wetting layer*) de 1,8 monocamadas atômicas (ML) de espessura.

No Capítulo 2 nós apresentaremos alguns conceitos importantes sobre heteroestruturas semicondutoras. Discutiremos brevemente sobre o surgimento do estudo de nanoestruturas semicondutoras, com ênfase nos estudos sobre fabricação e aplicações de pontos quânticos e nanomembranas semicondutores. O Capítulo 3 é dedicado ao estudo de métodos de caracterização óptica de nanomembranas semicondutoras. Apresentaremos um estudo breve sobre propriedades ópticas de pontos quânticos de InAs com enfoque em espectros de fotoluminescência. E explicaremos como foi o processo de fabricação das amostras e os procedimentos experimentais para as medidas de fotoluminescência que serão descritas em seguida. No Capítulo 4 serão mostrados os resultados mais importantes estudados neste trabalho, que são focados nas propriedades ópticas de pontos quânticos inseridos em nanoestruturas e nanomembranas. Mostraremos como a proximidade entre os pontos quânticos e a superfície cristalina afetam a emissão radiativa dos pontos quânticos e como a criação de uma nanomembrana favorece a recombinação elétron-buraco nos estados confinados. Também serão mostrados os resultados referentes à relaxação da tensão nos pontos quânticos após

a fabricação das nanomembranas. O último capítulo apresenta as principais conclusões e perspectivas deste trabalho.

Capítulo 2

Heteroestruturas Semicondutoras

Heteroestruturas semicondutoras são estruturas que consistem em camadas de um ou mais semicondutores crescidos epitaxialmente sobre uma estrutura cristalina em comum, sendo vistas também como um cristal único no qual a ocupação dos sítios atômicos varia na interface, a qual chamamos de heterojunção. Geralmente, quando uma heteroestrutura é formada, existe uma diferença na posição em energia das bandas de condução e valência que leva ao alinhamento destas bandas (*band offsets*) [5, 6, 7, 8]. Tanto o alinhamento das bandas quanto a dopagem de impurezas podem ser controlados, o que torna essas características as principais fontes de interesse em heteroestruturas semicondutoras porque oferecem graus extras de liberdade às heterojunções.

A Figura 2.1 ilustra os três tipos de alinhamentos de bandas formados em heteroestruturas semicondutoras. Neste trabalho todas as heterojunções são do tipo *I* nas quais a região de energia proibida entre as bandas de condução (*gap* - E_g) de um material está completamente inserido dentro do *gap* de outro material distinto. Comumente usam-se heteroestruturas tipo *I* para fabricar poços de potenciais a partir do crescimento de camadas de heteroestruturas tipo *I* intercaladas entre materiais de *gap* maior e *gap* menor. Se a largura da camada central de material (E_g menor) é limitada a uma espessura da ordem do comprimento de onda de *de Broglie* (λ) dos portadores de carga do material, poderemos observar efeitos de quantização. A partir deste conceito, surgiram nas décadas de 70 e 80 diversos trabalhos teóricos e experimentais [9, 10, 11, 12] em que foram usadas camadas ultra-finas

para estudar a relação entre a diminuição das espessuras das camadas, o aumento do *gap* e efeitos de tunelamento em heteroestruturas que ficaram conhecidas como poços quânticos, definidas como heteroestruturas na qual o movimento dos portadores de carga é quantizado em apenas uma direção (2D).

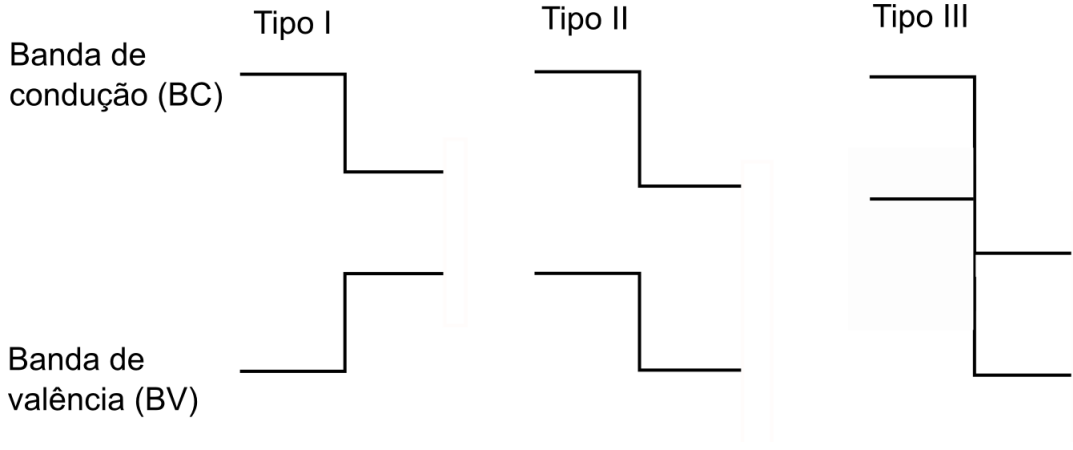


Figura 2.1: Representação esquemática dos três tipos de “band offsets” em heterojunções, organizados pelo alinhamento das bandas.

No final dos anos 80, com o conhecimento das principais propriedades dos poços quânticos, surgiu o interesse em estudar heteroestruturas com dimensionalidades ainda mais reduzidas, como fios quânticos [13] e pontos quânticos (PQs), nas quais o movimento dos portadores de carga é reduzido a 1D e 0D, respectivamente. Diagramas esquemáticos da morfologia e da densidade de estados eletrônicos $D(E)$ em função da energia E das estruturas cristalinas (a) sólido volumétrico, (b) um poço quântico, (c) um fio quântico e (d) um ponto quântico estão representados pelas Figura 2.2.

2.1 Pontos quânticos semicondutores

Pontos quânticos são nanocristais de espessuras pequenas o suficiente para exibir comportamentos quânticos. A completa redução das dimensões “infinitas” de um sólido a valores atômicos quebra o modelo clássico de estruturas de bandas da dispersão contínua da energia em função do momento cristalino. A estrutura de níveis de energia resultante dos pontos quânticos é discreta, como na física atômica, e as propriedades físicas dos pontos quânticos são, em sua maioria, semelhantes às propriedades de um átomo preso em uma caixa. Uma medida qualitativa do quão importantes são os efeitos de quantização e do quão larga é a

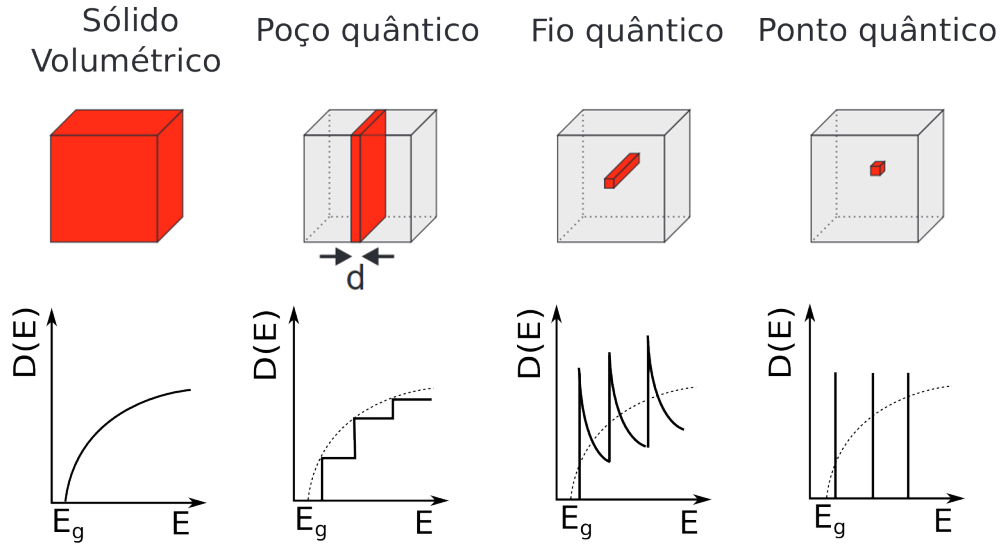


Figura 2.2: Diagrama esquemático do confinamento quântico e da densidade de estados $D(E)$ em função da energia E associada a elétrons confinados em um **a)** sólido volumétrico, **b)** poço quântico, **c)** fio quântico e **d)** ponto quântico.

energia de separação entre subníveis em um ponto quântico, é, novamente, o comprimento de onda de *de Broglie*, porém restringindo a geometria em três dimensões. Como um típico ponto quântico de 10 nm possui aproximadamente 10^4 ou mais átomos [14], o estudo dessas nanoestruturas em conjuntos ou individuais tornou-se uma oportunidade para utilizar pontos quânticos em dispositivos eletrônicos, como fonte de fótons únicos, fotodetectores e lasers [15].

O caminho para o desenvolvimento de pontos quânticos eficientes tornou-se cheio de obstáculos devido à dificuldade em se fabricar estruturas nanométricas. Os primeiros semicondutores de espessura nanométrica eram formados por CdS em vidro [16], para fabricar filtros de cor que foram utilizados por décadas. Efeitos quânticos em tais sistemas foram confirmados experimentalmente por Ekimov e Onushenko [17] em 1984. Nos últimos anos, no entanto, houve um desenvolvimento da fabricação de nanoestruturas utilizando efeito de auto-organização que ocorrem durante o crescimento de heteroestruturas tensionada [18, 19, 20, 15].

2.1.1 Crescimento de pontos quânticos auto-organizados

Para o crescimento de heteroestruturas semicondutoras existem três principais formas de crescimento epitaxial: Frank-van der Merwe (FvdM), Volmer-Weber (VW) e Stranski-Krastanov (SK) que são governados exclusivamente pelas energias de superfície e interface (Fig. 2.3).

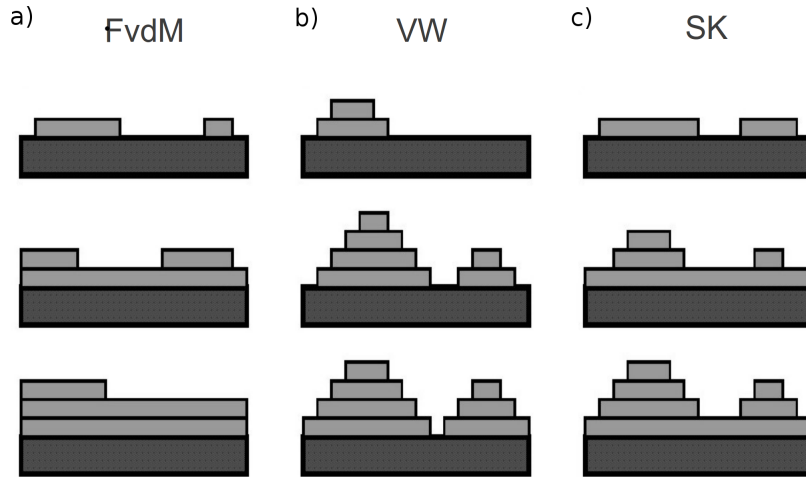


Figura 2.3: Diagrama esquematizado de três modos possíveis de crescimento: (a) Frank-van der Merwe (FvdM), (b) Volmer-Weber (VW) e (c) Stranski-Krastanov (SK). Figura retirada da referência [14].

Se a soma da energia γ_2 da camada superficial depositada com a energia γ_{12} da interface é menor que a energia da superfície do substrato, $\gamma_2 + \gamma_{12} < \gamma_1$, as camadas serão depositadas sobre o substrato de acordo com a forma de crescimento Fran-van der Merwe [21] (Fig. 2.3 a). Os átomos da superfície se fixam preferencialmente em sítios superficiais, resultando no crescimento coerente (o material depositado adota o parâmetro de rede do substrato) de camadas completas atômicas suaves. Se houver um aumento na soma das energias $\gamma_2 + \gamma_{12}$ o crescimento bi-dimensional das camadas pode tornar-se um crescimento no qual ilhas são formadas, como ocorre no crescimento da forma Volmer-Weber (Fig. 2.3 b).

O modo de crescimento Stranski-Kastranov é um processo intermediário caracterizado pelo crescimento 2D de camadas seguido pelo crescimento 3D de ilhas, como mostra a Figura 2.3 c). A camada em crescimento do material assume o parâmetro de rede **a** do substrato, no entanto, se o parâmetro de rede **a** do material depositado for consideravelmente maior que o parâmetro de rede do substrato, ocorre uma tensão mecânica (*strain*) que aumenta a medida em que a espessura da camada do material depositado cresce. Em uma determinada

espessura conhecida como *espessura crítica*, a energia de tensão entre as camadas epitaxiais do material torna-se tão grande que as ligações do material de maior a se expandem para que ocorra uma minimização da energia, ocasionando assim a formação de ilhas (pontos quânticos auto-organizados) que assumem o parâmetro de rede do material do qual elas são constituídas [14, 22], como indicado na Figura 2.4. Estas ilhas são conhecidas como pontos quânticos devido às dimensões nanométricas com as quais são formadas e a camada epitaxial depositada sobre o substrato, abaixo dos pontos quânticos, é conhecida como camada molhante ou *wetting layer*.

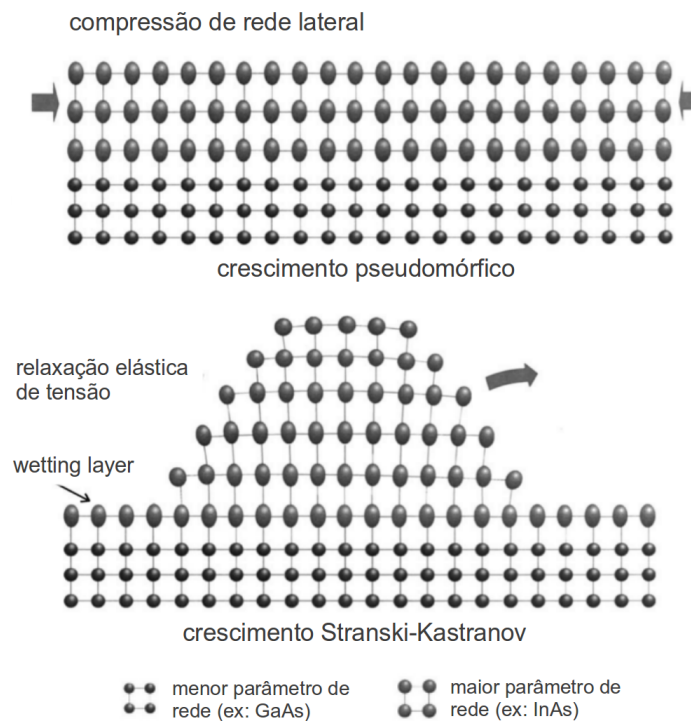


Figura 2.4: Ilustração da formação de ilhas durante o crescimento epitaxial de heteroestrutura semicondutora pelo modo Stranski-Krastanov. Figura modificada da referência [23].

A formação de ilhas sem defeito, como resultado do crescimento de heteroestruturas tensionadas, é um conceito sistematicamente explorado para a fabricação de pontos quânticos. Além da diferença entre parâmetros de rede ser um ponto crucial para o crescimento epitaxial, é importante notar que para obtermos pontos quânticos e filmes de alta qualidade óptica, os materiais crescidos devem ser similares ou iguais em relação à estrutura cristalina e ter a mesma valência (semicondutores III-V são mais facilmente crescidos sobre semicondutores III-V) [24]. As principais técnicas de deposição de camada por camada para a fabricação de

heteroestruturas cristalinas são

1. MBE (*molecular beam epitaxy*), que consiste em crescer filmes finos semicondutores a partir de um processo físico na qual ocorre deposição controlada dos materiais evaporados sobre um substrato cristalino aquecido em um ambiente de ultra-alto vácuo [25].
2. MOCVD (*metal organic chemical vapor deposition*) que difere da técnica de MBE por ser um processo químico de reação dos gases contendo os elementos químicos a serem depositados.

