

UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin
Departamento de Física da Matéria Condensada

Propriedades Ópticas de Pontos Quânticos Semicondutores Tipo II

Paulo Freitas Gomes

*Este exemplar corresponde à
redação final da Tese de
Doutorado defendida pelo
aluno Paulo Freitas Gomes
e aprovada pela
Comissão Julgadora*

*Tese apresentada ao Insti-
tuto de Física da Universi-
dade Estadual de Campinas
para obtenção do título de
Doutor em Física.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Fernando Iikawa*

Campinas, Fevereiro de 2009

04/03/09

Fernando Iikawa

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

G585p Gomes, Paulo Freitas
Propriedades ópticas de pontos quânticos semicondutores
tipo II / Paulo Freitas Gomes. -- Campinas, SP : [s.n.], 2009.

Orientador: Fernando Iikawa.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Pontos quânticos. 2. Semicondutores. 3. Éxcitons.
4. Fotoluminescência. 5. Fosfeto de índio. 6. Germânio.
I. Iikawa, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Optical properties of semiconductor type II quantum dots
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Quantum dots
 2. Semiconductors
 3. Excitons
 4. Photoluminescence
 5. Indium phosphide
 6. Germanium
- **Área de Concentração:** Física
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Fernando Iikawa
Prof. Antônio Ricardo Zanatta
Prof. Elimeres Arraes Meneses
Prof. Gilmar Eugenio Marques
Prof. Alex Antonelli
- **Data da Defesa:** 13/02/2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **PAULO FREITAS GOMES - RA 981908**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 13/02/2009.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Fernando Iikawa – DFMC/IFGW/UNICAMP
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta – IFSC/USP

Prof. Dr. Elermes Arraes Meneses – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Gilmar Eugenio Marques - DF/UFSCAR

Prof. Dr. Alex Antonelli – DFMC/IFGW/UNICAMP

O inconveniente das pessoas e dos países é a esperança de encontrar as saídas e soluções fáceis. Sem crise não há desafios. Sem desafios, a vida é uma rotina, uma lenta agonia. Sem crise não há mérito. É na crise que se aflora o melhor de cada um. Falar de crise é promovê-la e calar-se sobre ela é exaltar o conformismo.

Em vez disso, trabalhemos duro. Acabemos de uma vez com a única crise ameaçadora, que é a tragédia de não querer lutar para superá-la.

Albert Einstein

Agradecimentos

Ao meu orientador Fernando Iikawa com quem trabalhei desde 2002, que muito me ensinou na profissão de pesquisador, pelos conselhos, pela paciência, pelo respeito e também pela amizade.

Aos professores do GPO Eliermes Menezes, Maria José e Fernando Cerdeira pelas inúmeras discussões sobre o trabalho no laboratório e física em geral. Ao Prof. Justino Madureira da Universidade Federal de Uberlândia pelos cálculos de estrutura eletrônica e pela grande amizade. À Profa. Mônica Cotta pela colaboração no crescimento das amostras e pelas medidas de AFM.

Ao Professor Alberto Garcia da Universidade de Valência pela orientação no cálculo de deformação e ao amigo Maurício Lima pela preparação das máscaras metálicas nas amostras e pela imensa ajuda e amizade durante os 6 meses em Valência na Espanha.

Aos grandes amigos e companheiros de trabalho no GPO. Dentre eles, destaco dois com os quais muito aprendi. Márcio Peron, com o qual muitas das medidas apresentadas nesta tese foram feitas, e Marcelo Nakaema, pelas incontáveis ajudas, conversas, conselhos e ensinamentos durante o meu trabalho de mestrado e doutorado. Mas nenhuma medida no GPO seria possível sem a ajuda do Milton Tanabe, responsável por manter o GPO funcionando, consertando e arrumando todo e qualquer problema

nos equipamentos, e também pela grande amizade e convívio.

Aos amigos que vieram trabalhar no GPO depois de mim: Everton, Claudécir, Aline, Jose Luis Cheo pelas grandes amizades, pelas horas de brincadeiras e risadas durante os cafés no GPO e pelo excelente convívio no ambiente de trabalho. Aos destemidos alunos da UFSCar que muito frequentaram o GPO: Lara, Helder, Daniel e Márcio pelas amizades. Ao amigos conhecidos em Valência: Jaime, Juan, Sven, Beata, Alexandre, Renata, Simone, Natalia e Ana Paula.

Aos funcionários da CPG: Maria Ignês, sempre imprescindível e eficiente para resolver os inúmeros problemas burocráticos que tive, ao Armando e a Cássia. Ao Milton da criogenia, ao *Birruca* Carlos da cantina da Física, ao Hélio do CBE, ao Sales do laboratório de vácuo e o André da oficina mecânica pela ajuda essencial no decorrer deste trabalho.

Aos amigos da minha última casa em Campinas: Rickson, Maya, Antônio, Bruno e Zenner, pela amizade e ótimo convívio. Agradeço em especial a todos vocês por sempre receberem e tratarem muito bem a Thalita e a Lívia nas muitas vezes que elas estiveram em casa.

Aos grandes e importantes amigos para toda a vida, que conheci ao longo desses 10 anos de Unicamp: Odilans, David, Elso, Dracena, Wendel, Dulão, Thiago Favela, Pardal, Rickson, Troll, David Ortega, Betão, Gustavo Viana, Ju, Cris e tantos outros com os quais não tenho mais contato. Pelo convívio, amizade, ajuda nas horas difíceis, churras Lamas na casa do Thiago, pelos grandes momentos de bebedeira, diversão, etc....

À minha esposa Thalita que tanta felicidade e amor me deu desde que a conheci, pelo companheirismo, carinho e incentivo em todos os momentos. E a sua filha, e também minha, Lívia, sempre sorrindo, cantando, pulando, dançando e brincando.

À meus pais Carlos e Ireny e meu irmão Ricardo, que me criaram com tanto amor e me permitiram chegar aonde cheguei.

À Fapesp que financiou todo o meu trabalho científico até os dias de hoje (iniciação, mestrado e doutorado).

Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas de pontos quânticos (*quantum dots* ou QDs) auto-organizados de Ge/Si e InP/GaAs, estruturas com interface tipo II onde apenas um tipo de portador é confinado no ponto quântico. No sistema Ge/Si o buraco é confinado no ponto quântico (QD) de Ge e o elétron localizado em sua volta na camada de Si por atração coulombiana. No sistema InP/GaAs ocorre o oposto, o elétron é confinado no ponto de InP e o buraco é localizado em sua volta na camada de GaAs. Por espectroscopia óptica e cálculos de estrutura eletrônica estimamos a distribuição espacial das funções de onda do elétron e do buraco nesses sistemas, propriedades importantes para a aplicação tecnológica e em estudo de física fundamental.

No sistema Ge/Si, observamos dois tipos de emissão óptica com comportamentos distintos. O primeiro tipo é a transição comumente observada envolvendo o elétron na banda Δ_2 do Si e o buraco pesado localizado no QD de Ge, caracterizando a interface tipo II. O outro tipo de emissão óptica observada refere-se a transição envolvendo o elétron na banda Δ_4 , que pode estar localizado no Ge ou no Si, e o buraco pesado localizado no Ge. Este último tipo foi observado em amostras de QDs crescidos a altas temperaturas. Esse trabalho mostra que podemos monitorar o crescimento de QDs de Ge/Si de acordo com o tipo de transição óptica voltado para aplicações tecnológicas.

No sistema InP/GaAs, investigamos simultaneamente as propriedades estruturais

e ópticas em uma mesma amostra por medidas de microscopia de força atômica e de fotoluminescência. São amostras de QDs descobertos que permitem realizar análises de ambas as propriedades. Observamos que os QDs descobertos apresentam tempos longos de decaimento de emissão óptica, compatíveis com o alinhamento das bandas tipo II. Os QDs maiores apresentam emissão óptica praticamente desprezível comparado com a emissão de QDs menores e da camada molhada. Os QDs cobertos com a camada de GaAs apresentam tempos curtos possivelmente devido ao efeito de formação de ligas nas interfaces favorecendo a superposição de função de onda do elétron-buraco reduzindo o tempo de recombinação. Esses resultados mostram que esse sistema pode ser utilizado para aplicações tecnológicas em fabricação de dispositivos como memórias ópticas.

Abstract

In this work we studied the optical properties of Ge/Si and InP/GaAs self-organized quantum dots (QDs), structures with type II band alignment in which only one type of carrier (electron or hole) is confined in the QD. In the Ge/Si system, the hole is confined in the Ge QD and the electron is located in the Si layer bounded by the coulomb attraction. It is the opposite in the InP/GaAs system, where the electron is confined in the InP QD and the hole is located around it in the GaAs layer. In these systems, we studied the wave function spatial distribution of both electron and hole by using optical spectroscopy and electronic structure calculation.

In QD Ge/Si system we observed two types of optical emission with distinct behaviors. The first one is the commonly observed transition involving the electron in the Δ_2 band of Si and the heavy hole located in the Ge QD, characterizing the type II band alignment. The other optical emission observed refers to the transition involving the electron in the Δ_4 band (located either in the Ge QD or in the Si layer) and the heavy hole located in the Ge QD. The latter one was observed in samples with higher temperature growth QDs. The results show that we can monitor the growth of Ge/Si QDs according to the type of optical transition, which may be useful for technology applications.

In QD InP/GaAs system, we have investigated structural and optical properties in

the same sample by atomic force microscope and photoluminescence measurements. The samples consist of uncapped QDs that allow analysis of both properties. We found a long emission decay time for uncapped QDs, consistent with the type II band alignment. The largest QDs have an almost negligible optical emission when compared to the small QDs and the wetting layer emissions. The QDs covered with a GaAs layer present a shorter decay time as compared to those for uncapped QDs. This result is attributed to the alloying of the GaAs/InP interface. This alloying effect favors the wave function overlap of the carriers and reduces the decay time. These results show that this system can be used for devices such as optical memories.

Conteúdo

Resumo	xi
Abstract	xiii
Lista de Figuras	xxiv
Lista de Tabelas	xxv
Lista de Símbolos	xxvii
Lista de Acrônimos	xxxii
1 Introdução	1
1.1 Pontos Quânticos de Ge/Si	4
1.2 Pontos Quânticos de InP/GaAs	6

1.3	Estrutura da Tese	7
-----	-----------------------------	---

2	Pontos Quânticos Semicondutores	9
----------	--	----------

2.1	Estruturas Quânticas Semicondutoras	10
-----	---	----

2.2	Características de Sistemas Tipo I e Tipo II	13
-----	--	----

2.2.1	Tempo de vida excitônico	13
-------	------------------------------------	----

2.2.2	Deslocamento da energia de emissão óptica	14
-------	---	----

2.2.3	Energia de ligação	19
-------	------------------------------	----

2.3	Epitaxia de Pontos Quânticos	20
-----	--	----

2.4	Pontos Quânticos de Ge/Si	23
-----	-------------------------------------	----

2.4.1	Cálculo da deformação intrínseca	23
-------	--	----

2.4.2	Estrutura de banda do Si e do Ge <i>bulk</i>	28
-------	--	----

2.4.3	Efeito da deformação na estrutura de banda	30
-------	--	----

2.4.4	Perfil de potencial	33
-------	-------------------------------	----

2.4.5	Pressão externa e transições ópticas	34
-------	--	----

2.4.6	Forma e concentração química	38
-------	--	----

2.5	Pontos Quânticos de InP / GaAs	41
-----	--	----

2.5.1	Estrutura de banda do InP <i>bulk</i>	41
2.5.2	Efeitos da deformação na estrutura de banda	42
2.5.3	Dinâmica de portadores	43
2.5.4	Energia de ativação térmica	46
2.5.5	Distribuição espacial dos portadores	50
2.5.6	Efeitos de interface e troca de átomos	52
3	Técnicas Experimentais	55
3.1	Pontos Quânticos Auto-Formados	55
3.2	Medidas de Fotoluminescência	57
3.3	Célula de Pressão Biaxial	62
3.3.1	Calibração da deformação aplicada	63
4	Resultados e Discussões	67
4.1	Pontos Quânticos de Ge/Si	68
4.1.1	Medidas de PL-CW	70
4.1.2	Cálculo da deformação intrínseca	74
4.1.3	Perfil de potencial	80

4.1.4	Comparação: teoria vs. experimento	82
4.2	Pontos Quânticos de InP/GaAs	85
4.2.1	Propriedades estruturais	85
4.2.2	Propriedades ópticas	88
4.2.3	Medidas de PL vs. potência de excitação óptica	92
4.2.4	Medidas de PL vs. temperatura	95
4.2.5	Medida do tempo de decaimento τ_{PL}	98
5	Conclusões	105
A	Tensores de Deformação e Tensão Mecânica	109
A.1	Tensor de Deformação e_{ij}	109
A.2	Tensor de Tensão σ_{ij}	111
A.3	Deformação em Coordenadas Cilíndricas	113
B	Perfil de potencial de QDs de Ge/Si	115
B.1	Sem Deformação	115
B.2	Com Deformação	118

C	Cálculo da deformação aplicada pela célula de pressão biaxial	121
D	Trabalhos	125
E	Parâmetros utilizados	129
E.1	Constantes Fundamentais	129
E.2	Parâmetros do material	130
	Referências	131

Lista de Figuras

2.1	Ilustração do perfil de potencial para alinhamento de banda tipo I e tipo II.	10
2.2	Superposição das funções de onda e tempo de decaimento para QDs tipo II.	15
2.3	Propriedades ópticas de QDs tipo I.	16
2.4	Variação da energia de emissão dos espectros de PL com o aumento da potência óptica.	18
2.5	Características de QDs tipo II.	20
2.6	Modos epitaxiais de crescimento.	22
2.7	Estrutura de banda do Ge e do Si <i>bulk</i> e primeira zona de Brillouin. . .	29
2.8	Efeito da deformação hidrostática e uniaxial em QDs de Ge/Si.	33
2.9	Perfil de potencial em QD de Ge/Si.	36
2.10	Resultados teóricos para o perfil de potencial e função de onda do elétron.	37
2.11	Figuras de AFM de QDs de Ge/Si em suas 3 geometrias já observadas.	39

2.12	Mapa de concentração química e evolução da geometria de QDs de Ge/Si.	40
2.13	Efeito no tamanho médio de QDs de Ge com a deposição de <i>cap layer</i> de Si.	41
2.14	Estrutura de banda do InP <i>bulk</i>	43
2.15	Excitação e decaimento dos portadores de cargas em QDs de InP/GaAs.	45
2.16	Energias de ionização e migração de portadores.	47
2.17	Ilustração da excitação térmica do buraco e do elétron.	49
2.18	Figura de microscopia TEM de QD de InP/GaAs e geometria de um QD com forma de calota esférica.	51
2.19	Mapas de concentração química dos elementos em QDs de InP/GaAs.	53
3.1	Estrutura de camadas crescidas para amostras de QDs de InP sobre GaAs.	57
3.2	Ilustração da montagem de PL.	58
3.3	Ilustração da montagem experimental para medidas de PL-RT.	60
3.4	Ilustração do funcionamento da <i>streak camera</i> usada em PL-RT.	61
3.5	Célula de pressão utilizada.	63
3.6	Fotografias da célula de pressão utilizada.	64
4.1	Estrutura da amostra de QD de Ge/Si.	68
4.2	Figuras de AFM das amostras de QDs de Ge estudadas.	70

4.3	Espectros de PL-CW em QDs de Ge/Si variando a potência e a temperatura.	71
4.4	Espectros de PL da camada de Si na amostra de QDs de Ge/Si.	72
4.5	Espectros de PL-CW das amostras de QDs de Ge/Si aplicando deformação externa.	73
4.6	Variação da intensidade dos espectros de PL com deformação externa. .	74
4.7	Geometrias utilizadas na comparação com medidas experimentais. . . .	76
4.8	Mapas das componentes de deformação e do parâmetro de rede calculados.	77
4.9	Comparação teórico x experimental para o perfil de deformação.	79
4.10	Mapa da deformação mecânica calculada em QD de Ge/Si.	81
4.11	Perfil de potencial da BC para QDs de Ge/Si com deformação.	82
4.12	Variação da energia de transição para as diferentes localizações do elétron.	84
4.13	Histogramas para as 4 amostras de QDs descobertos.	87
4.14	Figuras de AFM e espectros de PL das amostras descobertas.	89
4.15	Espectros de PL de todas as amostras estudadas.	90
4.16	Espectros de PL vs. potência em QDs descobertos.	93
4.17	Gráfico da energia de emissão pela potência para a amostra D4.	94
4.18	Espectros de PL vs. temperatura para QDs de InP/GaAs.	96

4.19	Variação da energia de emissão com a temperatura e ajuste da intensidade integrada.	97
4.20	Imagens da <i>streak camera</i> para medidas de PL-RT e	99
4.21	Espectros de PL-RT e tempos de decaimento.	100
4.22	Tempo de decaimento τ_{PL} em diferentes potências.	104
A.1	Componentes do tensor de deformação.	111
A.2	Componentes do tensor de tensão.	112
B.1	Perfil de potencial sem deformação em QDs de Ge/Si.	116
C.1	Ilustração da amostra com aplicação de deformação externa.	122

Lista de Tabelas

4.1	Conjunto de amostras de QDs de Ge/Si estudadas.	69
4.2	Conjunto de amostras de QDs de InP/GaAs estudadas.	86
4.3	Valores teóricos para QDs de InP/GaAs.	91
4.4	Energias de ativação E_1 e E_2	98
4.5	Resultados para QDs tipo II da literatura.	102
E.1	Constantes fundamentais da Física.	129
E.2	Constantes e parâmetros utilizadas.	130

Lista de Símbolos

a_0 - descasamento do parâmetro de rede entre o QD e o substrato

a_B - raio de Bohr em um átomo de hidrogênio

a_c, a_v - potencial de deformação hidrostático da BC e da BV

a_H - potencial de deformação hidrostático

a_S, a_{QD} - parâmetro de rede do substrato e do material que compõe o QD

$a(r)$ - parâmetros de rede calculado dentro do QD

B_h - profundidade do poço de potencial sentido pelo buraco criado pela atração coulombiana com o elétron

b, Ξ_u^Δ - potenciais de deformação uniaxial da BC e BV

C_{11}, C_{12}, C_{44} - constantes elásticas do material

D - densidade superficial de QDs

e_{ij}, σ_{ij} - tensores de deformação (*strain*) e de tensão mecânica

e_H - componente hidrostática da deformação (traço do tensor)

e_T - tensor de deformação total

e_c - espessura crítica no crescimento epitaxial

E_1, E_2 - energias de ativação (ou ionização) do elétron e do buraco em QDs tipo II

E_A - energia de ativação (ou ionização) dos portadores em QDs tipo I

E_{HH}, E_{LH} - energias de transição em QDs de InP/GaAs envolvendo o buraco pesado e leve respectivamente

$E_{\Delta 4, Ge}$, $E_{\Delta 4, Si}$, $E_{\Delta 2, Ge}$ - energias de transição possíveis em QDs de Ge/Si envolvendo as duas bandas $\Delta 4$ e $\Delta 2$ na BC e a banda de buraco pesado na BV

$E_{tipo I}$ e $E_{tipo II}$ - energias de transição referentes a alinhamento de bandas tipo I e tipo II em QDs de Ge/Si

E_e , E_h - energias do estado confinado do elétron e do buraco, respectivamente

E_0 - *gap* de energia não tensionado

F_e , F_h - funções envelope das funções de onda do elétron e buraco em um semiconductor

H , R - altura e raio do QD com uma geometria de calota esférica

\hbar - constante de Planck

I_{PL} - intensidade da emissão da PL

k_B - constante de Boltzmann

L - espessura da WL utilizada nos cálculos numéricos de QD de Ge/Si

m_0 , m_e - massa de repouso e massa efetiva do elétron

m_{HH} , m_{LH} - massas efetivas do buraco pesado e leve na BV.

m_l , m_t - massas efetivas longitudinal e transversal e do elétron na BC.

n - índice de refração

q - carga elementar do elétron

r_0 - raio de Bohr do éxciton em um material *bulk*

\vec{k} - vetor de onda

T_G - temperatura de crescimento das amostras de QDs de Ge/Si

T - temperatura

U_{BC} , U_{BV} - descasamento dos perfis de potencial entre o Ge e Si na BC e na BV, respectivamente

V_e - profundidade do poço de potencial representado pelo QD de InP sentido pelo elétron

V_h - barreira de potencial representado pelo QD de InP sentido pelo buraco

x - coordenada de ajuste da PL vs. temperatura

z, r, φ - coordenadas cilíndricas utilizadas no cálculo de deformação

$\delta E_{\Delta 2}, \delta E_{\Delta 4}$ - dependência com a deformação das bandas $\Delta 2$ e $\Delta 4$ respectivamente na BC do Si ou Ge

$\delta E_C, \delta E_{HH}, \delta E_{LH}$ - dependência com a deformação das bandas de condução e de buracos pesado e leve em QDs de InP/GaAs

δe - deformação de relaxação calculada numericamente

ΔE - variação da energia da transição da camada *bulk* para cálculo da deformação biaxial aplicada na amostra com a célula de pressão

ε - deformação inicial utilizada no cálculo numérico da deformação

ϵ - constante dielétrica ou componente no plano de crescimento do tensor de deformação na aproximação de deformação biaxial

λ - comprimento de onda

χ - função característica utilizada na definição das funções partes Φ

τ_{PL} - tempo de decaimento da PL

τ_R - tempo médio de decaimento excitônico

τ_{nR} - tempo de captura dos portadores por centros não radiativos

χ - função característica

Ψ_e, Ψ_h - função de onda do elétron e do buraco

ω - frequência angular da onda eletromagnética

$\Phi_{\Delta 2}, \Phi_{\Delta 4}, \Phi_{HH}$ e Φ_{LH} - perfis de potencial das bandas $\Delta 2, \Delta 4$ (na BC), de buraco pesado HH e buraco leve LH (na BV) considerando a deformação

Lista de Acrônimos

AFM - do inglês *Atomic Force Microscope* ou microscopia de força atômica

BC - banda de condução

BV - banda de valência

PL - do inglês *photoluminescence* ou fotoluminescência

PL-RT - PL resolvida no tempo, utilizando laser pulsado no tempo para medir o tempo

τ_{PL} de decaimento da PL

PL-CW - PL no regime contínuo, sem modulação temporal

QD - do inglês *Quantum Dot* ou ponto quântico

QW - do inglês *Quantum Well* ou poço quântico

QWr - do inglês *Quantum Wire* ou fio quântico

TEM - do inglês *Transmission Electron Microscope* ou microscópio eletrônico de transmissão

WL - do inglês *Wetting Layer* ou camada molhada

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento da física de semicondutores começou na segunda metade do século XIX impulsionado pela sua forte aplicação tecnológica. A descoberta do transistor de estado sólido nos laboratórios da AT&T em 1947 pode ser considerada o início da eletrônica¹. A física de semicondutores iniciou então uma era de desenvolvimento tecnológico espantoso que revolucionou os dispositivos eletrônicos. Ligas formadas por compostos III-V originaram a chamada engenharia de *band gap* devido às imensas possibilidades de combinações de materiais produzindo os mais diversos tipos de alinhamento de banda, utilizando o confinamento quântico e a diferença de *gap* de energia. A emissão óptica destas estruturas pode varrer o espectro desde infravermelho (IR) até ultravioleta (UV), utilizando materiais como InSb (*gap* de energia de $0,17\text{ eV}$ a 300 K) até AlN (*gap*

¹Logo após o seu desenvolvimento por W. Shockley, J. Bardeen e W. Brattain, prêmio Nobel em 1953, a AT&T licenciou a tecnologia sob pressão da divisão anti-truste do Departamento de Justiça dos Estados Unidos. Essa medida impulsionou o crescimento de empresas como Texas Instruments, Sony e Fairchild [1].

de energia 6 eV a 300 K). Após os primeiros trabalhos de heteroestruturas de poço quântico (QW - *Quantum Well*) outras estruturas foram desenvolvidas estendendo o confinamento quântico para 2 e 3 direções espaciais. Em fios quânticos por exemplo o confinamento se dá em duas dimensões deixando livre apenas uma direção. Nas últimas duas décadas passada foram publicados os primeiros trabalhos sobre o crescimento de pontos quânticos (QDs - *Quantum Dots*) epitaxiais com alta qualidade cristalina (veja por exemplo Mo *et al* [2] e Eaglesham *et al* [3]), que são estruturas confinantes nas 3 direções espaciais. Esses QDs crescidos epitaxialmente são obtidos por auto-formação utilizando um substrato com parâmetro de rede do material diferente do QD. Em crescimentos epitaxiais é possível incorporar um alto valor de deformação intrínseca alterando a estrutura eletrônica da heteroestrutura resultante sem criar defeitos estruturais na amostra. Nesta tese focalizamos nossos estudos nesses sistemas de QDs autoformados.

QDs semicondutores tem sido extensivamente estudados nas últimas décadas [4] tanto as suas propriedades estruturais [5, 6] quanto a estrutura eletrônica [7] dos portadores confinados. Desde as primeiras observações de emissão óptica em QDs autoformados por Leonard *et al* em 1993 [8], estes sistemas tem apresentado enormes aplicações em dispositivos opto-eletrônicos² como lasers [4, 9], detectores [10], fotodiodos, células solares [11] e também dispositivos de processamento coerente para uso em informação quântica [12]. QDs são comumente chamados de átomos artificiais pois apresentam estado discretos análogos a estados atômicos. Além disso, são sistemas que possibilitam adicionar ou retirar elétrons em número controlado [13] permitindo a medida da energia necessária para adição de cada elétron [14]. Devido a essa similaridade com átomos e ao progresso tecnológico da física do estado sólido, uma ampla gama de experimentos de óptica e informação quântica previamente restritos à física atômica [15]

²Veja também <http://www.evidenttech.com/>.

puderam ser implementados usando pontos quânticos semicondutores [16]. Experimentos como produção de pares de fótons emaranhados [17] e *single photon source* [18] tem sido realizados usando QDs semicondutores.

Dentre as diversas propriedades dos QDs destacamos o *band offset* que está relacionado a localização no espaço real dos portadores. Os chamados QDs tipo I possuem ambos os portadores (elétron e buraco) confinados no QD, enquanto os QDs tipo II possuem um dos portadores confinado e outro fora do QD. QD de InAs crescido sobre GaAs (abreviado por QDs de InAs/GaAs) possui alinhamento tipo I [4] é um sistema intensamente estudado devido a sua enorme facilidade de desenvolvimento e estudo em aplicações como as mencionadas acima. Os QDs tipo II mais estudados são GaSb/GaAs, Ge/Si, InP/GaAs e combinações de ligas II-VI (como CdSe/CdTe, ZnSe/ZnTe, etc...). Nos 2 primeiros sistemas citados o portador confinado é o buraco enquanto que o elétron se localiza em volta do QD [19, 20].

Neste trabalho de doutorado estudamos dois sistemas de QDs tipo II, InP/GaAs e Ge/Si, utilizando ferramentas diferentes. No primeiro sistema realizamos medidas de tempo de decaimento da emissão de PL para estimar o tempo de vida excitônico que está diretamente ligado a distribuição espacial dos portadores. Já no segundo sistema, aplicamos uma deformação externa e estudamos o deslocamento das bandas de emissão pelo comportamento do espectro de luminescência. Relacionamos este comportamento com as bandas envolvidas nas transições ópticas observadas e, conseqüentemente, com a localização espacial dos portadores.

1.1 Pontos Quânticos de Ge/Si

A microeletrônica atual é fortemente baseada no uso de silício (Si) e dióxido de silício (SiO_2). Dessa forma, nanoestruturas como QWs e QDs de Si_xGe_{1-x} crescidos sobre Si são sistemas muito promissores para *design* e modelamento de futuros dispositivos optoeletrônicos [21–23]. Além das aplicações tecnológicas, este sistema é bastante interessante para se estudar física fundamental [24], como termodinâmica e cinética de crescimento de QDs [25, 26]. As primeiras observações de QDs de Ge autoformados sobre Si datam de 1990 [2, 3]. Ao contrário de outros sistemas de QDs onde em geral há apenas uma geometria característica para cada tipo de combinação de materiais, foram observado três geometrias diferentes para QDs de Ge/Si: QDs em formas de pirâmides, domos [27] e em forma dos chamados *hut clusters* [2, 28].

O alinhamento de bandas, ou o tipo de interface do perfil de potencial, em QWs de SiGe com barreiras de Si foi um ponto controverso durante parte da década de 90, até que Thewalt *et al* [29] realizaram medidas de PL (fotoluminescência) aplicando tensão mecânica externa em QWs e observaram que o comportamento depende da excitação óptica utilizada. Em baixa potência, eles observaram um deslocamento da emissão para baixas energias com o aumento da tensão mecânica caracterizando um alinhamento de bandas (ou interface) tipo II. Já em alta potência, observaram um deslocamento para alta energia compatível com alinhamento de banda tipo I³. Os autores concluíram

³Os autores argumentam que o entortamento da banda causado pela separação das cargas no alinhamento tipo II faz com que seja energeticamente favorável para o elétron se localizar no QW juntamente com o buraco quando a excitação óptica é acima de um determinado valor. Além disso, este valor pode ser extremamente baixo devido ao fato de o *gap* de energia nessa estrutura ser indireto no espaço \vec{k}

no entanto que o comportamento compatível com um alinhamento tipo I era devido ao excesso de portadores criados pela alta excitação óptica e que QWs possuem uma interface tipo II.

QDs de Ge/Si tem sido considerados como tipo II por diversos trabalhos, tanto por medidas de PL [30], absorção modulada [20] e medida do tempo de vida excitônico [31], tendo o buraco como o portador confinado no QD. Porém, evidências experimentais de transição tipo I tem sido encontradas. Kondratenko *et al* [32] observaram duas transições por medidas de fotocondutividade provenientes possivelmente da transição tipo II atualmente aceita e de uma transição tipo I (envolvendo o elétron no Ge). Larsson *et al* [33] apresentaram resultados de medidas de PL variando a temperatura e excitação óptica e observaram transições relativas a uma interface tipo I e tipo II na mesma amostra. Os autores observaram um deslocamento para azul nas medidas de PL vs. excitação óptica em temperatura de 2 K, característico de tipo II, porém não observaram nenhum deslocamento em energia quando a temperatura foi aumentada para 30 K, sugerindo um comportamento tipo I. Os autores concluíram que o elétron pode se localizar também dentro do QD dependendo das condições de excitação óptica e temperatura.

Os resultados obtidos por Larsson e Kondratenko (e colaboradores) acrescentam uma possibilidade não esperada quanto a QDs de Ge/Si. Em QWs de SiGe/Si não havia um consenso entre os resultados experimentais obtidos até o trabalho de Thewalt. Mas em QDs de Ge/Si há esse consenso. Motivado pelas evidências experimentais de alinhamento tipo I, realizamos medidas de PL aplicando uma deformação externa e utilizando uma célula de pressão nas mesmas amostras estudadas por Larsson *et al* em uma colaboração entre nosso grupo e o grupo da Universidade de Linköping (Suécia). Surpreendentemente, também observamos uma evidência experimental de alinhamento tipo I nesse sistema e propomos as possíveis origens.

1.2 Pontos Quânticos de InP/GaAs

Neste item estudamos as propriedades ópticas de QDs autoformados de InP/GaAs. As primeiras observações dessas estruturas foram feitas em 1995 por Sopenan *et al* [34] e Berti *et al* em 1996 [35], enquanto que a emissão óptica nesse sistema foi observada primeiramente em 2001 por Wang *et al* [36]. Um sistema similar é o de QDs tipo I de InP/InGaP [37, 38], que tem sido muito estudado devido a sua emissão ser na região do visível do espectro eletromagnético.

O *band offset* (ou o tipo de interface) em QDs de InP/GaAs tem sido investigado tanto teórica quanto experimentalmente. Cálculos em QWs de InP/GaAs baseados em valores experimentais dos potenciais de deformação apontam para alinhamento tipo II [39]. Porém cálculos utilizando modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ em QDs mostram que o alinhamento é do tipo I [40]. Medidas de tempo de recombinação em sistemas de duas camadas de QDs empilhados de InP/GaAs [41] mostram tempos curtos, também compatível com alinhamento tipo I. Por outro lado, o deslocamento para altas energias em espectros de PL com o aumento da excitação óptica também foi observado [36, 42, 43]. Este efeito é uma evidência experimental característica de QDs (e QWs) com alinhamento tipo II. A energia de transição também é incompatível com o alinhamento tipo I. Assim, o tipo de interface nesse sistema ainda é um ponto polêmico.

Neste trabalho de tese de doutorado estudamos experimentalmente QDs de InP crescidos sobre GaAs (abreviadamente InP/GaAs), cobertos e descobertos, utilizando técnicas de medidas de fotoluminescência (PL do inglês *photoluminescence*) em função de parâmetros externos como a potência de excitação óptica, temperatura e também medidas de PL resolvida no tempo. Nossa contribuição foi de encontrar evidências experimentais de interface tipo II para QDs descobertos. São resultados importantes

para a aplicação desses materiais em dispositivos opto-eletrônicos.

1.3 Estrutura da Tese

A tese foi estruturada na seguinte forma:

Capítulo 2 Apresentamos uma breve descrição de conceitos e teorias descrevendo a estrutura e alinhamento de banda em QDs e características de sistemas com alinhamento tipo II. No caso de Ge/Si apresentamos o método utilizado de cálculo da deformação e sua influência nas bandas de energia. No sistema de InP/GaAs, discutimos a dinâmica dos portadores por medidas de PL vs. temperatura e resolvida no tempo.

Capítulo 3 Apresentamos uma descrição da preparação das amostras e também das montagens experimentais.

Capítulo 4 Apresentamos todos os resultados experimentais e analisamos os dados utilizando os conceitos apresentados no capítulo 2.

Capítulo 5 Conclusões gerais e perspectivas futuras do trabalho.

A tese é finalizada com a lista das referências utilizadas, lista de trabalhos publicados e participações em congressos, tabelas das constantes utilizadas e os apêndices que visam dar mais detalhes sobre alguns pontos do trabalho de tese.

Capítulo 2

Pontos Quânticos Semicondutores

Neste capítulo apresentamos uma descrição sucinta de tópicos relacionados ao trabalho de tese. Inicialmente apresentamos as características gerais de QDs como estruturas quânticas, dando ênfase em conceitos como localização dos portadores em QDs, estrutura eletrônica e interface tipo I e tipo II e sua caracterização experimental. Descrevemos também os processos de formação de QDs focando em QDs autoformados. Após esta caracterização geral descrevemos mais especificamente cada um dos dois sistemas de QDs estudados: Ge/Si e InP/GaAs. Em cada sistema, iniciamos descrevendo a estrutura de banda nos materiais *bulk* correspondentes para determinarmos as transições ópticas observadas nos QDs. No caso de Ge/Si, apresentamos também o método de cálculo da deformação mecânica. Em seguida estudamos a influência de uma pressão biaxial externa na estrutura de banda e, conseqüentemente, nas transições ópticas. No caso de InP/GaAs, apresentamos uma descrição sobre a dinâmica de portadores e tempo de vida excitônico, tempo de decaimento da emissão de PL e determinação experimental das energias de ativação dos portadores.