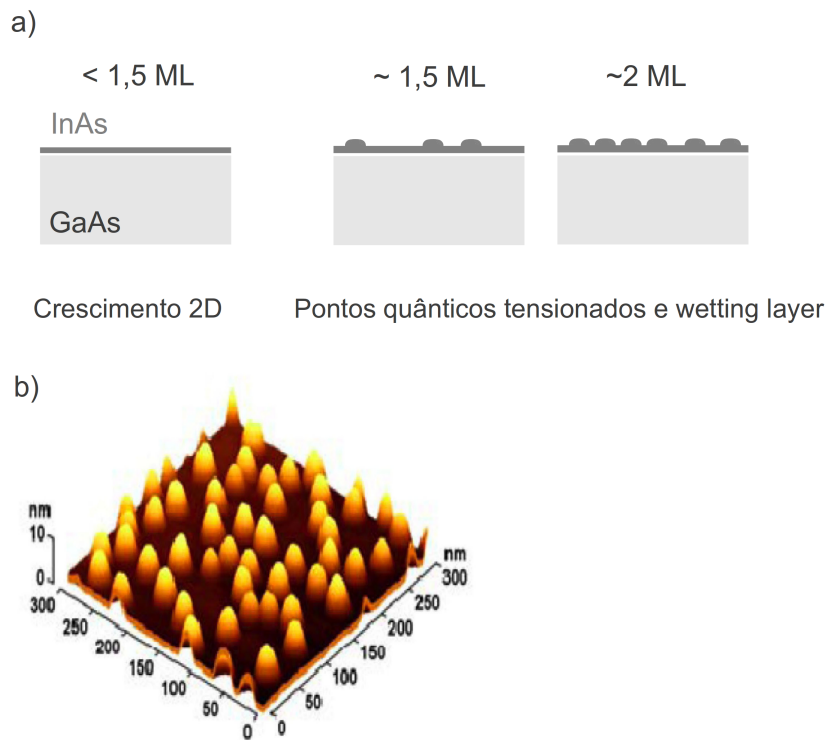


Figura 2.5: **a)** Diagrama esquemático do crescimento de pontos quânticos de InAs sobre o substrato de GaAs pelo modo Stranski-Krastanov. Para camadas de InAs $< 1,5$ ML sobre GaAs, temos um crescimento 2D. A partir desse valor, ocorre a formação de ilhas. **b)** Imagem de pontos quânticos auto-organizados de InAs sobre um substrato de GaAs obtida por microscopia de força atômica (AFM). Figura modificada da referência [15].

Os pontos quânticos de InAs presentes nas amostras estudadas neste trabalho foram formados pelo modo Stranski-Krastanov a partir da deposição pela técnica de MBE do material InAs sobre o substrato GaAs. Comumente, o crescimento da camada de InAs bi-

dimensional sobre o substrato de GaAs ocorre até uma espessura crítica mínima de 1,5 ML que corresponde a aproximadamente 4 Å de material [26]. A partir dessa espessura, devido à diferença entre os parâmetros de rede \mathbf{a} dos materiais InAs ($\mathbf{a} = 6,06 \text{ \AA}$) e GaAs ($\mathbf{a} = 5,65 \text{ \AA}$) ser de 7 %, ocorre o crescimento por Stranski-Krastanov de pontos auto-organizados tensionados de InAs, como indicado pela Figura 2.5 a). A Figura 2.5 b) mostra uma imagem de microscopia de força atômica (*atomic force microscopy* - AFM) de pontos quânticos de InAs sobre GaAs.

2.2 Regiões de depleção em heteroestruturas semicondutoras

Em um estudo mais simplificado de semicondutores, podemos levar em consideração que o semicondutor é um cristal perfeito de dimensões infinitas. Porém, quando fabricamos essas heteroestruturas, somente nos é possível obter estruturas de dimensões finitas, tal como as membranas semicondutoras estudadas neste trabalho, o que acarreta a presença de superfícies no semicondutor que são consideradas defeitos em um cristal perfeito por quebrar a periodicidade do potencial cristalino. Como consequência, cria-se uma deformação na estrutura de bandas do material por não ser mais possível impor uma condição de contorno cíclica, como afirma o Teorema de Bloch. Torna-se então possível a formação de outros estados a serem ocupados na superfície, que serão estudados a seguir.

Como a existência de uma superfície (Fig. 2.6) gera estados em toda a extensão do semicondutor em contato com o ar, inclusive no *gap*, dependendo do tipo de estados criados (estados **doadores** ou **aceitadores**) e da posição do nível de Fermi (E_F) na superfície, esses estados podem ser portadores de carga, que serão balanceados por uma carga oposta dentro do material semicondutor.

A posição do nível de Fermi no material semicondutor com superfície é determinada simplesmente pela condição de neutralidade das cargas, isto é, a densidade de carga dos estados de superfície (Q_{ss}) deve ser compensada por uma densidade de carga oposta dentro do semicondutor conhecida como *carga espacial* (Q_{sc}). O que leva à condição de neutralidade:

$$Q_{ss} = -Q_{sc} \quad (2.1)$$

A Figura 2.7 esboça um exemplo de uma camada de cargas superficiais, na qual uma

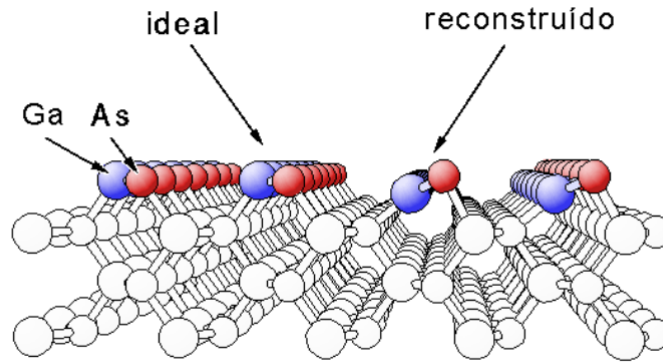


Figura 2.6: Imagem de uma estrutura cristalina de GaAs. À esquerda (**ideal**) está indicado o arranjo periódico de uma estrutura cristalina perfeita (infinita). À direita (**reconstruído**) está indicado a reconstrução do arranjo de atômico periodicidade de uma estrutura cristalina é quebrada (ex: superfície de um cristal).

densidade de carga negativa Q_{ss} dos estados tipo aceitador da superfície próximos ao meio do *gap* de um material semiconductor tipo n é compensada por estados doadores ionizados do semiconductor (Q_{sc}). A formação da camada de cargas espaciais, *i.e.*, o valor máximo da curvatura das bandas do cristal próximo à superfície (eV_s) pode ser entendida da seguinte forma: em uma região dentro do semiconductor distante da superfície, a posição do nível de Fermi em relação à banda de condução é determinada pela dopagem do material. Próximo à superfície o nível de Fermi fica fixo no ponto determinado pelos estados de superfície. A transferência de cargas da superfície ou para a superfície para equilibrar o nível de Fermi cria a região de cargas espaciais.

Os estados de superfície tipo aceitador, no entanto são inerentemente relacionados à existência de uma superfície; sua posição energética em relação à banda de condução é fixa e determinada por potenciais interatômicos. O nível de Fermi na superfície da estrutura cristalina localiza-se em posição diferente ao nível de Fermi no interior da estrutura, devido a formação de estados aceitadores. Esta situação por ser energeticamente desfavorável, não pode ser estável, gerando então, para equilibrar a energia, uma camada de cargas espaciais representado na Figura 2.7 por Q_{sc} devido aos elétrons deslocados para a superfície no intuito de igualar o nível de Fermi. Uma quase-macroscópica deformação da estrutura de bandas, *i.e.* uma curvatura para cima das bandas próximo à superfície permite aos estados

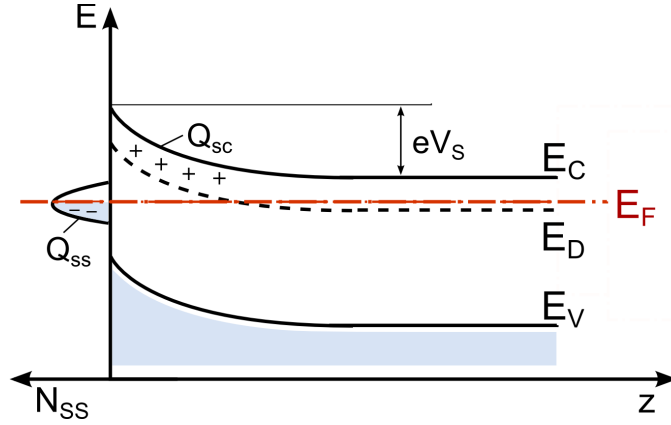


Figura 2.7: Esboço esquemático para um semiconductor tipo n . Q_{ss} representa a densidade de cargas dos estados de superfície. Q_{sc} representa a densidade de cargas espaciais formadas dentro do semiconductor. E_F , E_C , E_V representam as energias do nível de Fermi, banda de condução e banda de valência, respectivamente. E_D representa a energia dos doadores do material semiconductor. Figura retirada da referência [3].

de superfície atravessarem o nível de Fermi, desse modo diminuindo a densidade de cargas superficiais [3, 4].

Pela mesma razão, os estados doadores do semiconductor são elevados acima do nível de Fermi e estão vazios de elétrons, o que os leva a acumular cargas espaciais da região fixa ionizada de doadores (E_D). A posição exata do nível de Fermi na superfície dentro da banda de estados de superfície, e portanto o tanto que as bandas irão se curvar, são determinados pela condição de neutralidade (eq. 2.1). O equilíbrio encontrado na Figura 2.7 significa exatamente a compensação das cargas Q_{ss} pelas cargas espaciais Q_{sc} dentro de uma certa profundidade no material semiconductor.

A Figura 2.8 mostra um diagrama esquemático da estrutura de bandas dos três tipos de regiões de cargas superficiais em um semiconductor tipo n : **depleção**, **acumulação** ou **inversão**.

Devido à curvatura das bandas, elétrons livres da banda de condução são afastados da superfície, tornando a densidade de estados nesta região menor que a densidade de estados n_b dentro do semiconductor (região fora do alcance da curvatura de bandas na qual chamaremos de *bulk*). Este tipo particular de região de cargas espaciais é conhecida como **região de depleção**.

Em um semiconductor tipo n formado por doadores no *bulk* (Fig. 2.7), a região de depleção

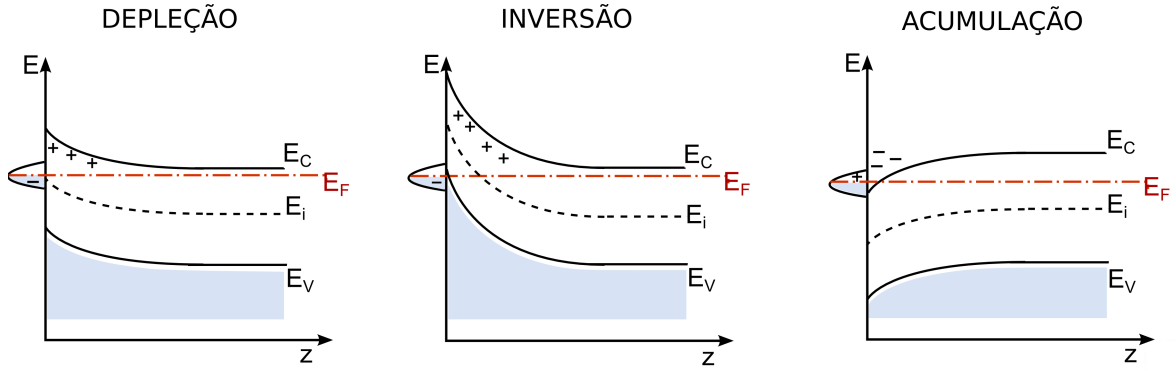


Figura 2.8: Esboço esquemático da curvatura de bandas da região de depleção em semiconductor tipo n . A região de depleção pode ser do tipo depleção, inversão e acumulação. E_F , E_C , E_V representam as energias do nível de Fermi, banda de condução e banda de valência, respectivamente e E_i é a energia intrínseca (energia localizada no meio do *gap*) do semiconductor [3].

está relacionada a uma diminuição na densidade de elétrons livres n_b (carga majoritária) e um aumento na densidade de buracos p_b (carga minoritária). No caso da **região de inversão**, o processo de formação da região de cargas espaciais é semelhante à região de depleção, porém a densidade de estados de superfície é tão alta que o nível de energia intrínseca E_i cruza o nível de Fermi próximo à superfície.

Já a **região de acumulação** surge apenas se os estados de superfície forem doadores. Caso esses estados estejam localizados em altas energias, eles podem estar parcialmente vazios e carregarem uma densidade de carga positiva Q_{ss} que é compensada por uma densidade de cargas superficiais negativas do interior do semiconductor. Esse acúmulo de cargas negativas curva a região de cargas superficiais para baixo. Em contraste com a região de depleção, onde a região de cargas espaciais forma-se a partir de doadores ionizados do *bulk*, a região de acumulação é formada por portadores de cargas livres.

A distribuição de cargas espaciais é então relacionada à curvatura das bandas eletrônicas, *i.e.*, o potencial na região de cargas espaciais [4, 3], via equação de Poisson (eq. A.9):

$$\frac{d^2V}{dz^2} = \frac{-\rho(z)}{\epsilon\epsilon_0}. \quad (2.2)$$

Uma região de depleção em um semiconductor tipo p é mostrada esquematicamente na Figura 2.9. Estados de superfície doadores parcialmente vazios carregam uma carga positiva Q_{ss} . A compensação é obtida por uma quantidade igual de cargas espaciais Q_{sc} negativas

devido a estados aceitadores do *bulk* E_A ocupados que são empurrados abaixo do nível de Fermi E_F . Essa carga espacial fixa no espaço está relacionada a uma curvatura negativa das bandas. As fórmulas para o cálculo do valor máximo da curvatura das bandas do cristal próximo à superfície eV_s encontram-se detalhadas no apêndice A.

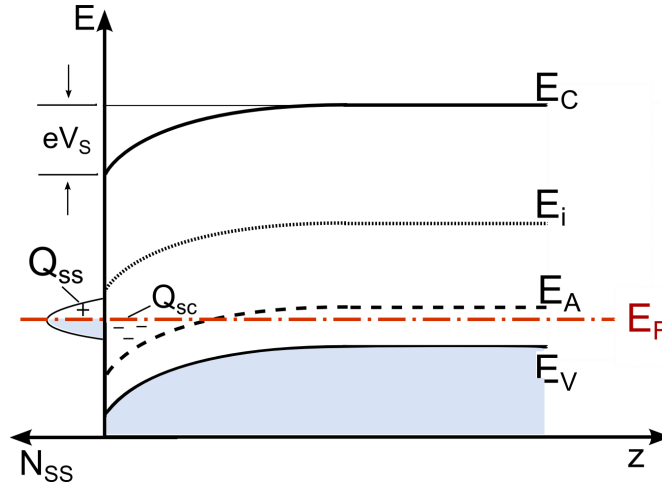


Figura 2.9: Diagrama esquemático da estrutura de bandas de uma região de depleção de cargas espaciais em um semiconductor tipo p dopado em baixa temperatura. Q_{ss} representa a densidade de cargas dos estados de superfície. Q_{sc} representa a densidade de cargas espaciais formadas dentro do semiconductor. eV_s é o curvamento da banda na superfície, E_i é a energia intrínseca, E_F a energia de Fermi e E_C e E_V são as bandas de condução e valência, respectivamente.

2.2.1 *Pinning* do nível de Fermi

Discutimos na seção passada que a curvatura das bandas do material semiconductor próximo à superfície depende da posição na qual os espaços de superfície são criados. A existência destes estados gera um deslocamento de cargas espaciais dentro do semiconductor para tornar a região energeticamente equilibrada. Com isso, o nível de Fermi na superfície localiza-se em posição diferente em relação à banda de condução quando comparado à sua posição no *bulk*.

Para uma dopagem e uma densidade de estados de superfície determinadas, alguns materiais semicondutores apresentam valores fixos para o nível de Fermi na superfície a que chamamos de *pinning*. A posição do nível de Fermi, sendo assim, não sofrerá variações a menos que se modifiquem o potencial químico ou a temperatura ao longo do semiconductor [4]. Na Figura 2.10 são mostrados cálculos numéricos dos valores da curvatura de bandas do

material GaAs (110) tipo p e tipo n exposto à superfície [27], que apresentam valores limites para a curvatura.

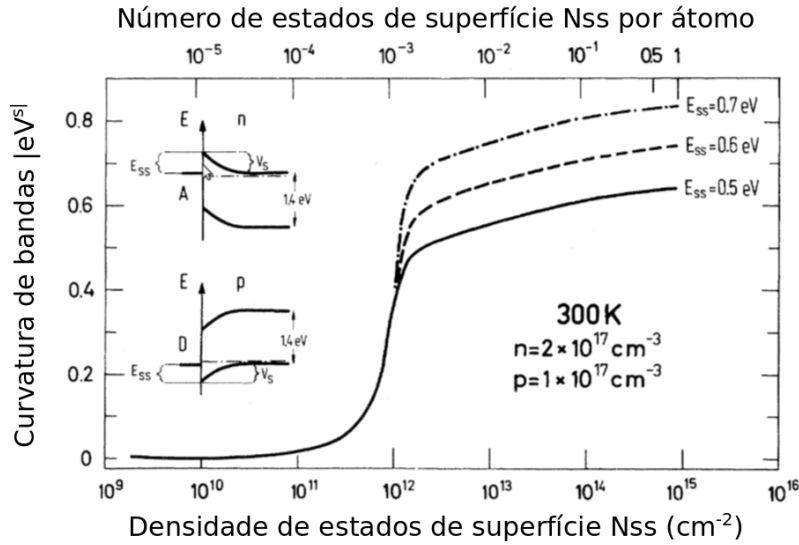


Figura 2.10: Curvatura de bandas absoluta $|eV_s|$ devido a níveis de estados de superfície aceitadores A_s e doadores D_s para GaAs(110) tipo n e tipo p . $|eV_s|$ é plotado *versus* a densidade de estados de superfície N_{ss} (embaixo) e o número de estados de superfície por átomos da superfície (acima). Figura modificada da referência [3].

Observamos na Figura 2.10 que o gráfico representa a curvatura absoluta das bandas $|eV_s|$ em função do número de estados de superfície por átomo e da densidade de estados de superfície N_{ss} . O valor das dopagens do semicondutor GaAs (110) ($n = 2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ e $p = 1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$) se mantêm constante e a separação entre os níveis de energia dos estados de superfície e a energia da banda de condução é dada por E_{ss} . Observamos que para N_{ss} menores $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ a curvatura das bandas é pequena, mas em uma densidade de aproximadamente $10^{12}/\text{cm}^2$, a curvatura das bandas varia rapidamente com o aumento de N_{ss} . A saturação final de $|eV_s|$ dá-se em um valor de N_{ss} de aproximadamente $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$. A partir dessa densidade de estados de superfície, o aumento de N_{ss} não causa uma variação significativa na curvatura das bandas. A explicação deste equilíbrio é que os estados de superfície estão localizados energeticamente próximos do E_F .

Cada aumento na densidade N_{ss} causa um aumento infinitesimal em $|eV_s|$ e uma neutralização dos estados levando a estabilização do nível de Fermi (*pinning*) quando N_{ss} alcança altas densidades ($N_{ss} \geq 10^{15}/\text{cm}^2$). Grosseiramente falando, a curvatura de bandas

satura quando o nível de Fermi cruza a banda de estados de superfície E_{ss} [3, 27].

2.2.2 *Pinning* do nível de Fermi em um semiconductor GaAs (001)

A Figura 2.10 mostra o valor do *pinning* de GaAs (110) E_{ss} em função da densidade de estados da superfície N_{ss} . Entretanto, como as amostras estudadas neste trabalho possuem camadas de GaAs (001) em contato com o ar, discutiremos brevemente os resultados obtidos por Pashley *et al.* [28] para o *pinning* de GaAs (001) em função da dopagem do semiconductor. A Figura 2.11 obtida experimentalmente a partir de imagens de STM (*Scanning Tunneling Microscope*), mostra a densidade de estados de superfície N_{ss} e a posição do nível de Fermi E_F em função do nível de dopagem para amostras tipo *n* e tipo *p*. No GaAs (001) tipo *n*, a densidade de estados da superfície aumenta significativamente quando o nível de dopagem atinge valores $\geq 10^{18}/\text{cm}^3$. E E_F é fixo um pouco acima do *gap* para todos os níveis de dopagem.

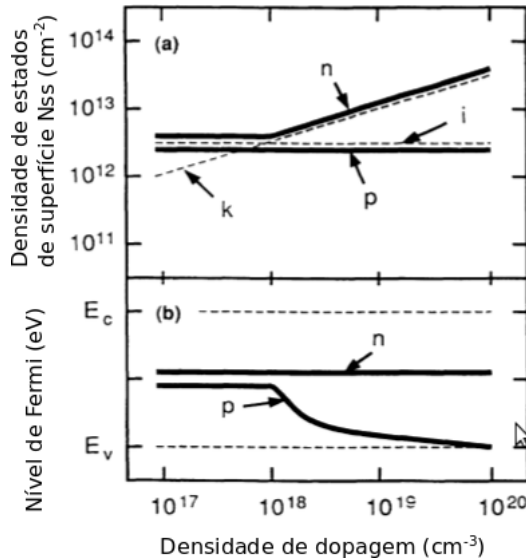


Figura 2.11: Esboço do comportamento da superfície do semiconductor GaAs(001) tipo *n* e tipo *p*. **a)** Densidade de estados de superfície N_{ss} em função do nível de dopagem. **b)** Nível de Fermi em função do nível de dopagem. Também foram plotados a densidade de estados de defeitos intrínsecos (*k*) e a densidade de estados de superfície necessária para manter o nível de Fermi no meio de E_g (*i*). Figura modificada da referência [28].

No GaAs (001) tipo *p*, observamos que a densidade de estados de superfície N_{ss} mantém-se constante, mesmo com o aumento do nível de dopagem do material. Porém o valor do

pinning do nível de Fermi varia abruptamente em aproximadamente $\geq 10^{18}/\text{cm}^3$. No caso das amostras estudadas neste trabalho ($p=2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$), o valor do *pinning* do nível de Fermi encontra-se logo abaixo do meio do *gap*.

2.2.3 Profundidade da região de depleção em um semiconductor GaAs (001) tipo p

Podemos estimar a profundidade da região de depleção usando a equação de Poisson (eq. A.9) e considerando que em um semiconductor tipo p as cargas espaciais são negativas (N_A), ou seja

$$Q_{sc} = eN_A d \quad (2.3)$$

onde Q_{sc} é a densidade de cargas superficiais (carga superficial por unidade de área), e é a carga do elétron e d é a espessura da camada de depleção. Dentro da região de depleção, os aceitadores estão completamente ionizados.

A equação de Poisson torna-se então

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = \frac{-\rho(z)}{\epsilon\epsilon_0} = \frac{-d\epsilon}{dz} = \frac{-\rho}{\epsilon\epsilon_0} = \frac{eN_A}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.4)$$

Uma integração simples leva a um campo elétrico dentro da região de cargas espaciais:

$$\epsilon(z) = \frac{-\rho}{\epsilon\epsilon_0} = \frac{eN_A}{\epsilon\epsilon_0}, \quad 0 \leq z \leq d. \quad (2.5)$$

Faz-se mais um integração para obter o valor do potencial dentro da região de depleção ($\phi(z)$) (Fig. 2.9):

$$\phi(z) = \phi_b - \frac{eN_A}{\epsilon\epsilon_0}(z-d)^2, \quad 0 \leq z \leq d \quad (2.6)$$

e o valor máximo do potencial eV_s na superfície é

$$V_s = \phi_s - \phi_b = \frac{-eN_A d^2}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.7)$$

Com os valores já estabelecidos nas seções anteriores $N_A \simeq 1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, $eV_s \simeq 0,6$ eV (Fig. 2.11) e $\epsilon(\text{GaAs}) = 12,9$, encontramos $d \simeq 200$ nm.

2.3 Nanomembranas Semicondutoras

Os pontos quânticos de InAs estudados neste trabalho foram crescidos entre camadas de uma heteroestrutura semicondutora de GaAs/AlGaAs. A estrutura e a fabricação das amostras estudadas são descritas em detalhe na seção 3.3.1.

Um filme semicondutor de até algumas centenas de nanômetros crescido sobre um substrato pode ser compreendido como uma nanoestrutura cristalina, porém ao utilizarmos métodos para desvincular camadas finas bem definidas do substrato, fabricamos uma estrutura conhecida como nanomembrana semicondutora (NM). Essa característica torna as nanomembranas heteroestruturas extremamente interessantes de analisar devido à maior flexibilidade, à proximidade entre as superfícies, e principalmente porque o processo de fabricação permite às nanomembranas serem livres de quaisquer restrições causadas pelo substrato rígido no qual a nanoestrutura semicondutora original foi crescida [2].

A Figura 2.12 ilustra exemplos de propriedades de nanomembranas semicondutoras. O exemplo a) ilustra nanomembranas estreitas em formato de fitas, fabricadas a partir de wafers de cristais únicos com alto fator de qualidade. Essa estrutura conduz a resultados interessantes, pois sua fabricação conserva o fator de qualidade presente no semicondutor original. Outro dispositivo interessante pode ser produzido ao depositar-se uma nanomembrana sobre um substrato elástico esticado. Ao liberar a tensão elástica desse substrato, a nanomembrana sofre uma compressão que cria regiões rugosas ao longo da heteroestrutura. (Fig. 2.12 b)

A Figura 2.12 c) ilustra um circuito heterogêneo de multicamadas tridimensionais sobre um substrato de plástico fabricado a partir de uma nanomembrana. Esses circuitos possuem elementos ativos em diferentes camadas que podem ser conectados através de vias metálicas, criando assim dispositivos sofisticados. O último exemplo citado brevemente neste trabalho é dado na Figura 2.12 d). Nesta figura vemos uma aplicação de nanomembranas em dispositivos bio-integrados. Uma membrana de 2 mm formada por um dispositivo com multiplexo, baseado em nanomembranas de silicone ($\simeq 2,5 \mu\text{m}$) em formato de fitas, está inserida no córtex humano. Neste exemplo, em especial, expomos as vantagens da utilização de nanomembranas em aplicações biomédicas, não somente pela pequena espessura, mas também pela flexibilidade que permite fabricar matrizes de eletrodos que estarão em contato com uma região maior da superfície. Estes e outros exemplos são explicados em detalhe na

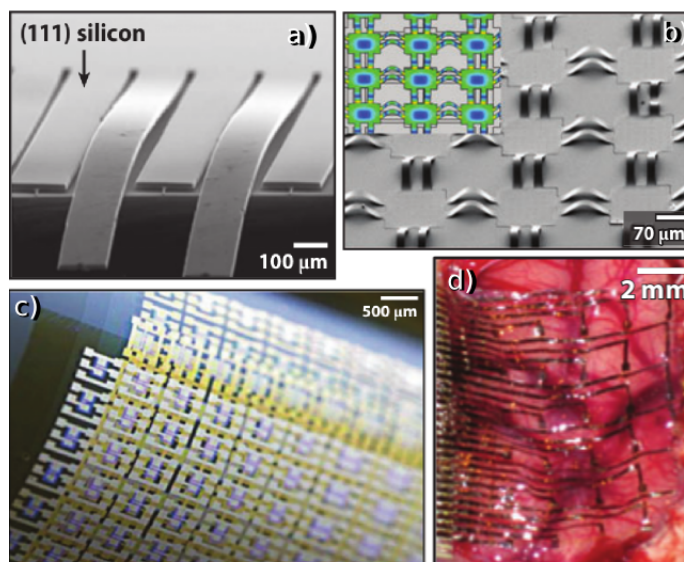


Figura 2.12: Imagens de nanomembranas semicondutoras utilizadas para a fabricação de dispositivos diversos. **a)** Nanomembranas de Si (111) com formato de fitas. **b)** Nanomembranas rugosas formadas sobre um substrato. **c)** Circuito tridimensional de multicamadas de espessura nanométrica depositado sobre um substrato de plástico. **d)** Imagem de um eletrodo ultra-fino depositado sobre a superfície de um cérebro de rato. Figura modificada da referência [29].

referência [29].

Além das características citadas acima, podemos acrescentar outras significativas como a alteração das propriedades elásticas em comparação a materiais *bulk* e a criação de estados de superfície, que serão exploradas neste trabalho.

Capítulo 3

Caracterização das Nanomembranas Semicondutoras

3.1 Fotoluminescência

Átomos emitem luz por emissão espontânea quando elétrons em estados excitados decaem para estados menos energéticos. Em sólidos, o processo de emissão eletromagnética é chamado luminescência, que pode ocorrer por diversas formas de excitação, porém a discussão desse capítulo será direcionada para fotoluminescência de materiais semicondutores, que é a reemissão de fótons após a matéria absorver radiação incidente de maior energia [30].

Os semicondutores apresentam luminescência inter-bandas quando um elétron é excitado para a banda de condução e decai para a banda de valência emitindo um fóton de energia equivalente ao *gap* do material. Para que o elétron seja excitado por radiação eletromagnética, é necessário que a energia da fonte emissora $h\nu_L$ seja maior ou igual a E_g . Ao absorver o fóton de energia $h\nu_L$, o elétron é excitado até um estado permitido na banda de condução. Porém, eles não permanecem muito tempo nesse estado inicial por perderem energia rapidamente por emissão de fônons. Esse processo é indicado pela cascata de transição para estados de menor energia realizado pelo elétron dentro da banda de condução (Figura 3.1 a). O processo de acoplamento elétron-fônon óptico é extremamente forte na maioria dos

sólidos e é um processo no qual o decaimento dos elétrons ocorre em tempos da ordem de 100 fs. Sendo a emissão de fônons um processo mais rápido que o tempo de vida de uma emissão radiativa (da ordem de nanossegundos) os elétrons podem relaxar até o fundo da banda de condução muito antes do tempo necessário para a emissão de fótons. A mesma condição é aplicada ao relaxamento de buracos na banda de valência.