2.1 Estruturas Quânticas Semicondutoras

Se um volume de um certo material (inclusão) é inserido em uma matriz de um material com *gap* de energia maior diz-se que os portadores ficam confinados¹ na inclusão. Esse confinamento cria efeitos quânticos quando a inclusão (QD ou QW) tem dimensões da ordem do raio de Bohr r_0 do par elétron-buraco formado. Esse descasamento do *gap* gera um poço de potencial para os portadores com profundidades V_e e V_h para o elétron e buraco respectivamente.

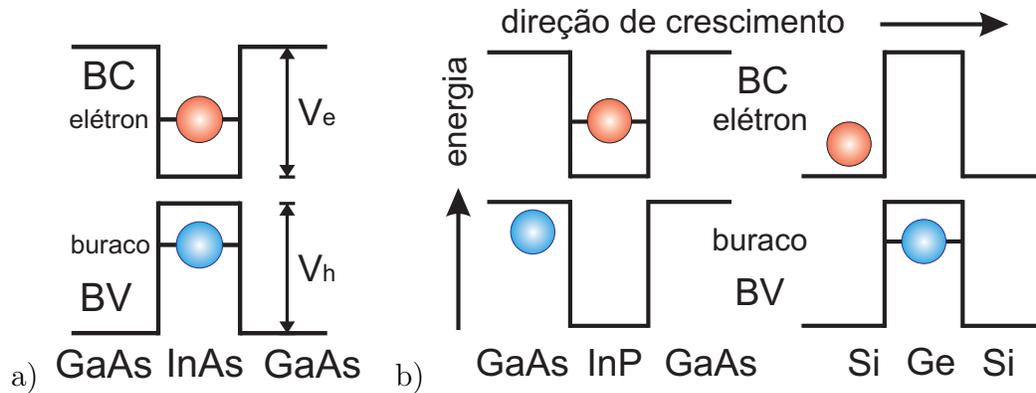


Figura 2.1: Ilustração do perfil de potencial da BC e BV e da localização dos portadores. (a) Sistema tipo I com ambos os portadores confinados no mesmo material, como por exemplo em QDs de InAs/GaAs e QWs de GaAs/AlGaAs. (b) Sistema tipo II. No caso do QD de InP/GaAs o buraco fica fora do QD e no caso do Ge/Si o elétron fica fora do QD.

¹Outro tipo de confinamento é o chamado confinamento dielétrico, ou polarização na interface [45] causado quando a constante dielétrica da inclusão é maior do que a constante da matriz. Este efeito apenas intensifica a interação coulombiana e a energia do nível discreto, tanto em QDs tipo I [46] quanto em QDs tipo II [47].

As diferentes possibilidades de *band offset*² em uma heteroestrutura decorrem das diferenças de afinidade eletrônica, função trabalho e *gap* de energia entre os materiais da matriz e da inclusão. De forma geral, heteroestruturas semicondutoras são classificadas em dois tipos:

Interface tipo-I Poço de potencial no material de *gap* menor para ambos os portadores, elétron e buraco (figura 2.1(a)). QDs com este alinhamento são os mais estudados, por exemplo, QDs de InGaAs/GaAs, InAs/GaAs e GaAs/AlGaAs. São chamados de QDs tipo I.

Interface tipo-II Poço de potencial para um dos portadores enquanto o outro portador se localiza na matriz (figura 2.1(b)). Os sistemas de QDs tipo II mais estudados são: GaSb/GaAs, Ge/Si, InP/GaAs e sistemas II-VI como CdTe/CdSe. Os QDs com estas interfaces são chamados de QDs tipo II.

Em QDs tipo I é comum desprezar a interação Coulombiana considerando-a apenas como uma perturbação [48] uma vez que a energia desta interação é consideravelmente menor que o potencial de confinamento (centenas de meV). Nesta aproximação, a função de onda tanto para o elétron como para o buraco é encontrada resolvendo-se a equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi_i = E \Psi_i, \quad (2.1)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividido por 2π , m_i é a massa efetiva do elétron ou buraco, $U(\vec{r})$ é o potencial sentido pelo portador, ∇^2 é o operador Laplaciano, ψ_i é sua função de onda e E_i seu autovalor. Os autovalores correspondem as energias dos

²O descasamento do perfil de potencial, criado pela diferença de *gap* de energia em uma heteroestrutura tem sido chamado também de alinhamento de bandas e tipo de interface.

estados confinados e são múltiplos da energia do estado fundamental E_0 [49, 50]. A densidade de estados no caso ideal consiste de funções δ de Dirac correspondente aos níveis discretos de energia $\rho_{QD}(E) = \sum_n \delta(E - E_n)$. No caso de um QD com geometria de um cubo, o estado fundamental tem degenerescência 2 (incluindo o *spin*) e o primeiro estado excitado tem degenerescência 6. Esta situação é idêntica as degenerescências das camadas S e P do átomo de hidrogênio mostrando a similaridade entre ambos os sistemas.

Em QDs tipo II a região do QD representa uma barreira de potencial para um dos portadores (veja por exemplo [51]). No caso do potencial da figura 2.1(b) o elétron é confinado no QD de InP e o buraco se localiza na matriz de GaAs em volta do QD. A interação coulombiana passa a ter influência significativa criando o estado ligado em volta do QD para o buraco [52]. A interação coulombiana, apesar de ser mais fraca do que em sistemas tipo I, localiza o buraco próximo a interface com o QD (semelhante ao buraco ligado em uma impureza aceitadora em material *bulk*). Para as estruturas com alinhamento tipo II é necessário utilizar o Hamiltoniano de duas partículas interagentes que constitui o estado excitônico (análogo ao átomo de hidrogênio):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + U_e(\vec{r}_e) - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 + U_h(\vec{r}_h) - \frac{q^2}{4\pi\epsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right] \Psi_{ex}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E \Psi_{ex}(\vec{r}_e, \vec{r}_h), \quad (2.2)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do material, q é o módulo carga elétrica elementar do elétron e as outras grandezas seguem a notação da equação 2.1. U_e e U_h são os potenciais de confinamento do elétron e buraco respectivamente. Diversas aproximações tem sido empregadas para a solução do Hamiltoniano da eq. 2.2, incluindo cálculo auto-consistente [20] e aproximação de Hartree-Fock [53]. No átomo de hidrogênio a massa do próton é 1840 vezes maior que a massa do elétron e o raio de Bohr é $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0e^2} = 0,53 \text{ \AA}$. No éxciton as massas efetivas do elétron e buraco são comparáveis e o raio de

Bohr efetivo fica

$$r_0 = \frac{m_0}{\mu} \epsilon a_B \quad (2.3)$$

onde $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ é a massa reduzida do elétron e buraco. O raio de Bohr efetivo para o éxciton no InP é $r_0 \simeq 94 \text{ \AA}$, consideravelmente maior que a_B .

2.2 Características de Sistemas Tipo I e Tipo II

Duas características experimentais tem sido utilizadas como evidências para determinação do tipo de interface em QW e QDs semicondutores: deslocamento da energia de emissão óptica em medidas de PL variando a excitação óptica e o tempo de vida excitônico.

2.2.1 Tempo de vida excitônico

Quando um par elétron-buraco é foto-criado e termalizado até o nível menos energético, a atração Coulombiana pode criar o estado ligado chamado de éxciton. Após um tempo médio τ_R , esse éxciton decai através da recombinação do elétron com o buraco. Esse tempo de recombinação (também chamado de tempo de vida ou de decaimento) pode ser relacionado com a superposição das funções de envelope do elétron F_e e do buraco F_h pela expressão³ [54–56]:

$$\tau_R = \frac{2m_0\epsilon_0\hbar c^3}{q^2 E_p \omega n} \frac{1}{|\langle F_h | F_e \rangle|^2}, \quad (2.4)$$

³Dada o potencial periódico, a função de onda dos portadores é escrita como $\Psi = Fu$, onde $F(\vec{r})$ é a função envelope e $u(\vec{r})$ a função de Bloch [65].

onde q e m_0 são a carga elétrica e a massa de repouso do elétron respectivamente, ϵ é a permissividade do vácuo, E_p é a energia de Kane, $\hbar\omega$ é a energia de transição, n o índice de refração e c a velocidade da luz no vácuo (os valores numéricos estão no apêndice E). Esta expressão pode ser obtida da Regra de Ouro de Fermi, que relaciona a taxa de transição $\Gamma = \frac{1}{\tau_R}$ com a superposição das funções de onda dos estados inicial e final da transição [57]. Um gráfico da eq. 2.4 calculada com as constantes do InP está na figura 2.2(a). Devido a separação espacial dos portadores, a superposição $|\langle F_h | F_e \rangle|$ das funções de onda é consideravelmente menor em QDs tipo II do que em QDs tipo I [4] (figura 2.2(c)). Para valores típicos de QDs tipo II, $|\langle F_h | F_e \rangle| \sim 0,2$ [59], é esperado um tempo $\tau_R \sim 10$ ns. Por outro lado, para QDs tipo I, com $|\langle F_h | F_e \rangle| \sim 0,88$ [58] é esperado um tempo de recobinação menor que 1 ns. Há uma diferença clara entre o valor esperado para τ_R em QDs tipo I e tipo II, diferindo por uma ordem de grandeza aproximadamente.

Valores de $\tau_{ex} \lesssim 1$ ns tem sido observados para QDs tipo I de InAs [4, 54, 60, 61]. Para QDs tipo II, valores acima de 1 ns tem sido observados para o caso de GaSb/GaAs (figura 2.2(b)), ZnTe/ZnSe [62], CdTe/CdSe [63] e Ge/Si [64]. WL significa *wetting layer*, ou camada molhada, e é o poço quântico formado abaixo dos QDs auto-organizados.

2.2.2 Deslocamento da energia de emissão óptica

Outro efeito identificado como evidência experimental do tipo de interface (ou alinhamento de bandas) tipo II é o chamado deslocamento para o azul, que consiste no deslocamento da emissão de PL para altas energias a medida em que aumenta-se a potência óptica incidente. Inicialmente, vamos analisar o que ocorre em QDs tipo I.

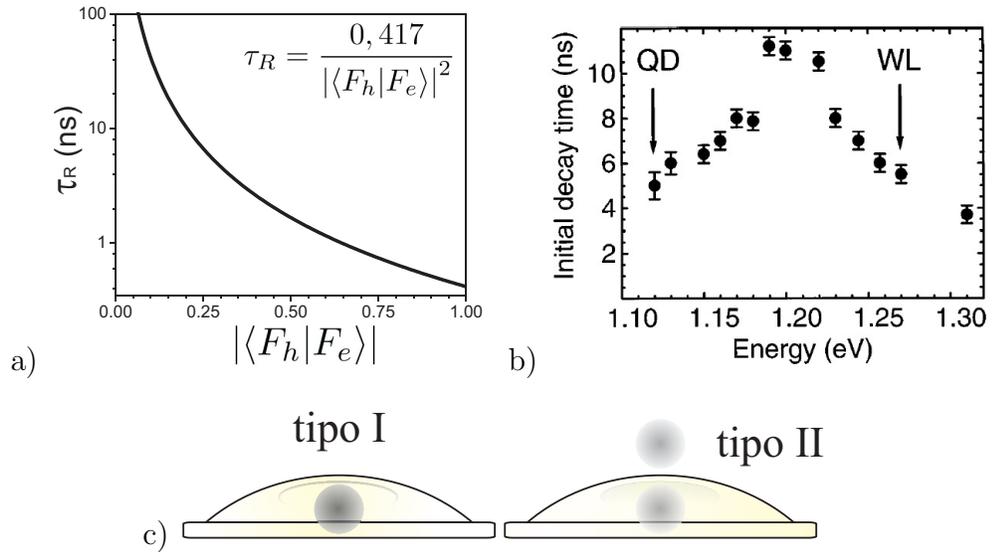


Figura 2.2: (a) Gráfico do tempo de recombinação τ_R vs. superposição das funções de onda do elétron e do buraco, calculado pela eq. 2.4 com as constantes do InP: $n = 3,6$, $E_p = 22$ eV e $\hbar\omega = 1,5$ eV. (b) Valores de tempo de decaimento para QDs tipo II de GaSb/GaAs. Retirado da Ref. [19]. (c) Ilustração da superposição das funções de onda do elétron e buraco em QDs tipo I e tipo II. WL significa wetting layer, ou camada molhada, e é o poço quântico formado abaixo dos QDs auto-organizados.

Pontos quânticos tipo I

Em medidas de macro-PL, um efeito imediato do aumento da potência óptica incidente é a ocupação de estados excitados. Em um QD, a transição fundamental envolve o estado fundamental do elétron e o estado fundamental do buraco. Ambos os níveis podem comportar até duas partículas com *spins* diferentes e constituem a camada S (veja figura 2.3(a)). Nesta camada pode haver formação do éxciton X (com um elétron e um buraco) e do seu complexo X^2 , com dois elétrons e dois buracos. Nesse sistema, a atração e a repulsão Coulombiana são da mesma ordem de grandeza e elas se compensam de forma que a separação de energia de emissão entre X^2 e X é ~ 1 meV. A

medida em que há aumento de potência, estados excitados na camada P do poço de potencial passam a serem ocupados também, formando outros complexos excitônicos como X^3 e X^4 [13]. Em medidas de marco-PL (onde um conjunto de QDs é iluminado) as emissões provenientes dos níveis da camada S formam a banda de emissão observada em baixa potência. Aumentando-se a potência, forma-se no lado de maior energia a banda de emissão proveniente dos níveis da camada P⁴. (veja figura 2.3(a)). Como ambos os portadores são confinados dentro do QD o espaçamento entre o estado fundamental (camada S) e primeiro excitado (camada P) é usualmente maior que 50 meV para [48] e a diferença de energia entre as duas transições correspondentes é da ordem de 100 meV [66] (veja figura 2.3(b)) [58, 67, 68].

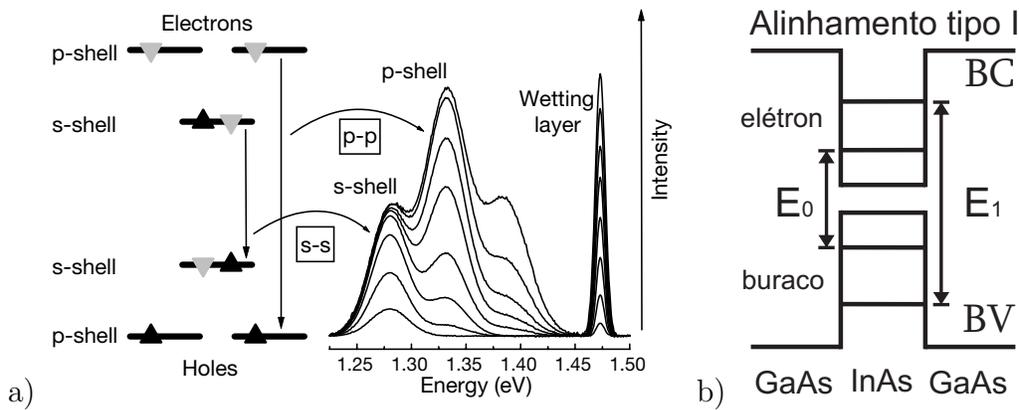


Figura 2.3: *Propriedades ópticas de QDs tipo I. (a) Espectros de PL com vários valores de potência óptica incidente para QDs de InAs/GaAs. A medida em que a potência é aumentada, bandas mais energéticas aparecem provenientes de transições envolvendo os estados excitados das outras camadas. Retirado da Ref. [13]. (b) Energias de transição do estado fundamental e do primeiro estado excitado em QD de InAs/GaAs. Como ambos os portadores estão confinados no QD, a diferença de energia $E_1 - E_0$ é da ordem de centenas de meV.*

⁴Em medidas de μ -PL, onde apenas 1 QD é analisado, pode-se determinar a energia de recombinação dos diversos complexos possíveis de serem formados [13, 70–73]

Poço quântico tipo II

O deslocamento para altas energias da energia de emissão com o aumento da intensidade de excitação é o comportamento observado em sistemas com interface tipo II e ocorre tanto em QWs como em QDs. Apesar dos comportamentos serem semelhantes, a origem é diferente. Para QWs, sistemas 2D, esse deslocamento é devido a variação do potencial tipo triangular sentido pelo portador fora do QW [69]. Quanto maior a excitação óptica, maior o potencial confinante e maior a energia do estado ligado do portador fora do QW. Essa situação pode ser aproximado por um problema de uma carga elétrica sujeita ao campo elétrico \vec{F} gerado por uma placa carregada com carga oposta. Resolvendo a eq. de Schrödinger para esta partícula, as autoenergias são da forma [44]:

$$E \propto F^{\frac{2}{3}}. \quad (2.5)$$

Considerando um fluxo I de fótons incidente (laser incidente na medida de fotoluminescência) a densidade de cargas gerada na placa é $n \propto \sqrt{I}$ e o campo criado é $F \propto n$. Logo, $F \propto \sqrt{I}$, que substituindo na equação 2.5 resulta [74]:

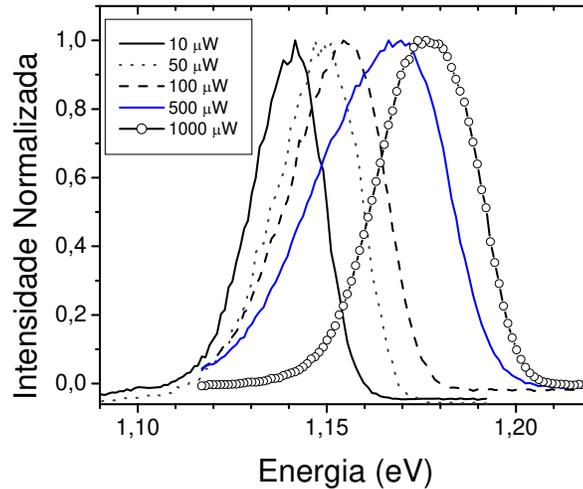
$$E \propto I^{\frac{1}{3}}. \quad (2.6)$$

Isso significa que em QW tipo II a energia de transição varia com a potência $\frac{1}{3}$ da intensidade de excitação. Esse comportamento tem sido utilizado como evidência de alinhamento tipo II em poços quânticos [69, 74] (veja figura 2.4).

Ponto quântico tipo II

Em QDs a origem desse efeito é mais complexa uma vez que o problema não pode ser aproximado por uma placa carregada. Os fatores que contribuem para o

Figura 2.4: *Varição da energia de emissão dos espectros de PL com o aumento da potência óptica em QWs de GaAs sobre InP. Espectros de PL para vários valores de potência. Figura retirada da Ref. [44].*



deslocamento para azul com o aumento do número de portadores nos QDs podem ser resumidos em dois itens:

Efeitos de muitos corpos multi-éxcitons e éxcitons carregados (negativamente ou positivamente) são mais prováveis de serem formados com o aumento da potência óptica, como bi-éxcitons XX (2 elétrons e 2 buracos), X^{+1} (dois buracos e um elétron) e X^{-1} (dois elétrons e um buraco). Desses três, dois complexos tem energia de ligação positiva, ou seja, energia de transição maior que a energia do éxciton neutro X [53]. Em medidas de μ -PL, a emissão de apenas um QD é resolvida, e assim, as emissões dos complexos aparecem como picos adicionais nos espectros a medida em que aumenta a potência [13]. Os complexos com energia de ligação positiva, aparecem como emissões de maior energia em relação a emissão do éxciton neutro, como o observado por Matsuda *et al* [75] para a recombinação do XX em QDs tipo II. Em medidas de macro-PL, a emissão de milhares de QDs são coletadas ao mesmo tempo (originando uma banda larga no espectro) e o efeito resultante da emissão dos complexos é o deslocamento gradual para altas energias da banda larga de emissão (veja figura 2.5(b)).

Proximidade dos níveis de energia em QDs tipo II, o espaçamento dos níveis de

energia do portador localizado fora do QD é pequeno quando comparado com o espaçamento dos níveis do portador confinado no QDs. Por exemplo, para QDs de Ge/Si o elétron é localizado fora do QD. Seus estados ligados são formados com o espaçamento entre os níveis bem menor que o mesmo espaçamento dos níveis do buraco (confinado no QD) ou de portadores em QDs tipo I (figura 2.3(b)). Para QDs de InP/GaAs há um outro fator a se considerar. O portador localizado fora do QD é o buraco. Além dos níveis do buraco pesado, também há os níveis do buraco leve, diminuindo ainda mais o espaçamento dos níveis de energia existentes (figura 2.5(a)).

Juntando os dois efeitos, como o aumento da população a ocupação de estados excitados mais complexos excitônicos deslocam a banda de emissão para alta energia. Devido a estes efeitos, não são observadas as bandas separadas das camadas s e p, como no caso de QDs tipo I. Este deslocamento para o azul tem sido observado em QDs de InP/GaAs [36, 43] (figura 2.5(b)) Ge/Si [30, 33], InAs/GaAsSb [76], GaSb/GaAs [77] e InSb/GaAs [78].

2.2.3 Energia de ligação

Outra grandeza que também depende da superposição das funções de onda $|\langle F_h | F_e \rangle|$ é a energia de ligação excitônica. Formalmente, a energia de ligação do par ligado elétron-buraco (éxciton) é definida como a diferença de energia entre os estados com e sem interação coulombiana (como definido em [53]). Em outras palavras, é a energia necessária para quebrar o estado excitônico, ionizando um ou os dois portadores. Como o estado excitônico é mais fortemente ligado em QDs tipo I (maior $|\langle F_h | F_e \rangle|$), a energia de ligação também é maior nesse tipo de sistema.

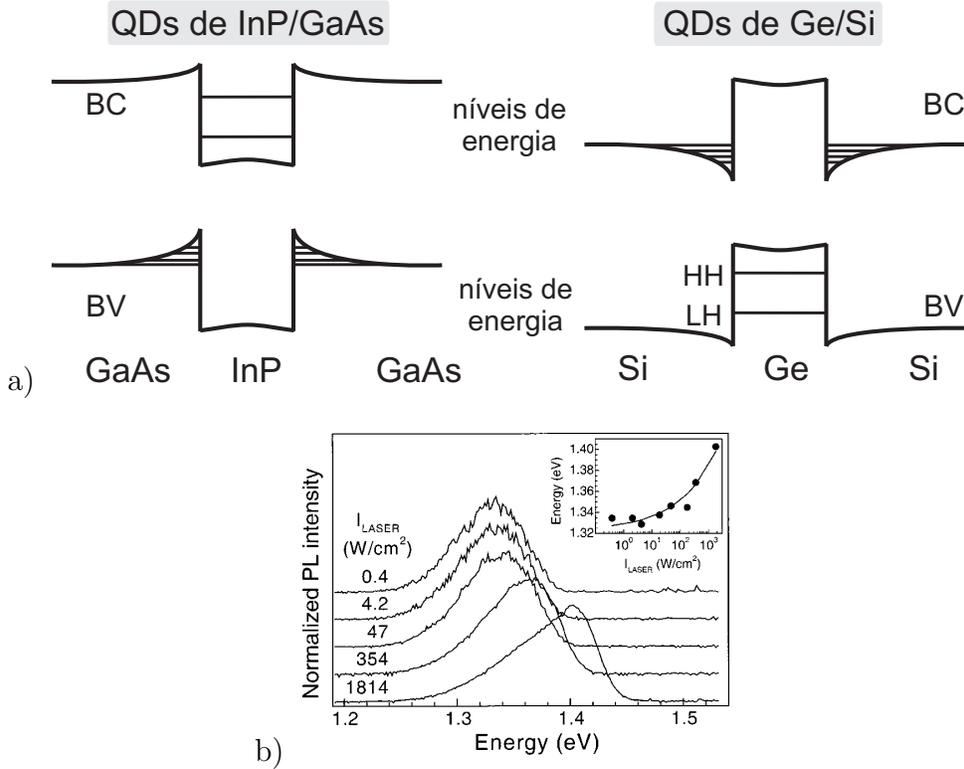


Figura 2.5: Características de QDs tipo II. (a) Ilustração dos níveis de energia do elétron e buraco em QDs de Ge/Si e InP/GaAs. O portador não confinado no QD possui um pequeno espaçamento entre os níveis de energia, quando comparado com o espaçamento dos níveis do portador confinado no QD. (b) Deslocamento para altas energias da emissão de PL de QDs tipo II de InP/GaAs [42].

2.3 Epitaxia de Pontos Quânticos

Podemos classificar os QDs em 3 tipos baseados nos processos de formação tradicionalmente utilizados em sua fabricação:

QDs coloidais formados por processos químicos e inseridos em uma matriz como, por exemplo, o vidro [79]. Devido a esta natureza, uma boa aproximação é tratá-los

como nanoestruturas esféricas sujeitas a um potencial infinito na interface. Os mais comuns são QDs das famílias II-VI imersos em matrizes vítreas.

QDs litográficos formados por sensibilização de áreas nanométricas em filmes finos de resina eletro-sensível através de um feixe de elétrons e posterior revelação da estrutura gravada em resina. Este método permite total controle do tamanho, geometria e posição dos QDs formados. A desvantagem é que a corrosão química pode criar defeitos não radiativos resultando em QDs com pouca eficiência na emissão óptica, além das dificuldades técnicas do processo de litografia eletrônica.

QDs auto-organizados obtidos por crescimento epitaxial que ocorre camada atômica por camada atômica. São realizados em câmaras de ultra alto vácuo com o substrato em alta temperatura, geralmente acima de 300°C. Os materiais usados no crescimento são provenientes de feixes moleculares ou químicos. Este tipo de método proporciona um crescimento estatístico de QDs com uma distribuição de tamanhos (altura e raio). Para cada conjunto de materiais utilizados, uma geometria característica é observada. Este método é apropriado para crescimento de QDs com dimensões nanométricas. Diversos sistemas de QDs autoformados podem ser obtidos por epitaxia como sistemas III-V (como InP/GaAs e InAs/GaAs) e IV-IV (Si_xGe_{1-x}/Si)⁵. Entre as diversas técnicas existentes de epitaxia destacamos MBE (Molecular Beam Epitaxy), CBE (Chemical Beam Epitaxy) e MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [80].

Estruturas obtidas por crescimento epitaxial, como QWs e QDs, podem ser classificadas em três classes com respeito ao processo de formação. Para maior clareza,

⁵QDs dos elementos II-VI, como CdSe/CdTe e ZnTe/ZnSe, podem ser tanto epitaxiais [62] como coloidais [79]. QDs coloidais esféricos de InP diluídos em tolueno também já foram realizados [82].

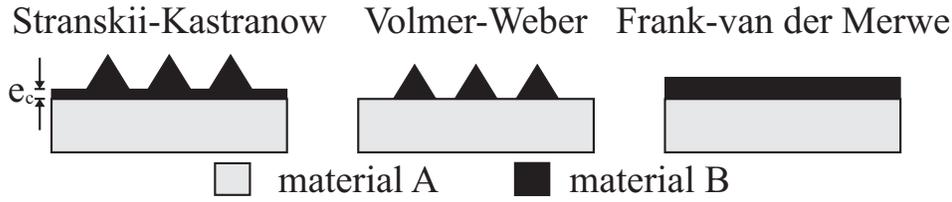


Figura 2.6: Ilustração de heteroestruturas de um material B, em vermelho, crescido sobre um material A nos três modos epitaxiais já observado: Stranskii-Kastranow, Volmer-Weber e Frank-van der Merwe [81]. No primeiro, a espessura da WL formada é a espessura crítica e_c .

seja o substrato (matriz) composto de um material A com um parâmetro de rede a_S e o material crescido (inclusão) composto por um material B com um parâmetro a_{QD} (figura 2.6). Um dos parâmetros importantes na compreensão dos diferentes processos de formação é a diferença relativa de parâmetro de rede $\Delta\alpha = \frac{a_S - a_{QD}}{a_{QD}}$ [80, 81]. Há 3 modos:

Modo Stranskii-Krastanow \rightarrow **camada + ilha** É um modo intermediário em que o crescimento inicia-se através de uma fina camada tensionada (poço quântico) e evolui para a auto-formação de pontos quânticos a partir de uma espessura crítica, através da minimização da energia elástica⁶. Este modo é muito utilizado no crescimento de pontos quânticos semicondutores de sistemas IV, II-VI e III-V e o descasamento do parâmetro de rede é moderado ($2\% \lesssim \Delta\alpha \lesssim 8\%$).

Modo Volmer-Weber \rightarrow **ilha** Há uma diferença grande ($\Delta\alpha \gtrsim 8\%$), formando pontos quânticos do material B sobre o material A sem formação da WL (figura

⁶Essa minimização da energia elástica pode ser bem ilustrada comparando a energia elástica por átomo calculada para sistemas de QDs e de filmes pseudomórficos. Medeiros-Ribeiro *et al* [83] calcularam essa energia para QDs de Ge/Si encontrando 12 meV/átomo, enquanto que para um QW de Ge/Si encontraram 32 meV/átomo.

2.6).

Modo Frank-van der Merwe → **camada** Os parâmetros de rede são praticamente iguais ($\Delta\alpha \lesssim 2\%$) não havendo tensão significativa nas camadas crescidas do material B, formando-se então um QW.

No modo Stranskii-Krastanow o material que forma o QD encontra-se fortemente tensionado devido ao descasamento no parâmetro de rede⁷:

$$e_{des} = \Delta\alpha. \quad (2.7)$$

A espessura crítica e_c usualmente é de 3 ou 4 monocamadas atômicas. Os pontos quânticos crescidos por esse método apresentam emissão óptica bastante eficiente e isso é fundamental no estudo de propriedades ópticas de heteroestruturas. De fato, quando se trata de medidas experimentais em um único ponto quântico esse fator se torna essencial.

2.4 Pontos Quânticos de Ge/Si

2.4.1 Cálculo da deformação intrínseca

Os tensores de deformação e_{ij} e tensão mecânica σ_{ij} (definidos no apêndice A) são tensores simétricos ($e_{ij} = e_{ji}$) de ordem 2, e podem ser escrito nas formas matriciais

⁷Alguns trabalhos definem o descasamento do parâmetro de rede como $-e_{des}$. Ambas as definições dão os mesmos resultados, apenas deve ser prestado atenção na troca do sinal.

(também válido para σ_{ij}):

$$e_{ij} = \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_x & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{xy} & e_y & e_{yz} \\ e_{xz} & e_{yz} & e_z \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

O tensor de deformação é determinado completamente pelas forças externas aplicadas, que podem ser forças de superfície ou de volume. As forças de superfícies podem ser expressas pelo tensor de tensão σ_{ij} . Como estamos tratando de um problema estático, a soma resultante das forças de superfície (σ_{ij}) e de volume (força macroscópica \vec{F}) deve ser nula [84]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + F_x &= 0 \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + F_y &= 0 \\ \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + F_z &= 0, \end{aligned} \quad (2.9)$$

ou na forma vetorial

$$\vec{\nabla} \cdot \sigma + \vec{F} = 0. \quad (2.10)$$

Considerando uma teoria elástica linear, podemos relacionar o tensor de tensão

com o tensor de deformação pela Lei de Hooke:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{bmatrix}, \quad (2.11)$$

onde C_{ij} são as constantes elásticas para um material com simetria cúbica⁸ como blenda de zinco e diamante. Para encontrar o perfil de deformação de equilíbrio (criado pelas forças internas), substituímos a Lei de Hooke (eq. 2.11) na eq. 2.10 com $\vec{F} = 0$ e obtemos $\vec{\nabla} \cdot (C_{ij}e_{ij}) = 0$. A solução dessa equação é chamada de deformação de relaxação δe , e é escrita como:

$$\vec{\nabla} \cdot (C_{ij}\delta e_{ij}) = 0. \quad (2.12)$$

Considerando apenas as componentes da diagonal, o tensor de deformação total é definido como:

$$\begin{aligned} e_T &= \varepsilon + \delta e \\ &= \begin{bmatrix} \varepsilon_x + \delta e_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y + \delta e_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z + \delta e_z \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

com ε sendo o valor inicial do tensor de deformação utilizado na resolução da equação diferencial 2.12.

⁸Há no total 7 matrizes elásticas diferentes correspondendo as simetrias: triclínica, monoclínica, rômica, tetragonal, trigonal, hexagonal e cúbica [85].

Condição inicial ε para a deformação

Dentro da aproximação da Teoria Elástica Linear para meios contínuos, o valor inicial da deformação pode ser encontrado utilizando a Lei de Hooke. Em um filme epitaxial contendo QDs (com parâmetro de rede a_{QD}) crescido sobre o substrato (001) (com parâmetro a_S), a deformação no plano é biaxial e dada pelo descasamento do parâmetro de rede $a_0 = \frac{a_S - a_{QD}}{a_{QD}}$ entre o substrato e o filme epitaxial :

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = a_0. \quad (2.14)$$

Nessa situação, o tensor de tensão pode ser aproximado por:

$$\sigma_x = \sigma_y = 0 \quad (2.15)$$

Substituindo a eq. 2.15 na Lei de Hooke (eq. 2.11) e utilizando 2.14 temos:

$$\varepsilon_z = -2a_0 \frac{C_{12}}{C_{11}}. \quad (2.16)$$

O tensor ε (com componentes $(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z)$) é a condição inicial para a solução da eq. diferencial 2.12 e é comumente utilizada no cálculo de perfil de deformação em QDs utilizando Teoria Elástica [86].