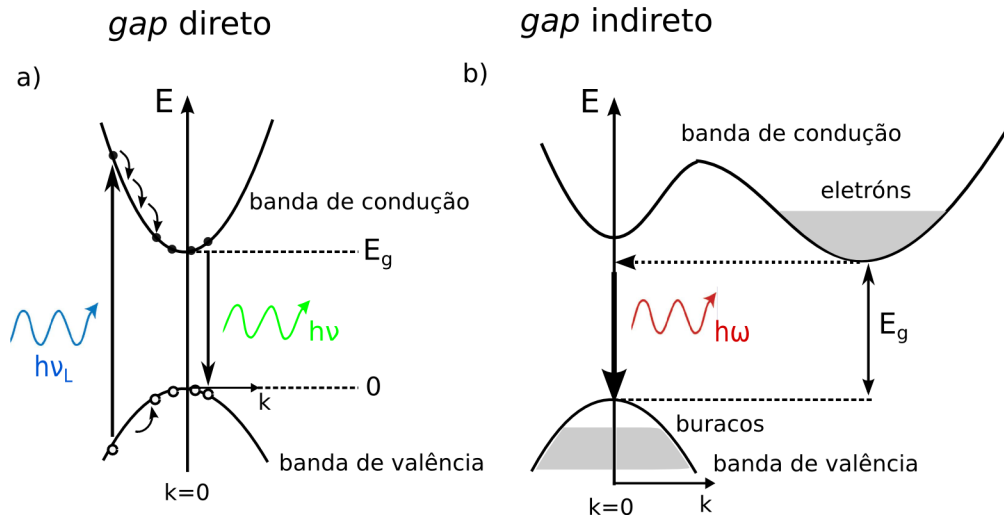


Figura 3.1: Diagrama esquematizado do processo de fotoluminescência. **a)** Semicondutor de *gap* direto. Após excitados por um fóton de energia igual ou maior que E_g , os elétrons e buracos relaxam emitindo fônons e se recombinam emitindo fótons. **b)** Semicondutor de *gap* indireto. A recombinação do par elétron-buraco depende da emissão de um fônon e um fóton. Figura modificada da referência [30].

A Figura 3.1 esboça também processos de excitação por absorção a) direta e b) indireta. Ao contrário dos materiais de *gap* direto, em um processo de absorção indireta os mínimos das bandas de condução e valência estão em diferentes pontos na primeira zona de Brillouin. Para haver conservação de momento, é necessário que haja absorção ou emissão de um fônon quando o fóton é emitido. Como o tempo de vida radiativo desse processo é consideravelmente maior em comparação à absorção direta, a eficiência da luminescência é muito menor devido à competição com a emissão não-radiativa. Por esta razão, semicondutores importantes como silício e germânio que possuem *gap* indireto, são naturalmente maus emissores de luz [30].

3.1.1 Espectros de Fotoluminescência

O espectro de fotoluminescência de uma heteroestrutura semicondutora apresenta comumente cinco transições (ou recombinações) características, representadas na Figura 3.2.

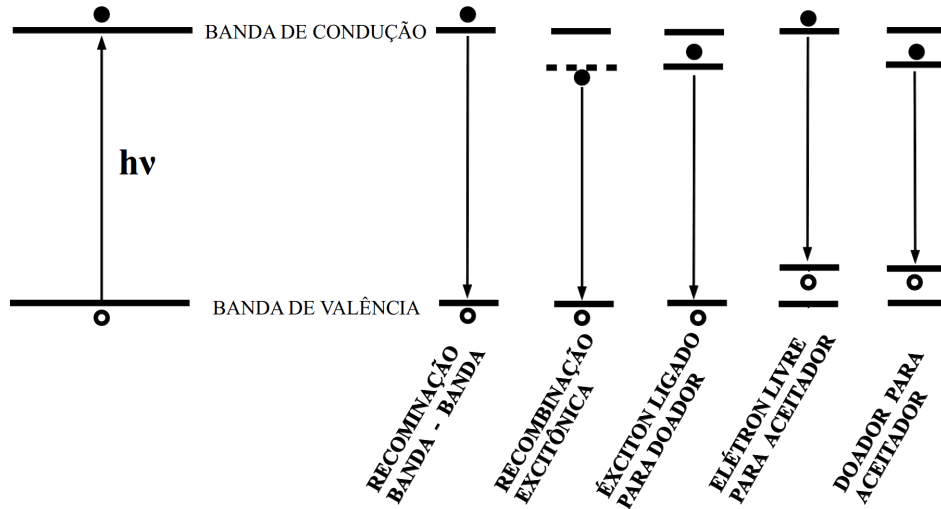


Figura 3.2: Transições comuns observadas em fotoluminescência. Excitação ocorre via absorção de um fóton como mostra o lado esquerdo da imagem. Recombinações radiativas diversas são mostrados do lado direito da imagem. Figura modificada da referência [31].

A transição banda-banda é dada pela recombinação dos elétrons livres da banda de condução com os buracos da banda de valência. Sendo assim, esta transição é direta ou indireta (Seç. 3.1), na qual o fóton emitido possui no mínimo o valor de E_g do semicondutor. No entanto, o par elétron-buraco, devido a uma forte atração Coulombiana, pode permanecer ligado ao invés de elétron e buraco se aniquilarem, formando abaixo do mínimo da banda de condução uma quase-partícula de carga neutra conhecida como éxciton. A recombinação excitônica gera então um fóton de energia menor que a recombinação banda-banda.

Um semicondutor não dopado excitado em temperaturas baixas terá emissão dominante dada pelos éxcitons, no entanto quando a temperatura aumenta, ocorre uma dissociação do éxciton para formar elétrons e buracos livres, favorecendo a recombinação banda-banda. A esses éxcitons presentes em semicondutores puros, damos o nome de éxciton livre. Entretanto, os éxcitons podem ser presos em diversos tipos de impurezas ou defeitos presentes em um semicondutor, formando éxcitons ligados. Um doador ou aceitador neutro (impurezas ou defeitos do cristal) e um éxciton podem formar ligações complexas conhecidas como

éxciton-doador ligado ou éxciton-aceitador ligado, respectivamente. A energia de ligação de um éxciton ligado é definida como a energia necessária para remover o éxciton da impureza. Os éxcitons pode também ser ligados a doadores e aceitadores carregados. Além destas recombinações radiativas, o material semiconductor pode apresentar recombinações de elétrons presentes em impurezas doadoras do cristal e buracos de impurezas aceitadoras, formando uma recombinação doador-aceitador.

Como já citado nos capítulos anteriores, as heteroestruturas estudadas nesse trabalho contêm pontos quânticos de InAs crescidos sobre GaAs, por isso, discutiremos brevemente um espectro característico de fotoluminescência de uma heteroestrutura *bulk* de GaAs, a partir das transições já discutidas aqui.

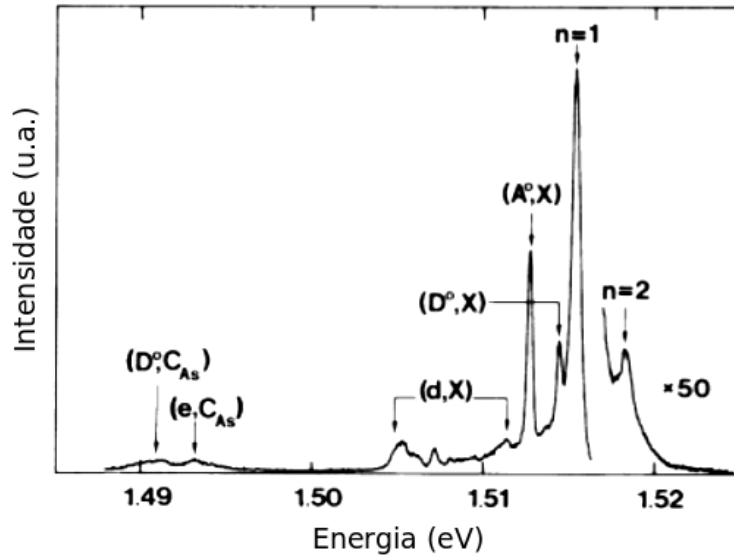


Figura 3.3: Espectro de fotoluminescência de uma amostra *bulk* de $3 \mu\text{m}$ de GaAs crescida por *MBE* medido em $T = 2 \text{ K}$ com intensidade de excitação de aproximadamente 100 mW/cm^2 . As linhas espectrais são atribuídas a transições envolvendo éxcitons e doadores-aceitadores, como indicado. Figura retirada da referência [32].

A Figura 3.3 mostra o espectro de fotoluminescência de uma amostra *bulk* de $3 \mu\text{m}$ de GaAs crescida por *MBE*, a temperatura $T = 2 \text{ K}$ e com intensidade de excitação de aproximadamente 100 mW/cm^2 , em que os processos de transição descritos acima são mostrados detalhadamente. Os picos descritos como $n=1$ (linha em $1,5153 \text{ eV}$) e $n=2$ descrevem as recombinações de éxcitons livres, (D^0, X) são as recombinações de éxciton ligado a doador

neutro (linha em 1,5143 eV), (A^0, X) são as recombinações de éxciton ligado a aceitador neutro (linha em 1,5126 eV), (e, C_{As}^0) são transições atribuídas a elétron na banda de condução e carbono aceitador (linha em 1,491 eV) e (D_0, C_{As}^0) são transições do tipo doador neutro e carbono aceitador. Entre os picos da estrutura excitônica e de recombinação de impurezas de carbono, região espectral entre 1,504 eV–1,512 eV, encontram-se as recombinações de éxcitons ligados a defeitos induzidos (d, X) [32].

3.2 Propriedades ópticas de pontos quânticos auto-organizados

O maior interesse na física de pontos quânticos é a quantização nas três direções espaciais, levando a níveis energéticos similares a níveis de energia atômicos. Em um sistema de pontos quânticos auto-organizados é possível medir o *gap* fundamental e a energia de separação entre os estados confinados para elétrons e buracos utilizando fotoluminescência. Os espectros de emissão dos pontos quânticos variam de acordo com fatores diversos como a potência de excitação e temperatura dos pontos quânticos; além disso, a *wetting layer* [26, 33] possui picos de emissão característicos para cada espessura crescida.

3.2.1 Ocupação de estados excitados dos pontos quânticos de InAs

Como discutido na Seção 3.1, a excitação por laser gera pares elétron-buraco que, no caso de amostras que contêm pontos quânticos, podem ser excitados na *wetting layer* se a energia do laser for superior ao *gap* da *wetting layer*. Alternativamente, se a energia do laser é maior que o *gap* do material hospedeiro, os pares elétron-buraco são excitados também no material que envolve os pontos quânticos.

Em ambos os casos, os portadores de carga relaxam dentro dos pontos quânticos, tal que o estado fundamental dos buracos e dos elétrons são ocupados (Fig. 3.4). Se os pontos quânticos são excitados com baixa potência, o espectro de emissão terá um largo pico (40 – 60 meV) devido a flutuações nos tamanhos dos pontos quânticos. Entretanto, se a intensidade de bombeio do laser é aumentada, tal que os pares elétron-buraco sejam gerados mais rapidamente do que eles podem ser recombinar, os estados excitados dos pontos quânticos são também ocupados e recombinações pode ocorrer a partir desses estados (Fig. 3.4) [15, 34].

Grundmann *et al.* propuseram um trabalho teórico e experimental [34] sobre a ocupação

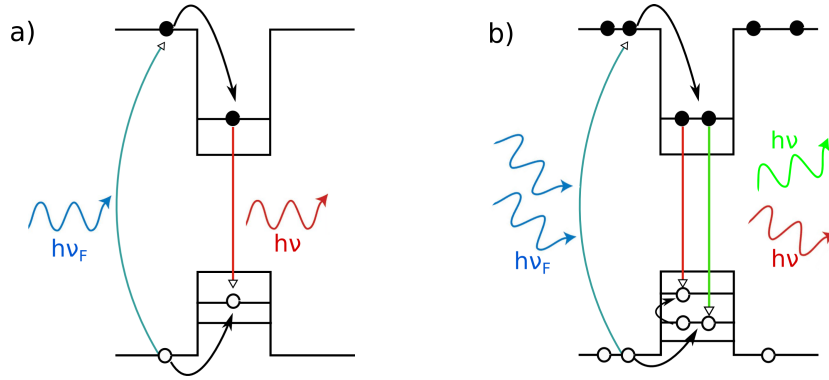


Figura 3.4: **a)** Emissão de um fóton de baixa energia mínima dentro do *gap* devido á recombinação de elétron e buracos localizados nos estados fundamentais, após excitação com potência baixa. **b)** Emissão de fótons com energias diferentes devido a recombinação de elétrons e buracos localizados nos estados fundamentais e excitados após excitação com potência alta.

dos estados excitados de pontos quânticos piramidais de InAs de base quadrada de lado $b = 12$ nm. Os pontos quânticos foram crescidos sobre GaAs (001) por MBE, com uma densidade 1×10^{11} PQs/cm² em uma *wetting layer* de 1,7 ML. E as medidas de fotoluminescência foram obtidas utilizando um laser de Ar-íon, admitindo potências de excitação máximas de 500 W/cm².

A descrição teórica será tratada brevemente neste trabalho, apenas para justificar os resultados experimentais abaixo. Recomendamos para melhor compreensão da fenomenologia dos cálculos teóricos, consultar as referências [34, 35]. Quando uma heteroestrutura é tensionada, como ocorre ao se crescer pontos quânticos, a tensão existente cria uma deformação na estrutura de bandas. Para calcular a distribuição de tensão em torno dos pontos quânticos, minimiza-se a energia total de tensão da estrutura usando teoria de elasticidade de meios contínuos (*continuum elastic theory*). Notou-se ao realizar os cálculos, que a distribuição de tensão depende pouco do tamanho do ponto quântico, mas é fortemente alterada por sua forma.

A maior parte da tensão confinada no ponto quântico é de caráter hidrostático, sendo a parte anisotrópica parcialmente transferida para a barreira (ponto quântico-material hospedeiro), restando uma quantidade mínima dentro dos pontos quânticos. Assim, a variação da banda de condução é então proporcional à tensão hidrostática, mas para calcular a deformação da banda de valência os autores usaram a solução de uma matriz hamiltoniana de

tensão 6×6 . Em adição aos potenciais de confinamento, o potencial piezoelétrico V_P devido a cargas piezoelétricas encontradas nas bordas dos pontos quânticos piramidais foi incluído.

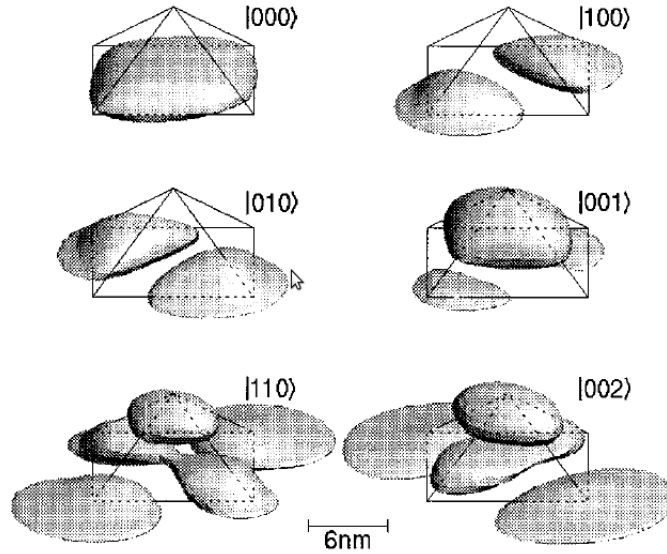


Figura 3.5: Funções de onda do estado fundamental e dos estados excitados de buracos em um ponto quântico piramidal de base quadrada de lado $\mathbf{b} = 12$ nm. Figura retirada da referência [34].

Com os novos potenciais calculados, os autores resolveram numericamente a equação de Schrödinger para uma partícula em três dimensões, usando uma massa efetiva anisotrópica variando localmente. Apenas um nível de energia dos elétrons é encontrado em um ponto quântico piramidal de base quadrada com lado $18 \text{ nm} \geq \mathbf{b} \geq 6 \text{ nm}$. Abaixo de 6 nm os níveis eletrônicos se misturam com os estados da *wetting layer*.

No entanto, existem vários níveis de energia para buracos para os quais as funções de onda são esboçadas na Figura 3.5 para pontos quânticos piramidais de lado $\mathbf{b} = 12$ nm. O estado fundamental do buraco tem uma sobreposição de 88% com o elétron do estado fundamental, e os estados excitados $|001\rangle$ e $|002\rangle$ tem uma larga probabilidade de recombinação de 34% e 11%, respectivamente, com elétrons do estado fundamental, ambos participando então das transições eletrônicas permitidas. Existe uma pequena probabilidade dos buracos nos estados $|100\rangle$, $|010\rangle$ e $|110\rangle$ recombinarem com o elétron no estado fundamental que é devido ao potencial piezoelétrico V_P .

As energias dos estados excitados dos buracos são indicadas na Figura 3.6 a). Os estados $|110\rangle$ e $|010\rangle$ serão degenerados se o efeito piezoelétrico for desconsiderado.

As energias das primeiras transições ópticas permitidas são mostradas na Figura 3.6 b)

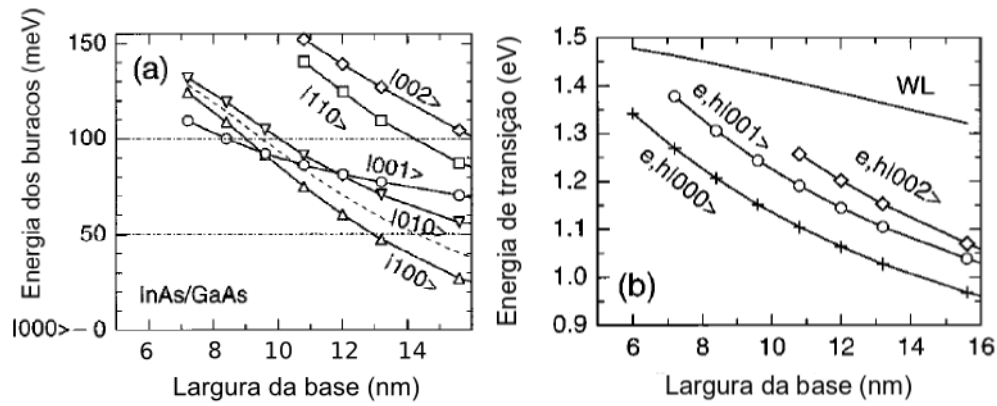


Figura 3.6: **a)** Separação dos níveis de energia dos estados excitados de buracos a partir do estado fundamental $|000\rangle$. **b)** Energia das recombinações elétron-buraco (e,h) incluindo a energia de ligação do éxciton em função do tamanho dos pontos quânticos. Figura modificada da referência [34].

em função do tamanho da base dos pontos quânticos. Observa-se que, em pontos quânticos piramidais de base com lado inferior a aproximadamente 7 nm, existe apenas a recombinação entre buracos e elétrons presentes nos estados fundamentais.

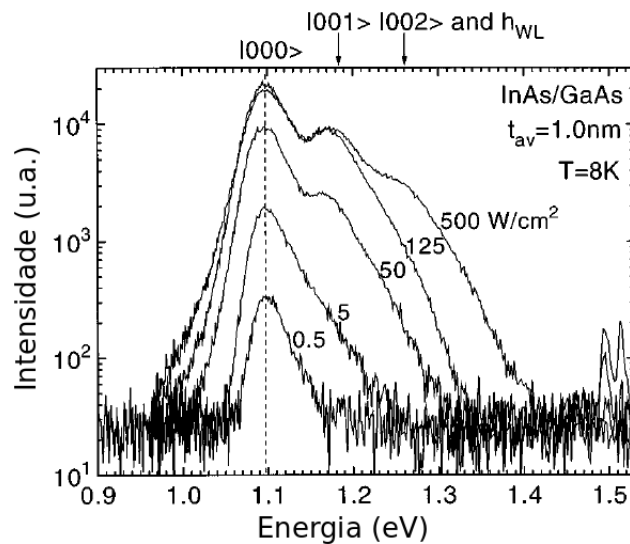


Figura 3.7: Espectro de fotoluminescência em diferentes potências de excitação (W/cm^2) de pontos quânticos piramidais de InAs sobre GaAs crescidos por MBE. Os três picos denominados $|000\rangle$, $|001\rangle$ e $|002\rangle$ indicam e transições previstas teoricamente para estados de buracos nos pontos quânticos. Figura modificada da referência [34].

A Figura 3.7 mostra o espectro de fotoluminescência dos pontos quânticos piramidais de base com lado de 12 nm com a potência de excitação variando entre 0.5 - 500 W/cm² que comprova a discussão acima. A intensidade da transição do estado fundamental $|000\rangle$ (1,1 eV) satura em 125 W/cm², quando a potência de excitação corresponde à taxa de criação de dois pares elétron-buraco por ponto quântico. Em tais valores de potência, o segundo pico aparece em 1,17 eV, ao qual é atribuído à transição envolvendo o estado de buraco $|001\rangle$. Finalmente, o terceiro pico em 1,24 eV surge devido ao estado de buraco $|002\rangle$ e ao contínuo de estados de buraco da *wetting layer*. A diferença entre as energias de emissão dos estados confinados dos pontos quânticos são de aproximadamente 70 meV.

3.2.2 Espectro de fotoluminescência de pontos quânticos de InAs em diferentes temperaturas

Para melhor compreensão dos resultados obtidos neste trabalho, é necessário conhecermos o comportamento de pontos quânticos de InAs a partir dos espectros de fotoluminescência em função da temperatura. Tamayo *et al.* [36] estudaram a emissão de pontos quânticos em

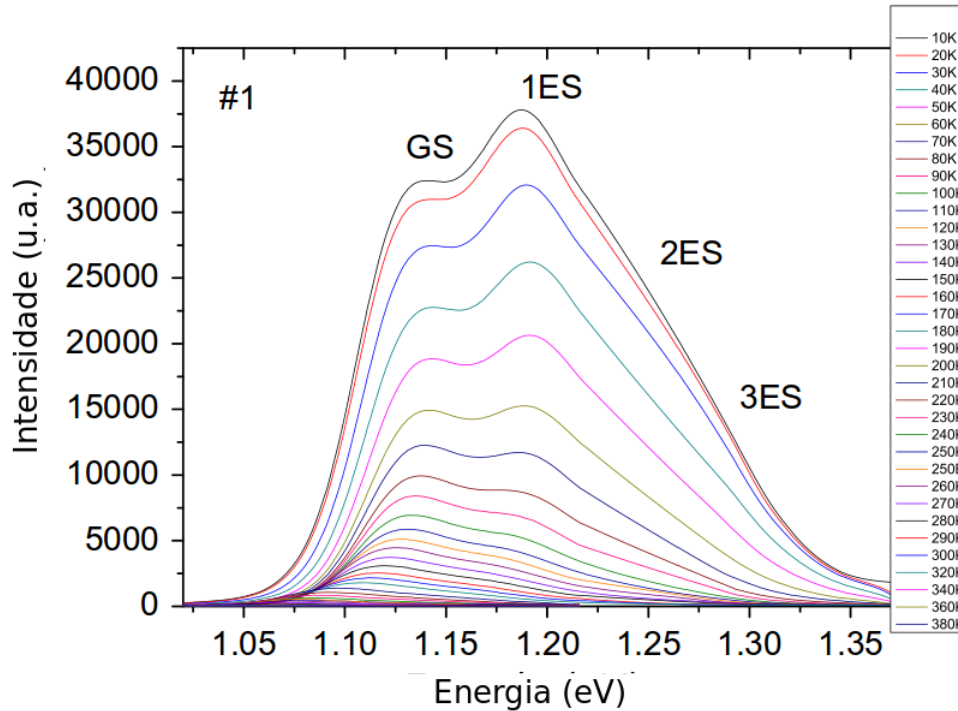


Figura 3.8: Espectro de fotoluminescência de pontos quânticos de InAs imersos em um poço quântico de InGaAs coberto por GaAs. Figura modificada da referência [36].

três diferentes amostras de semicondutores. Os pontos quânticos de InAs foram crescidos sobre uma *wetting layer* de 2,4 monocamadas atômicas e imersos em um fino poço de InGaAs (9 nm) coberto por uma camada (100 nm) de três diferentes semicondutores: GaAs, AlGaAs ou InAlGaAs, para formar outro poço quântico envolvendo os pontos quânticos [36]. A Figura 3.8 mostra o espectro de fotoluminescência de pontos quânticos InAs/InGaAs cobertos por GaAs.

Observa-se que, apesar da intensidade de emissão dos pontos quânticos variar, observamos uma mudança significativa na emissão das transições dos estados excitados somente a temperaturas acima de $T = 190$ K, onde a recombinação elétron-buraco no estado fundamental torna-se maior que a emissão do estado excitado.

3.3 Metodologia

3.3.1 Estrutura e fabricação das nanomembranas semicondutoras

Neste trabalho foram estudadas estruturas finas semicondutoras fabricadas na Alemanha, no IFW–Dresden, por Ângelo Malachias e Christoph Deneke, professores do departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais e do Laboratório Nacional de Nanotecnologia em Campinas, respectivamente [37].

Os filmes finos de 70 nm e 26 nm de espessura estudados neste trabalho são compostos de uma matriz de GaAs com barreiras de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ e pontos quânticos de $2 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ com densidade de $2 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ que seguem o modo de crescimento Stranski-Krastanov. Os pontos quânticos foram crescidos sobre uma *wetting layer* de 1,6 ML por MBE (*Omicron*) em um substrato GaAs (001) com uma dopagem tipo *p* de $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$.

A Figura 3.9 a) mostra um diagrama esquemático das amostras, no qual está indicado a espessura das camadas de cada material presente nas amostras. As espessuras com valores em preto representam as amostras de filmes de 70 nm e as espessuras em vermelho representam os dos filmes de 26 nm. Em rosa estão indicados a *wetting layer* e os pontos quânticos. O crescimento das camadas de GaAs/AlGaAs da amostra foram realizadas sobre uma camada sacrificial de AlAs de 50 nm de espessura que pode ser removida por uma solução de HF [37]. A Figura 3.9 b) mostra um esboço do potencial de confinamento esperado, em que os pontos quânticos estão localizados na região de menor energia das heteroestruturas.

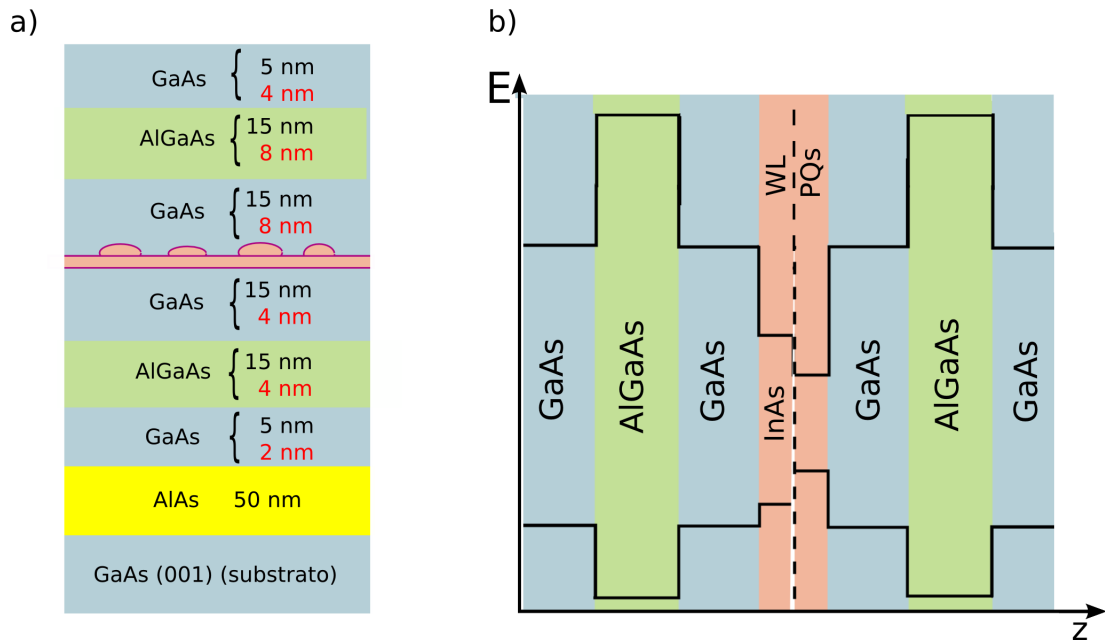


Figura 3.9: **a)** Representação da heteroestrutura semicondutora: as espessuras em preto representam as amostras de 70 nm e as espessuras em vermelho representam as amostras de 26 nm. **b)** Esboço esquemático da estrutura de bandas de energia das amostras. Figura modificada da referência [37].

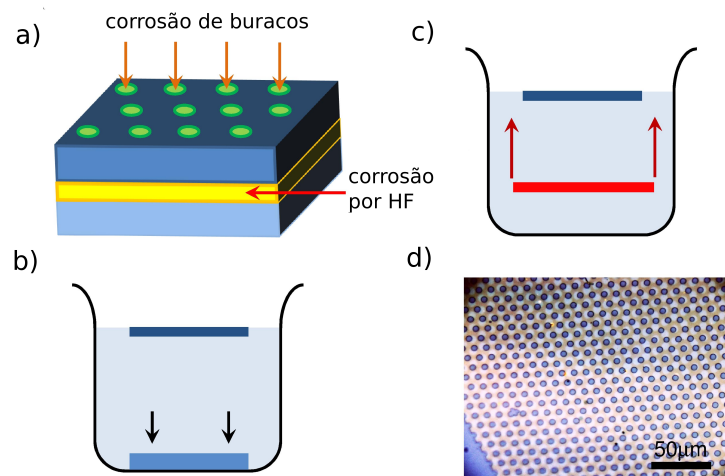


Figura 3.10: Diagrama do processo para a fabricação de nanomembranas semicondutoras **a)** litografia e corrosão da camada sacrificial (AlAs). **b)** a nanomembrana desprende-se do substrato original. **c)** "pesca-se" a nanomembrana com outro substrato de GaAs. **d)** Imagem óptica da amostra. Figura modificada da referência [37].

No intuito de produzir membranas finas (nanomembranas), usou-se o processo de litografia, no qual uma máscara com pequenos furos verticais de 2 μm de diâmetro inicial

(o diâmetro varia entre 4 μm e 5 μm após a corrosão) espaçados de 10 μm em uma rede hexagonal no plano da superfície, permitiu que fossem corroídos buracos usando a solução HBr (50 vol.%) : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5 mols/l) : CH_3COOH (100 vol.%) (2 : 1 : 1) para ter acesso à camada sacrificial de AlAs (Fig. 3.10 a). Após a litografia, a camada AlAs foi removida usando uma solução de HF (50 vol.%) : H_2O (1 : 800), permitindo que o filme fino se soltasse do substrato GaAs (001). A nanomembrana criada é então retirada da solução anterior (Fig. 3.10 b) e depositada sobre outro substrato de GaAs (001), como mostra a Figura 3.10 c) [38]. A Figura 3.10 d) mostra uma imagem óptica da nanomembrana semicondutora.