Simetria Axial

Uma desvantagem do Método de Elementos Finitos é o alto custo computacional. Uma aproximação bastante satisfatória que reduz consideravelmente o tempo de processamento é considerar uma simetria axial no sistema. Isso equivale a dizer que a geometria do QD pode ser gerada a partir da revolução de uma geometria bidimensional

em torno do eixo z ⁹. Utilizamos o sistema de coordenadas cilíndricas 2D (r, z) (veja seção A.3 do apêndice A), uma vez que nenhuma grandeza tem dependência angular, temos:

$$\sigma_{r\varphi} = \sigma_{\varphi z} = e_{r\varphi} = e_{\varphi z} = \frac{dv}{d\varphi} = 0, \quad (2.17)$$

onde v é o deslocamento na direção y . Escrevendo 2.9 em coordenadas cilíndricas¹⁰ e usando 2.17 obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{d\sigma_{rz}}{dz} + \frac{\sigma_r - \sigma_\varphi}{r} &= 0 \\ \frac{d\sigma_{rz}}{dz} + \frac{d\sigma_z}{dz} + \frac{\sigma_{rz}}{r} &= 0. \end{aligned} \quad (2.18)$$

A equação final resolvida é a eq. 2.18 com a substituição da Lei de Hooke, análoga a eq. 2.12 (como em [86]). A equação é resolvida numericamente por Método de Elementos Finitos utilizando o *software* comercial Comsol Multiphysics (veja [86, 87]). O resultado é a deformação de relaxação $\delta e_{ij}(r, z)$ em todo o domínio considerado. A deformação total é:

$$\begin{aligned} e_T(r, z) &= \varepsilon + \delta e(r, z) \\ &= \begin{bmatrix} a_0 + \delta e_r(r, z) & 0 & 0 \\ 0 & a_0 + \delta e_\varphi(r, z) & 0 \\ 0 & 0 & -2a_0 \frac{C_{12}}{C_{11}} + \delta e_z(r, z) \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

⁹A validade desta aproximação também está relacionada com a isotropia das grandezas da rede cristalina.

¹⁰A transformação do tensor de deformação entre coordenadas cartesianas para coordenadas cilíndricas é longa e trabalhosa, veja por exemplo [85].

2.4.2 Estrutura de banda do Si e do Ge *bulk*

Si e Ge tem rede cristalina com estrutura de diamante formada por duas redes de Bravais fcc com dois átomos idênticos na base. Em ambos os materiais *bulk*, o máximo da BV está no centro ($\vec{k} = 0$) da zona de Brillouin no espaço \vec{k} , conhecido como ponto Γ (figura 2.7(d)). No caso da BC o mínimo para o Ge *bulk* está no ponto L [1] (figuras 2.7(a)) e para o Si *bulk* o mínimo está no ponto Δ (figuras 2.7(b)). Este ponto Δ se localiza em $k \sim \frac{0,85\pi}{a}$ na direção $\langle 100 \rangle$. Como no Si há seis direções $\langle 100 \rangle$ equivalentes¹¹ o ponto Δ torna-se 6 vezes degenerado (figura 2.7(c)). Em ambos os materiais (Si e Ge) o *gap* é indireto, uma vez que o mínimo na BC é em $\vec{k} \neq 0$, diferente do máximo da BV¹².

Estes materiais com simetria cúbica como Ge e Si (desprezando a deformação e o acoplamento *spin-órbita*) tem como máximo da banda de valência o ponto $\vec{k} = 0$ com degenerescência 3 [89] (ou 6 quando o *spin* é considerado). Ela é composta de bandas de buraco pesado (HH do inglês *heavy hole*), buraco leve (LH do inglês *light hole*) e da banda de *split-off* e são formadas por orbitais tipo p com momento angular orbital total $L = 1$. Cada banda é degenerada duplamente quando o *spin* é considerado. Considerando o acoplamento *spin-órbita*, há uma quebra da degenerescência das bandas com valores diferentes do autovalor do momento angular total. Fazendo a soma do momento angular orbital com o momento de *spin* total $S = \frac{1}{2}$ teremos duas bandas resultantes com momento angular resultante com autovalores $J = \frac{3}{2}$ e $J = \frac{1}{2}$ [92]. A banda $|J = \frac{3}{2}, m_j\rangle$, com m_j sendo o número quântico do momento angular na direção z , deslocada para alta energia refere-se a banda de buracos leves ($m_j \pm \frac{1}{2}$) e pesados

¹¹Por exemplo (-100) , (010) , $(0-10)$, ...

¹²Os parâmetros e constantes utilizadas estão no apêndice E

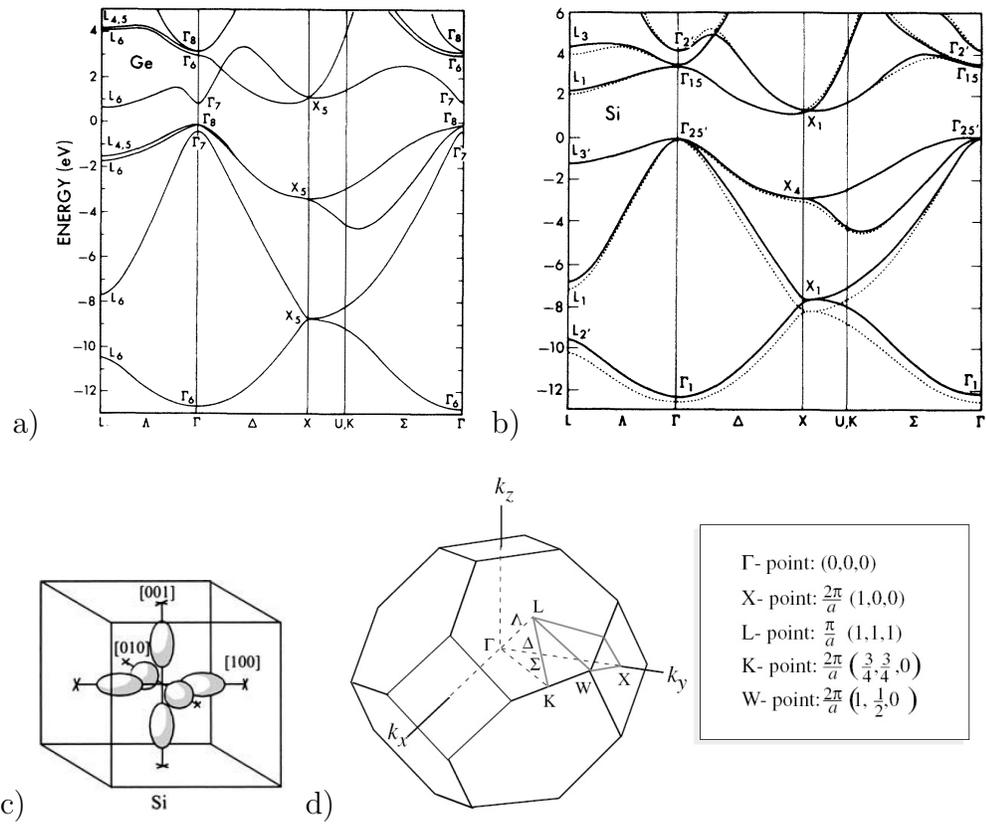


Figura 2.7: (a) Estrutura de banda do Ge, com mínimo da BC no ponto L_6 . Retirado da Ref. [88]. (b) Estrutura de banda do Si, com mínimo da BC no ponto Δ , $\sim \frac{2\pi}{a}(0.85, 0, 0)$. Retirado da Ref. [88]. (c) Ilustração dos 6 pontos no espaço k degenerados do ponto Δ . Retirado da Ref. [90]. (d) Primeira zona de Brillouin e pontos de simetria para rede fcc a qual forma a rede de Bravais da estrutura blenda de zinco (InP) e do diamante (Si e Ge). Retirado da Ref. [91].

$(m_j \pm \frac{3}{2})$, enquanto que a segunda banda $|J = \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$, deslocada para baixa energia, refere-se a banda de *split-off*. A separação em energia entre estas bandas é chamada de Δ_0 .

2.4.3 Efeito da deformação na estrutura de banda

Em QDs, a deformação biaxial criada pelo descasamento do parâmetro de rede altera o mínimo da BC. Como o parâmetro de rede do Ge é maior que o do Si, o QD de Ge está sob uma deformação de compressão no plano que desloca as bandas L e Δ . A primeira desloca para alta energia e a segunda para baixa energia fazendo com que o mínimo no Ge passe a ser o ponto Δ que é 6 vezes degenerado [93, 94]. Assim tanto no Ge quanto no Si em QDs o mínimo da BC de condução é o ponto Δ .

A deformação biaxial pode ser considerada como sendo a soma de uma deformação hidrostática e outra uniaxial [91]:

$$e(\text{biaxial}) = e(\text{hidrostatica}) + e(\text{uniaxial}). \quad (2.20)$$

Para pequenas deformações ($e \lesssim 0,01$) o deslocamento nas bandas é aproximadamente linear com a deformação. A deformação hidrostática¹³ é definida como a soma dos elementos da diagonal $e_H = e_x + e_y + e_z$. A influência da deformação biaxial sobre a estrutura eletrônica de um semiconductor é descrita pelo hamiltoniano de Bir-Pikus (veja por exemplo [95–97]). As expressões da variação das bandas de condução (δE_c) e de buracos pesado (δE_{HH}) e leve (δE_{LH}) podem ser encontradas diagonalizando este Hamiltoniano [98]. No Ge e no Si, a deformação uniaxial quebra a degenerescência da banda Δ formando duas bandas na BC (Δ_2 e Δ_4) [99]. Na BV, devido as diferenças de massas efetivas dos buracos leve e pesado, o confinamento espacial já separa as bandas e o efeito da deformação biaxial aumenta mais a separação das bandas, mantendo o buraco pesado como estado fundamental. Há 4 bandas no total, duas na BC (δE_{Δ_2} e δE_{Δ_4}) e duas na BV (δE_{HH} e δE_{LH}) e as contribuições da deformação hidrostática e uniaxial

¹³A variação relativa de volume é proporcional a componente hidrostática $\frac{\Delta V}{V} = e_H$.

assumem expressões diferentes em cada uma delas [24]. Assumimos a aproximação de pequenas deformações ($e \lesssim 0,01$) e assim desprezamos os termos fora da diagonal (e_{ij} com $i \neq j$) do tensor de deformação. Para as duas primeiras na BC [21]:

$$\begin{aligned}\delta E_{\Delta 2}(e_r, e_\varphi, e_z) &= a_H e_H + \frac{2}{3} \Xi_u^\Delta \left(e_z - \frac{e_r + e_\varphi}{2} \right) \\ \delta E_{\Delta 4}(e_r, e_\varphi, e_z) &= a_H e_H - \frac{1}{3} \Xi_u^\Delta \left(e_z - \frac{e_r + e_\varphi}{2} \right),\end{aligned}\tag{2.21}$$

onde $a_H = a_c - a_v$ com a_c e a_v sendo os potenciais de deformação hidrostática da BC e BV respectivamente¹⁴ e Ξ_u^Δ é o potencial de deformação uniaxial da BC¹⁵. Utilizamos também a transformação das componentes do tensor de deformação de coordenadas cartesianas para coordenadas cilíndricas (equações A.7). Assim:

$$\begin{aligned}e_x + e_y &= e_r(\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) + e_\varphi(\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) \\ &= e_r + e_\varphi\end{aligned}\tag{2.22}$$

Assumindo um desacoplamento entre a BC e a BV, podemos encontrar as expressões δE_{HH} e δE_{LH} pelo hamiltoniano de Bir Pikus, que pode ser escrito na base das funções da BV na forma [100]:

$$H_S = \begin{bmatrix} (2e_x - e_y - e_z)b & e_{xy}\sqrt{3}d & e_{zx}\sqrt{3}d \\ e_{xy}\sqrt{3}d & (-e_x + 2e_y - e_z)b & e_{yz}\sqrt{3}d \\ e_{zx}\sqrt{3}d & e_{yz}\sqrt{3}d & (-e_x - e_y + 2e_z)b \end{bmatrix},\tag{2.23}$$

onde b e d são os potenciais de deformação uniaxial da BV. Diagonalizando 2.23,

¹⁴Uma maneira equivalente é considerar uma contribuição $a_c e_H$ na BC e $a_v e_H$ na BV.

¹⁵Muitos trabalhos definem este potencial como $a_c = \Xi_H^\Delta + \frac{1}{3}\Xi_u^\Delta$ [24].

obtemos¹⁶ [98]:

$$\begin{aligned}
\delta E_{HH}(e_r, e_\varphi, e_z) &= \frac{1}{3}(\alpha + \Delta_0) \\
\delta E_{LH}(e_r, e_\varphi, e_z) &= -\frac{1}{6}(\alpha + \Delta_0) + \frac{1}{2}\sqrt{[\Delta_0 + 3\alpha]^2 - \frac{8}{3}\Delta_0\alpha} \\
\delta E_{SO}(e_r, e_\varphi, e_z) &= -\frac{1}{6}(\alpha + \Delta_0) - \frac{1}{2}\sqrt{[\Delta_0 + 3\alpha]^2 - \frac{8}{3}\Delta_0\alpha} \\
\alpha(e_r, e_\varphi, e_z) &= -3b \left(e_z - \frac{e_r + e_\varphi}{2} \right).
\end{aligned} \tag{2.24}$$

HH, LH e SO referem-se a buraco pesado, leve e banda de *split off* respectivamente, Δ_0 é a distância em energia entre essas últimas duas bandas. As componentes fora da diagonal do tensor de deformação foram desprezados. As componentes hidrostática e uniaxial podem ser de compressão ou de tração. A compressão ocorre quando o valor da deformação é negativo ($e < 0$) e significa que o parâmetro de rede do material foi diminuído. Por outro lado, a tração refere-se a expansão do parâmetro de rede, com um valor positivo da deformação ($e > 0$). Os efeitos da deformação podem ser resumidos na forma:

- a) **Deformação hidrostática** e_H , desloca o ponto Δ na BC e o ponto Γ na BV sem quebrar as degenerescências.
- b) **Deformação uniaxial** na BC, quebra a degenerescência do ponto Δ em duas bandas, gerando uma banda Δ_2 duas vezes degenerada e outra Δ_4 quatro vezes degenerada [101]. Essa quebra ocorre tanto no Si quanto no Ge. Uma deformação de tração ($e > 0$) desloca a banda Δ_4 para altas energias e a banda Δ_2 para baixas

¹⁶Expressões equivalentes porém com notação semelhante são frequentemente encontradas, como em [24, 94].

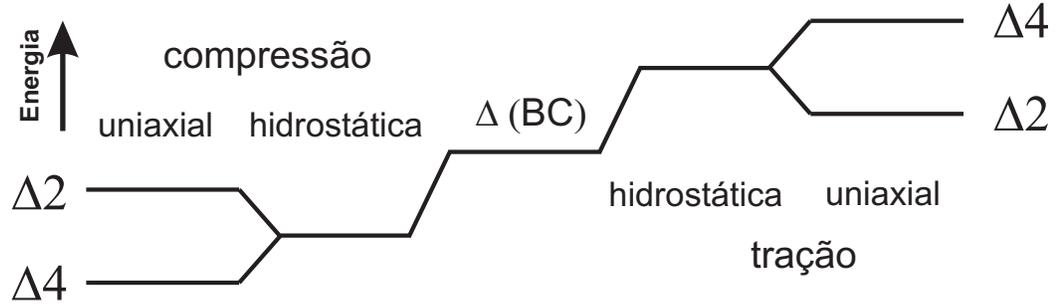


Figura 2.8: Efeito da deformação biaxial composta de um termo hidrostático e um uniaxial. Uma deformação de tração ($e > 0$) desloca a banda $\Delta 2$ para baixas energias fazendo desta o novo mínimo da BC enquanto que a banda $\Delta 4$ é deslocada para baixas energias devido a uma deformação de compressão ($e < 0$) e se torna o mínimo da BC.

energias fazendo desta última o novo mínimo da BC (figura 2.8). A deformação de compressão ($e < 0$) tem o efeito inverso. Na BV, as bandas de buraco leve e pesado já estão separadas devido ao confinamento espacial dos buracos. A deformação uniaxial apenas altera a separação das bandas.

2.4.4 Perfil de potencial

Considerando as diferenças dos parâmetros do Ge e do Si, o perfil resultante da BC em todo o sistema é definido por partes na forma:

$$\Phi_{\Delta 2}(r, z, \chi) = \chi(E_{0, Si} + U_{BC} + \delta E_{\Delta 2, Ge}) + (1 - \chi)(E_{0, Si} + \delta E_{\Delta 2, Si}) \quad (2.25)$$

$$\Phi_{\Delta 4}(r, z, \chi) = \chi(E_{0, Si} + U_{BC} + \delta E_{\Delta 2, Ge}) + (1 - \chi)(E_{0, Si} + \delta E_{\Delta 4, Si}),$$

onde $E_{0,Si}$ é a energia do gap do Si¹⁷, U_{BC} é o descasamento do potencial na BC (veja apêndice B) entre Ge e Si e χ é a chamada função característica definida por:

$$\chi(r, z) = \begin{cases} 1 & \text{se } \vec{r} \in \Omega_{Ge} \\ 0 & \text{se } \vec{r} \in \Omega_{Si} \end{cases} \quad (2.26)$$

Ω_{Ge} e Ω_{Si} refere-se ao volume do espaço ocupado pelo Ge e pelo Si respectivamente. $\delta E_{\Delta 2, Ge}$ é a quantidade $\delta E_{\Delta 2}$ calculada com os parâmetros do Ge (análogo para $\Delta 4$ e Si). $\delta E_{\Delta 2}$ e $\delta E_{\Delta 4}$ são dado pelas equações 2.21. No Ge (onde $\chi = 1$) o perfil de potencial assume a expressão que multiplica χ , e no Si ($\chi = 0$) assume a expressão que multiplica $(1 - \chi)$.

Analogamente, montamos o perfil resultante da BV em todo o sistema:

$$\Phi_{HH}(r, z, \chi) = \chi(\delta E_{HH, Ge} + U_{BV}) + (1 - \chi)\delta E_{HH, Si} \quad (2.27)$$

$$\Phi_{LH}(r, z, \chi) = \chi(\delta E_{LH, Ge} + U_{BV}) + (1 - \chi)\delta E_{LH, Si},$$

onde δE_{HH} e δE_{LH} são dadas pelas equações 2.24 e U_{BV} é o descasamento do perfil de potencial na BV entre o Ge e Si (veja apêndice B). Em todas as transições consideradas, apenas o buraco pesado participa. Dessa forma, em todos os cálculos envolvendo perfil de potencial e energia de transição utilizaremos apenas Φ_{HH} .

2.4.5 Pressão externa e transições ópticas

Utilizando a célula de pressão (que será descrita no capítulo seguinte) podemos aplicar uma pressão biaxial à amostra que se soma a deformação intrínseca criada pelo

¹⁷Ao longo de todo o texto, o sub-índice define o material da constante. Por exemplo, $E_{0, Ge}$ e $E_{0, Si}$ são os *gap* de energia sem tensão E_0 para o germânio e o silício.

descasamento do parâmetro de rede. Chamamos a deformação aplicada pela célula de deformação externa (ou extrínseca) e sendo uma deformação biaxial o efeito na estrutura de banda é o mesmo descrito na seção anterior.

A nossa célula de pressão aplica uma deformação biaxial extrínseca e provoca um deslocamento nas 4 bandas consideradas. Nas figuras 2.9(a) e 2.9(b) ilustramos como exemplo os perfis de potencial da BC e BV com e sem a deformação extrínseca ao longo do eixo de crescimento z no centro do QD. A banda $\Delta 2$ desloca para baixas energias, enquanto que a banda $\Delta 4$ para altas energias. A banda Γ (com o buraco pesado sendo o estado fundamental) na BV irá deslocar-se para baixas energias porém com uma taxa menor que a banda $\Delta 2$. Chamamos de transições tipo I e tipo II as transições envolvendo as bandas $\Delta 4$ e HH (elétron e buraco no Ge) e as bandas $\Delta 2$ e LH (elétron no Si e buraco no Ge). A transição tipo I tem sua energia aumentada (deslocamento para o azul) e a transição tipo II diminuída (deslocamento para o vermelho).

Na figura 2.10(a) apresentamos um cálculo do perfil de potencial ao longo do eixo z para QDs de Ge/Si considerando a deformação intrínseca e uma concentração de 48 % de Ge no QD. O perfil calculado é da forma do perfil ilustrado na figura 2.9(a). No QD, o mínimo é a banda $\Delta 4$ e no Si o mínimo é a banda $\Delta 2$. Um cálculo (retirado da Ref. [20]) do perfil de potencial da banda $\Delta 2$, considerando a atração coulombiana do par elétron-buraco e a deformação mecânica está na figura 2.10(b). Na curva de potencial calculada há a formação de um mínimo para o elétron devido aos dois efeitos mencionados resultando na localização de sua função de onda próximo ao QD.

Variação de energia das transições

Com as expressões analíticas do perfil de potencial descrito anteriormente, podemos calcular a variação de energia de transição com a deformação externa referente aos

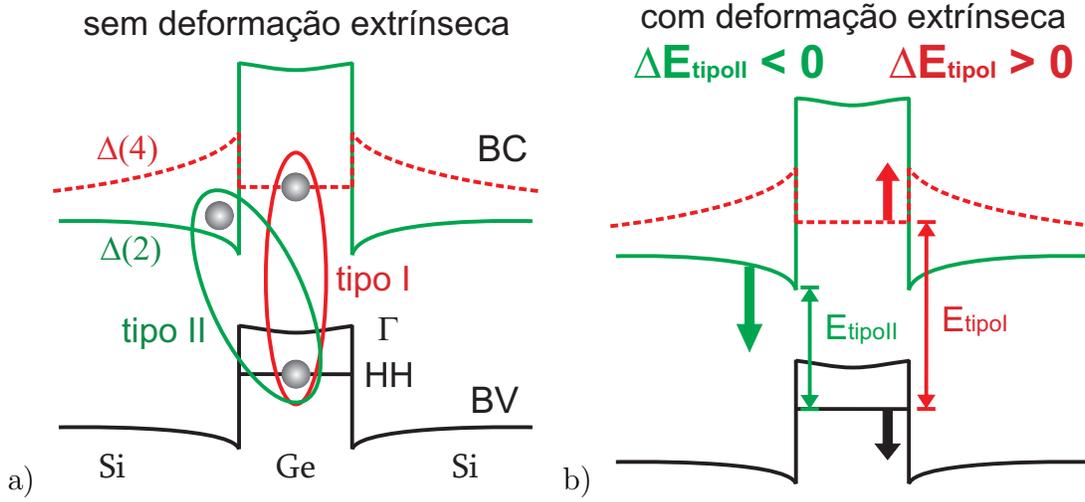


Figura 2.9: Ilustração do perfil de potencial ao longo do eixo z do QD de Ge/Si. (a) O elétron está em vermelho e o buraco em azul. A transição tipo II, indicada pela seta verde, envolve o elétron na banda Δ_2 no Si, enquanto que a transição tipo I, indicada pela seta vermelha, envolve o elétron na banda Δ_4 no Ge. (b) Ilustração da variação da energia das transições tipo I e tipo II com a aplicação de uma deformação externa no perfil de potencial ao longo do eixo de simetria do QD. As setas indicam o deslocamento das bandas com o aumento da deformação biaxial (extrínseca). A energia tipo I aumenta (deslocamento para o azul) e a energia tipo II decresce (deslocamento para o vermelho).

deslocamentos das bandas Δ_2 e Δ_4 . Aproximamos a energia de transição como sendo a diferença entre o mínimo da BC e o máximo da BV¹⁸. Uma vez que queremos apenas a variação da energia de transição essa aproximação é válida. A transição tipo I envolve o elétron na banda Δ_4 do Ge ($\Phi_{\Delta_4}(\chi = 1)$):

$$E_{\Delta_4, Ge} = (E_{0, Si} + U_{BC} + \delta E_{\Delta_2, Ge}) - (\delta E_{HH, Ge} + U_{BV}). \quad (2.28)$$

¹⁸A energia de transição envolve as energias dos estados confinados do buraco e elétron, que dependem da função de onda.

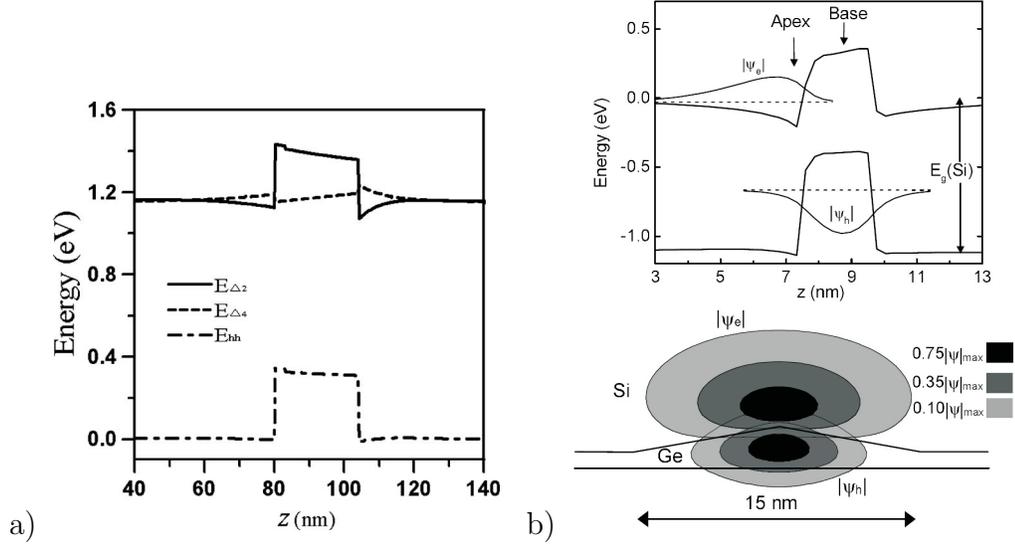


Figura 2.10: (a) Perfil de potencial ao longo do eixo z calculado para QDs de Ge/Si considerando a deformação intrínseca e uma concentração de Ge de 48 % no QD. Retirado da Ref. [86]. (b) Perfil de potencial da banda $\Delta 2$ e função de onda para o elétron e buraco em QD de Ge/Si, calculada auto-consistentemente usando aproximação de massa efetiva e de Hartree. Retirado da Ref. [20].

Para a transição tipo II, há duas possibilidades: elétron na banda $\Delta 2$ ou $\Delta 4$, ambas no Si ($\chi = 0$). Temos:

$$E_{\Delta 2, Si} = (E_{0, Si} + \delta E_{\Delta 2, Si}) - (\delta E_{HH, Ge} + U_{BV}) \quad (2.29)$$

$$E_{\Delta 4, Si} = (E_{0, Si} + \delta E_{\Delta 4, Si}) - (\delta E_{HH, Ge} + U_{BV}).$$

Para simplificar a estimativa, escrevemos as componentes do tensor de deformação utilizando a aproximação biaxial (da forma das equações 2.14 e 2.16):

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \varepsilon_y = \xi \\ \varepsilon_z &= -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \xi \end{aligned} \quad (2.30)$$

onde ξ é a deformação biaxial externa aplicada. A variação em energia causada por uma deformação é calculada com relação ao estado não tensionado, na forma $\Delta E = E(\xi) - E(0)$ para as 3 energias de transição. Substituindo todos valores numéricos (apêndice E) encontramos (em unidades de eV) para as variações com uma deformação ξ :

$$\begin{aligned} E_{\Delta 2, Si}(\xi) - E_{\Delta 2, Si}(0) &= -3,24\xi \\ E_{\Delta 4, Si}(\xi) - E_{\Delta 4, Si}(0) &= 11,92\xi \\ E_{\Delta 4, Ge}(\xi) - E_{\Delta 4, Ge}(0) &= 13,92\xi \end{aligned} \tag{2.31}$$

2.4.6 Forma e concentração química

Três geometrias¹⁹ principais já foram observadas para QDs de Ge/Si evidenciado sua complexa dinâmica de crescimento. O chamado *hut cluster* (figura 2.11(a)) foram observados para crescimento com baixos valores de temperatura e volume de Ge depositado, enquanto que para altos valores das mesmas grandezas [6] as geometrias de domo ou de pirâmide são dominantes (figura 2.11(b)). Inicialmente, são formadas as pirâmides até atingirem um volume máximo. Enquanto mais camadas de Ge são depositadas há uma troca de átomos entre a camada molhada e a pirâmide até que o volume se torne suficiente para a formação dos domos [25, 102].

O crescimento epitaxial é extremamente complexo e não entraremos em detalhes considerando efeitos termodinâmicos e cinéticos. A troca de átomos de Ge com Si se dá tanto pela interface inferior (substrato + QD) como pela interface superior (QD + *cap*

¹⁹Uma geometria com forma de tronco de pirâmide chamada de pré-pirâmide pode ser uma quarta geometria característica [6].

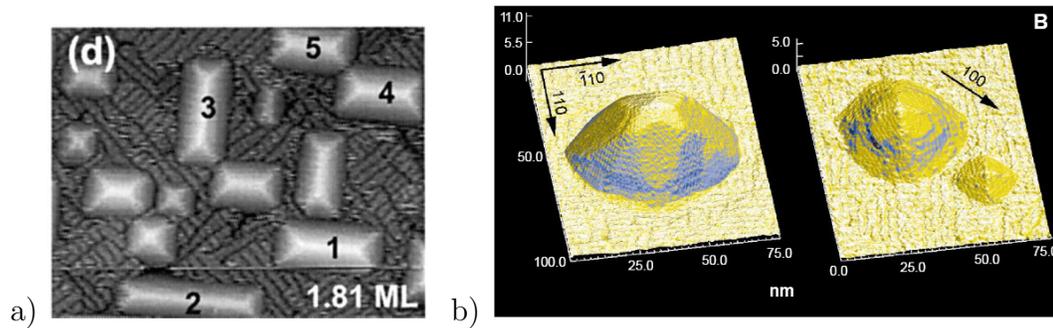


Figura 2.11: Figuras de AFM de QDs de Ge/Si em suas 3 geometrias já observadas. (a) QDs em forma de hut cluster. Retirado da Ref. [28]. (b) Figura de AFM de QDs com geometrias de domo (esquerda) e de pirâmide (direita). Retirado da Ref. [25].

layer). A troca de átomos pela interface inferior pode ser estudada em QDs descobertos. Usando medidas de difração anômala de raios X razante Malachias *et al.*, [103] estudaram amostras com QDs na forma de domos crescidas a 600°C e encontraram que no centro perto da base é rico em Si (figura 2.12(a)). Essa variação é estabelecida por meio da troca dos elementos durante o crescimento como forma de relaxar parcialmente a tensão mecânica (compressiva no QD e de tração no substrato) [104]. A temperatura aumenta a cinética dos átomos de Ge e Si favorecendo a troca entre eles fazendo com que QDs crescidos com uma maior temperatura tenham uma maior concentração de Si [83].

A deposição do *cap layer* de Si também pode ter efeitos na forma e composição dos QDs (interface superior). Apenas diminuindo a temperatura de crescimento desse *cap layer* a concentração de Si diminui consideravelmente [106]. A forma do QD também pode ser modificada com a deposição de Si. Em linhas gerais, a forma dos QDs sofre uma evolução durante o crescimento, a medida em que camadas de Ge são depositadas. Inicialmente, com poucas monocamadas depositadas, QDs com geometria de *hut cluster* ou de pré-pirâmide são formados. Aumentando o volume de QD depositado os QDs assumem forma de pirâmide e finalmente a forma de domo (linha solida na figura

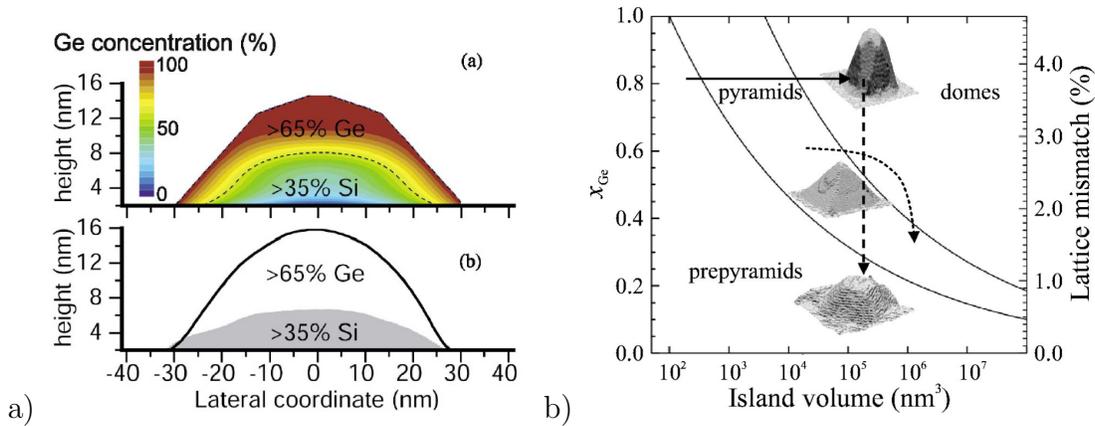


Figura 2.12: (a) Mapa de composição em QDs de Ge/Si e variação do perfil de altura após ataque químico seletivo com 31 % H_2O_2 que remove ligas com concentração maior que 63 %. Retirado da Ref. [103]. (b) Evolução da forma de QDs de Ge durante o crescimento (linha sólida), annealing (linha pontilhada) e deposição de cap layer de Si (linha tracejada). Retirado das Refs. [6, 105].

2.12(b)). Quando inicia-se a deposição de Si, há novamente uma troca de átomos de Si e Ge nesta interface superior do QD. A forma do QD depende da deformação intrínseca que por sua vez depende da composição química. Essa alteração na composição química (criada pela troca de átomos) diminui a concentração de Ge no ápice do QD diminuindo sua altura e também alterando sua forma. Porém, a evolução da geometria durante a deposição do *cap layer* ocorre no sentido inverso da evolução durante a deposição de Ge. Iniciando a deposição de Si sobre QDs na geometria de domo, o aumento da concentração de Si faz com que os QDs mudem sua forma para geometria de pirâmide (linha tracejada na figura 2.12(b)).

Rastelli *et al* [107] estudaram o efeito em QDs de Ge da temperatura de deposição de Si por topografia de AFM. Em amostras descobertas, eles observaram as duas geometrias características de pirâmide e domos (figuras 2.13(a) e 2.13(b)). Em uma amostra com QDs cobertos por 4 monocamadas de Si a $450^\circ C$ (figuras 2.13(c) e 2.13(d))

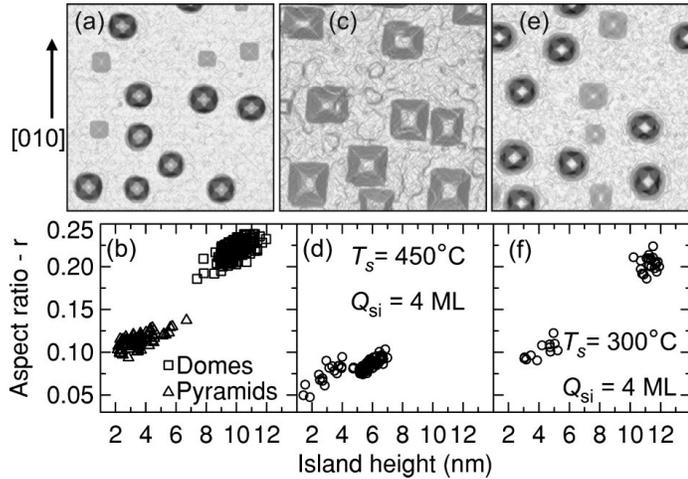


Figura 2.13: Efeito no tamanho médio de QDs de Ge com a deposição de cap layer de Si. Em a), c) e e), figuras de STM (área de 400 nm x 400 nm) mostrando a topografia dos QDs. Em b), d) e f), gráfico da razão de aspecto (altura/raio) pela altura dos QDs. a), b) amostra descoberta. c), d) coberta com Si depositado a 450°C. e), f), coberta com Si depositado a 300°C. Retirado da Ref. [107].

foi observado apenas QDs na forma de pirâmides, significando que os domos tiveram seu volume reduzido devido a troca de átomos. Reduzindo essa temperatura de deposição do cap layer de Si para 300°C (figuras 2.13(e) e 2.13(f)), não houve redução significativa dos domos que mantiveram a distribuição de tamanhos da amostra descoberta. Esses efeitos nos QDs decorrentes da deposição de cap layer de Si (redução de tamanho e mudança de domo para pirâmide) podem estar presentes nas amostras estudada neste trabalho e será discutido no capítulo 4.