Os filmes finos de 70 nm e 26 nm estudados aqui serão indicados como ao longo deste trabalho *As-Grown-70* e *As-grown-26* respectivamente e as nanomembranas semicondutoras de 70 nm e 26 nm serão indicadas como *Lifted-70* e *Lifted-26*, respectivamente.

3.3.2 Montagem experimental

A Figura 3.11 mostra uma diagrama esquemático da montagem experimental utilizada para medirmos o espectro de fotoluminescência das amostras indicadas acima.

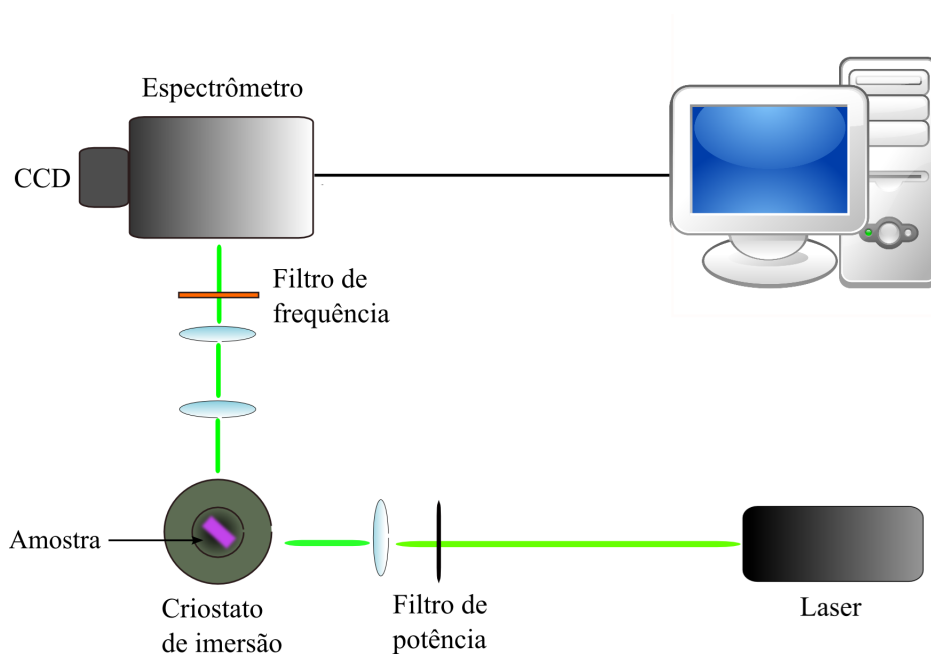


Figura 3.11: Diagrama esquemático da montagem experimental para a realização das medidas de fotoluminescência.

Um laser de argônio (Ar), *Modu-Laser, LLC*, com comprimento de onda de 514 nm, é direcionado sobre um criostato de imersão que contém um fluxo de gás He para manter as

amostras sob temperaturas entre 10 K e 15 K. As amostras ficavam posicionadas verticalmente e inclinadas em aproximadamente 45 graus em relação à direção de incidência do laser. Entre o laser e a amostra encontram-se um filtro de potência gradual e uma lente com distância focal $f = 15$ cm que converge o feixe sobre a amostra em uma área $\sim 13 \times 10^{-4} / \text{cm}^2$, excitando assim um número aproximado de 10^6 pontos quânticos.

A emissão espalhada da amostra é coletada por uma lente com distância focal $f = 10$ cm que colima o feixe emitido sobre outra lente com distância focal $f = 10$ cm. O feixe é convergido para o ponto focal do espectrômetro *Andor*, que possui uma fenda de largura variável, porém para os nossos experimentos a mantivemos em $100 \mu\text{m}$. O feixe de luz sofre dispersão ao incidir na rede de difração e então cada comprimento de onda emitido pela amostra é coletado pela câmera CCD *Andor iDus*. Entre o feixe de luz espalhado pela amostra e o espectrômetro há um filtro de frequência que corta comprimentos de onda abaixo de 550 nm para evitarmos coletar a luz do laser espalhado pela amostra.

Capítulo 4

Discussão dos resultados

4.1 Amostras: As grown-70 e As-grown-26

4.1.1 Espectro de fotoluminescência da amostra As-grown-70

Escolhemos inicialmente analisar a curva da amostra As-grown-70. A Figura 4.1 mostra o espectro de fotoluminescência da amostra As-grown-70 quando excitada com uma potência $I = 13,8 \text{ W/cm}^2$ à temperatura de $T = 13 \text{ K}$. Observam-se recombinações radiativas com energia $1,492 \text{ eV}$ e $1,519 \text{ eV}$ que correspondem, respectivamente, a recombinações de elétrons e buracos de impurezas de carbono e éxcitons ligados à impurezas. Estas duas recombinações são características da emissão do material GaAs crescido por MBE, quando excitado em temperaturas baixas [32]. Este resultado está indicado na Seção 3.1.1, Figura 3.3. Observa-se também um pico em $1,475 \text{ eV}$ que corresponde à emissão da *wetting layer* [26, 33]. Entre $1,40 \text{ eV}$ e $1,10 \text{ eV}$ existe uma emissão larga correspondente às transições dos pontos quânticos.

O espectro de fotoluminescência da amostra As-grown-70 indica, entre as energias $1,40 \text{ eV}$ e $1,10 \text{ eV}$, a emissão de estados excitados dos pontos quânticos e a saturação do estado fundamental (a emissão dos estados excitados tem intensidade maior que a emissão do estado fundamental). No entanto, de acordo com a literatura [34, 35, 15], a potência de excitação utilizada é baixa e não poderia ser suficiente para excitar qualquer estado além do funda-

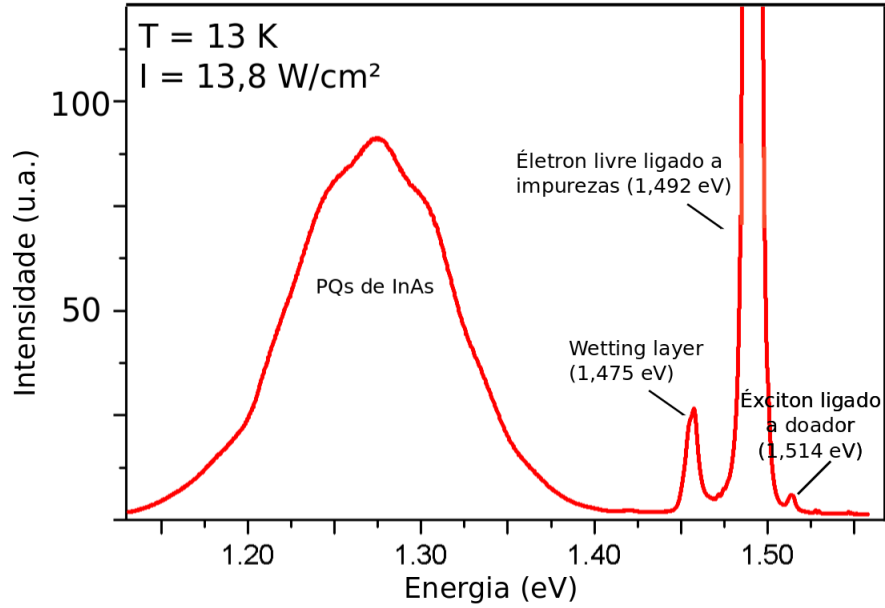


Figura 4.1: Espectro de fotoluminescência do filme fino de 70 nm (As-Grown-70), a temperatura de $T = 13$ K. Potência de excitação $I = 13,8$ W/cm².

mental. Este resultado leva-nos a afirmar que o nível de Fermi localiza-se dentro da banda de valência dos pontos quânticos (devido à dopagem tipo $p = 2 \times 10^{15}$ /cm³), o que permite que haja vários estados de buracos nos pontos quânticos que serão ocupados por quaisquer elétrons que estejam na banda de condução. Esta afirmação é validada pelo gráfico da Figura 4.2 no qual os pontos quânticos são submetidos a diferentes potências de excitação. Observamos que, apesar de variarmos a potência entre 0,06 W/cm² e 13,8 W/cm², todos os estados excitados ainda continuam presentes no espectro de emissão.

A Figura 4.2 também nos mostra que a variação de energia ΔE entre os níveis dos estados é de aproximadamente 30 meV. Sáfar *et. al* [39] discutem que a emissão dos pontos quânticos é dada a partir da recombinação entre a energia fundamental dos elétrons com diversos níveis de buraco na qual a separação das energias possuem um valor também de ~ 30 meV para pontos quânticos de 2 nm \times 20 nm. Estas transições ocorrem porque os pontos quânticos não tem simetria cilíndrica ¹ [34, 35]. Estes resultados estão de acordo com a breve discussão feita na Seção 3.2.1, na qual Grundmann *et al.* [34] mostraram que para pontos quânticos piramidais de base $\mathbf{b} = 12$ nm os picos de emissão dos estados ocupados possuem um espaçamento da ordem de 75 meV. O que é esperado porque sabemos que quanto menor

¹Pontos quânticos crescidos por MBE adquirem o formato piramidal naturalmente, com isso as transições não necessitam obedecer às regras de seleção impostas às estruturas cilíndricas.

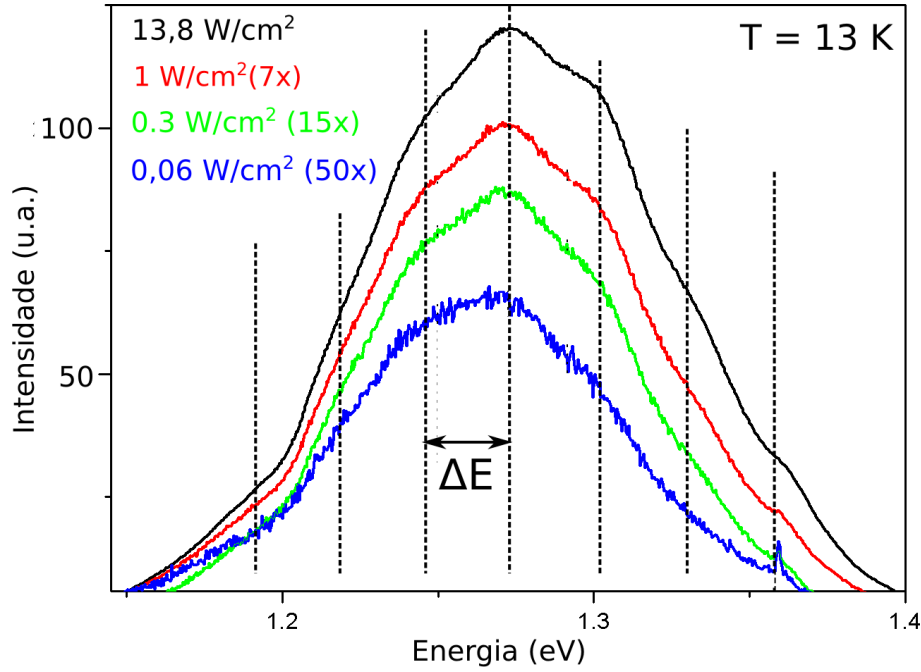


Figura 4.2: Espectro de fotoluminescência de pontos quânticos da amostra As-grown-70 variando a potência de excitação entre $0,06 \text{ W/cm}^2$ e $13,8 \text{ W/cm}^2$.

a base do ponto quântico, maior será o espaçamento entre os níveis de energia dos estados confinados.

No entanto, além da dopagem, é necessário analisarmos se a região de depleção também afeta o espectro de emissão dos pontos quânticos.

4.1.2 Contribuição da região de depleção na emissão dos pontos quânticos

Para explicarmos qualitativamente qual a contribuição fornecida pela região de depleção na emissão dos pontos quânticos, é necessário lembrarmos que a presença de uma superfície gera na heteroestrutura estados de superfície que doam ou recebem elétrons da banda de condução, levando à criação de uma região de cargas espaciais dentro do material, o que causa, como já explicado na seção 2.2, a curvatura das bandas de condução e valência na região da heteroestrutura próximo à superfície.

Nos caso das amostras medidas, temos uma dopagem residual não-intencional tipo $p = (2 \times 10^{15} / \text{cm}^3)$ e na superfície uma camada de GaAs (001) (Fig. 3.9). O surgimento de cargas superficiais no semiconductor GaAs (001) leva a uma reorganização da estrutura de banda na qual o valor do nível de Fermi na superfície tem uma posição fixa logo abaixo do meio do *gap*, como indicado na Figura 2.11. Para que a condição do *pinning* do GaAs seja satisfeita o

valor da energia intrínseca $E_i = 0,75$ eV deve estar aproximadamente na mesma posição de E_F na superfície e a região de cargas espaciais não pode ser do tipo inversão ou acumulação, o que nos leva a afirmar que as amostras estudadas neste trabalho possuem regiões de cargas espaciais do tipo **depleção**.

A região próxima da superfície tem carga negativa criada pelo deslocamento de elétrons dos estados de superfície para o interior do semiconductor de modo a equilibrar o nível de Fermi. O perfil do potencial próximo à superfície é ilustrado esquematicamente na Figura 4.3

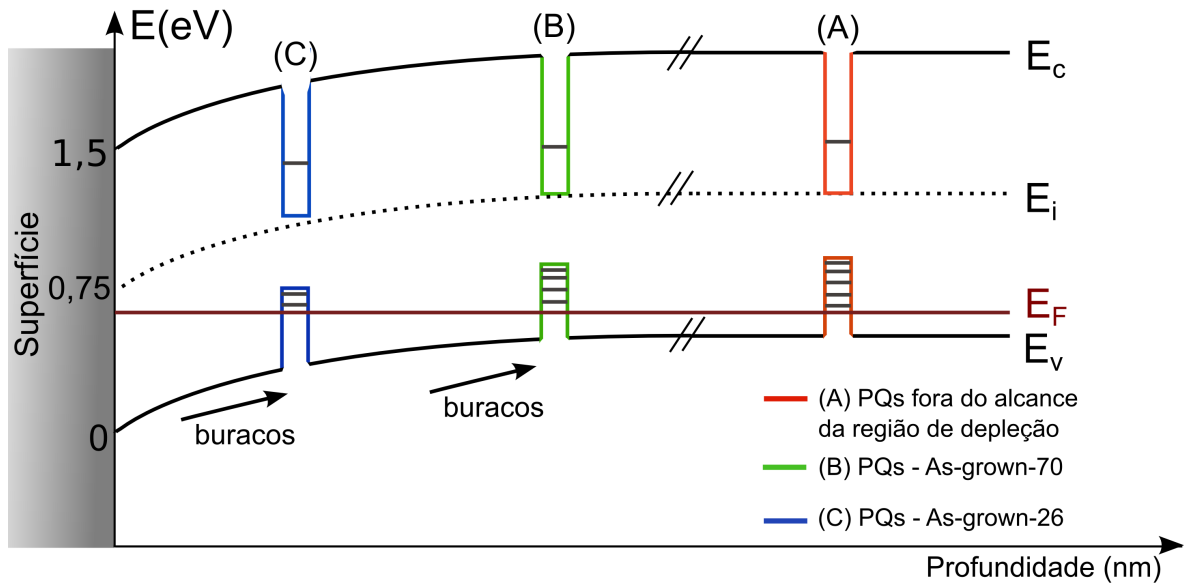


Figura 4.3: Esboço da estrutura de bandas de energia de uma heteroestrutura com superfície. E_C , E_i , E_F e E_V representam a energia da banda de condução, energia intrínseca, energia de Fermi e energia da banda de condução, respectivamente. (A) representa os pontos quânticos da amostra As-grown-26, (B) representa os pontos quânticos da amostra As-grown-70 e (C) representa os pontos quânticos localizados fora do alcance da região de depleção.