2.5 Pontos Quânticos de InP / GaAs

2.5.1 Estrutura de banda do InP *bulk*

InP e GaAs são ligas semicondutoras com simetria cúbica e estrutura blenda de zinco (fcc com dois átomos diferentes na base). A estrutura de banda do InP está

na figura 2.14(a). O mínimo da BC (Γ_6) e o máximo da BV (Γ_8) estão em $\vec{k} = 0$, constituindo um material com *gap* direto (da mesma forma que o GaAs). A mesma descrição da BV para o caso de Ge/Si (seção 2.4.2) se aplica para o caso de InP/GaAs.

2.5.2 Efeitos da deformação na estrutura de banda

Dado a simetria cúbica dos materiais, o efeito da deformação na estrutura de banda do InP (e do GaAs) é muito semelhante aos efeitos na estrutura de banda do Ge e do Si (descritos na seção 2.4.3). A deformação também pode ser dividida em componente hidrostática e uniaxial (equação 2.20) e seus efeitos são os mesmos na BV. No caso da BC para o InP e GaAs as equações são mais simples pois apenas a componente hidrostática tem efeito. A dependência da banda Γ na BC é da forma:

$$\delta E_c = a_c(e_r + e_\varphi + e_z) \quad (2.32)$$

enquanto que variação das bandas de buraco leve e pesado na BV é da forma das eqs. 2.24. As energias de transição considerando a deformação são:

$$E_{HH} = E_0 + E_c - \delta E_{HH} \quad (2.33)$$

$$E_{LH} = E_0 + E_c - \delta E_{LH}$$

onde E_0 é o *gap* de energia não tensionado. Com a célula de pressão biaxial (seção 3.3) podemos aplicar uma deformação biaxial na amostra e acompanhar o deslocamento do pico de emissão no espectro de PL. Comparando com as previsões teóricas para a energia de transição (eqs. 2.33) é possível avaliar qual das bandas de buraco está participando da transição óptica observada.

Diferentemente do que ocorre nos QDs de Ge/Si, os buracos (leve e pesado) em QDs de InP/GaAs estão ligados apenas pela atração coulombiana com o elétron tornando os

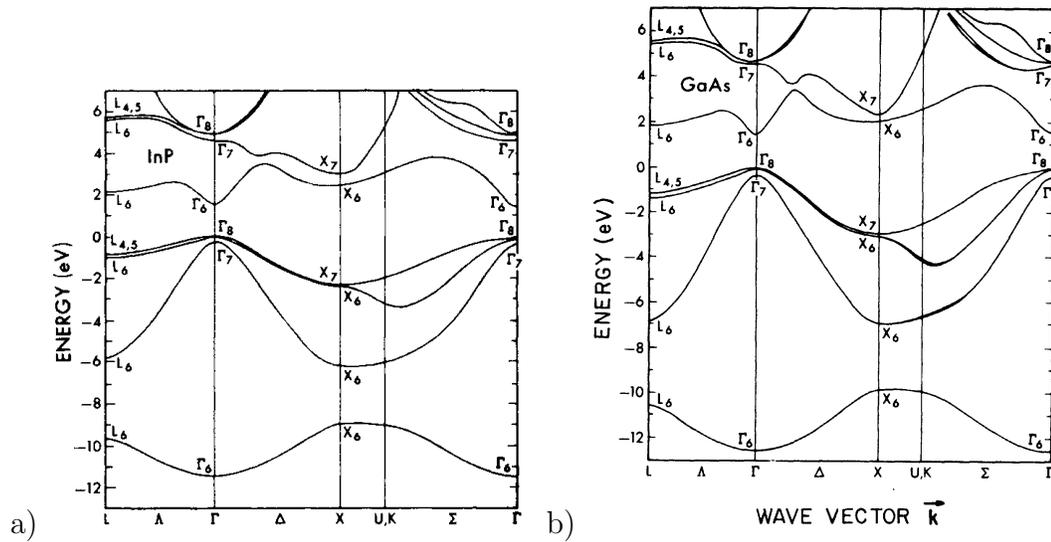


Figura 2.14: Estrutura de banda do (a) *InP* bulk e do (b) *GaAs* bulk . Retirado da Ref. [88].

respectivos níveis fundamentais mais próximos quando comparados com o espaçamento do buracos em QDs de Ge/Si (figura 2.5(a)). Por isso, as expressões das bandas em função da deformação (2.24) se tornam aproximações não razoáveis, como mencionado na seção 2.2. Para se determinar o perfil de potencial nos QDs de InP/GaAs é necessário considerar o acoplamento das bandas no Hamiltoniano da equação 2.23, não desprezando os termos e_{ij} com $i \neq j$. Em alguns casos pode ser necessário também considerar o acoplamento entre a BC e a BV.

2.5.3 Dinâmica de portadores

As propriedades de dinâmica de portadores em sistemas de ensemble de QDs são bastante diferentes de sistemas com um QD apenas. No primeiro, há uma determinada distribuição de tamanhos (altura e raio) característica de amostras crescidas epitaxi-

almente. Essa distribuição de tamanhos²⁰ induz uma variação dos níveis de energia e conseqüentemente um alargamento não uniforme (de 10 a 100 meV) do espectro de PL quando comparado com o espectro de um único QD. Nosso trabalho experimental consistiu em medidas de macro-fotoluminescência (macro-PL) e por isso apresentamos uma descrição das propriedades e conceitos relativos a um conjunto de QDs.

Quando um par elétron-buraco é foto-criado e termalizado até o fundo de suas bandas, eventualmente se ligam através da atração coulombiana formando um estado ligado, o éxciton. Considerando apenas um QD, após um tempo médio τ_R , esse éxciton decai através da recombinação do elétron com o buraco. Esse tempo τ_R é chamado de tempo de recombinação (ou tempo de vida) do éxciton e depende das propriedades individuais de cada QD. Através de medidas de macro-PL resolvida no tempo (PL-RT) pode-se estudar o tempo de vida médio dos éxcitons $\tau_R(E)$ de todos os QDs populadados emitindo em uma determinada energia E . Os diferentes QDs, com diferentes tamanhos e formas, emitirão em energias diferentes e assim terão um tempo de recombinação diferente.

Uma vez formado, o éxciton pode também sofrer processos de espalhamento não radiativos impedindo-os de recombinarem (figura 2.15). O tempo médio de espalhamento por algum mecanismo não radiativo, considerando todos os QDs populadados com éxcitons foto-criados, é chamado de τ_{nR} . Se o pulso do laser cria n éxcitons em QDs diferentes, então a taxa de variação temporal de n será

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_R} - \frac{n}{\tau_{nR}} \quad (2.34)$$

²⁰Diferenças de concentração química, deformação mecânica e forma entre os QDs tem um menor efeito.

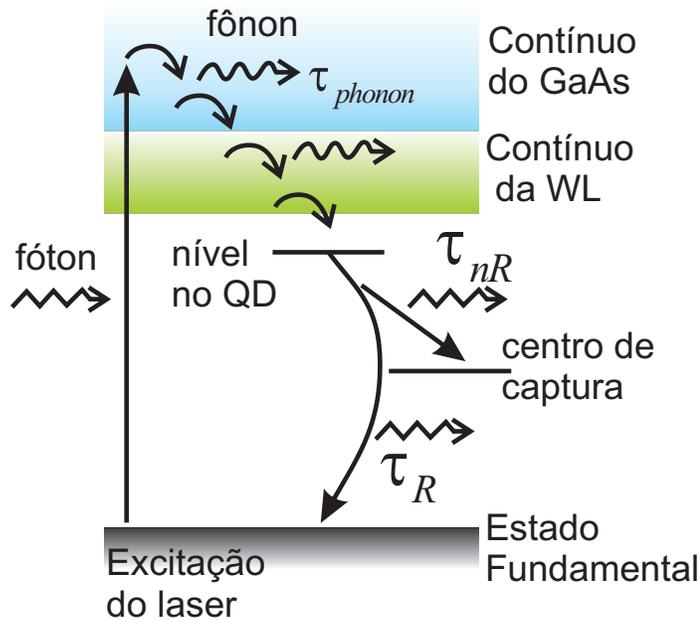


Figura 2.15: *Excitação e decaimento dos portadores de cargas em QDs de InP/GaAs. O laser pulsado excita os portadores para as camadas de GaAs que perdem energia e momento linear espalhando com fônons e com outros portadores com tempo de espalhamento de alguns ps, mais eficiente do que a recombinação radiativa (de centenas de ps).*

cuja solução é

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PL}}\right) \quad (2.35)$$

com [63]

$$\frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{nR}}. \quad (2.36)$$

Como a intensidade de luminescência é proporcional a $\frac{n(t)}{\tau_R}$, temos que:

$$I_{PL} \propto \frac{n_0}{\tau_R} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PL}}\right). \quad (2.37)$$

Na técnica PL-RT, obtém-se o tempo resultante do decaimento da emissão da PL $\tau_{PL}(E)$ referente a QDs emitindo com uma energia E ²¹. Pelo decaimento exponencial da emissão óptica do ensemble de QDs, determinamos o tempo de decaimento.

²¹Com medidas de PL-RT vs temperatura pode-se estimar os tempos τ_R e τ_{nR} [63].

Diferentes processos de espalhamento não radiativo podem ocorrer, como por exemplo captura por impurezas e/ou defeitos na rede, excitação de elétrons para os estados da barreira de GaAs²² e ionização dos buracos.

O tempo de recombinação tem uma forte dependência com a superposição das funções de onda do par elétron-buraco (como mencionado anteriormente) e pode ser calculado pela expressão 2.4 [54], que repetimos aqui para o caso de InP:

$$\tau_R = \frac{0,417}{|\langle F_h | F_e \rangle|^2}, \quad (2.38)$$

onde o tempo é dado em ns. Em sistemas de QDs tipo-I onde a superposição das funções de onda de ambos os portadores é próxima de 1, espera-se que o tempo de vida seja da ordem de $\sim 0,4$ ns.

2.5.4 Energia de ativação térmica

O comportamento dos espectros de PL variando a temperatura para o caso de ensemble de QDs é bastante diferente do caso de um único QD apenas. Neste o deslocamento em energia para os QDs individuais tem como mecanismos dominantes a forte dependência com a mudança do *gap* de energia e a interação elétron-fônon [108, 109]. Neste trabalho, estudamos apenas ensemble de QDs.

A energia de ativação é definida como a energia necessária para ionizar o portador, ou seja, quebrar seu estado ligado. Uma ilustração do efeito da atração coulombiana no perfil de potencial na BC e BV está nas figuras 2.16(a) e 2.16(b). As energias E_1 e E_2 são

²²Elétrons promovidos para a WL podem ser recapturados por QDs maiores (com menores energias de confinamento) e formar novamente estados excitônicos, não sendo portanto um mecanismo não radiativo.

as energias de ativação térmica (ou de ionização) do elétron e buraco, respectivamente. A altura da barreira de potencial confinante para o elétron é $V_e = E_e + E_1$ enquanto que para o buraco a profundidade do poço de potencial (tipo triangular) criado pela atração coulombiana é $B_h = E_h + E_2$. O buraco sente o QD como uma barreira de potencial de altura V_h .

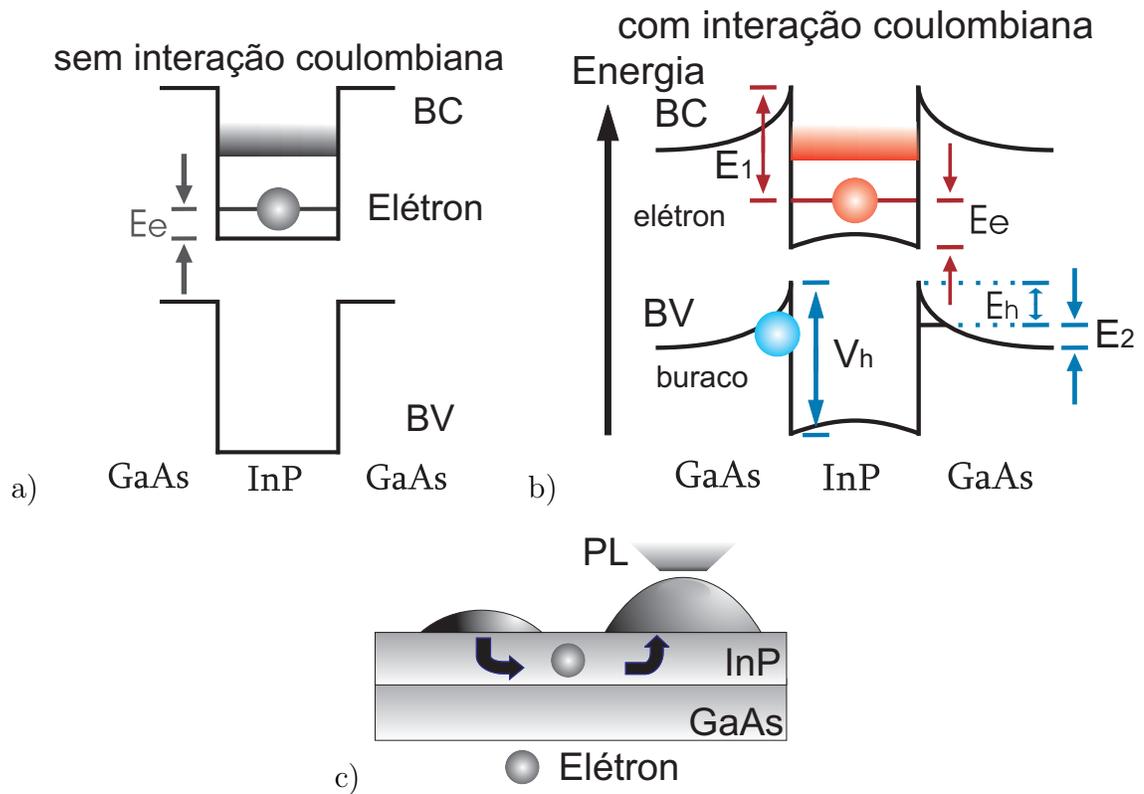


Figura 2.16: (a) Ilustração do perfil de potencial ao longo de z desprezando a interação coulombiana. (b) Ilustração do perfil de potencial mostrando a energia de confinamento do elétron (E_e) do buraco (E_h) e as energias de ionização do elétron (E_1) e do buraco (E_2). (c) Ilustração da migração de portadores de QDs pequenos para QDs grandes, através da WL.

As energias de ativação E_1 e E_2 podem ser determinadas experimentalmente por medidas de PL vs. temperatura. Para isso, é importante entender os processos mais

comuns que ocorrem nos espectros PL com o aumento da temperatura em ensemble de QDs. De modo geral, podemos identificar três fases distintas do comportamento da emissão dos QDs com o aumento da temperatura para QDs tipo I e tipo II:

Temperaturas baixas A excitação térmica ainda é pequena para dissociar os éxcitons, provocando apenas um deslocamento para baixas energias devido a diminuição do *gap* de energia [110].

Temperaturas intermediárias A energia térmica cedida é suficiente para a dissociação dos éxcitons. Em QDs tipo I, ambos os portadores ionizados²³ ficam livres para migrarem pela WL podendo ser capturados por QDs maiores com energias de confinamento menores [67, 111]. Já em QDs tipo II, InP/GaAs por exemplo, apenas o elétron (portador confinado no QD) ionizado pode migrar pela WL podendo ser recapturado por um QD maior (ilustração na figura 2.16(c)). Neste sistema, o buraco é o primeiro a ser ionizado podendo se ligar em qualquer outro QD populado independente de seu tamanho. Em ambos os casos, QDs tipo I e tipo II, o deslocamento da PL para baixas energias se acentua, tornando-se maior do que a variação do *gap* de energia do material [110]. Este mecanismo de migração pela WL dos portadores ionizados depende fortemente da distribuição de tamanhos dos QDs. A dissociação de buraco diminui a intensidade integrada da PL.

Altas temperaturas Os elétrons em QDs de InP/GaAs capturados nos QDs maiores começam a ser excitados termicamente para a WL e em seguida são capturados por centros não radiativos ou excitados para a camada de GaAs. Esses processos começam a dominar e a intensidade da PL diminui drasticamente.

²³Em QDs tipo I, o éxciton pode ser dissociado e os portadores continuarem confinados do QD.

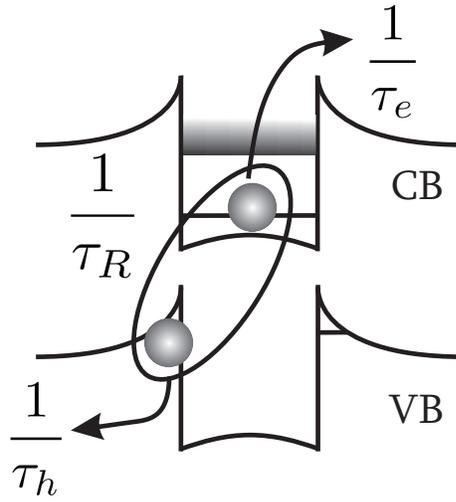


Figura 2.17: Ilustração da excitação térmica do buraco e do elétron, com tempos τ_2 e τ_1 , respectivamente, e τ_R = tempo de recombinação. A faixa contínua no poço de potencial do elétron representa os estados da WL.

É comum a utilização de duas energias de ativação em QDs tipo II [112] (ilustração na figura 2.17) sendo a de menor energia do portador localizado fora do QD e a de maior energia do portador confinado no QD.

Os éxcitons são formados quando ambos os portadores termalizam para seus respectivos estados fundamentais. A dissociação excitônica ocorre quando qualquer um dos portadores é ionizado e constitui um mecanismo de decaimento não radiativo (ou opticamente inativo). Alguns éxcitons são recombinados com a taxa $\frac{n}{\tau_R}$, enquanto outros são dissociados com uma taxa que depende da temperatura (diminuindo então a intensidade de emissão). Experimentalmente E_1 e E_2 podem ser obtidos de duas formas, por medidas de PL-RT ou de PL-CW. Neste trabalho utilizamos somente medidas de PL-CW para fazer esta estimativa. Seja n o número de éxcitons localizados em diferentes QDs com uma determinada energia de transição E . A taxa de variação temporal é [113, 114]:

$$\frac{dn}{dt} = g - \frac{n}{\tau_R} - \frac{n}{\tau_1} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) - \frac{n}{\tau_2} \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) \quad (2.39)$$

onde g é a taxa de geração (determinada pelo laser incidente durante a medida de PL), $\frac{1}{\tau_1}$ e $\frac{1}{\tau_2}$ são as taxas de ativação com energias E_1 e E_2 , respectivamente. No regime

estacionário, $\frac{dn}{dt} = 0$, logo:

$$n(t) = \frac{g}{\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_1} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + \frac{1}{\tau_2} \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)}. \quad (2.40)$$

A intensidade de PL é então:

$$\begin{aligned} I_{PL} &\propto \frac{n}{\tau_R} \\ &= \frac{I_0}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_1} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + \frac{\tau_R}{\tau_2} \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Ajustando a eq. 2.41 da intensidade de PL aos dados experimentais, podemos determinar²⁴ E_1 , E_2 , $\frac{\tau_R}{\tau_1}$ e $\frac{\tau_R}{\tau_2}$ [115, 116].

No caso de QDs tipo I, a energia de ativação térmica do elétron e buraco são similares e da ordem de centenas de meV [117]. Em sistemas tipo II, a energia da ativação do portador não confinado no QD é consideravelmente menor. Pode-se ainda identificar E_2 como a energia de ligação²⁵ do éxciton em QD tipo II, uma vez que é o menor valor de energia suficiente para quebrar o estado excitônico.

2.5.5 Distribuição espacial dos portadores

Uma imagem da seção transversal de um QD de InP/GaAs obtida por TEM (do inglês *Transmission Electron Microscope*) está mostrada na figura 2.18(a). A região

²⁴Uma outra maneira de estimar grosseiramente a energia de ativação, quando há apenas um canal de excitação, é pela diferença em energia da emissão do QD e da emissão da WL no espectro de PL, observando tanto em QDs tipo I de InAs, [67].

²⁵Teoricamente a energia de ligação é definida como a diferença de energia das duas partículas com e sem a interação coulombiana. Porém, essa definição é de difícil realização experimental.

clara (branca) corresponde à WL e ao QD de InP, sendo este último com uma forma geométrica similar a de uma calota esférica. Para termos uma idéia da distribuição de carga nos QDs de InP/GaAs apresentamos as funções de onda calculadas para o elétron e buraco (figura 2.18(b)), pelo Prof. Justino Madureira da Universidade Federal de Uberlândia.

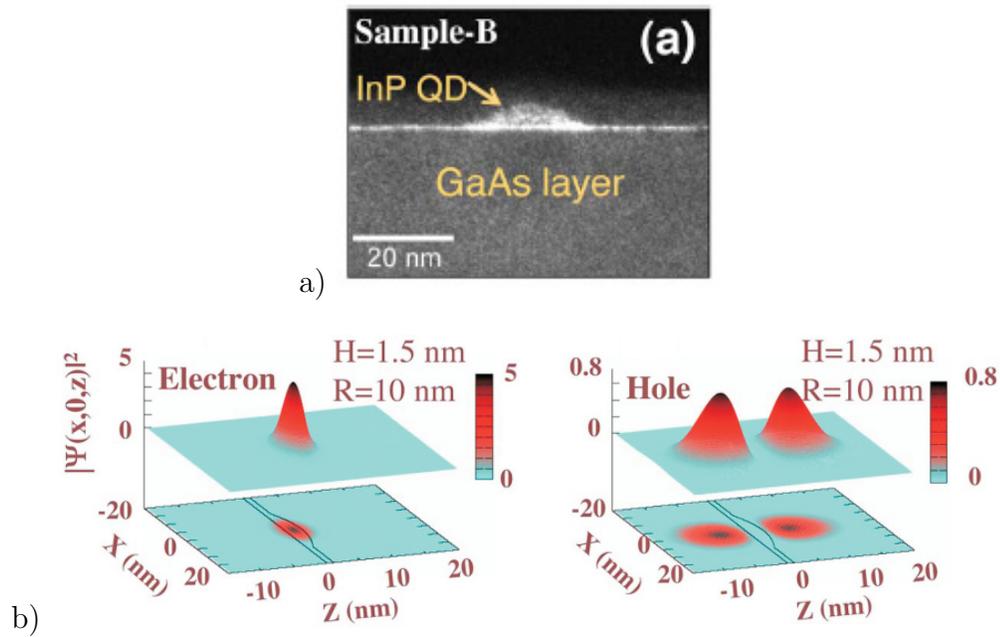


Figura 2.18: (a) Figura de microscopia TEM de QD de InP/GaAs com geometria de calota esférica com um raio de $R = 12$ nm e altura de $H = 3.5$ nm. A WL tem espessura de 1 nm. Retirado de [118]. (b) Funções de onda do buraco e do elétron em QD de InP/GaAs. Retirado da Ref. [59].

As funções de onda do elétron e buraco foram calculadas utilizando a aproximação de Hartree-Fock com bandas parabólicas resolvendo-se a equação de Schroedinger 3D de uma partícula [59]:

$$H_\nu \Psi_\nu = E_\nu \Psi_\nu, \quad (2.42)$$

onde o sub-índice ν refere-se ao elétron ($\nu = e$) ou ao buraco ($\nu = h$). O Hamiltoniano

de uma partícula considerando a atração coulombiana com uma segunda partícula é:

$$H_\nu = -\frac{\hbar^2}{2m_\nu}\nabla_\nu^2 + K(\vec{r}_\nu) + \frac{q^2}{4\pi\epsilon} \int d\vec{r}'_\nu \frac{|\Psi_\nu|}{|\vec{r}_e - \vec{r}'_h|}, \quad (2.43)$$

onde $K(\vec{r}_\nu)$ é o potencial confinante tri-dimensional e o último termo é a interação coulombiana escrita na aproximação de campo médio. A eq. de Schrödinger foi calculada autoconsistentemente através do método *split operator* [119]. A função de onda do elétron fica localizada dentro do QD de InP e a função do buraco fica parcialmente acima e abaixo do QD na camada de GaAs. Esse cálculo não leva em consideração o perfil espacial da deformação, a interação entre as bandas de buraco leve e pesado e nem a variação de composição química do QD. Através desse método também foi calculado a superposição das funções de onda dos portadores e a energia de ligação do buraco (e do éxciton) E_2 .

2.5.6 Efeitos de interface e troca de átomos

QDs de InP/GaAs são formados por 4 elementos diferentes, o que ocasiona uma dinâmica mais complexa para a difusão dos átomos durante o crescimento. Como já observado em outros sistemas é esperado que haja uma difusão de átomos de Ga ou As no QD de InP durante o crescimento epitaxial das amostras. Coelho *et al* [120] determinaram a concentração dos elementos químicos em InP/GaAs utilizando medidas de espalhamento razeante de raios-X e de AFM. Os mapas de concentração para os 4 elementos do sistema estão na figura 2.19.

Os autores avaliaram a influência da temperatura de crescimento realizando as medidas em duas amostras, uma crescida a 500 e outra a 530°C. A principal conclusão obtida pelos autores é que na amostra com temperatura maior houve uma dessorção do In permitindo uma maior difusão do Ga. Essa diferença na concentração do Ga e do In

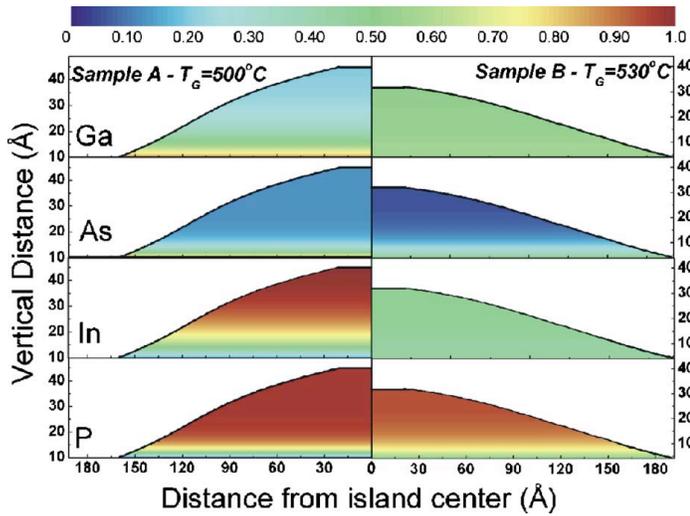


Figura 2.19: Mapas de concentração química dos elementos em QDs de InP/GaAs. Na esquerda, resultados obtidos para a amostra crescida a 500°C e na direita para a amostra de 530°C. Retirado da Ref. [120].

em ambas as amostras é evidente na figura 2.19. Essa desorção do In permitiu a difusão do Ga diminuindo a tensão criada no sistema. Essa diferença do perfil de concentração química pode ter grande influência nas propriedades ópticas uma vez que os perfis de confinamento do potencial sentido pelos portadores são fortemente alterados. Todas as amostras estudadas em nosso trabalho foram crescidas a 500°C e como mostram os resultados da figura 2.19 espera-se que haja uma concentração significativa de As nos QDs de InP.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Neste capítulo descrevemos as técnicas experimentais utilizadas e o crescimento das amostras de QDs.

3.1 Pontos Quânticos Auto-Formados

Métodos de crescimento epitaxial, como CBE e MBE, são técnicas versáteis para o crescimento de camadas finas de materiais como semicondutores. O processo epitaxial consiste na deposição de um filme fino, camada por camada, em um ambiente de ultra-alto vácuo sobre um substrato cristalino. Em condições termodinâmicas apropriadas, o filme fino reproduz a estrutura cristalina do substrato com tendência a diminuir a densidade de defeitos. As características fundamentais dessa técnica são a alta pureza e qualidade cristalina dos filmes depositados, o controle da concentração dos dopantes, a possibilidade de formação de ligas ternárias e quaternárias, o controle *in-situ* e em tempo real da maioria das variáveis de crescimento e a flexibilidade para o crescimento

de heteroestruturas. Os elementos constituintes dos materiais a serem crescidos são produzidos por evaporação ou sublimação de líquidos ou sólidos contidos em fontes precursoras. Esse processo cria feixes moleculares que em UHV sofrem poucas colisões durante o trajeto até o substrato. Por outro lado, o controle dos feixes por meio de obturadores rápidos, com a função de bloqueio dos feixes, permite produzir camadas com interfaces atômicamente abruptas¹ e controle da espessura, dopagem e composição química.

As amostras de QDs de Ge sobre Si investigadas neste trabalho foram obtidas por colaboração com o Prof. P. O. Holtz da Universidade de Linkoping - Suécia, e foram crescidas por MBE. Os detalhes do crescimento estão descritos na Ref. [33]. Todas as amostras utilizadas de QDs de InP/GaAs foram crescidas por CBE (*Chemical Beam Epitaxy*) no LPD do Instituto de Física da Unicamp, via colaboração com a Profa. Mônica Cotta. A maior parte das amostras estudadas foram crescidas pelo ex-aluno do nosso grupo, Márcio Peron Franco de Godoy. Uma descrição detalhada do crescimento das amostras pode ser encontrada em sua tese de doutorado [44].

No sistema CBE da Unicamp [121, 122] os organometálicos (elementos do grupo III) são arrastados por um fluxo de hidrogênio até a câmara. A fonte desses feixes são trimetilíndio (TMI) e trietilgálio (TEG) em forma líquida. Já para os elementos do grupo V, os precursores são os gases arsina (AsH_3) e fosfina (PH_3). Durante o crescimento a pressão na câmara é de $\sim 10^{-5}$ Torr, caracterizando um crescimento em alto vácuo.

Antes de iniciar a deposição da primeira camada, uma desoxidação do substrato é feita visando reduzir o número de defeitos superficiais. O substrato é aquecido a $610^\circ C$

¹Apesar de haver a possibilidade de difusão de átomos entre as camadas dos diferentes materiais.

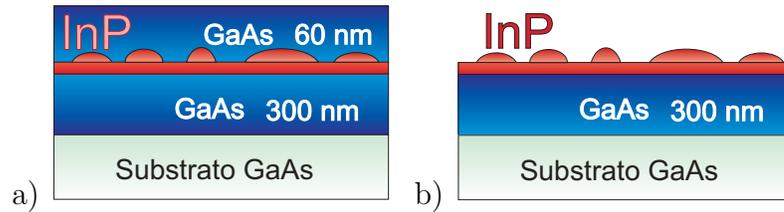


Figura 3.1: Ilustração da estrutura de camadas crescidas para amostras de QDs de InP sobre GaAs coberta em (a) e descoberta em (b). Sobre o substrato é crescido 300 nm de GaAs chamada *buffer*, depois a camada de InP por 30 segundos para formação dos QDs e, no caso da amostra coberta, é finalizado com um *cap layer* de 60 nm de GaAs.

durante 30 minutos. Em nosso caso, a primeira etapa do crescimento é a deposição da chamada *buffer* com ~ 300 nm de espessura a uma taxa de $0,72 \mu\text{m}/\text{h}$ a 540°C [44]. Esta etapa tem o intuito de minimizar as rugosidades remanescentes do substrato e diminuir o grau de impurezas residuais. Em seguida é iniciado o crescimento do InP a 500°C e após algumas monocamadas os QDs começam a ser formados. A amostra com QDs cobertos é finalizada com um *cap layer* de 60 nm de GaAs (figura 3.1(a)). O crescimento das amostras com QDs descobertos é idêntico ao da amostra coberta com a única diferença de que o *cap layer* não é crescido (figura 3.1(b)). A descrição do conjunto de amostras estudadas está no capítulo 4.

3.2 Medidas de Fotoluminescência

Fotoluminescência (PL do inglês *photoluminescence*) é uma das técnicas ópticas mais utilizadas para caracterização de semicondutores e suas heteroestruturas. Neste tipo de medida, a incidência de fótons com energia maior do que o *gap* de energia da estrutura estudada E_g cria pares elétron-buraco que termalizam por emissão de fônons. Em medidas de macro-PL, analisando um ensemble de QDs, observa-se uma banda de

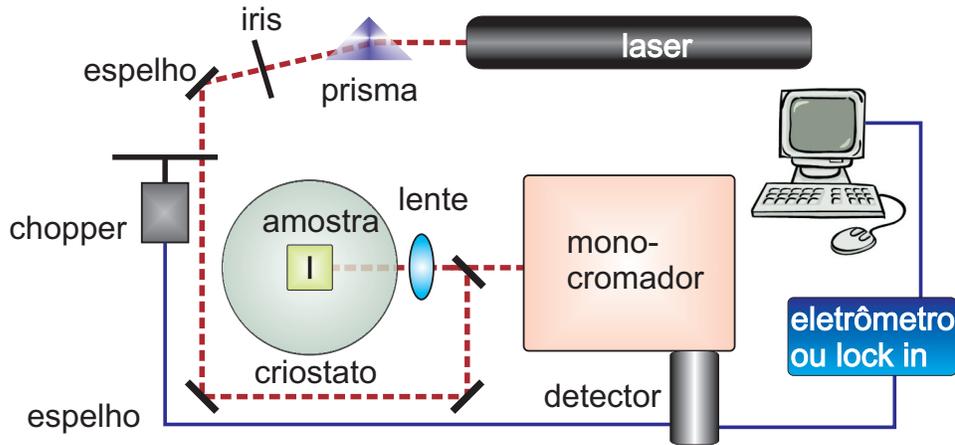


Figura 3.2: Ilustração da montagem de PL.

emissão que é a integração das linhas de emissão de todos os QDs excitados pelo laser. A largura de linha depende da distribuição de raio e altura dos QDs e pode chegar a dezenas de meV.

Os sistemas utilizados para medidas de PL consistem basicamente em um laser utilizado como uma fonte de excitação óptica, um criostato para resfriar a amostra e o sistema de detecção, como ilustra a figura 3.2. Para cada amostra a ser estudada, dependendo da sua emissão, é escolhido o laser e o sistema de detecção conveniente. Utilizamos três montagens de medida de PL e a figura 3.2 é um diagrama dos itens principais de cada montagem. CW refere-se a medida com feixe contínuo (*continuous wave*) e RT refere-se a medida resolvida no tempo utilizando uma excitação óptica modulada no tempo. Em todas as montagens foi utilizado um criostato de imersão em hélio líquido possibilitando medidas em temperaturas de 2 K até 300 K.

PL-CW de QDs de InP Utilizamos um laser de Ar+ com linha de 514 nm (verde) focalizando o feixe com uma lente de distância focal de ~ 10 cm resultando em um *spot* de cerca de $200 \mu\text{m}$ de diâmetro na amostra. A luminescência da amostra é coletada em um monocromador de 600 (ou 1200) linhas/mm e detectada

por uma fotomultiplicadora resfriada a -100°C por nitrogênio líquido (detector, diagrama 3.2). A corrente elétrica produzida pela fotomultiplicadora é medida pelo multímetro. O prisma indicado no diagrama serve como filtro para eliminar linhas de plasmas do laser que possam ser observadas na região de detecção da luminescência. Para as medidas com aplicação de deformação externa as amostras são colocadas na célula de pressão.

PL-CW de QDs de Ge As amostras com QDs de Ge foram montadas na célula de pressão para aplicação de deformação biaxial externa. O laser utilizado foi o de He-Cd na linha de 442 nm. O monocromador utilizado foi o de 600 linhas/mm acoplado a um detector de Ge (resfriado a nitrogênio líquido), e o sinal foi amplificado por um amplificador lock-in da Stanford modelo SR 530.

PL-RT de QDs de InP Utilizamos um laser de Ar+ de alta potência (~ 8 W) para bombear um laser de Ti:safira pulsado fixando sua emissão em 760 nm. O pulso tem duração de ~ 2 ps e período de ~ 12 ns. O sinal é analisado através de um sistema *streak camera* da Hamamatsu modelo C4334 com fotocatodo de GaAs e resolução de ~ 30 ps. Para ajustar os dados de medidas de PL-RT, utilizamos a função²

$$I_{PL}(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PL}}\right), \quad (3.2)$$

onde $I_0 = \frac{n_0}{\tau_R}$. Através de um gráfico da intensidade de PL I_{PL} em função do tempo em uma medida de PL-RT, obtemos o tempo de decaimento τ_{PL} dos espectros PL.

²Um ajuste bi-exponencial,

$$I_{PL,2}(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_B}\right) \quad (3.1)$$

onde τ_A e τ_B referem-se aos modos lento e rápido de decaimento em QDs tipo II, também tem sido utilizados [19, 62, 125, 126].

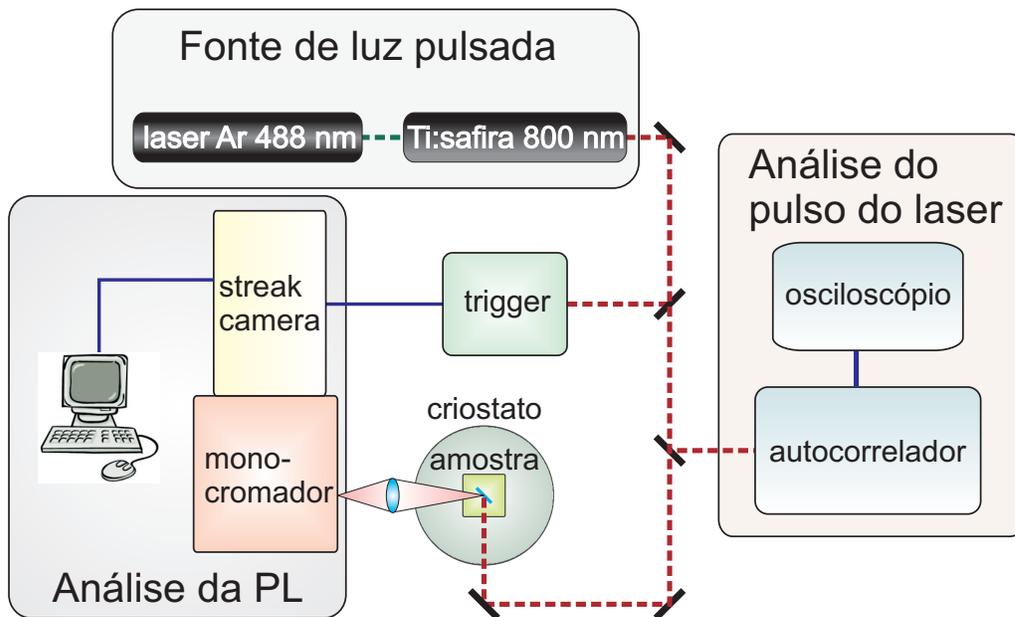


Figura 3.3: Ilustração da montagem experimental para medidas de PL-RT.

A montagem de PL-RT possui alguns itens a mais em relação as montagens de PL-CW. O feixe emitido é dividido por um espelho semi-refletor para o *trigger* que registra a modulação temporal do feixe (figura 3.3). Em seguida, o feixe é novamente dividido para o autocorrelador que mede a forma do pulso e transfere a informação para um osciloscópio por onde o pulso pode ser monitorado. O feixe não desviado é direcionado para o criostato de hélio líquido onde incide na amostra. O feixe refletido é eliminado e a luminescência emitida é focalizada na entrada do monocromador por uma lente. O monocromador está conectado com a *streak camera* onde é feita a medida da intensidade e do atrasado temporal com relação ao feixe medido pelo *trigger*.

A *streak-camera* é um detector para fenômenos ultra-rápidos e mede simultaneamente a intensidade do sinal óptico em função do tempo e o comprimento de onda³.

³Uma animação *on line* simples feita pelo fabricante (Hamamatsu) pode ser vista em

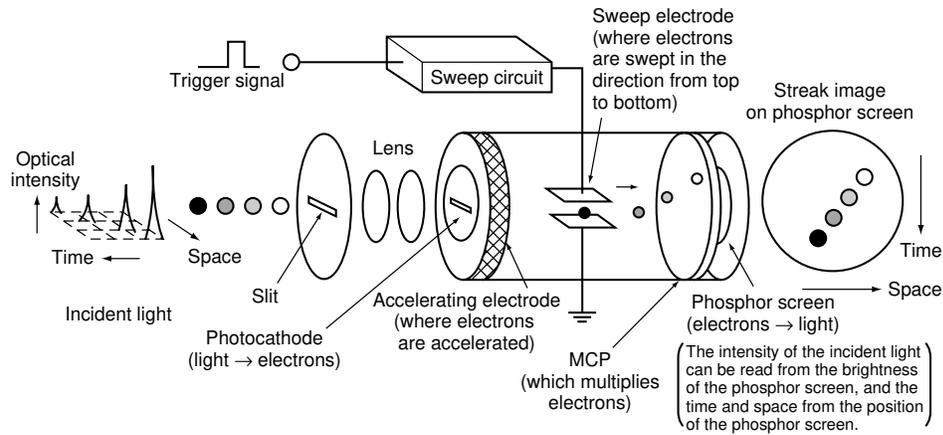


Figura 3.4: Ilustração do funcionamento da streak-camera. Retirado de <http://jp.hamamatsu.com/products/opto-meas/pd357/pd358/c5680/index-en.html>.

De maneira simplificada (figura 3.4), o sinal óptico incidente é separado com relação ao seu comprimento de onda por um mon cromador e os pulsos ópticos incidem em um fotocátodo. Cada feixe é convertido em um número de elétrons proporcional à intensidade incidente e é acelerado por um par de eletrodos até colidir em uma tela de fósforo. Neste par de eletrodos uma alta tensão é aplicada e varia linearmente com o tempo sincronizada com o feixe incidente, que acaba por defletir os elétrons em diferentes ângulos na direção vertical, dependendo do momento em que eles chegam aos eletrodos. Estes diferentes ângulos são, portanto, proporcionais ao tempo na direção vertical da tela de fósforo. A imagem fosforescente é detectada por uma câmara CCD e integrada ao longo do tempo. A direção horizontal corresponde ao comprimento de onda e a vertical ao tempo. O sinal se repete a cada 12 ns pois se trata do período de emissão do pulso.

Com o perfil medido selecionamos a variação em tempo na escala vertical para um dado intervalo de comprimento de onda fixo e em seguida ajustamos esse decaimento

temporal da intensidade por uma exponencial decrescente. A constante de tempo τ_{PL} desta exponencial é o tempo de decaimento de fotoluminescência para um dado comprimento de onda, e por conseguinte, para uma determinada energia.

3.3 Célula de Pressão Biaxial

Utilizamos uma célula de pressão [123, 124] para aplicar uma tensão biaxial na amostra, criando um perfil de deformação biaxial. Esta célula foi construída em nosso laboratório e se baseia na deflexão de uma placa plana colocada entre um anel e uma esfera⁴ (figura 3.5(a)). A amostra é presa por pequenas garras e por isso deve ter tamanho mínimo de 10 mm x 10 mm. Quando a esfera é deslocada contra o anel a placa se flexiona elasticamente, como está ilustrado na figura 3.5(b). O parâmetro de rede no plano onde está indicada com a linha tracejada na amostra, ponto médio, não se altera com a deflexão da placa. Porém nas partes superior e inferior o parâmetro de rede aumenta (ou fica tracionada) e diminui (fica comprimida), respectivamente. Fotografias da célula de pressão estão figuras 3.6(a) e 3.6(b). Nas medidas de PL com a célula de pressão o feixe laser foi incidido perpendicularmente sobre a superfície da amostra, enquanto que nas medidas sem célula o feixe incide com um ângulo de $\sim 45^\circ$ na superfície da amostra. Isso altera o diâmetro do feixe sobre a amostra.

O problema da deflexão vertical de uma placa pode ser resolvido analiticamente obtendo-se uma expressão da deformação no plano em função da deflexão da placa. No apêndice C apresentamos uma breve descrição do cálculo do perfil da placa, da tensão e da deformação biaxial utilizando a teoria da elasticidade.

⁴Para uma descrição de uma célula de pressão com o mesmo princípio veja [127].

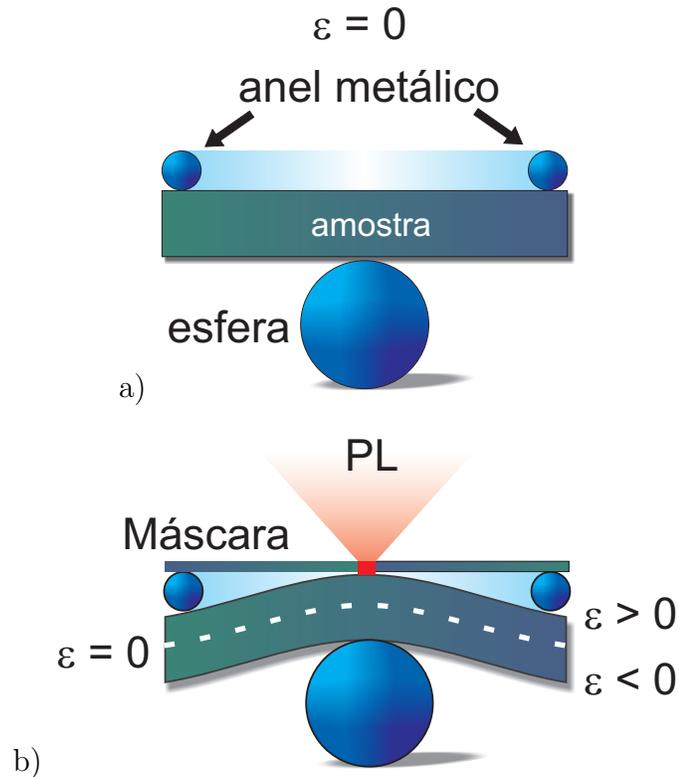


Figura 3.5: Ilustração de uma seção transversal da amostra na célula de pressão utilizada nas medidas experimentais. Uma esfera empurra a amostra contra um anel circular fixo. Na medida em que a esfera se desloca, após o contato, a amostra fica tensionada. (a) Amostra não tensionada. (b) Amostra tensionada.

3.3.1 Calibração da deformação aplicada

O valor da deformação ϵ aplicada durante as medidas ópticas em QDs de InP/GaAs e Ge/Si é determinado através da emissão da camada *buffer* formada por um material *bulk*. Utilizando as expressões da dependência com a deformação das bandas envolvidas nas transições ópticas calculamos a deformação (biaxial) necessária para obter o deslocamento de energia observado experimentalmente na emissão.

Utilizamos também a aproximação da deformação biaxial (equação 2.16) utilizada

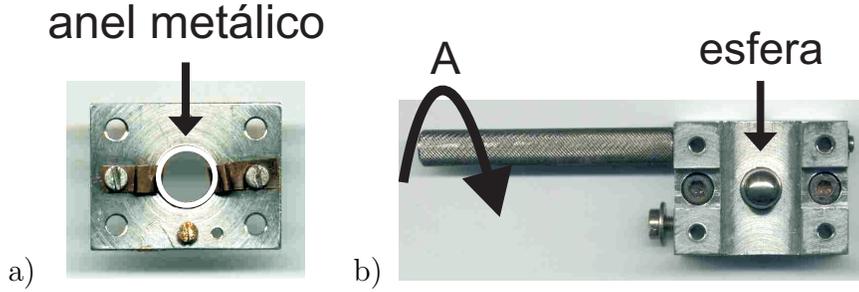


Figura 3.6: Fotografia da célula de pressão utilizada. (a) Suporte com o anel metálico onde a amostra é presa. (b) Vista por cima da célula de pressão sem o suporte onde a amostra é presa. A célula é conectada no suporte e a haste (indicada por A) é conectado a um parafuso externamente ao criostado. Uma volta na haste desloca a esfera por $\sim 8 \mu\text{m}$.

no cálculo da deformação inicial ϵ . Desta forma, as 3 componentes do tensor de deformação e_x, e_y, e_z se reduzem a:

$$e_x = e_y = \epsilon \quad (3.3)$$

$$e_z = -\epsilon\gamma,$$

onde $\gamma = 2\frac{C_{12}}{C_{11}}$. A componente hidrostática da deformação fica $e_H = (2 - \gamma)\epsilon$.

Amostras de QDs de InP/GaAs

A camada *buffer* utilizada é de GaAs *bulk* (figura 3.1(a)). Sem nenhum confinamento espacial as bandas de buraco pesado e leve estão degeneradas em $\vec{k} = 0$. Com a deformação externa, estas bandas deslocam-se diferentemente devido a contribuição do termo uniaxial. Como a deformação sentida na camada dos QDs é de tração a banda de buraco leve desloca para baixas energias ($\delta E_{LH} < 0$). Dessa forma, a emissão da camada *buffer* de GaAs passa a envolver o buraco leve (E_{LH} na eq. 2.33).

É conveniente reescrevermos a dependência com a deformação das bandas de buraco (equações 2.24) e da BC (equação 2.32) da forma [128]:

$$E_c = a_H(2 - \gamma)\epsilon$$

$$\delta E_{HH} = (1 + \gamma)b\epsilon \quad (3.4)$$

$$\delta E_{LH} = -(1 + \gamma)b\epsilon + (1 + \gamma)^2 \frac{2b^2\epsilon^2}{\Delta_0}.$$

Experimentalmente, medimos a variação da energia de transição com a deformação aplicada:

$$\Delta E = E_{LH} - E_0, \quad (3.5)$$

onde E_0 é a energia da emissão sem deformação. Substituindo δE_{LH} da eq. 3.4 na expressão da energia de transição E_{LH} (eq. 2.33) e inserindo o resultado na eq. 3.5, obtemos:

$$A\epsilon^2 + B\epsilon + C = 0 \quad (3.6)$$

onde

$$A = -(1 + 2\gamma) \frac{2b^2}{\Delta_0}$$

$$B = 2a_H(1 - \gamma) \quad (3.7)$$

$$C = -\Delta E.$$

No início de cada medida, antes de aplicar a deformação biaxial, medimos a energia da emissão da camada *buffer*. Para o GaAs, $E_0 \sim 1,519$ eV em $T = 2$ K. Para cada valor de deformação aplicada medimos a emissão dessa energia e assim calculamos ΔE e em seguida calculamos a solução real e positiva ($\epsilon = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}$) da equação 3.6. Todas as grandezas utilizadas referem-se ao GaAs.

Amostras de QDs de Ge/Si

A camada *bulk* utilizada é a camada de Si crescida antes dos QDs de Ge (figura 4.1) e a transição envolve o elétron no Si (Δ_2 na BC) e o buraco pesado no Ge. A variação da energia de transição pode ser aproximada pela variação das respectivas bandas com a deformação. A energia de transição é $E_{\Delta_2, Si}(\epsilon)$ (eq. 2.29). A variação desta energia de transição é a grandeza medida experimentalmente (como no caso de InP/GaAs) e é calculada na forma:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\Delta_2, Si}(\epsilon) - E_{\Delta_2, Si}(0) \\ &= \delta E_{\Delta_2, Si}(\epsilon) - \delta E_{HH, Ge}(\epsilon) \\ &= \left[(a_{c, Si} - a_{v, Ge})(2 - \gamma_{Ge}) - \left(\frac{2}{3} \Xi_{u, Si}^{\Delta} + b_{Ge} \right) (\gamma_{Ge} + 1) \right] \epsilon. \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$(3.9)$$

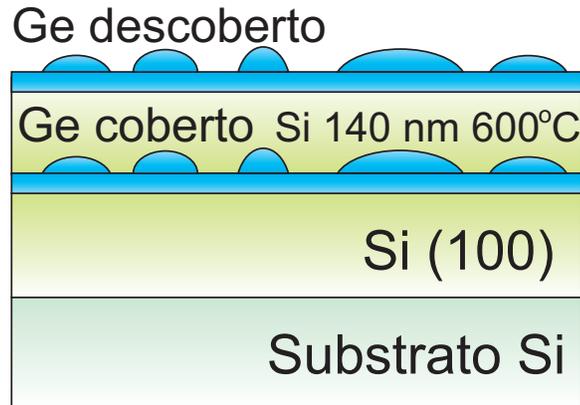
Os sub-índices Si e Ge indicam que as respectivas grandezas referem-se ao Si ou ao Ge. Com os valores medidos para o desvio ΔE , pode-se obter os valores da deformação biaxial ϵ através da eq. 3.8. Todas as constantes utilizadas estão no apêndice E.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentamos os resultados experimentais obtidos para as amostras com QDs de Ge/Si e de InP/GaAs. Em ambos sistemas estudamos a localização dos portadores que dependem do alinhamento de bandas por medidas ópticas e estruturais. No primeiro sistema, realizamos medidas de PL aplicando uma pressão externa e comparamos com previsões teóricas do deslocamento da energia de transição. Realizamos medidas em 4 amostras crescidas com diferentes temperaturas de crescimento e observamos um comportamento nos espectros de PL dependente desta temperatura e propusemos hipóteses para explicar a sua origem. Já no segundo sistema, realizamos medidas de AFM, PL vs. temperatura e PL-RT para amostras com de QDs cobertos e descobertos de InP/GaAs e discutimos os resultados obtidos para a emissão óptica, energia de ativação e tempo de decaimento da emissão no espectro de PL correlacionado com os resultados das medidas de AFM. Realizamos também medidas de PL com aplicação de uma pressão externa para identificar o tipo de buraco envolvido na transição óptica.

Figura 4.1: Estrutura da amostra de QD de Ge/Si. Sobre o substrato de Si (100) foi crescido uma camada buffer de Si, em seguida 8 monocamadas de Ge formando os QDs cobertos, depois um cap layer de 140 nm de Si e finalizando com mais 8 monocamadas de Ge formando os QDs descobertos. Retirado da Ref. [33].



4.1 Pontos Quânticos de Ge/Si

O conjunto de amostras investigadas está descrito na tabela 4.1 e consiste de 4 amostras de QDs de Ge/Si crescidas por MBE com diferentes temperaturas de crescimento T_G como está descrito na Ref. [33]. Cada uma das amostras foi crescida com duas camadas de QDs de Ge, uma coberta para medidas de PL e outra descoberta para medidas de AFM finalizando o crescimento (figura 4.1). Após essas medidas a camada descoberta foi removida por *etching* químico para que apenas a camada coberta fosse analisada nas medidas de PL. A análise estrutural das amostras investigadas nesta tese já foi feita anteriormente pelo grupo da Universidade de Linköping (Suécia) e os detalhes estão na Ref. [33]. Para termos uma idéia da diferença na distribuição de tamanhos apresentamos, como exemplo, as imagens de AFM das amostras com $T_G = 480, 580$ e 730°C nas figuras de 4.2(a) a 4.2(c). Pode-se notar na tabela que um maior valor da temperatura de crescimento T_G está relacionado com uma maior altura e raio para os QDs e isso é visível nas imagens de AFM. Na amostra de maior temperatura os QDs tem forma de domo e baixa densidade. Na amostra intermediária a geometria dominante é a pirâmide com um aumento na densidade. Na amostra de temperatura mais baixa há formação de QDs em forma de *clusters* e pirâmide, onde o último tem alta densidade.

Amostra	T_G (°C)	D (cm^{-2})	R (nm)	H (nm)	$\frac{H}{R}$ (nm)	PL vs. pressão
# 1	730	4×10^8	100-125	20-45	0,2	-
# 2	700	$1,5 \times 10^9$	100	20-25	0,2	✓
# 3	580	7×10^9	30-35	11	0,3	✓
# 4	530	4×10^{10}	25-30	2-2,5	0,1	-
# 5	480	$1,4 \times 10^{11}$	15	<2	0,1	✓
# 6	430	$1,5 \times 10^{11}$	10-12	<2	0,1	✓

Tabela 4.1: Amostras de QDs de Ge/Si estudadas na tese, T_G = temperatura de crescimento, D = densidade de QDs, R = raio, H = altura e $\frac{H}{R}$ = razão de aspecto. Retirado da Ref. [33].

Uma alteração no tamanho médio e forma dos QDs cobertos antes e após a deposição do *cap layer* de Si é esperada, como por exemplo uma diminuição na altura média (seção 2.4.6). Essa diminuição é causada pela difusão de Si nos QDs de Ge e provoca a diminuição do seu volume e alteração de sua forma e é proporcional a temperatura de deposição do Si. Em todas as amostras descritas na tabela 4.1 a temperatura de deposição do *cap layer* foi de 600°C. Para este valor de temperatura, é provável que ocorra uma difusão considerável de Si nos QDs alterando seu tamanho e forma. Por exemplo, Rastelli *et al* [107] observaram que uma temperatura de 450°C para deposição do Si foi suficiente para reduzir os QDs em forma de domo restando apenas QDs em forma de pirâmide (veja figuras 2.13). Pode-se esperar um comportamento semelhante para nossas amostras, em especial, para as amostras # 2 e 3 onde há maioria de QDs em forma de domo. Esses efeitos devem contribuir para a redução considerável do tamanho dos QDs cobertos em relação aos QDs descobertos.

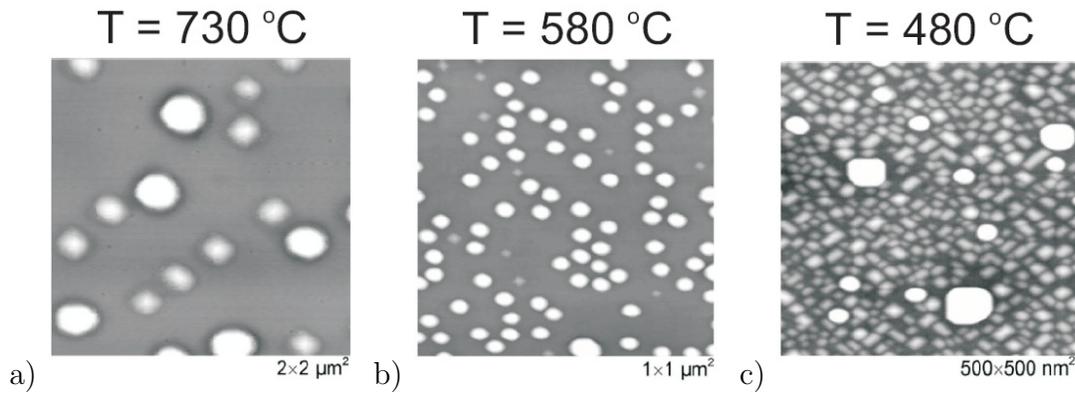


Figura 4.2: Figuras de AFM da camada de QDs de Ge descobertos das amostras com diferentes temperaturas de crescimento. (a) $T_G = 730^\circ C$ com área de varredura de $2\mu m \times 2\mu m$. (b) $T_G = 580^\circ C$ com área de $1\mu m \times 1\mu m$. (c) $T_G = 480^\circ C$ com área de $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$. As amostras foram crescidas com duas camadas de QDs, uma coberta e outra superficial. Figuras retiradas da Ref. [33].

4.1.1 Medidas de PL-CW

Realizamos medidas de PL na amostra com $T_G = 530^\circ C$ sem aplicação de pressão externa. Os espectros de PL-CW vs. excitação óptica feitos a 2 K estão apresentados na figura 4.3(a). A emissão dos QDs abaixo tem energia abaixo de 0,9 eV. É evidente o deslocamento para altas energias de ambas emissões assinaladas como A e B, característico de QDs tipo II. Nas medidas de PL variando a temperatura (figura 4.3(b)), a emissão A decresce de intensidade com o aumento da temperatura deixando a emissão B como dominante. Esses resultados foram utilizado na Ref. [33] como evidências de que a emissão A tem como origem uma transição tipo II (elétron no Si e buraco no Ge) e de que a emissão B uma transição tipo I (elétron e buraco no Ge). Por ter uma superposição maior das funções de onda, a emissão B mantém sua intensidade mesmo em altas temperaturas, coerente com a maior energia de ativação esperada.

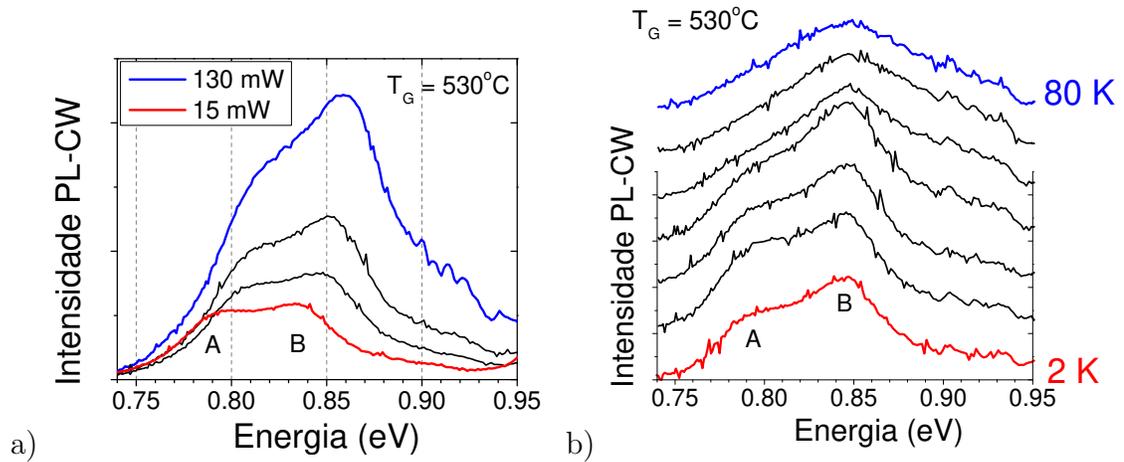
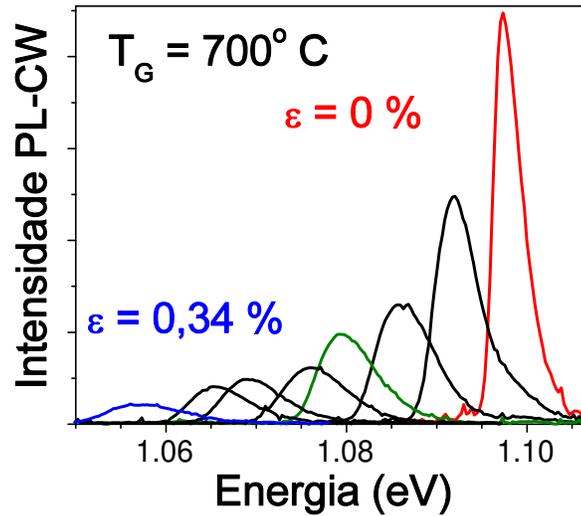


Figura 4.3: Espectros de PL-CW em QDs de Ge/Si na amostra com $T_G = 530^\circ\text{C}$. (a) Espectros de PL variando excitação óptica. (b) Espectros de PL variando a temperatura.

As medidas com pressão externa foram feitas utilizando a célula de pressão descrita na seção 3.3. O valor da tensão é estimada através do deslocamento do pico de luminescência da camada *buffer* de silício (veja figura 4.4) crescida antes da camada coberta de QDs de Ge. A curva em vermelho em 1,1 eV refere-se a medida sem deformação externa ($\varepsilon = 0\%$). A curva em azul em 1,055 eV refere-se a medida com o maior valor de deformação aplicada ($\varepsilon = 0,34\%$). É nítido o deslocamento para baixa energia e a diminuição da intensidade com o aumento da deformação aplicada. Os espectros de PL de 4 amostras para diferentes valores de deformação estão nas figuras 4.5. Sem pressão externa, as amostras com $T_G = 480$ e 580°C apresentam emissão com dois picos de emissão (curva vermelha) devido a superposição de duas bandas de emissão como aquelas observadas nas medidas da amostra com $T_G = 530^\circ\text{C}$ sem uso da célula de pressão (figuras 4.3(a) e 4.3(b)).

Sem deformação externa, todas as amostras exibem uma emissão larga e assimétrica, com uma emissão dominante. Analisamos o comportamento dessa emissão dominante com a pressão externa. Aplicando deformação, as amostras crescidas a 580 e 700°C

Figura 4.4: Espectros de PL da camada de Si na amostra # 2 crescida a $T_G = 700^\circ\text{C}$. A curva em vermelho em 1,1 eV refere-se a medida sem deformação externa ($\varepsilon = 0\%$). A curva em azul em $\sim 1,055$ eV refere-se a medida com o maior valor de deformação aplicada ($\varepsilon = 0,34\%$). É nítido o deslocamento para baixa energia e a diminuição da intensidade com o aumento da deformação aplicada.



apresentam um desvio para alta energia da emissão de até ~ 45 meV no valor máximo de deformação aplicado. Já para as amostras com $T_G = 480$ e 530°C o pico da emissão permanece praticamente inalterada. Também variamos a intensidade do laser de ~ 8 a 160 W/cm^2 , porém não observamos alterações em nenhuma das amostras. Este comportamento também foi observado por Larsson *et al* [33].

Energia da emissão

Considerando o espectro sem deformação, a amostra # 2 ($T_G = 700^\circ\text{C}$) apresenta energia de emissão em $\sim 0,86$ eV enquanto que as outras 3 amostras apresentam emissão em torno de $\sim 0,8$ eV (espectros em vermelho na figura 4.5). As figuras de AFM (figuras de 4.2(a) a 4.2(c)) mostram que os QDs descobertos possuem tamanho médio maior nesta amostra. Porém, os QDs analisados opticamente (cobertos) devem possuir tamanho médio menor que os analisados nas medidas de AFM (descobertos), como discutido anteriormente. Em específico para a amostra # 2, pode-se esperar uma transformação dos domos para pirâmides via redução de tamanho e forma causada pela difusão de Si, principalmente por ter sido crescida em alta temperatura. Essa difusão aumenta a

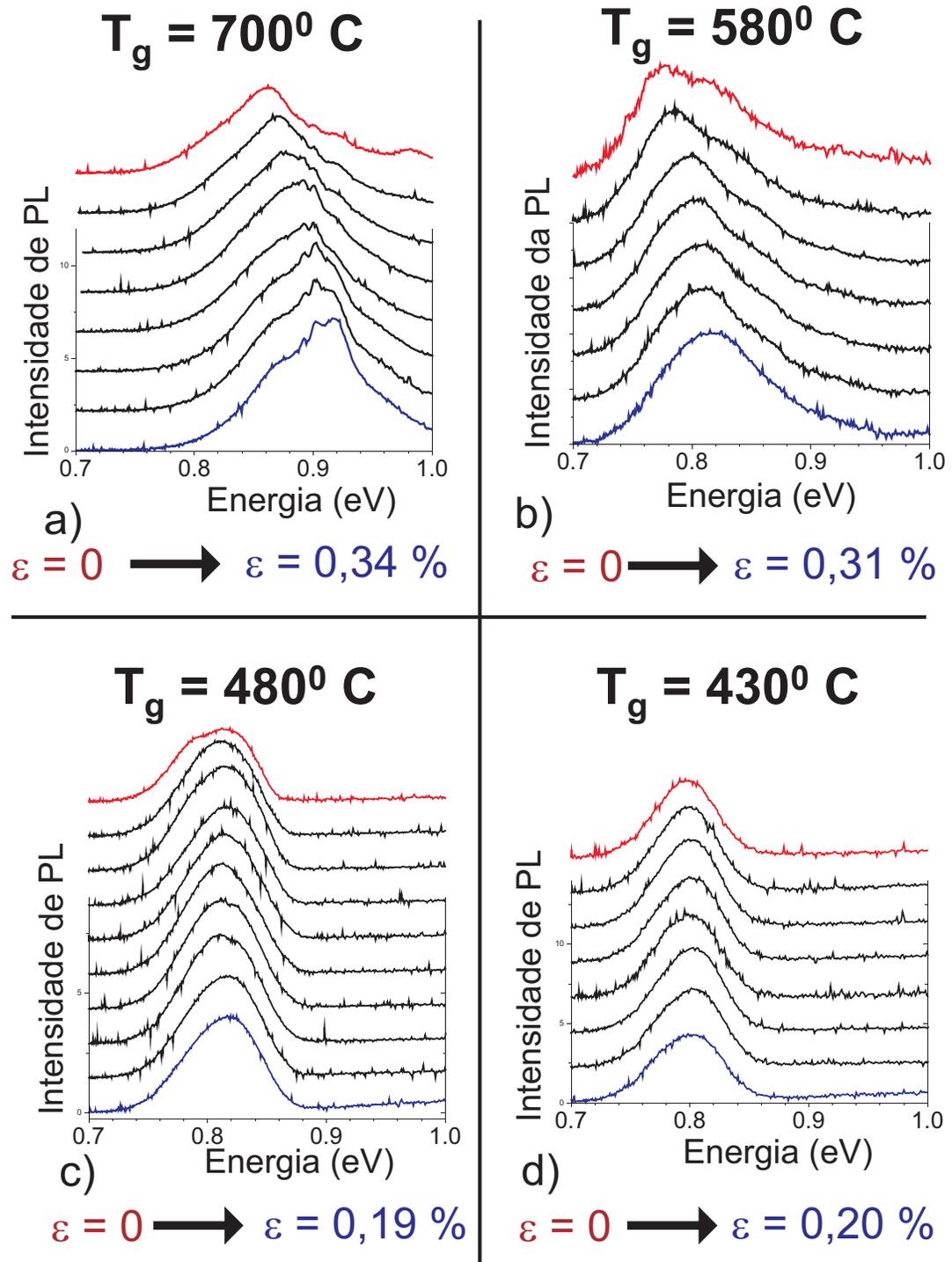
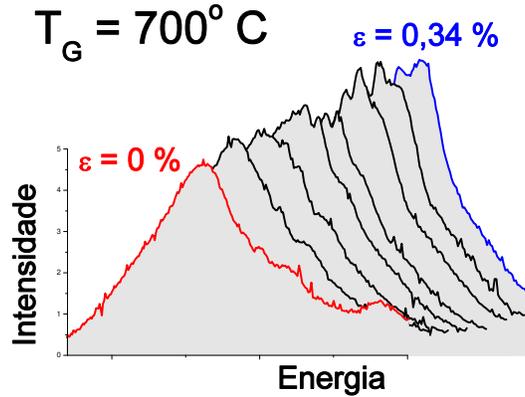


Figura 4.5: Espectros de PL-CW das amostras de QDs de Ge/Si aplicando deformação externa utilizando a célula de pressão. a) $T_G = 700$. b) $T_G = 580$ (há absorção da água em $\sim 0,9$ eV). c) $T_G = 480$ e d) $T_G = 430^\circ \text{C}$. As medidas foram feitas a 10 K com laser de He-Cd utilizando a linha de 442 nm.