Para analisarmos melhor a contribuição da região de depleção em pontos quânticos crescidos próximos à superfície, é necessário compararmos os gráficos de emissão das amostras As-grown-70 e As-grown-26.

4.1.3 Análise comparativa entre as amostras fixas ao substrato As-grown-70 e As-grown-26

Espera-se, a partir da discussão acima, que o mesmo comportamento ocorra na amostra As-grown-26, porque os pontos quânticos encontram-se extremamente próximos à superfície, como mostra a Figura 4.3. Porém, por mais que os buracos se desloquem para os pontos quânticos, o número de estados não ocupados é consideravelmente inferior à amostra As-Grown-70, devido à posição do nível de Fermi dentro dos QDs, o que causa a saturação dos buracos nos pontos quânticos, forçando-os a se deslocarem para as regiões de mínimo global de energia ao longo da nanoestrutura.

Notamos este comportamento na Figura 4.4, que mostra os espectros de fotoluminescência das amostras As-grown-70 e As-grown-26 medidos a $T = 30$ K e potência de excitação $I = 2,2$ W/cm². Observamos que a razão entre a emissão dos picos característicos do GaAs e a emissão dos pontos quânticos é maior na amostra As-Grown-26 e que a emissão dos estados excitados do conjunto de pontos quânticos da amostra As-grown-26 é consideravelmente maior que na amostra As-grown-70. Ou seja, há um número maior de buracos populando os pontos quânticos da amostra As-grown-70, restando poucos para se deslocarem ao GaAs.

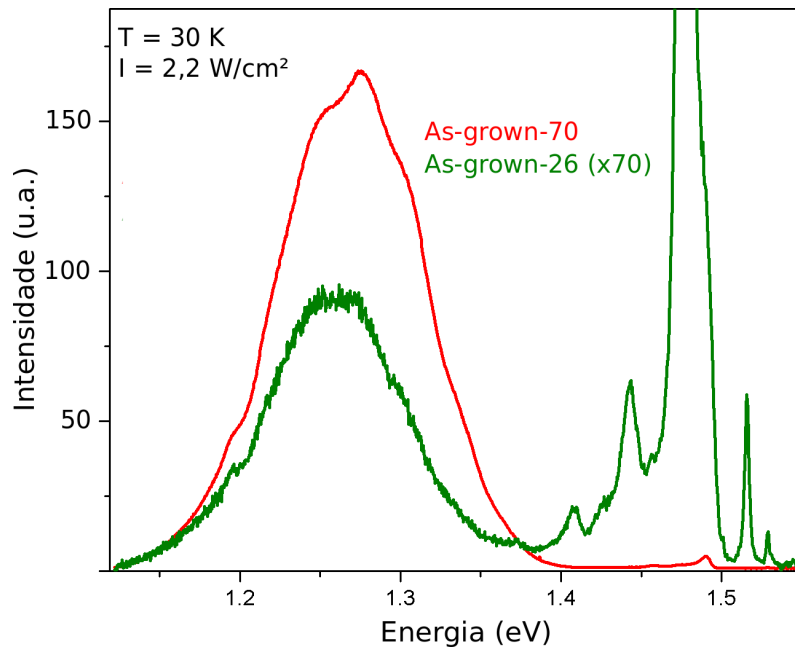


Figura 4.4: Espectro de fotoluminescência dos pontos quânticos das amostras As-grown-70 e As-grown-26. Potência de excitação $I = 2,2$ W/cm².

4.2 Amostras: Lifted-70 e Lifted-26

Resultados significantes foram obtidos também nas amostras Lifted-70 e Lifted-26 medidas em $T = 13\text{ K}$ e $T = 30\text{ K}$ e potência de excitação $I = 13,8\text{ W/cm}^2$ e $I = 2,2\text{ W/cm}^2$, respectivamente. Quando fabricamos uma membrana, criam-se em ambos os lados da amostra estados de superfície, como já discutido na Seção 2.3, formando então regiões de cargas espaciais. Como as amostras são compostas dos mesmos semicondutores, podemos afirmar que as nanomembranas possuem a curvatura de bandas associada a um potencial que pode ser obtido pela superposição dos potenciais das amostras fixas aos substrato (As-grown).

4.2.1 Análise comparativa entre as amostras fixas aos substrato (As-grown) e membranas (Lifted)

A Figura 4.5 mostra gráficos comparativos de fotoluminescência entre as amostras fixas aos substrato e nanomembranas.

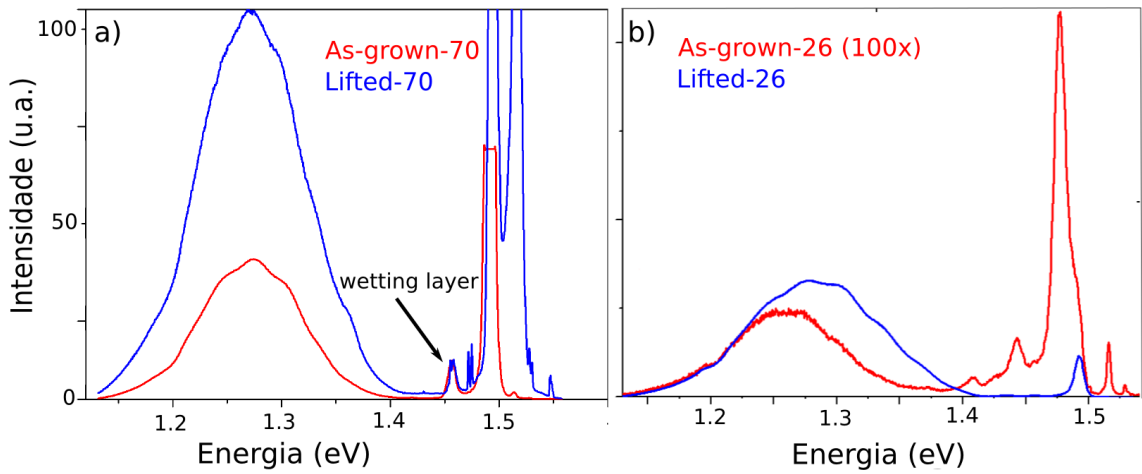


Figura 4.5: Gráfico comparativo dos espectros de fotoluminescência dos pontos quânticos de: **a)** amostras As-grown-70 e Lifted-70 excitadas com uma potência $I = 13,8\text{ W/cm}^2$ a uma temperatura $T = 13\text{ K}$. **b)** amostras As-grown-26 e Lifted-26 excitadas com uma potência $I = 2,2\text{ W/cm}^2$ a uma temperatura $T = 30\text{ K}$.

As Figuras 4.5 a) e b) mostram os resultados da emissão do conjunto de pontos quânticos das amostras As-grown-70/Lifted-70 e As-grown-26/Lifted-26, respectivamente. Observamos que o espectro de emissão da amostra Lifted-70 é maior que o espectro da As-grown-70 (a normalização dos espectros foi realizada a partir do pico da *wetting layer*), porém os

resultados obtidos para as amostras de espessura 26 nm foram extremamente significativos porque a emissão da amostra Lifted-26 é consideravelmente superior à emissão da amostra As-grown-26.

Para entendermos os comportamentos observados nos gráficos da Figura 4.5 é necessário esboçarmos novamente a estrutura de bandas das heteroestruturas finas próximas à superfície (Fig. 4.6).

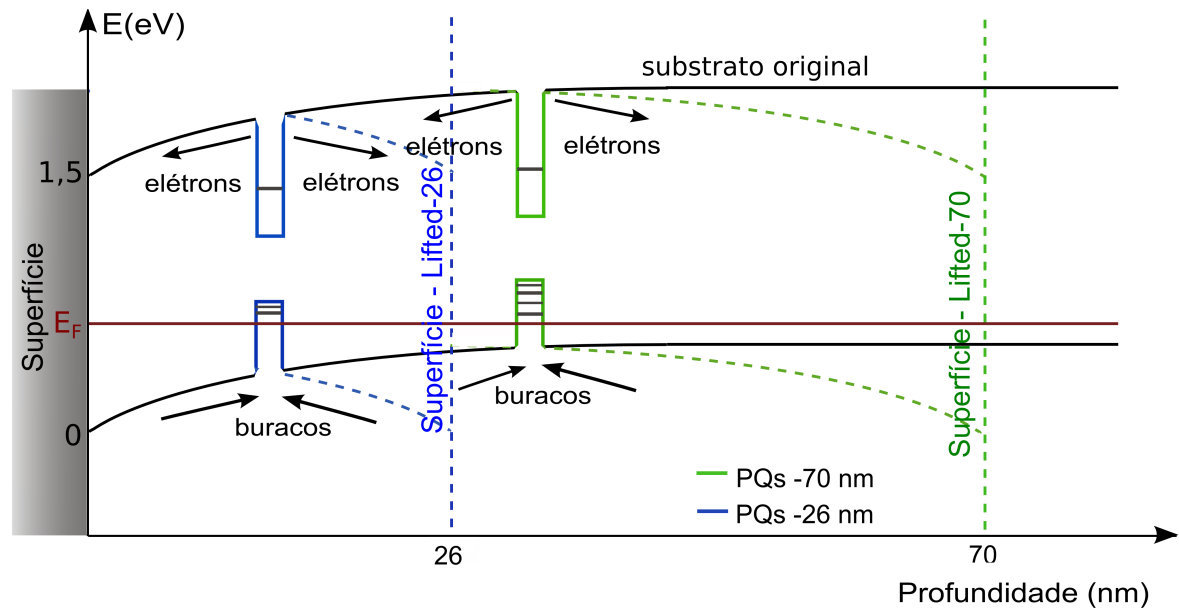


Figura 4.6: Esboço da estrutura de bandas das heteroestruturas de 70 nm e 26 nm. As linhas cheias representam a estrutura de bandas das amostras As-grown-70 e As-grown-26 que possuem apenas uma superfície. As linhas tracejadas cheias representam a estrutura de bandas das amostras Lifted-70 e Lifted-26 quando cria-se outra superfície.

A deformação da estrutura de bandas em uma nanomembrana devido à região de cargas espaciais causa o deslocamento dos buracos de ambos os lados para dentro da amostra devido ao campo elétrico associado ao potencial da região de depleção que afasta os buracos da superfície. Como o conjunto de pontos quânticos é a região de menor energia em todas as amostras (vide Figura 3.9), os buracos tendem a se localizar dentro dos pontos quânticos. Aumentando a recombinação do par elétron-buraco, o que a um aumento de intensidade, como vemos no gráfico comparativo das amostras de 70 nm (Fig. 4.5 a).

No entanto, os resultados obtidos para as amostras de 26 nm (Fig. 4.5 b) mostram que, além de um aumento significativo da intensidade (Lifted-26 possui emissão superior a duas ordens de grandeza que a As-grown-26), há um aumento da recombinação de pares

elétron-buraco em estados de maior energia. Podemos explicar esse resultado levando em consideração que, como os pontos quânticos encontram-se extremamente próximos à superfície, ou seja, na região de maior inclinação da região de depleção, o campo elétrico torna-se intenso o suficiente para deslocar um número de buracos suficiente o bastante para popular consideravelmente os pontos quânticos. O que permite a excitação de níveis eletrônicos de buracos que antes da formação da nanomembrana estavam abaixo do nível de Fermi. Ou seja, a formação de uma nanomembrana desloca o nível de Fermi para maiores energias dentro da banda de valência devido ao acúmulo de buracos nos pontos quânticos.

Esse deslocamento do nível de Fermi, no entanto, não ocorre no espectro das amostras de 70 nm uma vez que o acúmulo de buracos dentro dos pontos quânticos não é tão intenso porque, como os pontos quânticos se encontram mais distantes da superfície, não o campo elétrico que atua sobre os buracos é menor na região próximo aos pontos quânticos (essa afirmação é dada a partir da inclinação da região de depleção próximo ao meio da heteroestrutura - Fig. 4.6) devido a suave inclinação da região de depleção. Com isso, muitos buracos recombinam em outras regiões dentro do semicondutor como os poços quânticos e o substrato de GaAs (001), e não há um acúmulo considerável de buracos nos pontos quânticos o suficiente para variar a posição do nível de Fermi.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões

Nesta dissertação estudamos como as propriedades ópticas de pontos quânticos de InAs crescidos em heteroestruturas nanométricas semicondutoras variam quando estas heteroestruturas são desprendidas do substrato original de crescimento, formando uma nanomembrana. Observamos durante o trabalho que o crescimento dos pontos quânticos próximos à superfície cristalina de uma heteroestrutura modifica o espectro de emissão dos mesmos por estes estarem localizados dentro da região de depleção.

A literatura afirma que ao excitarmos em baixa potência ($I \sim 1 \text{ W/cm}^2$) um agrupamento de pontos quânticos de InAs distantes da superfície, a emissão apresentará somente um pico referente à energia do estado fundamental. Para observarmos a emissão dos estados excitados, é necessário aumentarmos consideravelmente a potência de excitação ($I \sim 50 \text{ W/cm}^2$), para que os elétrons excitados sejam criados em maior frequência que o tempo necessário para a recombinação dos pares elétrons-buracos dentro dos estados confinados dos pontos quânticos.

No entanto, ao medirmos em baixa potência ($I \sim 14 \text{ W/cm}^2$) as amostras tipo *p* a amostra As-grown-70, notamos que o espectro de emissão apresentou picos referentes à recombinação dos pares elétron-buraco nos estados excitados, o que contraria a literatura. Este comportamento dá-se principalmente devido à posição do nível de Fermi dentro da

banda de valência dos pontos quânticos, o que permite aos estados acima da nível de Fermi estarem populados com buracos. Essa afirmação é confirmada pela emissão da amostra As-grown-26. Nela vimos que, como a posição do nível de Fermi encontra-se mais próxima do topo da banda de valência que na amostra As-grown-70, há um menor número de estados excitados observados no espectro de emissão.

Além da posição do nível de Fermi, observamos a partir da diferença entre a emissão dos pontos quânticos e das camadas de GaAs em ambas as amostras, que a presença dos pontos quânticos dentro da região de depleção também afetou a emissão devido ao deslocamento dos buracos criados entre a superfície e os pontos quânticos. Este deslocamento é causado pelo campo elétrico gerado pelo potencial da região de depleção. Como a emissão dos pontos quânticos é consideravelmente maior que a emissão do GaAs na amostra As-grown-70 (ao contrário na amostra As-grown-26) podemos afirmar que, como a região entre a superfície e os pontos quânticos é maior na amostra As-grown-70, um maior número de buracos criados nesta região da amostra desloca-se para os pontos quânticos.

As amostras de nanomembranas de 70 nm (Lifted-70) e 26 nm (Lifted-26) também apresentaram resultados significativos nos espectros de fotoluminescência. Ressaltamos novamente que a região de depleção causa o deslocamento de buracos para os pontos quânticos e neste caso, os buracos são deslocados de ambos os lados, porque uma nanomembrana é uma heteroestrutura que apresenta duas superfícies.

Observamos que nos espectros da amostra Lifted-70 a emissão do conjunto de pontos quânticos possui intensidade superior à emissão da amostra As-grown-70, porém o mesmo número de estados de buracos foi excitado. Isso ocorre porque um número maior de buracos desloca-se para a amostra Lifted-70, no entanto este número não é grande o bastante para popular os pontos quânticos o suficiente para que o nível de Fermi se desloque devido ao acúmulo de buracos. Isto pode ser explicado se considerarmos que a região de depleção apresenta uma curvatura que tende a suavizar próximo ao limite do seu alcance.

Porém, ao estudarmos os resultados apresentados pela amostra Lifted-26, notamos que a emissão dos pontos quânticos é afetada significativamente pela espessura da nanomembrana. O espectro de emissão da amostra Lifted-26 apresentou com uma intensidade duas ordens de grandeza maior que a emissão da amostra As-grown-26. Para justificarmos esta discrepância, tomamos o mesmo argumento relacionado ao deslocamento dos buracos, levando em

consideração que, antes de criar-se a membrana, os buracos criados sofriam forte influência do forte campo elétrico existente, deslocando-os para dentro da amostra. Com isso, poucos buracos recombinavam dentro dos pontos quânticos (por estes estarem tão próximos à superfície), sendo que a maioria recombinava com os elétrons nos poços quânticos ou no substrato de GaAs (001).

Depois da fabricação da nanomembrana, no entanto, existem campos elétricos de ambos os lados da nanomembrana que deslocam os buracos para dentro da heteroestrutura e neste caso, para os pontos quânticos que se encontram no centro do semiconductor. Assim, a maioria dos buracos criados tendem a se recombinar dentro dos pontos quânticos. Esse acúmulo torna-se tão grande de induz o deslocamento do nível de Fermi para energia mais baixas, propiciando assim a excitação de estados que antes da formação da nanomembrana encontravam-se abaixo do nível de Fermi. Por isso, que a formação da nanomembrana na amostra de 26 nm não gerou apenas um aumento extremo da intensidade, mas também a recombinação de elétrons com buracos em energias mais altas que a amostra fixa ao substrato de 26 nm.

O que nos leva a concluir que a criação de nanomembranas afeta significativamente a fotoluminescência dos pontos quânticos. Para o caso de nanomembranas mais finas, este efeito torna-se ainda mais acentuado.

5.2 Perspectivas

O estudo de pontos quânticos únicos pode fornecer um conhecimento essencial à caracterização destas nanomembranas. Como os pontos quânticos não possuem o mesmo tamanho, será interessante analisar o comportamento individual para tentarmos estabelecer um padrão de variação da emissão dos pontos quânticos quando excitados dentro da nanoestrutura presa ao substrato ou dentro das nanomembranas.

Porém a alta densidade de pontos quânticos impossibilita-nos de, após colher a emissão de um único ponto quântico da nanoestrutura, fabricarmos a nanomembrana e excitar o mesmo ponto quântico. Para que isso seja viável, propomos dois métodos de caracterização:

1. criar marcas por litografia próximas à borda da amostra. Realizamos o processo de corrosão descrito na sessão 3.3.1 para desprendermos do substrato somente uma pe-

quena faixa da amostra de $\sim 1 \mu\text{m}$ de maneira que os pontos quânticos próximos das marcas litográficas não estejam sobre o substrato.

Com isso, achamos possível que se as marcações forem pequenas o suficiente, poderemos realizar um experimento de microluminescência no qual poderemos excitar uma amostra e observar uma faixa pequena do espectro de emissão (15 nm), o que tornará possível caracterizar em média $10 \sim 20$ pontos quânticos.

2. fabricar por litografia sobre a amostra uma camada de metal e novamente criar buracos com diâmetro de $\sim 2 \mu\text{m}$ consideravelmente espaçados. Excitaremos a amostra fixa ao substrato, porém somente será coletada a emissão dos pontos quânticos expostos à superfície (dentro dos buracos). Realizaremos o processo de fabricação da nanomembrana como descrito neste trabalho e então nos será possível excitar os mesmos pontos quânticos.

Apêndice A

Cálculo da curvatura de bandas na superfície $|eV_s|$

A Figura A.1 indica algumas notações úteis para descrever as regiões de carga espacial em uma heteroestrutura semicondutora tipo p .

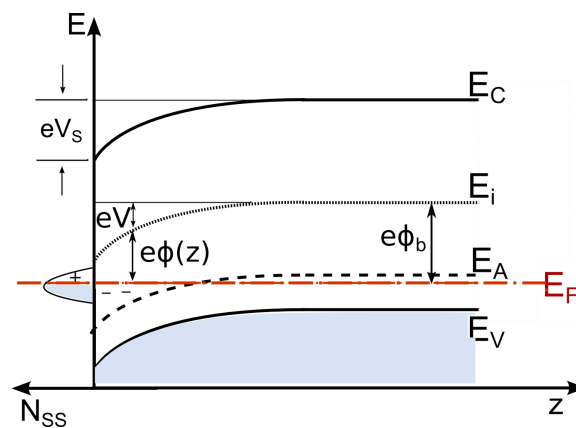


Figura A.1: Imagem esquemática de bandas de uma região de depleção de cargas espaciais em um semicondutor tipo p dopado em baixa temperatura. eV_s é o curvamento da banda na superfície, $eV(z)$ o curvamento local da banda, $e\phi(z)$ o potencial local e $e\phi_b$ o potencial no *bulk*. E_i é a energia intrínseca, E_F a energia de Fermi e E_C e E_V são as bandas de condução e valência, respectivamente.

Devido a uma variação local do potencial por um elétron ou buraco, é conveniente introduzir uma energia de potencial dependente da posição que é dada pela diferença entre a energia do nível de Fermi E_F e a energia do nível intrínseco E_i em qualquer posição ao longo do *bulk*:

$$e\phi(z) = E_F - E_i . \quad (\text{A.1})$$

Aqui, e nos cálculos seguintes, e é a carga elementar positiva. Para um semiconductor intrínseco com bandas horizontais ϕ é identicamente igual a zero. Os valores de $\phi(z)$ em um *bulk* e na superfície são denominados ϕ_b e ϕ_s , respectivamente. A dopagem do *bulk* determina a posição de E_F em relação às bordas e também ao potencial ϕ_b . Deformações locais de bandas são descritas por

$$V(z) = \phi(z) - \phi_b . \quad (\text{A.2})$$

O potencial na superfície V_s (Fig. A.1) é dado por

$$V_s = \phi_s - \phi_b . \quad (\text{A.3})$$

É conveniente definir potenciais adimensionais u e v a partir das equações

$$u(z) = e\phi/kT, \quad v = eV/kT . \quad (\text{A.4})$$

Os valores na superfície serão denotados como u_s e v_s . Usando a relação fundamental para as densidades de elétron e buraco em semicondutores não degenerados

$$n = N_{eff}^c \exp[-(E_C - E_F)/kT] , \quad (\text{A.5})$$

$$p = N_{eff}^v \exp[-(E_F - E_V)/kT] . \quad (\text{A.6})$$

com N_{eff}^c e N_{eff}^v como as densidades efetivas de estados das bandas de condução e valência, respectivamente. As seguintes expressões são derivadas da concentração de carga espacial que varia na região de carga espacial:

$$n(z) = n_i e^{u(z)} = n_b e^{v(z)} , \quad (\text{A.7})$$

$$p(z) = n_i e^{-u(z)} = p_b e^{-v(z)} . \quad (\text{A.8})$$

Aqui, $n_i = (np)^{1/2}$ é a concentração de portadores de carga intrínsecos, e n_b e p_b são as concentrações de portadores de carga no *bulk* determinadas pelo nível de dopagem. A

equação fundamental que governa o curvamento da banda $V(z)$ e a forma das regiões de carga espacial, é em geral, a equação de Poisson

$$\frac{d^2V}{dz^2} = \frac{-\rho(z)}{\epsilon\epsilon_0}. \quad (\text{A.9})$$

Esta equação relata diretamente a curvatura da densidade de cargas espaciais $\rho(z)$. Usualmente ela é suficiente para considerar a dependência sobre uma coordenada z diretamente perpendicular à superfície (localizada em $z = 0$). A descrição teórica da região de cargas espaciais consiste essencialmente em resolver A.9 com as condições de contorno apropriadas.

Para calcularmos o alcance da região de cargas espaciais, podemos partir da equação A.9 onde a equação é reescrita como

$$\frac{d^2v}{dz^2} = \frac{v}{L_D^2}, \quad (\text{A.10})$$

com o comprimento de Debye L_D dado por

$$L_D = \sqrt{\frac{kT\epsilon\epsilon_0}{2e^2n_b}}, \quad (\text{A.11})$$

A curvatura de bandas, que determina o alcance da região de cargas espaciais no semicondutor, será dada por um decaimento exponencial do potencial em função de z obtido a partir das equações A.10 e A.11

$$v(z) = \frac{eV(z)}{kT} = v_s e^{-z/L_D}, \quad (\text{A.12})$$

Referências Bibliográficas

- [1] J. A. Rogers, M. G. Lagally, and R. G. Nuzzo. Synthesis, assembly and applications of semiconductor membranes. *Nature*, 477:45–52, 2011.
- [2] Francesca Cavallo and Max G Lagally. Semiconductor nanomembranes: a platform for new properties via strain engineering. *Nanoscale Research Letters*, 7:171–182628, 2012.
- [3] U. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer, Germany, 2001.
- [4] *Surface Science*. IAEA, Vienna, 1975.
- [5] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley E Sons, Inc., United States, 1996.
- [6] J. Tersoff. Theory of semiconductor heterojunctions: The role of quantum dipoles. *Phys. Rev. B*, 30:4874–4877, 1984.
- [7] C.M. Wolfe, Jr N.Holonyak, and G.E. Stillman. *Physical Properties of Semiconductors*. Prentice-Hall International Editions, United States, 2001.
- [8] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Moham. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys*, 89:5815, 2001.
- [9] V. N. Lutskii and L. A. Kulik. Features of optical characteristics of bismuth films under conditions of quantum size effect. *JETP Letters*, 8:133–137, 1968.
- [10] O. N. Filatov and I. A. Karpovich. Quantum size effects in thin InSb films. *JETP Letters*, 10:224–226, 1969.
- [11] V. Iogansen. Resonance of tunneling of electrons in crystals. *Soviet Physics JETP*, 20:270–277, 1965.

- [12] L. I. Chang, L. Esaki, and R. Tsu. Resonant tunneling in semiconductor double barriers. *Applied Physics Letters*, 24:593–595, 1974.
- [13] E. Kapon, D. M. Hwang, and R. Bhat. Stimulated emission in semiconductor quantum wire heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 63:430–433, Jul 1989.
- [14] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov. *Quantum Dot Heterostructures*. Wiley, England, 1999.
- [15] Richard J. Warburton. Self-assembled semiconductor quantum dots. *Contemporary Physics*, 43:351–364, 2002.
- [16] H. P. Rocksby. The Colour of Selenium Ruby Glasses. *J. Soc. Glass Technol.*, 16:171, 1932.
- [17] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko. Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal. *Soviet Physics JETP*, 40:337–340, 1984.
- [18] D. Bimberg, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O. G. Schimidt, M. H. Mao, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kopev, Zh. I. Alferov, S. S. Ruvimov, U. Gosèle, and J. Heydenreich. InAs-GaAs Quantum Dots: From Growth to Lasers. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 194:159, 1996.
- [19] M. Grundmann and D. Bimberg. Theory of random population for quantum dots. *Phys. Rev. B*, 55:9740–9745, Apr 1997.
- [20] B. Garyal J. M. Gérard. InAs quantum dots: artificial atmos for solid-state cavity-quantum eletrodynamics. *Physica E*, 9:131–139, 2001.
- [21] F. C. Frank and J. H. var der Merwe. One-dimensional dislocations. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 198:205, 1949.
- [22] Andreza Germana da Silva. *Propriedades Ópticas e Elétricas de Pontos Quânticos Semicondutores de InAs*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Curso de Pós-Graduação em Física, 2008.
- [23] K. Eberl ad M. O. Liinski, Y. M. Manz, W. Winter, N. Y. Jin-Phillip, and O. G. Schimidt. Self-assembling quantum dots for optoelectronic devices on Si and GaAs. *Physica E*, 9:164–174, 2001.

- [24] Deborah Reis Alvarenga. *A Study on the Physical Properties of Quantum Dot Structures for Infrared Photodetection*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Curso de Pós-Graduação em Física, 2011.
- [25] Henrique Limborço. Caracterização Óptica e Elétrica de Filmes Finos de GaAs Dopados com Mg Crescidos pela Técnica de MBE. Master's thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Curso de Pós-Graduação em Física, Belo Horizonte, 2013.
- [26] D. Leonard, K. Pond, and P. M. Petroff. Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs. *Phys. Rev. B*, 50:11687–11692, Oct 1994.
- [27] H. Lüth, M. Büchel, R. Dorn, M. Liehr, and R. Matz. Electronic structure of cleaved clean and oxygen-covered GaAs (110) surfaces. *Phys. Rev. B*, 15:865–874, Jan 1977.
- [28] M. D. Pashley, K. W. Haberern, R. M. Feenstra, and P. D. Kirchner. Different Fermi-level pinning behavior on n - and p -type GaAs(001). *Phys. Rev. B*, 48:4612–4615, Aug 1993.
- [29] D. Kim, R. Ghaffari, L. Nanshu, and J.A. Rogers. Flexible and stretchable electronics for biointegrated devices. *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 149:113–128, 2012.
- [30] Mark Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford, United States, 2001.
- [31] Kevin K. Smith. Photoluminescence of Semiconductor Materials. *Thin Solid Films*, 84:171–182, 1981.
- [32] E. Grilli, M. Guzzi, and R. Zamboni. High-precision determination of temperature dependence of the fundamental energy gap in gallium arsenide. *Physical Review B*, 45(4):1638–1644, 1992.
- [33] J. S. Kim and In-Ho Bae. Optical Properties of Wetting Layer in InAs Quantum Dots at Different Growth Temperatures. *Journal of The Korean Physical Society*, 42:483–486, 2003.
- [34] M. Grundmann, N. N. Ledentsov, O. Stier, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov. Excited states in self-organized InAs/GaAs quantum dots: Theory and experiment. *Appl. Phys. Lett.*, 68:979, 1996.

- [35] M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg. InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure. *Phys. Rev. B*, 52:11969–11981, Oct 1995.
- [36] R. C. Tamayo, I. L. G. Moreno, G. Polupan, T. V. Torchynska, and J. P. Gomez. Emission of InAs quantum dots embedded in InGaAs/InAlGaAs/GaAs quantum wells. *Journal of Luminescence*, 149:1–6, 2014.
- [37] L. A. B. Marçal, B. L. T. Rosa, P. M. Coelho, R. O. Freitas, P. S. S. Guimarães, Ch. Deneke, and A. Malachias. Carrier depletion in *III – V* quantum dot heterostructures by releasing nm-thin membranes. *a ser publicado*.
- [38] Angelo Malachias, Yongfeng Mei, Ratna K. Annabattula, Christoph Deneke, Patrick R. Onck, and Oliver G. Schmidt. Wrinkled-up Nanochannel Networks: Long-Range Ordering, Scalability, and X-ray Investigation. *ACS Nano*, 2:1715–1721, 2008.
- [39] G. A. Sáfar, W. N. Rodrigues, L. A. Cury, H. Chacham, M. V. B. Moreira, S. L. S. Freire, and A. G. de Oliveira. Effect of Te as surfactant on the optical properties of InAs self-assembled quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, 71(4):521, 1997.