Figura 4.6: *Varição da intensidade de espectros de PL com deformação externa para a amostra # 1 com $T_G = 700^\circ C$.*



concentração de Si nos QDs e pode causar um aumento da energia de transição uma vez que o *gap* do Si *bulk* (1,17 eV) é maior que o mesmo para o Ge *bulk* (0,66 eV, veja tabela E.2) [33]. Isso explicaria também porque a amostra # 3 ($T_G = 700^\circ C$) tem energia de emissão próxima a das amostras # 5 e 6. A menor altura tende a diminuir a energia de emissão, por outro lado, a maior concentração de Si aumenta essa energia. Nos QDs auto-formados a altura é o fator que praticamente define a região espectral de emissão, quando somente o confinamento quântico é considerado. Isso sugere portanto que nas amostras # 2 e 3 o efeito de difusão de Si nos QDs é dominante na energia de transição.

Com relação a intensidade de emissão, observamos um pequeno aumento de intensidade de emissão para a amostra # 2 ($T_G = 700^\circ C$) com o aumento da pressão externa (figura 4.6). Para as outras amostras, os espectros de PL mantiveram-se com intensidade praticamente constante.

4.1.2 Cálculo da deformação intrínseca

Realizamos cálculos do perfil de potencial em QDs de Ge/Si considerando a distribuição de deformação intrínseca para a análise dos resultados experimentais. Inicialmente apresentamos o cálculo da distribuição da deformação e em seguida o

cálculo do perfil de potencial.

Utilizando o método descrito na seção 2.4.1, efetuamos o cálculo da deformação mecânica em QDs de Ge/Si utilizando Teoria Elástica Linear e resolvendo numericamente com o pacote comercial *Comsol*. Apresentamos os resultados do cálculo de deformação e em seguida apresentamos uma comparação com medidas experimentais de AFM e raios X obtidos por Magalhães-Paniago *et al* [129]. Eles observaram dois tipos de geometrias na forma de domos com raio médio $R = 32,3$ nm e altura média $H = 14,2$ nm (figura 4.7(a)) e pirâmides com $R = 23,9$ nm e $H = 3$ nm (figura 4.7(b)). Afim de comparar os resultados teóricos com os resultados experimentais da Ref. [129], apresentamos aqui cálculos para QDs descobertos com as mesmas dimensões e formas dos domos e pirâmides observados por Magalhães-Paniago. Consideramos no cálculo uma WL com $L = 1$ nm de espessura. Ao longo do eixo z , a WL se estende no intervalo $0 < z < L$, enquanto que o QD está em $L < z < L + H$. A altura h (a partir de $z = L$) e o raio ρ são as coordenadas da circunferência que contém a calota esférica. Os valores máximos e mínimos são $\rho(h = 0) = R$ e $\rho(h = H) = 0$.

Utilizando coordenadas cilíndricas, as componentes do tensor de deformação $e_z(r, z)$, $e_r(r, z)$ e $e_\varphi(r, z)$ são obtidas resolvendo-se numericamente a equação 2.12 (seção 2.4.1). A componente no plano xy da deformação é definida como:

$$\begin{aligned} e_{plano}(r, z) &= \frac{1}{2}(e_r + e_\varphi) \\ &= e_r, \end{aligned} \tag{4.1}$$

$$\tag{4.2}$$

pois devido a simetria da condição inicial utilizada (deformação biaxial), temos que $e_r = e_\varphi$. O parâmetro de rede calculado no mesmo plano é definido como [130]:

$$a_r(r, z) = [1 + e_r(r, z)] [\chi a_{Ge} + (1 - \chi) a_{Si}], \tag{4.3}$$

onde a_{Ge} e a_{Si} são os parâmetros de rede do Ge e do Si respectivamente e χ é a função

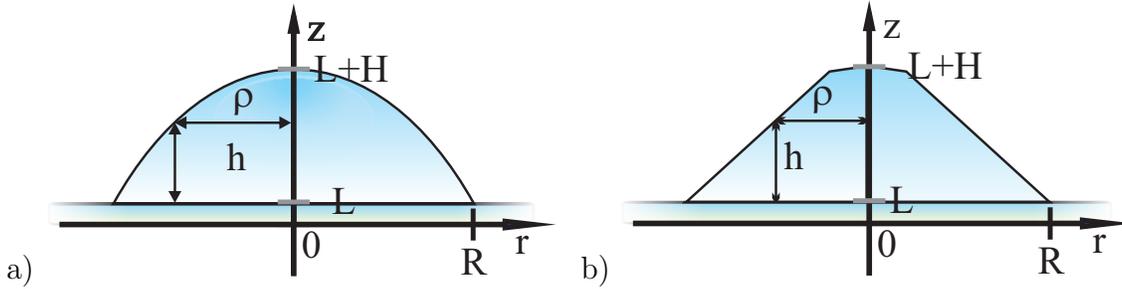


Figura 4.7: Geometrias dos QDs estudados. A wetting layer se estende no intervalo $0 < z < L$, enquanto que o QD está em $L < z < L + H$, com $L = 1$ nm. Temos que $z = L + h$. (a) Geometria na forma de domo modelada como uma calota esférica com altura de $H = 14,2$ nm e raio $R = 32,3$ nm. A altura h (a partir de $z = L$) e o raio ρ são as coordenadas da circunferência que contém a calota esférica. (b) Geometria na forma de pirâmide modelada como um tronco de cone com altura $H = 3$ nm, raio inferior $R = 23,9$ nm e raio superior de 2 nm. Uma pequena alteração foi feita no vértice superior direito (deslocando-o 0,05 nm para baixo) a fim de diminuir a singularidade criada no perfil de deformação nesse vértice.

característica, definida por:

$$\chi(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{se } \vec{r} \in \Omega_{Ge} \\ 0 & \text{se } \vec{r} \in \Omega_{Si} \end{cases} \quad (4.4)$$

onde Ω_{Ge} e Ω_{Si} referem-se ao volume do espaço ocupado pelo germânio e pelo silício respectivamente.

Apresentamos os resultados dos cálculos da distribuição de deformação para a componente $e_z(r, z)$ (no eixo z) na figura 4.8(a), para a componente no plano $e_{plano}(r, z)$ (plano xy) na figura 4.8(b) e para o parâmetro de rede no plano $a_r(r, z)$ na figura 4.8(c). Um valor negativo da deformação indica uma compressão e um valor positivo indica uma tração. Dado a aproximação de simetria axial, representamos apenas as grandezas no plano rz para $r > 0$.

Devido a diferença de parâmetro de rede, o Ge sofre uma compressão determinando

uma deformação no plano negativa ($e_{plano} < 0$). Como a superfície superior do QD está livre (QD descoberto) as componentes da deformação no eixo z e no plano xy tendem a zero nesta região. A compressão no plano determina uma tração na direção z . Da mesma forma que o substrato de Si comprime o Ge no plano, o Ge traciona o Si no plano para $r < R$. Isso também vale para a direção z , onde o Ge tracionado cria uma compressão no Si. Em termos de parâmetro de rede, o Si ($a_{Si} = 5,431 \text{ \AA}$) tem seu parâmetro de rede aumentado, enquanto que o Ge ($a_{Ge} = 5,657 \text{ \AA}$) tem seu parâmetro reduzido. Estas características gerais também foram observadas nas Refs. [86, 93, 94])

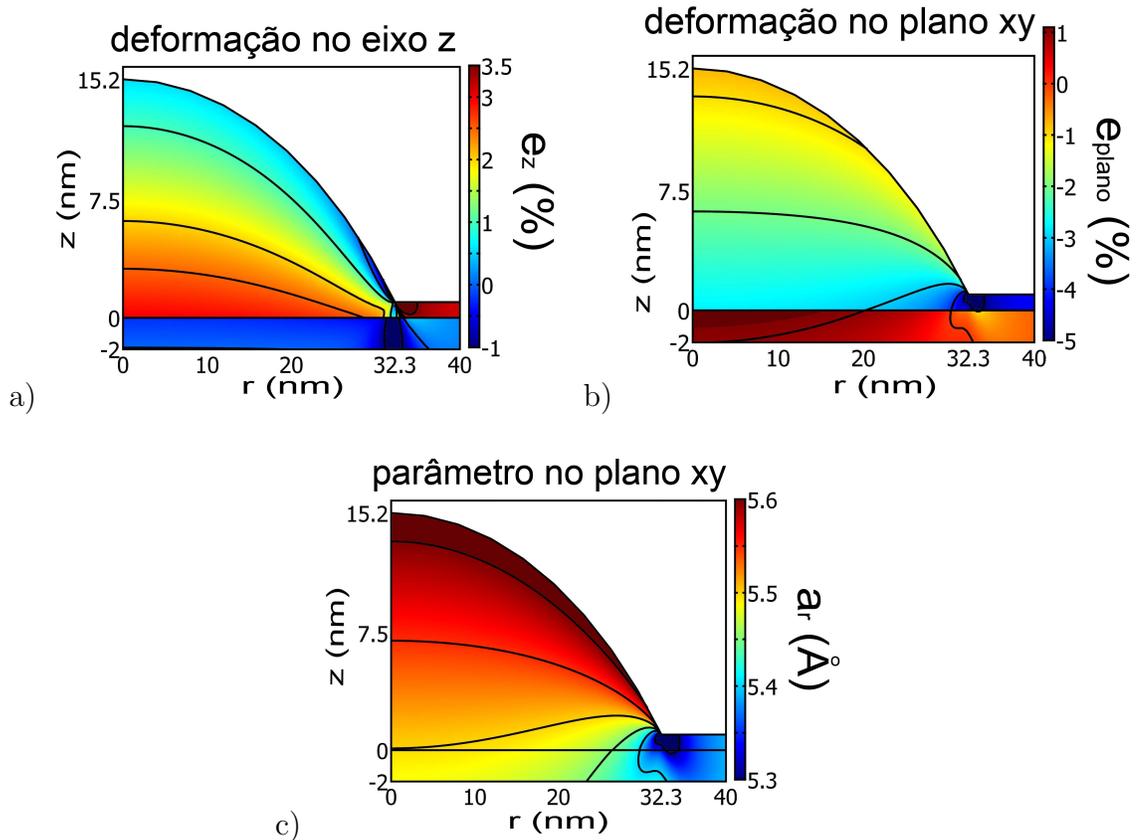


Figura 4.8: (a) Deformação no eixo z $e_z(r, z)$. (b) Deformação no plano xy $e_{plano}(r, z)$. (c) Parâmetro de rede no plano xy $a_r(r, z)$ (equação 4.3).

Comparação com resultados de medidas de difração por raios X

As técnicas experimentais mais utilizadas na comparação com o cálculo de deformação mecânica são microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM) e difração de raios X (DRX). Pela primeira técnica, pode-se determinar diretamente o parâmetro de rede do material e posteriormente compará-lo com o parâmetro calculado a partir da deformação. Já na segunda técnica é possível obter informações estruturais como tamanho médio da seção transversal da estrutura [131]. No caso de QDs é apropriado a técnica de difração de raios X razante (do inglês *Grazing Incident Diffraction* - GID) devido a baixa altura média dos QDs. Nessa configuração a reflexão é sobre planos de Bragg perpendiculares ao plano da amostra obtendo-se o parâmetro de rede no plano xy . Magalhães-Paniago *et al* [129] realizaram medidas de GID e de AFM em amostras de QDs de Ge sobre Si. Com a primeira, obtiveram o tamanho da seção transversal média P das estruturas e com a segunda obtiveram a relação deste tamanho P com a altura H dos mesmos. O comprimento P pode ser interpretado como o diâmetro médio dos QDs.

O perfil experimental do parâmetro de rede vs raio para as duas geometrias de domo e pirâmide obtido na Ref. [129] está na figura 4.9(a). O raio graficado no eixo x corresponde ao comprimento dentro do QD com parâmetro de rede a assinalado no gráfico. Para efetuarmos a comparação, calculamos a média \bar{a}_r do parâmetro de rede a_r (eq. 4.3) ao longo de todo o comprimento no plano do QD, de $r = 0$ até sua borda em $r = \rho(h)$ para $0 < h < H$:

$$\bar{a}_r(\rho) = \frac{1}{N_\rho} \sum_{r=0}^{\rho} a_r(r, z), \quad (4.5)$$

onde $a_r(r, z)$ é o parâmetro de rede no plano dado na figura 4.8(c) e N_ρ é o número de intervalos discretos em que o comprimento foi dividido para efetuar a soma em r .

Para o domo, o gráfico da deformação no plano $e_{plano} = e_r$ ao longo de r está

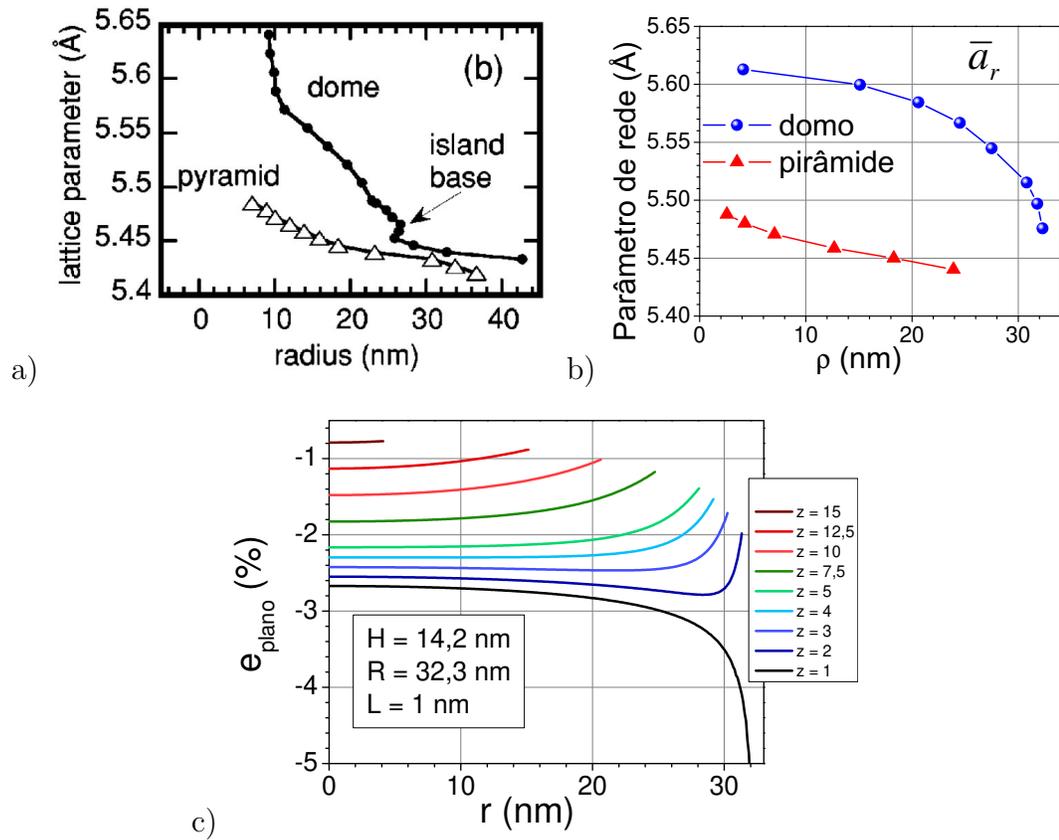


Figura 4.9: (a) - Parâmetro de rede no plano vs. raio, obtido do ajuste da intensidade de espalhamento de raio X. Figura 3b da Ref. [129]. (b) Variação do parâmetro de rede com o raio da calota, calculado pela equação 4.3, círculo azul para o domo e triângulo vermelho para a pirâmide. (c) Variação da deformação no plano e_r ao longo de r dentro do QD, com $0 < r < \rho(h)$, para diversas alturas z .

apresentado na figura 4.9(c). e_r varia significativamente quando está longe do eixo z (em $r = 0$), próximo da borda da calota. A região onde e_r é aproximadamente constante (e conseqüentemente a_r) é a região que contribui na difração de raios X. Comparando os valores médios \bar{a}_r em cada altura h (correspondente a raios $\rho(h)$) com os valores experimentais (figuras 4.9(b) e 4.9(a)) pode-se notar que há uma razoável concordância. Ambos iniciando em $\sim 5,45$ Å para $\rho \sim R$, tendendo a $\sim 5,6$ Å para $\rho \sim 10$ Å. Em

$\rho = 10 \text{ \AA}$, $\bar{a}_r = 5,47 \text{ \AA}$, e em $\rho = 20 \text{ nm}$, temos $\bar{a}_r \lesssim 5,45 \text{ \AA}$. Devido a variação positiva perto da calota, esperamos que os valores de \bar{a}_r calculados sejam maiores que os valores medidos na Ref. [129].

Esses resultados são um indicativo da validade do modelo e do método do cálculo utilizados para calcular a distribuição de deformação em QDs. Realizamos também outros testes comparativos com casos simples (deformação em uma esfera e cilindro), com resultados da literatura para QDs de InAs e GaN e com resultados obtidos anteriormente pelo Prof. Alberto Garcia [132] e também obtivemos boas concordâncias.

4.1.3 Perfil de potencial

Calculamos o perfil de potencial sentido pelos portadores considerando a deformação a partir das equações 2.25 e 2.27. Em todas as transições consideradas, o buraco pesado é quem participa na BV. Utilizamos novamente uma geometria de calota esférica, agora considerando um QD coberto, com dimensões dadas na tabela 4.1 e apresentamos aqui somente os resultados referentes a amostra # 3. Um mapa da deformação total no plano $e = \frac{1}{2}(e_r + e_\varphi)$ está na figura 4.10. As características principais observadas são as mesmas da figura 4.8(b). O Ge e o Si na lateral estão com uma compressão ($e < 0$) enquanto que o Si logo acima ou abaixo está tracionado ($e > 0$).

Para se determinar a localização mais provável do elétron é necessário o cálculo de sua função de onda resolvendo a equação de Schrödinger considerando a interação coulombiana com o buraco e a deformação intrínseca no sistema. Porém, apenas com o perfil de potencial pode-se ter uma indicação da probabilidade do elétron se localizar nas diferentes bandas e quais as regiões mais prováveis.

Efetuamos o cálculo do perfil de potencial das bandas Δ_2 e Δ_4 da BC (considerando

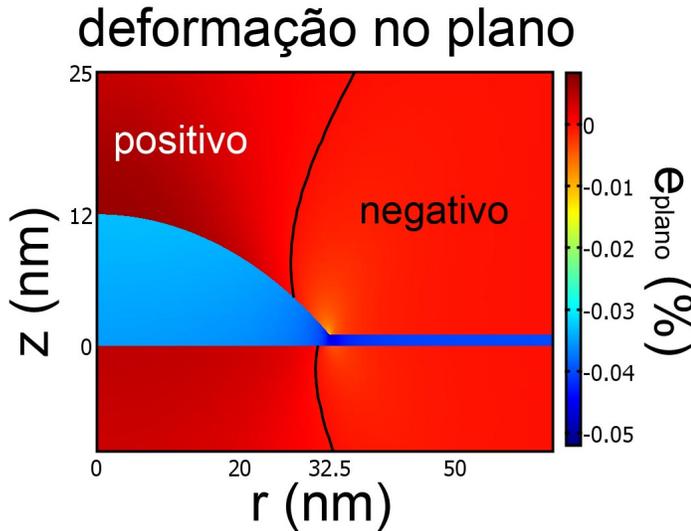


Figura 4.10: Mapa da deformação no plano $e_{plano} = \frac{1}{2}(e_r + e_\varphi)$ em QD de Ge na forma de calota esférica com altura $H = 11$ nm, raio $R = 32,5$ nm e $L = 1$ nm.

a distribuição de deformação do QD da figura 4.10) ao longo de duas trajetórias: duas retas paralelas ao eixo z ao longo de $r = 0$ (ao longo do centro do QD) e $r = R$ (ao longo da WL somente) (figura 4.11(c), com $R = 32,5$ nm). O perfil ao longo do eixo $r = 0$ (figura 4.11(a)) mostra que a banda $\Delta 4$ forma um poço de potencial na região do QD ($0 < z < 12$ nm) enquanto que a banda $\Delta 2$ forma um poço fora do QD, na região de Si (resultado semelhante na Ref. [86]). O perfil ao longo da lateral do QD em $r = R$ (figura 4.11(b)) mostra que a banda $\Delta 4$ novamente forma um poço no Ge enquanto que $\Delta 2$ não forma um mínimo de potencial no Si em volta da WL. Em resumo:

acima do QD a deformação de tração cria um mínimo na banda $\Delta 2$.

na lateral e dentro do QD a deformação de compressão cria um mínimo na banda $\Delta 4$

Mesmo a WL de Ge sendo um mínimo da banda $\Delta 4$, é improvável que o elétron se localize nela devido a sua espessura, de apenas $L = 1$ nm, pequena quando comparada com a altura $H = 11$ nm.

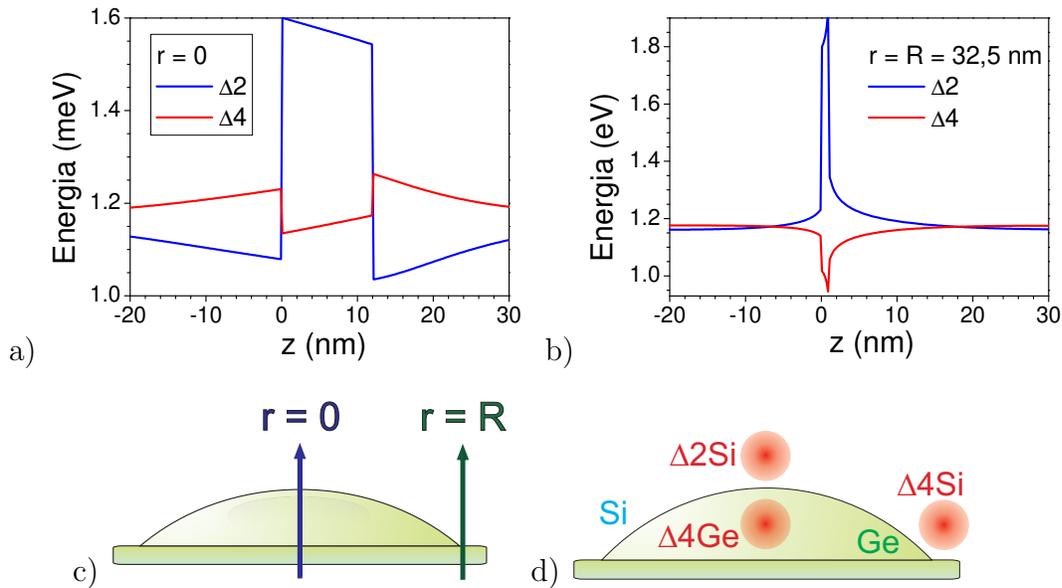


Figura 4.11: Perfil de potencial na BC considerando a deformação intrínseca em QDs de Ge/Si (mesma geometria e dimensões da figura 4.10). Em vermelho, banda Δ_4 e em azul, banda Δ_2 (equações equações 2.25). Perfil calculado ao longo de z para dois valores de r , (a) em $r = 0$ ao longo do eixo de simetria, (b) em $r = R = 32,5$ nm, na lateral do QD. (c) Ilustração das posições onde foram calculados os perfis. (d) Ilustração das localizações possíveis para o elétron.

4.1.4 Comparação: teoria vs. experimento

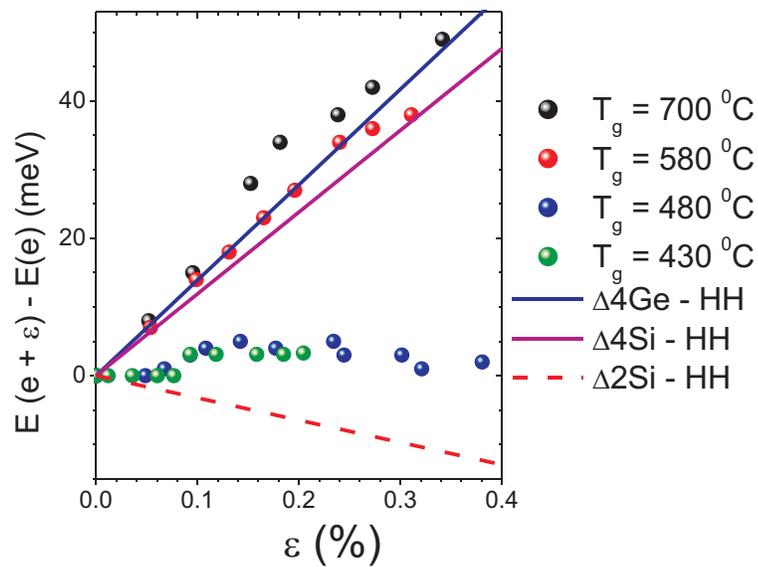
As possíveis localizações do elétron correspondem aos mínimos locais do perfil de potencial determinado pelo tipo de deformação. Os mínimos locais possíveis estão ilustrados na figura 4.11(d). Analisando o perfil de potencial, a região mais provável para o elétron se localizar é logo acima do QD tendo Δ_2 como mínimo, devido a profundidade e a largura do poço de potencial formado. Na amostra real, contudo, defeitos, rugosidade ou mesmo formação de liga podem alterar a localização do elétron. No entanto podemos estimar o deslocamento de energia das bandas Δ_2 e Δ_4 com a pressão biaxial externa e

comparar com os dados experimentais.

A comparação dos resultados experimentais (desvio dos picos de emissão nos espectros PL na figura 4.5) com a estimativa teórica da variação da energia das 3 transições consideradas (equações 2.31) estão na figura 4.12. A linha contínua em azul refere-se a transição tipo I ($E_{\Delta 4, Ge}$) com o elétron na banda $\Delta 4$ no Ge ($\Delta 4Ge$). A linha contínua em vermelho refere-se a uma transição tipo II ($E_{\Delta 4, Si}$) com o elétron na lateral do QD ($\Delta 4Si$) e a linha tracejada em vermelho refere-se a outra transição tipo II ($E_{\Delta 2, Si}$) com o elétron localizado na banda $\Delta 2$ acima do QD de Ge ($\Delta 2Si$). As 3 transições envolvem o buraco pesado na BV. As amostras crescidas nas duas maiores temperaturas apresentam um comportamento similar com a transição tipo I $\Delta 4Ge$ ou a transição tipo II $\Delta 4Si$. Nessas duas transições o elétron está na banda $\Delta 4$, que desloca para altas energias com o aumento da deformação externa aplicada pela célula de pressão. Cálculos da função de onda do elétron considerando o perfil espacial de deformação indicam que o mínimo é na banda $\Delta 2$ acima do QD [20, 86]. Porém esses cálculos não consideram a difusão e alteração de forma do QD de Ge após a deposição do *cap layer* de Si. As amostras # 5 e 6 podem ser interpretadas como compatíveis com o alinhamento tipo II ($\Delta 2Si$), como aceito atualmente, uma vez que não apresentam desvio para altas energias.

A difusão de átomos do substrato e do *cap layer* para o QD pode alterar consideravelmente o perfil de potencial sentido pelos portadores. Nas 2 amostras de baixas temperaturas, onde não observamos nenhum deslocamento efetivo no espectro PL, a difusão de átomos para o QD deve ser baixa e o perfil de potencial deve favorecer uma configuração de transição ($\Delta 2Si$). Nas amostras de alta temperatura a difusão de Si e a mudança na forma do QD após a deposição do *cap layer* pode favorecer o elétron a se localizar na banda $\Delta 4$ na lateral ($\Delta 4Si$) ou dentro do QD ($\Delta 4Ge$).

Figura 4.12: *Variação da energia de emissão para as 4 amostras com a deformação externa e estimativas teóricas utilizando as eqs. 2.31. A linha contínua em azul refere-se a transição tipo I $\Delta_4\text{Ge}$, com o elétron no Ge. A linha contínua em vermelho refere-se a uma transição tipo II $\Delta_4\text{Si}$ com o elétron na lateral do QD e a linha tracejada em vermelho refere-se a outra transição tipo II $\Delta_2\text{Si}$ com o elétron localizado acima do QD de Ge.*



A conclusão que podemos chegar neste estudo é que em QDs de Ge/Si podemos obter emissões ópticas provenientes das bandas $\Delta 2$ e $\Delta 4$. O caso da banda $\Delta 2$ é o mais aceito atualmente e para banda $\Delta 4$ a função de onda do elétron pode se localizar dentro ou na lateral do QD. Um cálculo da função de onda mais completo, considerando a deformação intrínseca, atração coulombiana e o perfil de concentração de Si e Ge são necessários para se obter um modelo mais realístico.

4.2 Pontos Quânticos de InP/GaAs

4.2.1 Propriedades estruturais

O conjunto de amostras estudadas está descrito na tabela 4.2 e consiste de 8 amostras, sendo 4 de QDs descobertos (D1, D2, D3 e D4) e 4 de QDs cobertos com GaAs (C1, C2, C3 e C4). Na mesma tabela estão também as dimensões médias obtidas por medidas de AFM (*Atomic Force Microscopy*) no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do Instituto de Física na Unicamp em colaboração com a Profa. Mônica Cotta. Os histogramas para a altura, raio e o gráfico da altura vs. raio estão na figura 4.13. A amostra D1 tem as menores altura e raio, as amostras D2 e D3 são intermediárias e a amostra D4 apresenta as maiores dimensões.

Com os histogramas podemos analisar a distribuição de tamanhos. Em todas as amostras os QDs tem raios maiores que ~ 15 e menores que ~ 55 nm (amostra D4) e apresentam uma distribuição aproximadamente gaussiana. As alturas médias variam de $\sim 1,5$ a $8,5$ nm sendo a amostra D1 com a menor dispersão.

As amostras D2, D3 e D4 apresentam uma relação aproximadamente linear para

	Amostras	H (nm)	R (nm)	D (10^{10} cm^{-2})
Descoberta	D1 # 1948	1.5 ± 0.7	19.2 ± 3.9	1.2
	D2 # 2434	4.1 ± 1.4	26 ± 5	2.2
	D3 # 1940	4.4 ± 1.3	23.9 ± 3.9	2.9
	D4 # 2272	8.5 ± 2.1	39 ± 7	1.4
Coberta	C1 # 1976	-	-	-
	C2 # 1979	-	-	-
	C3 # 2195	-	-	-
	C4 # 2273	-	-	-

Tabela 4.2: Lista das amostras de QDs de InP/GaAs investigadas nesta tese e suas características: H = altura média, R = raio médio e D = densidade média.

a altura e raio (figuras 4.13(f), 4.13(i) e 4.13(m)). A amostra D1 não apresenta essa relação linear e tem os menores tamanhos de QDs. Isso pode ser indicação de que nessa amostra algumas estruturas ainda estão na fase de pré-QDs [118]. Nesta fase, os QDs estão definindo sua geometria e a altura e raio não possuem uma relação entre si. Depois dessa fase, na medida em que mais camadas de InP são depositadas, o QD define sua geometria característica e a deposição de mais monocamadas apenas aumenta o seu volume, mantendo a relação entre altura e raio das estruturas. Como os QDs em todas as amostras o raio é bem maior do que a altura ($R \gg H$), a energia de transição média será definida basicamente pela a altura. Quanto menor a altura média maior será a energia de transição.

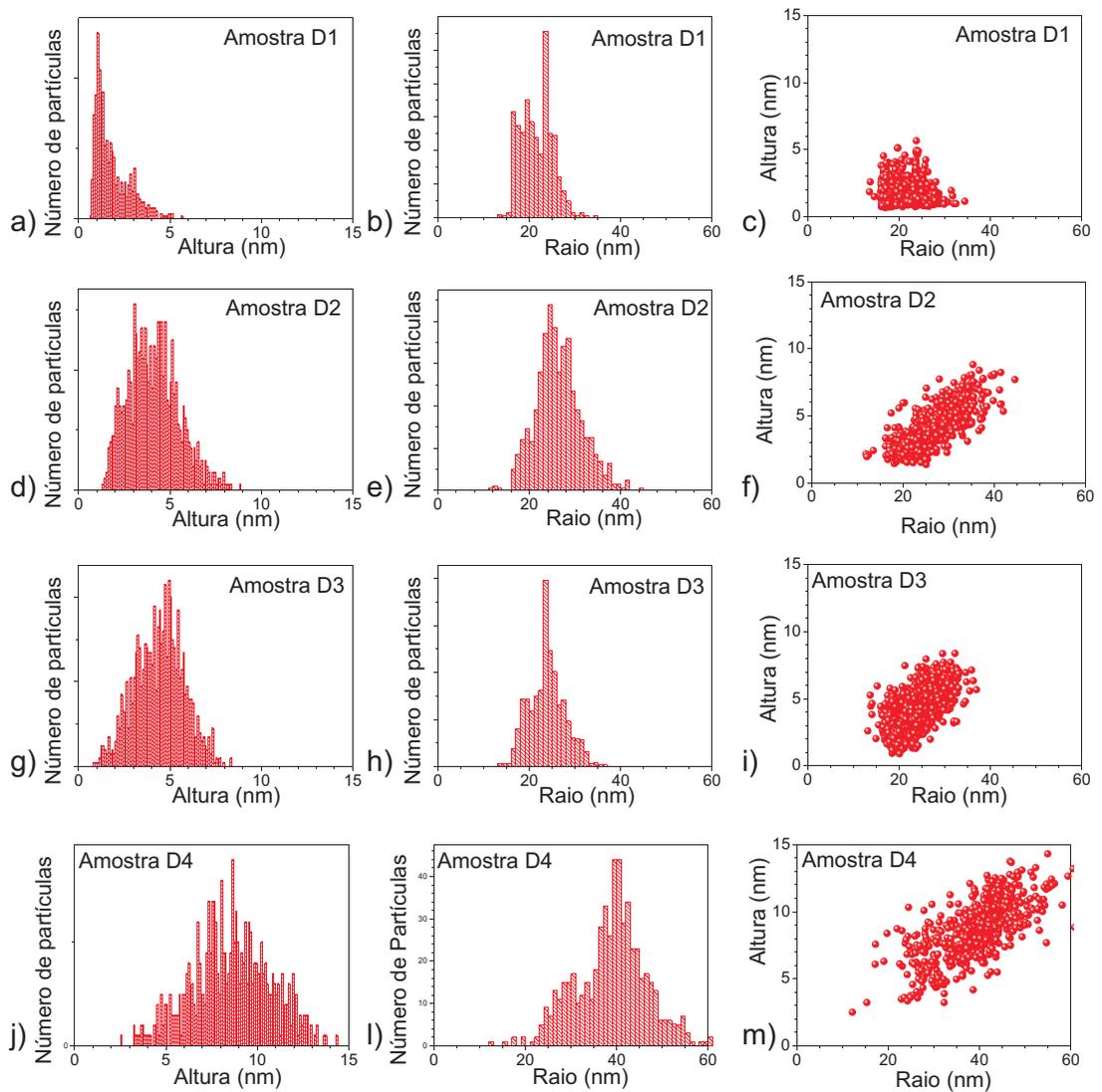


Figura 4.13: Resultados das medidas de AFM para os QDs descobertos. (a), (d), (g) e (j) Histogramas para a altura. (b), (e), (h) e (l) Histogramas para o raio. (c), (f), (i) e (m) Gráficos da altura vs. raio. Em todas as análises, a varredura da ponta do AFM foi em uma área de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

4.2.2 Propriedades ópticas

Os QDs de InP são um dos poucos sistemas que permitem investigações de QDs superficiais por medidas de AFM e PL. Isso porque InP tem baixa velocidade de captura por estados superficiais quando comparado com por exemplo GaAs [118]. Isso ajuda no modelamento dos QDs para cálculo de estrutura eletrônica.

As imagens de AFM e os espectros de PL das amostras com QDs superficiais estão nas figuras 4.14(a) e 4.14(b). A energia da emissão E nos espectros de PL está relacionado com a altura média H dos QDs ($E \propto H^{-2}$, nível de energia em um poço quântico). A amostra D1 tem a menor altura entre as amostras descobertas e apresenta emissão dos QDs em torno de 1,42 eV, além da emissão da WL em $\sim 1,46$ eV. Nas duas próximas amostras aumentando a altura média (D2 e D3), a emissão dos QDs decresce em energia e também se alarga. Em ambas as amostras há também a emissão da WL em $\sim 1,44$ eV. O comportamento dos espectros de PL destas amostras é compatível com as diferenças de altura média observada nas medidas de AFM.

Na amostra de maior altura média (D4) não há emissão observada dos QDs tendo apenas a emissão da WL em 1,45 eV. Uma possibilidade é que nesta amostra há uma alta densidade de defeitos superficiais suficiente para reduzir consideravelmente a intensidade de emissão dos QDs ou a força do oscilador é muito pequena por ter baixa superposição das funções de onda. Acreditamos que o nosso caso está mais relacionado com a superposição da função de onda do que a presença dos defeitos, pois se houvessem muitos defeitos a intensidade da emissão de PL da WL também seria fraca quando comparada com as outras amostras de QDs superficiais. Outra característica que pode ser relacionada com as medidas de AFM é a largura de linha dos espectros. As amostras D2 e D3 tem uma dispersão maior na altura, o que determina a maior largura de linha observada.

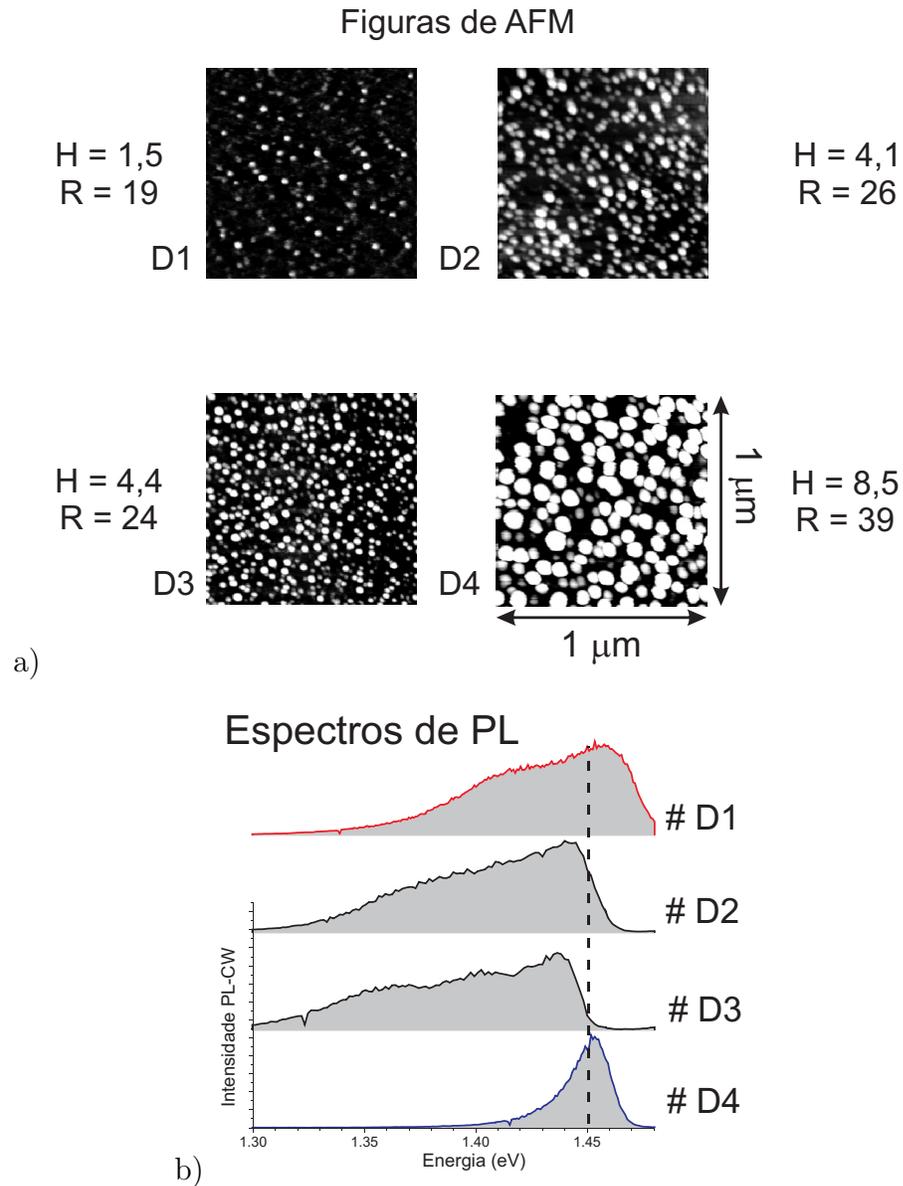


Figura 4.14: (a) Figuras de AFM e (b) espectros de PL das amostras descobertas D1, D2, D3 e D4. O valor do raio e da altura média estão indicados na esquerda da figura. A linha vertical tracejada nos espectros de PL representa aproximadamente a energia de emissão da WL.

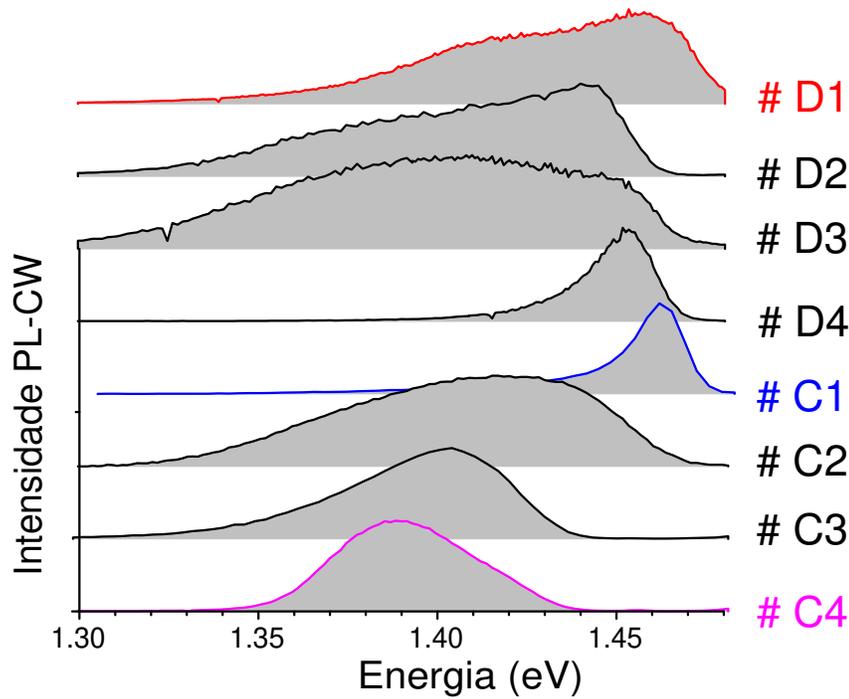


Figura 4.15: Espectros de PL de todas as amostras estudadas. Todas as medidas foram feitas em 4 K.

Os espectros de PL de todas as amostras estudadas estão na figura 4.15. As amostras D4 e C1 apresentam emissão apenas da WL enquanto que C3 e C4 apresentam emissão apenas dos QDs. Essa diferença pode ser explicada pela diferença na densidade de QDs. Uma densidade maior implica em uma concentração maior de QDs populados, intensificando sua emissão em relação a emissão da WL. Porém, novamente, a superposição das funções de onda pode estar desempenhando um papel importante nos espectros de PL dos QDs.

Força do oscilador

Os valores calculados para superposição das função de onda $|\langle \Psi_h | \Psi_e \rangle|$, energia de ligação do éxciton E_2 e tempo de vida excitônico τ_R estão na tabela 4.3. As duas primeiras quantidades foram calculadas em colaboração com o Prof. Justino Madureira (Universidade Federal de Uberlândia) considerando QDs de InP com forma de calota esférica [59] resolvendo a eq. de Schroedinger 3D pelo método *split operator* [119]. A intensidade de luminescência é proporcional ao quadrado da superposição das funções de onda.

	R (nm)	H (nm)	$ \langle \Psi_h \Psi_e \rangle $	E_2 (meV)	τ_R (ns)
Coberta	10	1,5	0,34	9,4	3,6
	10	3	0,18	8,4	12,9
	10	6	0,08	7,1	65,1
	30	1,5	0,2	6,6	10,4
	30	3	0,12	6,2	28,9
Descoberta	30	1,5	0,36	3,13	3,21
	30	3	0,057	2,84	128
	30	4,5	0,031	2,8	434
	30	8	0,015	2,74	1853

Tabela 4.3: Valores teóricos para superposição das funções de onda $|\langle \Psi_h | \Psi_e \rangle|^2$, energia de ativação E_2 e tempo de vida excitônico τ_R (calculado pela eq. $\tau_R = \frac{0,417}{|\langle \Psi_h | \Psi_e \rangle|^2}$) para vários valores de raio R e altura H de um QD de InP/GaAs em forma de calota esférica.

Para as amostras descobertas, esta superposição diminui sensivelmente (aumentando o tempo de recombinação) a medida em que a altura do QD aumenta. Para uma altura $H = 3$ nm (e raio $R = 30$ nm) o tempo de vida excitônico é maior que 100

ns, muito longo quando comparado com estruturas de QDs tipo I. Para alturas acima de 3 nm a superposição torna-se menor e o tempo de vida maior (por duas ordens de grandeza), diminuindo consideravelmente a probabilidade de emissão dos QDs.

Baseado nesses valores teóricos, pode-se supor aproximadamente desprezível a luminescência de QDs com $H > 3$ nm. As emissões na região de baixa energia nas amostras D1 e D3 são devido a QDs baixos ($H < 3$ nm). No caso da amostra D1, por ter H menor que outras, tem energia de emissão maior do que D2 e D3. Por outro lado, na amostra D4 não observamos essas emissões de QDs. Isto por que no histograma da D4, a quantidade de QDs com $H < 3$ nm é desprezível, portanto a emissão se torna muito fraca quando comparada com a da WL como observamos. Nos QDs cobertos, a intensidade da emissão é forte por que a superposição das funções de onda é grande, bem maior do que aquela obtida teoricamente.

4.2.3 Medidas de PL vs. potência de excitação óptica

Os espectros de PL vs potência (de excitação óptica) para as amostras de QDs descobertos estão na figura 4.16. A emissão em torno de $\sim 1,49$ eV é devido a recombinação de elétron no nível doador com buraco no nível aceitador, ambos dentro do *gap* de energia. Esses níveis são criados devido as impurezas residuais aceitadoras e doadoras na amostra. A emissão em torno de $\sim 1,51$ eV é devido a recombinação excitônica da camada *buffer* de GaAs. Nas amostras D1, D2 e D4 é nítido o deslocamento para altas energias com o aumento da potência, sendo 49 meV o maior deslocamento observado (para a amostra D4). Este comportamento é esperado para QDs tipo II.

No espectro da amostra D4 na figura 4.14(b) praticamente não há emissão dos QDs. Porém em baixa potência há uma pequena emissão dos QDs próximo a emissão

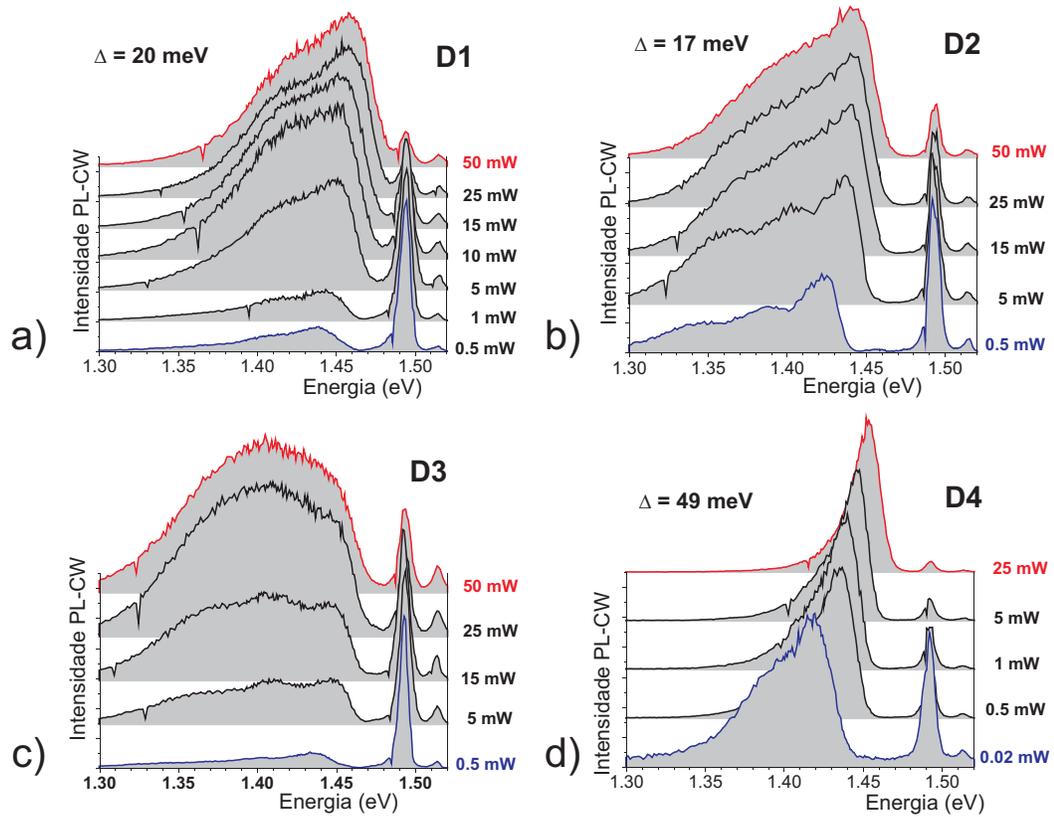


Figura 4.16: Espectros de PL vs potência (de excitação óptica) para amostras com QDs descobertos (a) D1, (b) D2, (c) D3 e (d) D4. Todos os gráficos estão na mesma escala de energia. As emissões no extremo mais energético referem a emissão do doador-aceitador (DA) em $\sim 1,49$ eV e recombinação do éxciton livre EL no GaAs em $\sim 1,515$ eV. Nas amostras D1, D2 e D4 estão indicados o deslocamento do pico mais intenso em cada espectro.

da WL (figura 4.16(d)). São QDs pequenos com $H < 3$ nm e como a sua densidade é muito baixa sua emissão deve saturar com baixa potência de excitação produzindo complexos excitônicos e ocupando estados excitados, resultando em um deslocamento para alta energia se superpondo a banda de emissão da WL.

O gráfico da energia da posição da emissão somente da WL em função da potência de excitação P elevada à potência de $\frac{1}{3}$ das amostras D1, D2 e D4 está apresentado

na figura 4.17(a). Em QWs tipo II a energia de emissão é proporcional a $P^{\frac{1}{3}}$, como mencionado no capítulo 2. Nas amostras D1 e D2, a emissão nos espectros de PL é composta de emissão da WL e dos QDs, o que pode desviar do comportamento proporcional a $P^{\frac{1}{3}}$. A energia da emissão tem uma variação linear na região de alta potência. Na região de baixa potência pode haver contribuição da emissão da WL dos estados localizados, devido a rugosidade da interface.

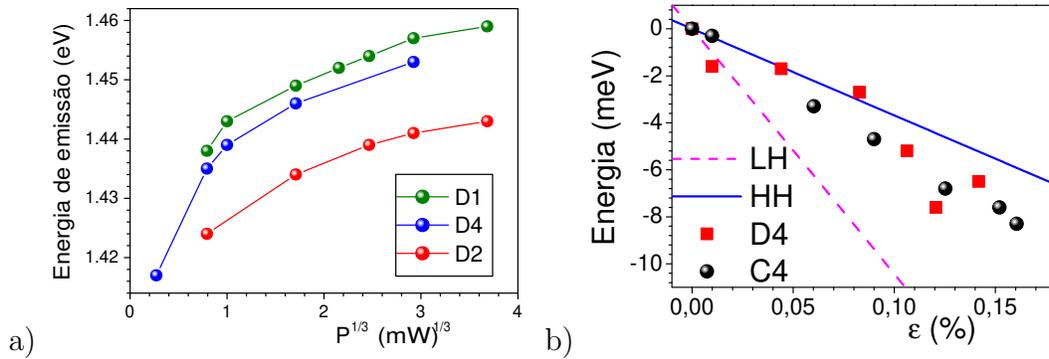


Figura 4.17: (a) Gráfico da energia de emissão do espectro de PL pela potência elevada a um terço $P^{\frac{1}{3}}$ para as amostras D1, D2 e D4. (b) Variação do pico de emissão nos espectros de PL das amostras D4 e C4 em função da deformação externa. As linhas são as estimativas teóricas (equações 2.33) considerando diferentes bandas de buraco na BC: buraco leve (E_{LH} , linha tracejada) e o buraco pesado (E_{HH} , linha contínua).

Espectros de PL vs. deformação externa

Realizamos também medidas de PL vs. pressão externa, similar as medidas feitas para QDs de Ge/Si. Neste caso, utilizamos a pressão externa para identificar o tipo de buraco, leve (LH) ou pesado (HH), envolvido na transição óptica observada. Como no caso do Ge/Si, o deslocamento do pico em função da pressão externa é diferente sendo maior para LH do que para HH.

A variação do pico nos espectros de PL das amostras D4 e C4 em função da deformação externa está na figura 4.17(b). A deformação ε foi determinada a partir do deslocamento do pico de PL da emissão do GaAs. No mesmo gráfico estão as variações da energia de transição considerando o buraco leve (linha tracejada) e o buraco pesado (linha contínua) (equações 2.33). Os pontos experimentais seguem melhor a variação da transição envolvendo o buraco pesado. Isso significa que na amostra de QDs descobertos D4 e de QDs cobertos C4 a emissão óptica da WL e dos QDs envolve o buraco pesado.

4.2.4 Medidas de PL vs. temperatura

Os espectros de 4 amostras variando a temperatura estão apresentados nas figuras 4.18. Em altas temperaturas, a intensidade da PL decresce e o *quenching* térmico total ocorre por volta de 150 K, a partir da qual processos não radiativos dominam. Outra característica observada é que nas amostras D2, D4 e C3 a emissão da PL desloca cerca de 80 meV com o aumento da temperatura. Esse favorecimento da emissão de menor energia é usualmente observado em sistemas de QDs, incluindo sistemas tipo I, e é atribuído a transferência de carga de QDs pequenos para grandes via WL. Na amostra D2, com duas bandas de emissão, o aumento da temperatura faz com que a emissão dos QDs (banda de menor energia) se torne dominante sobre a emissão da WL, banda mais energética (comportamento também observado em outros QDs tipo II [77, 133]).

A variação da energia de emissão com o aumento da temperatura de 6 amostras do conjunto estudado está graficado na figura 4.19(a). A diminuição da energia do pico com o aumento da temperatura em QDs de InP/GaAs é bem conhecida e sua variação é menor que a variação de energia do *gap* do InP. Essa diminuição é devido a transferência de portadores de QDs menores para QDs maiores via WL [67, 111]. A amostra C4 desloca apenas ~ 10 meV, indicando uma baixa transferência de elétrons podendo ser

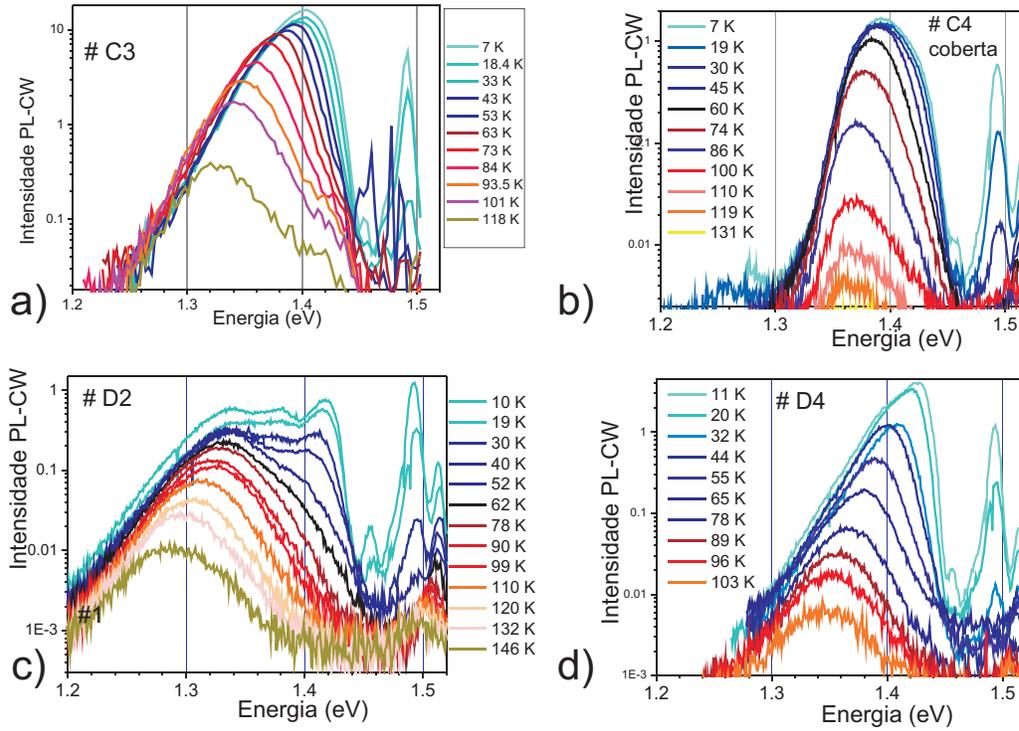


Figura 4.18: Espectros de PL vs. temperatura, em escala logarítmica, para amostras cobertas a) C3 e b) C4 e descobertas c) D2 e d) D4. A emissão (em $\sim 1,49$ eV) refere-se a emissão do doador-aceitador da camada de GaAs.

causada por uma maior uniformidade na altura dos QDs.

4.2.4.1 Energia de ativação térmica

Realizamos o ajuste do decaimento da intensidade da PL vs. temperatura por duas exponenciais, eq. 2.41, que repetimos aqui

$$I(x) = \frac{I_0}{1 + A_1 \exp(-E_1 x) + A_2 \exp(-E_2 x)}, \quad (4.6)$$

obtendo assim duas energias de ativação E_1 e E_2 . Um ajuste típico está na figura 4.19(b) para a amostra D2. A inclinação da curva está relacionada com o número

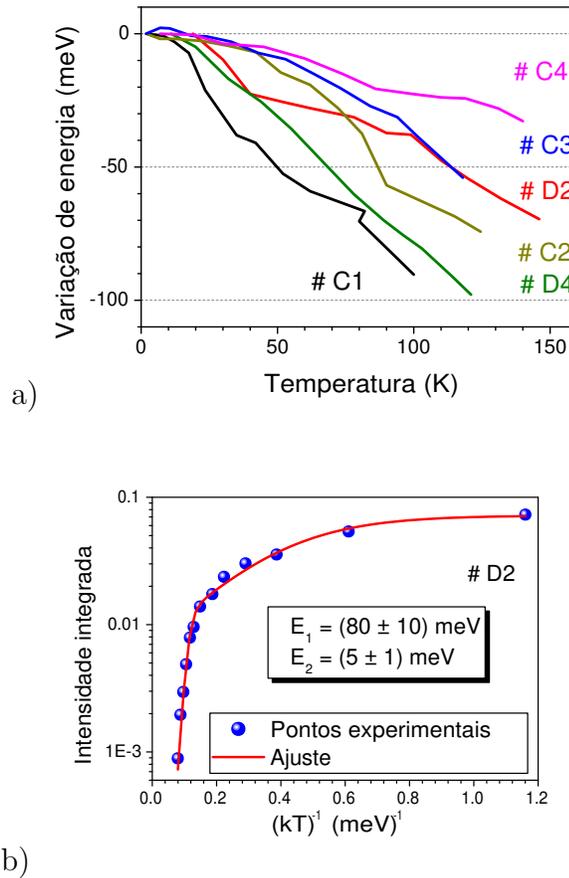


Figura 4.19: (a) Variação da energia de emissão vs. temperatura para 5 amostras diferentes com os comportamentos típicos observados. (b) Ajuste da intensidade integrada vs. temperatura por um decaimento bi-exponencial, eq. 4.6 para a amostra D2.

de exponenciais na função de ajuste. Para uma exponencial apenas (uma energia de ativação) a curva assume uma forma aproximada de duas retas fazendo quase um ângulo reto. Com duas exponenciais (duas energias de ativação) a curva se torna mais suave. Os valores obtidos para esta e outras amostras estão na tabela 4.4. Em todas as amostras, as energias E_1 e E_2 foram semelhantes, entre 60 e 100 meV para a primeira e entre 5 e 13 meV para a segunda, compatível com os valores obtidos na Ref. [41]. Essa diferença está de acordo com a interpretação de que E_1 refere-se a dissociação do elétron e E_2 refere-se ao buraco, que está mais fracamente ligado. Podemos notar que a razão dos

coeficientes $\frac{A_1}{A_2} \gg 1$, indicando que a taxa de dissociação do buraco não é tão eficiente como a do elétron pois $\frac{A_1}{A_2} = \frac{\tau_1}{\tau_2} \gg 1$.

amostra	E_1 (meV)	E_2 (meV)	$\frac{A_1}{A_2}$
D2	63	5	$\sim 10^3$
D4	70	8	$\sim 10^4$
C2	67	8	$\sim 10^4$
C3	58	3	$\sim 10^3$
C4	95	13	$\sim 10^2$

Tabela 4.4: Valores das energias E_1 e E_2 obtidos pelo ajuste da intensidade integrada vs. temperatura e a razão entre os coeficientes das exponenciais para as amostras D2, D4, C2, C3 e C4.

Os valores de E_2 estão de acordo com os valores teóricos apresentados na tabela 4.3, interpretado como a energia de dissociação do buraco ou do éxciton. Por outro lado E_1 é da ordem de grandeza da energia necessária para promover o elétron para o contínuo da WL, que estimamos ser da ordem de 60-80 meV. De fato, a diferença de energia entre o *gap* do GaAs e a transição da WL ($\sim 1,45$) também é da mesma ordem (~ 70), reforçando esta interpretação. Em outros QDs tipo II também são encontrados duas energias de ativação térmica [112].

4.2.5 Medida do tempo de decaimento τ_{PL}

Dois mapas típicos de intensidade por tempo e comprimento de onda resultantes da medida pela *streak camera* estão nas figuras 4.20(a) e 4.20(b). O tempo é a coordenada na vertical, o comprimento de onda na horizontal e a intensidade é dada pela cor. Como

o laser pulsado emite um pulso a cada ~ 12 ns, em um intervalo de tempo maior que esse dois pulsos referentes a emissão dos QDs aparecem no mapa. No mapa da amostra coberta C4 a intensidade decresce rapidamente (um pequeno comprimento na vertical), indicando um pequeno tempo de decaimento τ_{PL} . Na amostra descoberta a intensidade é consideravelmente maior na escala vertical indicando um τ_{PL} maior.

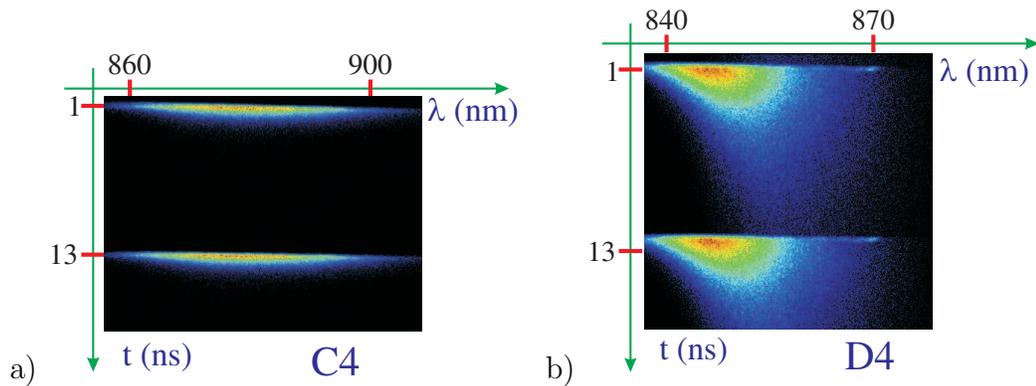


Figura 4.20: Imagem da medida de resolução temporal pela streak camera. (a) Amostra coberta C4. (b) Amostra descoberta D4. A intensidade é representada pela cor, o tempo esta na escala vertical e o comprimento de onda na escala horizontal.

Os espectros de PL-RT (integrados no tempo) de todas as amostras estão apresentados na figura 4.21(c). As curvas seguem aproximadamente o comportamento das curvas de PL-CW em termos de número de bandas de emissão e posição em energia. A intensidade relativa entre as emissões do QD e da WL também muda pois as medidas foram feitas em diferentes valores de excitação óptica.

Para cada amostra, traçamos o gráfico intensidade vs. tempo para vários comprimentos de onda λ^1 , e para cada um desses ajustamos os dados experimentais pela

¹A energia associada a cada comprimento pode ser encontrada pela expressão $E(eV) = \frac{12398}{\lambda(\text{\AA})}$.

função $I_{PL}(t)$ (equação 3.2) obtendo a constante de decaimento τ_{PL} . Dois exemplos de ajustes da intensidade da PL vs tempo para diferentes comprimentos de onda estão apresentados nas figuras 4.21(a) e 4.21(b). Nesta última figura a energia de 1,457 eV corresponde a região da WL na qual o tempo é curto, tendo uma rápida queda no gráfico. Dessa forma, acima de 10 ns não há sinal apreciável da emissão de PL no gráfico da figura 4.21(b) restando apenas o sinal de *background*.

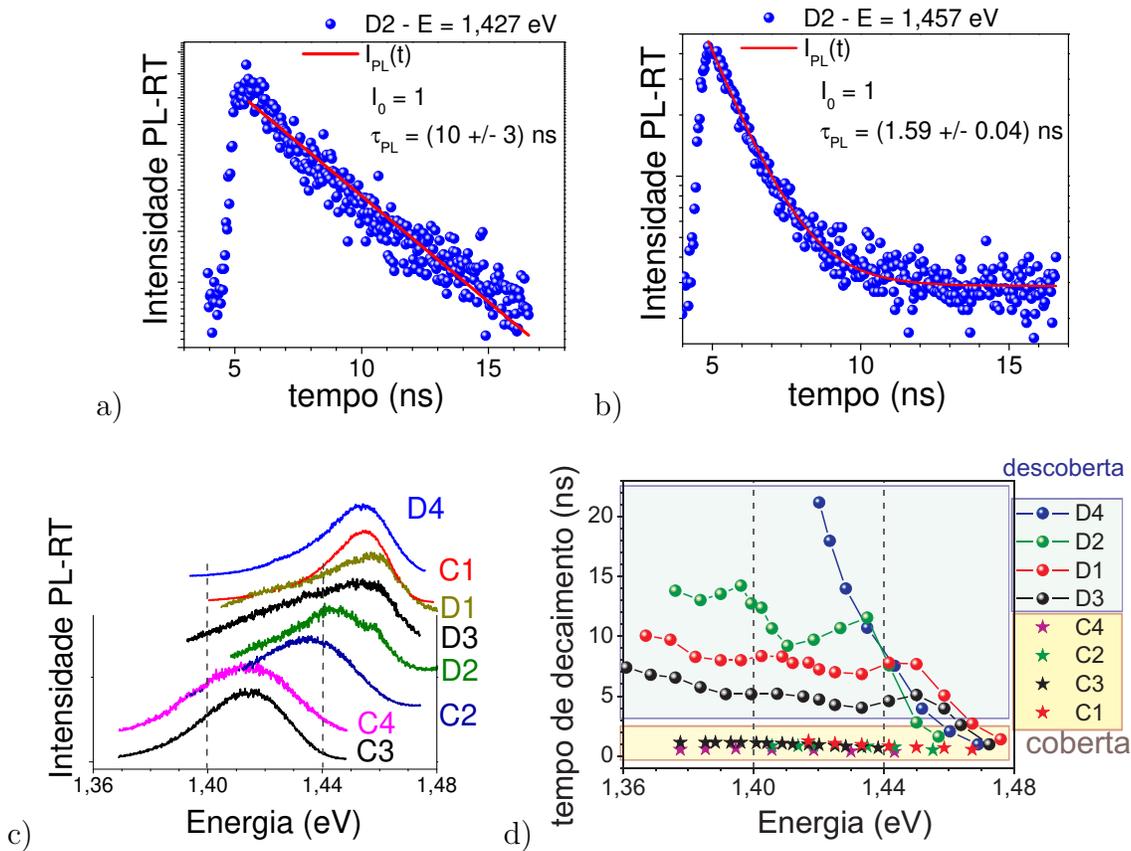


Figura 4.21: Ajustes dos espectros de PL-RT vs tempo através da função $I_{PL}(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PL}}\right)$ (equação 3.2) para duas energias (comprimentos de onda) diferentes: (a) $E = 1,427$ eV ($\lambda = 869$ nm) e (b) $E = 1,457$ eV ($\lambda = 851$ nm). (c) Espectros de PL-RT e (d) tempos de decaimento τ_{PL} para todas as amostras estudadas.

Os valores de τ_{PL} obtidos para diferentes valores de energia da emissão estão na figura 4.21(d). A característica mais evidente é o baixo tempo de decaimento τ_{PL} para as amostras cobertas. As amostras descobertas, por outro lado, apresentam $\tau_{PL} > 1$ ns, resultado esperado para estruturas de QDs tipo II. τ_{PL}^2 assume seu menor valor na região de altas energias (região de emissão da WL) onde a superposição das funções de onda é maior, reduzindo o tempo de recombinação.

Os resultados teóricos para a superposição³ e os valores de τ_R calculados pela eq. 2.38 estão na tabela 4.3. Os tempos obtidos são todos maiores que ~ 3 ns nas amostras de QDs descobertos. Nas amostras de QDs cobertos temos que $\tau_R < 1$ ns. O primeiro conjunto tem uma boa concordância com as propriedades esperadas de QDs tipo II, apresentando um tempo longo de decaimento da PL.

Amostra D4

A amostra D4 apresenta tempos bem longos na região de energia em que há superposição das emissões da WL e dos QDs. Nessa amostra, por ter QDs grandes, é possível que tenha também WL mais espessa em determinadas regiões e essas regiões devem ter superposição menor resultando em tempos mais longos, bem mais do que o tempo das outras amostras na mesma região de energia. Como a densidade de QDs menores nesta amostra é baixa a emissão da WL se torna o dominante, o que está de acordo com a interpretação anterior.

²Supondo $\tau_{nR} \gg \tau_R$ podemos considerar $\tau_{PL} \simeq \tau_R$ (equação 2.36).

³Para comparação com os valores teóricos, assumimos $F_e = \Psi_e$ e $F_h = \Psi_h$, para o elétron e buraco respectivamente.

τ_R para outros sistemas

Uma lista de valores obtidos em outros sistemas está na tabela 4.5. Pode-se ver uma grande diversidade nos valores obtidos para QDs cobertos tipo II, porém, todos maiores que 1 *ns*. Em todos estes trabalhos o valor do tempo obtido é atribuído à reduzida superposição das funções de onda entre elétron e buraco.

Sistema	τ_{PL} (ns)	Referência
GaSb / GaAs	5	[19]
GaSb / GaAs	7,5	[126]
ZnTe / ZnSe	4	[62]
CdTe / CdSe	600	[63]

Tabela 4.5: Resultados para QDs tipo II da literatura.

A contribuição da deformação intrínseca para o perfil de potencial sentido pelos portadores pode alterar a função de onda dos mesmos. Em QDs de InP/GaAs, o buraco é confinado apenas pela atração coulombiana e os níveis de energia do buraco pesado e leve são próximos quando comparado com o espaçamento dos níveis do elétron (figura 2.5(a)). Dessa forma, as expressões simples das dependências das bandas de buraco com a deformação (equações 2.24) não são aproximações razoáveis já que não leva em consideração a interação entre as bandas de buraco. Por esse motivo não efetuamos cálculos do perfil de potencial considerando o perfil espacial de deformação intrínseca calculado (como no caso de Ge/Si).

Dependência de τ_{PL} com a excitação óptica

Os valores baixos obtidos para τ_{PL} nas amostras com QDs cobertos podem ter várias origens. O tempo de decaimento pode ser influenciado fortemente pela excitação óptica utilizada na medida de PL-RT [126]. Em regime de alta potência, a alta densidade de portadores foto-criados pode confinar mais os portadores fora do QD, localizando-os mais próximo a interface, aumentando a superposição das funções e diminuindo o tempo de recombinação [76]. Outro fator que pode estar relacionado é a presença de centros de captura de portadores, via impurezas ou defeitos pontuais. A quantidade desses centros é determinada pela concentração de impurezas do material e assim tendem a se saturar com o aumento do número de portadores foto-criado. Para verificar se há contribuição dos dois efeitos citados realizamos medidas de PL-RT para diferentes potências de excitação.

Os valores de tempo de decaimento τ_{PL} para a amostra C3 em 3 excitações ópticas diferentes estão apresentados na figura 4.22. As curvas de τ_{PL} não tem mudanças significativas com o aumento da potência. A máxima potência do laser (100 mW) corresponde a um número médio de portadores fotocriados acima de 10^{16} cm^{-3} , maior do que por exemplo a densidade de impurezas residuais em GaAs epitaxial crescido em uma câmara CBE. Isto é, uma potência suficiente para saturar as impurezas. Como não observamos nenhuma mudança nos valores de τ_{PL} nas diferentes potências, acreditamos que o tempo curto observado nas amostras de QDs cobertos tem outras origens.

Outra possível causa é a formação de liga nas duas interfaces aumentando a superposição das funções de onda. Efeitos de interdifusão entre os elementos durante o crescimento podem alterar a localização da função de onda do buraco, alterando significativamente o tempo de recombinação. Mais especificamente, na superfície superior pode haver uma grande troca de átomos de As e P, criando monocamadas de InAs.

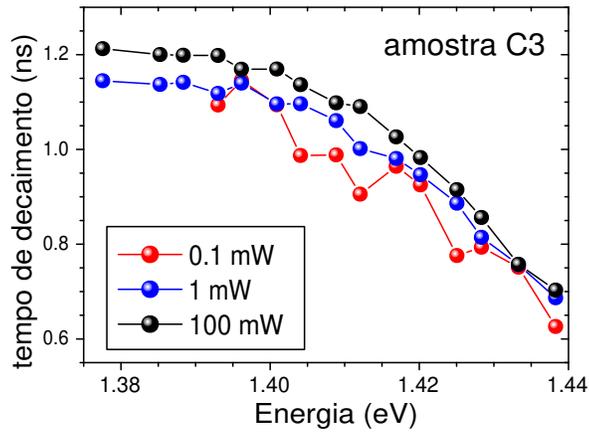


Figura 4.22: Tempo de decaimento τ_{PL} para a amostra coberta C3 em diferentes potências.

Tendo em vista os resultados obtidos na Ref. [120], pode-se esperar uma concentração considerável de gálio e de arsênio na região do QD de InP (veja seção 2.5.6). A liga InAs é um poço de potencial tanto para o elétron quanto para o buraco e essas monocamadas poderiam ser suficientes para localizar a função de onda do buraco. Este tópico é o trabalho do aluno de mestrado do grupo, Tiago Girardi.

O nosso trabalho mostra que os QDs de InP/GaAs é um sistema com interface tipo II. Os resultados das medidas de PL vs. intensidade de excitação e de tempo de decaimento da PL confirmam este tipo de interface. No entanto, quando cobrimos os QDs com uma camada de GaAs introduzimos propriedades de sistemas tipo I. Portanto, é necessário um estudo mais detalhado sobre o sistema para se determinar os fatores responsáveis por este comportamento.

Capítulo 5

Conclusões

Realizamos um estudo das propriedades ópticas e estruturais de dois sistemas de QDs semicondutores com alinhamento das bandas tipo II: InP/GaAs e Ge/Si. No primeiro, o trabalho foi focado nas propriedades ópticas do sistema, na origem das transições ópticas observadas. Em QWs de Si_xGe_{1-x}/Si houve uma grande controvérsia durante alguns anos sobre o seu alinhamento de bandas, tipo I ou tipo II. A controvérsia entrou em um consenso quando Thewalt *et al* [29], realizando medidas com uma pressão externa sob diferentes valores de excitação óptica, avaliaram a influência da concentração de portadores foto-criados nos espectros de PL e concluíram que o alinhamento era do tipo II.

Em QDs de Ge/Si também foi levantada a hipótese de alinhamento tipo I por Larsson *et al* e colaboradores [33] que, realizando PL-CW vs. temperatura e excitação óptica, observaram comportamentos distintos em diferentes bandas de emissão na mesma amostra, concluindo que havia emissão tanto de alinhamento tipo I quanto de alinhamento tipo II. À semelhança do trabalho de Thewalt, realizamos medidas de PL-CW aplicando uma pressão externa com o intuito de avaliar a origem da transição

óptica observada.

Para entendermos o sistema realizamos cálculos do perfil espacial da deformação mecânica e sua contribuição para o perfil de potencial para o elétron e buraco. A deformação desdobra a banda Δ na BC em Δ_2 e Δ_4 e cria mínimos no potencial para o elétron tanto fora quanto dentro do QD respectivamente. A aplicação pressão biaxial externa desloca a banda Δ_2 levemente para baixas energias e a banda Δ_4 para altas energias.

As amostras crescidas a baixas temperaturas, onde não observamos deslocamento significativo do pico da banda de emissão, tem propriedades de QDs tipo II como previsto. O elétron fica localizado na banda Δ_2 na camada de Si e o buraco pesado confinado no QD de Ge. Por outro lado, o deslocamento para altas energias observado nos espectros de PL nas amostras de alta temperatura de crescimento é atribuído ao elétron dentro do QD ou na sua lateral na banda Δ_4 e o buraco pesado no Ge.

O deslocamento para maior energia da transição óptica observada em nossas amostras pode ser tanto tipo I como tipo II. Para identificar em qual mínimo ficará localizado o elétron é necessário medidas adicionais como da composição do Ge e do Si dentro do QD para um melhor modelamento do perfil de potencial e posterior cálculo estrutura eletrônica.

No caso de QDs de InP/GaAs, nosso grupo vem estudando este sistema há alguns anos [41, 42, 59, 118]. Porém, várias propriedades estruturais e ópticas não foram ainda esclarecidos e esta tese teve uma contribuição importante nesse sentido. Investigamos QDs descobertos e outros cobertos com camada de GaAs. A vantagem de estudar QDs descobertos é que podemos fazer análise estrutural e óptica simultaneamente em uma mesma amostra. Por microscopia de força atômica obtivemos dados da distribuição de tamanhos dos QDs que ajudaram na compreensão do comportamento óptico observado.

Através das técnicas de espectroscopia óptica observamos que somente os QDs pequenos e a WL em amostras descobertas apresentam emissão óptica, nos quais a força do oscilador ainda é considerável. Para QDs grandes, o caráter tipo II do alinhamento das bandas nas interfaces InP/GaAs reduz significativamente a superposição das funções de onda do par elétron-buraco, diminuindo portanto a força do oscilador e conseqüentemente a emissão óptica, mesmo tendo alta contribuição de QDs grandes.

Em QDs cobertos, como já tinha sido observado antes, não observamos o caráter tipo II nos resultados das medidas de tempo de recombinação. Essa discordância é atribuída a formação de liga nas regiões das interfaces durante o crescimento dos QDs, aumentando a superposição das funções de onda e reduzindo, portanto, o tempo de recombinação. Uma perspectiva do trabalho é investigar como a interface em QDs cobertos altera a distribuição espacial das funções de onda dos portadores.

Apêndice A

Tensores de Deformação e Tensão Mecânica

A.1 Tensor de Deformação e_{ij}

Apresentamos aqui a relação entre a deformação e a tensão mecânica baseado na Teoria Clássica da Elasticidade (uma descrição completa pode ser encontrada em diversos livros, como [84, 85]). Um corpo sofre uma deformação em seu volume quando pontos do corpo muda de posição, sofrendo uma alteração na sua forma ou no seu volume. Sejam \vec{r} e \vec{r}' os vetores posições de um elemento de volume no espaço antes e depois da deformação. O vetor deslocamento é definido como $\vec{D} = \vec{r} - \vec{r}' = (u, v, w)$. Matematicamente, as componentes do tensor de deformação definem a transformação de coordenadas entre o sistema inicial e o sistema final (deformado). Para deformações

pequenas, o tensor de deformação (*strain*) é definido¹ como um tensor simétrico de ordem 2 com componentes e_{ij} ($i, j = x, y, z$). As componentes da diagonal são

$$\begin{aligned} e_x &= \frac{\partial u}{\partial x} \\ e_y &= \frac{\partial v}{\partial y} \\ e_z &= \frac{\partial w}{\partial z}. \end{aligned} \tag{A.1}$$

As componentes fora da diagonal, chamadas de deformação de cisalhamento², são definidas como:

$$\begin{aligned} e_{xy} &= e_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \\ e_{yz} &= e_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \\ e_{zx} &= e_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right). \end{aligned} \tag{A.2}$$

Uma ilustração dos significados das componentes da diagonal e fora da diagonal do tensor de deformação está nas figuras A.1(a) a A.1(c). Uma deformação hidrostática significa que apenas os termos da diagonal são diferentes de zero e provocam variação da área do objeto (ou do volume para um objeto 3D) mantendo suas proporções (figura A.1(b)). Uma deformação de cisalhamento, apenas os termos fora da diagonal são diferente de zero, altera a forma do objeto (figura A.1(c)) sem aumentar sua área.

¹Uma maneira intuitiva de interpretar essa definição é escrevendo a distância entre dois pontos fixos, antes, dl_A , e depois da deformação, dl_D , obtendo $dl_D^2 = dl_A^2 + 2e_{ik}dx_idx_k$ [85].

²Em engenharia é muito utilizado $\gamma_{ik} = e_{ik} + e_{ki} = 2e_{ik}$ para as componentes de cisalhamento, onde $i, k = x, y, z$.

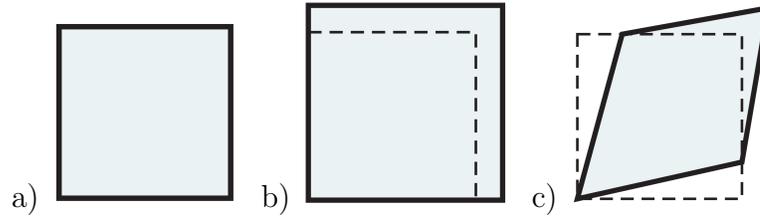


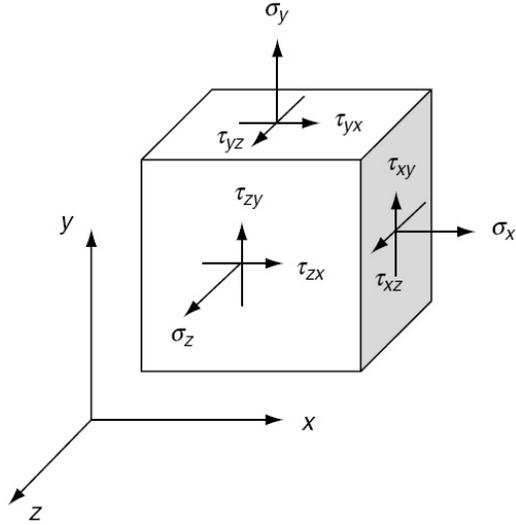
Figura A.1: Significado das componentes do tensor de deformação para um objeto bidimensional. (a) Objeto não deformado, $e_x = e_y = e_{xy} = 0$. (b) Efeito de uma deformação hidrostática, $e_x = e_y > 0$ e $e_{xy} = 0$. (c) Efeito de uma deformação de cisalhamento, $e_x = e_y = 0$ e $e_{xy} \neq 0$.

A.2 Tensor de Tensão σ_{ij}

Uma classificação útil das forças em problemas de elasticidade é separá-las em forças de superfícies e forças de volume [84]. A força de superfície, que surge como reação à aplicação de uma força externa aplicada, cria as forças de volume no interior do objeto. A força de superfície depende da orientação do elemento de área considerado e pode ser convenientemente representada considerando as 3 áreas como sendo os planos em um sistema cartesiano (planos xy , xz e yz). Para cada elemento de área há uma força normal e duas forças paralelas ao plano (e perpendiculares entre si). Considerando os três planos, há um total de nove componentes, que dado a simetria, pode ser representado convenientemente por um tensor σ_{ij} de ordem 2 ($i, j = x, y, z$). As componentes da diagonal ($\sigma_{ii} = \sigma_i$) referem-se a forças perpendiculares ao plano do elemento de área. As componentes de cisalhamento, termos fora da diagonal ($i \neq j$), referem-se a forças paralelas ao plano do elemento de área (figura A.2). Usando esses planos no sistema cartesiano, qualquer força de superfície em uma direção arbitrária pode ser expressa em função do tensor σ_{ij} .

O tensor de deformação é determinado completamente pelas forças externas

Figura A.2: Ilustração das componentes do tensor de tensão. As componentes da diagonal referem-se a forças perpendiculares ao plano do elemento de área. Já as componentes de cisalhamento, termos fora da diagonal, referem-se a forças paralelas ao plano do elemento de área. Retirado da Ref. [84].



aplicadas. Como estamos tratando de um problema estático, a soma resultante de todas as forças é zero. Considerando as forças de superfície σ_{ij} e de volume F e impondo uma soma nula encontra-se [84]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + F_x &= 0 \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + F_y &= 0 \\ \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + F_z &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

ou na forma vetorial

$$\vec{\nabla} \cdot \sigma + \vec{F} = 0. \quad (\text{A.4})$$

Como estamos considerando uma teoria elástica linear, podemos relacionar o tensor

de tensão com o tensor de deformação pela Lei de Hooke

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{bmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

A matriz das constantes C_{ij} é chamada de matriz elástica e depende da simetria do material. Há no total 7 matrizes elásticas diferentes, correspondendo as simetrias: triclinica, monoclinica, rômica, tetragonal, trigonal, hexagonal e cúbica [85].

A.3 Deformação em Coordenadas Cilíndricas

Em alguns casos é conveniente utilizar o sistema de coordenadas cilíndricas (r, φ, z) . u , v e w são os deslocamentos nas direções r , φ e z . Neste sistema o tensor de deformação é definido como [85]:

$$\begin{aligned} e_r &= \frac{\partial u}{\partial r} & e_{\varphi z} &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial \varphi} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \\ e_{\varphi} &= \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \varphi} + \frac{u}{r} & e_{rz} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r} \right) \\ e_z &= \frac{\partial w}{\partial z} & e_{r\varphi} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \varphi} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

A conversão das componentes do tensor de deformação entre os sistemas de

coordenadas cartesianas e cilíndricas é dada por:

$$\begin{aligned}e_x &= e_r \cos^2 \varphi + e_\varphi \sin^2 \varphi & e_{xz} &= e_{rz} \cos \varphi \\e_y &= e_\varphi \cos^2 \varphi + e_r \sin^2 \varphi & e_{yz} &= e_{rz} \sin \varphi \\e_z &= e_z & e_{xy} &= (e_r - e_\varphi) \sin \varphi \cos \varphi.\end{aligned}\tag{A.7}$$

Apêndice B

Perfil de potencial de QDs de Ge/Si

Neste apêndice apresentamos o cálculo do perfil de potencial para QDs de Ge/Si. Usamos as expressões que relacionam as componentes da deformação com o deslocamento de energia das bandas do Hamiltoniano de Bir e Pikus [96]. Como nosso problema envolve deformações pequenas, podemos desprezar os termos cruzados do tensor de deformação e as expressões para o perfil de potencial da BC e BV se tornam mais simples.

B.1 Sem Deformação

Fizemos uma separação didática considerando inicialmente o perfil sem a contribuição da deformação intrínseca. Em seguida, consideramos as contribuições da deformação biaxial (hidrostática e uniaxial). Essa divisão tem como objetivo exclusivamente uma maior clareza do efeito da deformação no perfil de potencial e avaliar o descasamento do perfil de potencial a ser escolhido.

Inicialmente, montamos o perfil de potencial sem deformação. O descasamento dos perfis de potencial na interface entre os materiais na BC (U_{BC}) e na BV (U_{BV}) são parâmetros de difícil determinação experimental. A banda de valência média¹ ($\langle BV \rangle$) está representada em vermelho na figura B.1(a). A banda de buracos, pesado ou leve, está a $\frac{1}{3}\Delta_0$ acima desta, na escala de energia, enquanto que a banda de *split off* está a $\frac{2}{3}\Delta_0$ abaixo. U_0 é o descasamento do perfil de potencial entre as BV médias do Ge e do Si

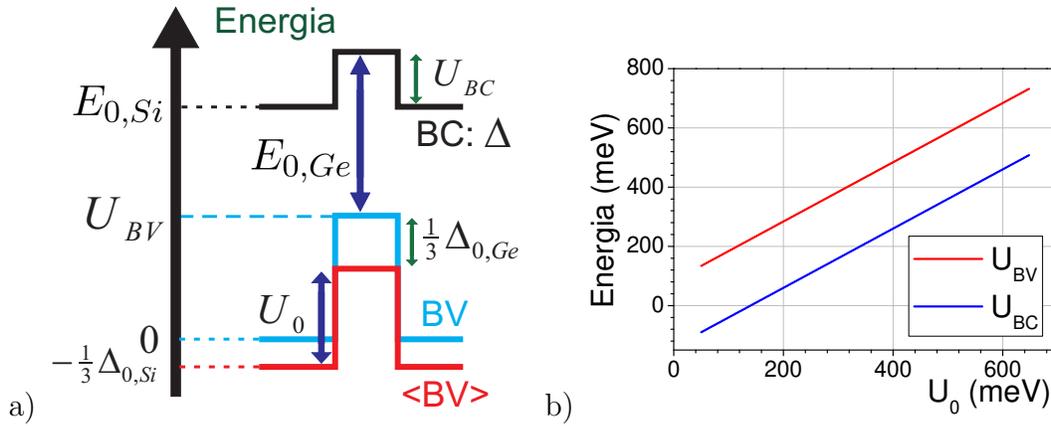


Figura B.1: (a) Perfil de potencial para QD de Ge sobre Si, ao longo de z . U_{BC} e U_{BV} são os descasamentos do potencial da BC e BV respectivamente. $E_{0,Ge}$ e $E_{0,Si}$ são os gaps do Ge e do Si, respectivamente, sem tensão. $\Delta_{0,Ge}$ e $\Delta_{0,Si}$ são os deslocamentos da banda *split off* do Ge e do Si, respectivamente. U_0 é o descasamento do perfil de potencial entre as BV média do Ge e do Si. (b) Dependência de U_{BC} e U_{BV} com U_0 , segundo as equações B.1.

Usamos um resultado experimental para o descasamento do perfil entre Ge e Si *bulk* baseado em medidas de função trabalho realizadas por Bauer *et al* [134] que encontraram $U_0 = 160$ meV. O sinal positivo significa que a banda média de Ge está

¹Essa banda de valência média é importante pois medidas de função trabalho podem retornar a descontinuidade do perfil de potencial entre estas bandas para diversos materiais bulk, [134].

acima da banda média do Si. Os valores utilizados estão na tabela E.2. Da figura B.1(a), a relação entre as barreiras na BV e na BV com o descasamento U_0 é:

$$U_{BV} = U_0 - \frac{1}{3}\Delta_{0,Si} + \frac{1}{3}\Delta_{0,Ge} \quad (\text{B.1})$$

$$U_{BC} = E_{0,Ge} + U_{BV} - E_{0,Si}.$$

Um gráfico da variação dessas barreiras em função de U_0 está na figura B.1(b). O valor do descasamento entre as bandas médias determina a altura das barreiras e também o tipo de alinhamento. Para $U_0 \lesssim 150$ meV temos $U_{BC} < 0$ implicando em um poço para os elétrons o que configura um alinhamento tipo I [99].

As constantes do material variam entre o Ge e o Si. No cálculo do perfil de potencial utilizando o software Comsol não há necessidade de aproximação, permitindo utilizar as constantes de cada material. Dessa forma todos os potenciais são definidos como funções partes, divididos em duas expressões, uma para o Ge e outra para o Si. De acordo com a figura B.1(a), o perfil de potencial sem deformação fica:

$$V_e(r, z, \chi) = E_{0,Si} + U_{BC}\chi, \quad (\text{B.2})$$

$$V_h(r, z, \chi) = U_{BV}\chi,$$

onde o referencial da energia está na banda de valência do Si, e χ é a chamada função característica definida por:

$$\chi = \begin{cases} 1 & \text{se } \vec{r} \in Ge \\ 0 & \text{se } \vec{r} \in Si \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

O perfil de potencial é constante em cada material e a barreira de potencial no Ge é igual ao descasamento U_0 medido para as bandas de valência média.

B.2 Com Deformação

Sejam $\Phi_{\Delta 2}$ e $\Phi_{\Delta 4}$ os perfis de potencial para as bandas $\Delta 2$ e $\Delta 4$ respectivamente, na BC do germânio. Já para a BV, no ponto Γ , temos os perfis de potenciais Φ_{HH} e Φ_{LH} para as bandas de buraco pesado - HH - e buraco leve - LH, respectivamente. O perfil resultante consiste no perfil inicial (eqs. B.2) somado as contribuições dos termos de deformação hidrostática e uniaxial.

O descasamento do perfil de potencial U_0 utilizado refere-se a materiais *bulk*, assim, no cálculo do perfil de potencial devemos utilizar as componentes da deformação total $e_{T,ij}(r, z) = \varepsilon + \delta e(r, z)$ (equação 2.13). Em todo o resto deste capítulo, utilizamos para o tensor de deformação total a nomenclatura simples de $e_{T,ij} = e(r, z)$ (já utilizando coordenadas cilíndricas).

As dependências destas bandas com a deformação são da forma das equações 2.21 e 2.24. Considerando as diferenças dos parâmetros do Ge e do Si, o perfil resultante da BC em todo o sistema é definido por partes na forma:

$$\Phi_{\Delta 2}(r, z, \chi) = \chi(E_{0,Si} + U_{BC} + \delta E_{\Delta 2,Ge}) + (1 - \chi)(E_{0,Si} + \delta E_{\Delta 2,Si}) \quad (\text{B.4})$$

$$\Phi_{\Delta 4}(r, z, \chi) = \chi(E_{0,Si} + U_{BC} + \delta E_{\Delta 2,Ge}) + (1 - \chi)(E_{0,Si} + \delta E_{\Delta 4,Si}).$$

$\delta E_{\Delta 2,Ge}$ é a quantidade $\delta E_{\Delta 2}$ calculada com os parâmetros do Ge (análogo para $\Delta 4$ e Si). $\delta E_{\Delta 2}$ e $\delta E_{\Delta 4}$ são dado pelas equações 2.21. No Ge (onde $\chi = 1$) o perfil de potencial assume a expressão que multiplica χ , e no Si assume a expressão que multiplica $1 - \chi$.

Analogamente, montamos o perfil resultante da BV em todo o sistema:

$$\Phi_{HH}(r, z, \chi) = \chi(\delta E_{HH,Ge} + U_{BV}) + (1 - \chi)\delta E_{HH,Si} \quad (\text{B.5})$$

$$\Phi_{LH}(r, z, \chi) = \chi(\delta E_{LH,Ge} + U_{BV}) + (1 - \chi)\delta E_{LH,Si},$$

onde novamente δE_{HH} e δE_{LH} são dadas pelas equações 2.24.

Apêndice C

Cálculo da deformação aplicada pela célula de pressão biaxial

Reproduzimos aqui uma descrição resumida do cálculo do perfil de deformação aplicado na amostra pela célula de pressão. Inicialmente, algumas aproximações são feitas:

- A espessura das camadas crescidas por epitaxia é muito menor que a espessura do substrato utilizado. Em geral, o filme epitaxial tem no máximo alguns microns enquanto que o substrato tem centenas de microns. Desta maneira, é conveniente considerar que a deformação em todo filme acompanha a deformação da superfície do substrato e denominaremos este conjunto (substrato + filme epitaxial) como apenas amostra ou placa.
- A amostra é um disco de espessura h (substrato + filme epitaxial) que é apoiado por um anel de raio a . Ela sofre um deslocamento vertical (deflexão) $w(r)$, a uma distância r do centro, na direção perpendicular ao plano do disco devido a força

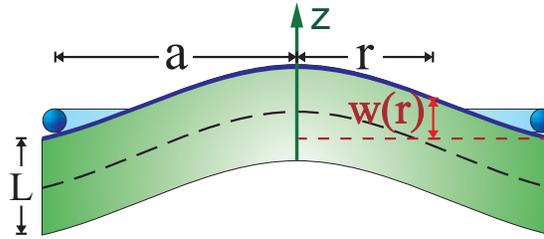


Figura C.1: Ilustração indicando as grandezas envolvidas no cálculo da deformação de uma placa. O eixo z é perpendicular ao plano da amostra e possui origem $z = 0$ no centro da mesma. A deflexão $w(r)$ é o deslocamento em z a uma distância r do centro da amostra que está em verde. Os dois círculos laterais em azul representam o anel metálico com raio a . A linha tracejada no meio da amostra ($z = 0$) representa o plano onde a deformação é zero. Acima desta (em $z > 0$) há tração ($e > 0$) e abaixo (em $z < 0$) há compressão ($e < 0$).

aplicada no centro do disco pela esfera contra o anel (figura C.1).

- As deflexões são bem menores que a espessura da amostra ($w(r) \ll h$) e esta espessura é bem menor que as outras dimensões da amostra.

O eixo z (paralelo à direção de crescimento) é adotado como a direção perpendicular ao plano da placa e com origem no ponto intermediário da amostra (figura C.1). O plano intermediário, indicado pela linha tracejada está livre de tensão e somente as partes superior e inferior estão tensionadas. Apresentamos aqui os resultados principais baseados no desenvolvimento apresentado em [44]. As componentes da diagonal do tensor de deformação são definidas como

$$\begin{aligned}
 e_x &= \frac{\partial u}{\partial x} \\
 e_y &= \frac{\partial v}{\partial y} \\
 e_z &= \frac{\partial w}{\partial z}
 \end{aligned}
 \tag{C.1}$$

enquanto que as componentes cruzadas, fora da diagonal¹, são:

$$\begin{aligned} e_{xy} &= e_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \\ e_{yz} &= e_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \\ e_{zx} &= e_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Dado a simetria e considerando uma pressão inicial q no centro da amostra em $r = 0$, a deformação no plano é simétrica $e_x = e_y = e_b$. No caso tratado aqui há apenas um deslocamento, a deflexão $w(r)$.

As componentes do tensor de tensão (veja seção A.2) podem ser definidas em função da força externa \vec{F} na forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + F_x &= 0 \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + F_y &= 0 \\ \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + F_z &= 0 \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Esses dois tensores podem ser relacionados pela Lei de Hooke:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \\ e_{xy} \\ e_{yz} \\ e_{xz} \end{bmatrix}, \quad (\text{C.4})$$

¹Em engenharia é muito utilizado $\gamma_{ik} = e_{ik} + e_{ki} = 2e_{ik}$ para as componentes de cisalhamento, onde $i, k = x, y, z$.

onde foi utilizada a matriz elástica para materiais com simetria cúbica de blenda de zinco.

A pressão externa aplicada no centro da amostra se relaciona com o módulo da força externa por $q = \frac{F}{\pi a^2}$, onde a é o raio do anel circular que fixa a amostra. Substituindo as definições dos tensores de deformação e de tensão (equações C.1, C.2 e C.3) na Lei de Hooke (eq. C.4) pode-se relacionar a pressão externa com a deflexão $w(r)$ por² [135]:

$$\nabla^2 \nabla^2 w(r) = \frac{q}{D}, \quad (\text{C.5})$$

onde D é o coeficiente de rigidez. Utilizando coordenadas cilíndricas e impondo as condições de contorno pode-se encontrar uma solução conveniente³:

$$w(r) = \frac{q}{64D} \left\{ (a^2 - r^2)^2 + 4a^2 \frac{a^2 - r^2}{1 + \sigma} \right\} \quad (\text{C.6})$$

Utilizando novamente a definição C.1 e a simetria da deformação biaxial, a deformação em $r = 0$ é:

$$e_0(z) = \frac{qa^2(3 + \alpha)}{16D(1 - \alpha)(1 + 2\alpha)} z, \quad (\text{C.7})$$

onde $\alpha = \frac{C_{12}}{C_{11}}$ é a razão de Poisson. A deformação no plano é positiva na superfície superior ($z = \frac{L}{2}$) e negativa na superfície inferior ($z = -\frac{L}{2}$). A camada de QDs está muito próxima a superfície superior e o valor de sua deformação pode ser aproximado pela deformação da superfície superior $e_0(z = \frac{L}{2})$. Pode-se notar na eq. C.7 que a deformação é linear com a altura z . Na célula de pressão, a pressão q é variada de acordo com a força com que a esfera empurra a amostra.

²Esta expressão também pode ser encontrada minimizando a energia elástica do sistema [85].

³A solução matemática completa contém vários termos divergentes que devem ser descartados.

Apêndice D

Trabalhos

Publicações relativa ao trabalho de tese

- P. F. Gomes, M. P. F. Godoy, A. B. Veloso, M. K. K. Nakaema, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta, J. R. Madureira, “Exciton binding energy in type II quantum dots”, *Physics Status Solidi (c)*, **4**, 385, (2007).
- P. F. Gomes, F. Iikawa, F. Cerdeira, M. Larsson, A. Elfving, G. V. Hansson, W. -X. Ni, P. -O. Holtz, “Type-I optical emissions in Ge/Si quantum dots”, *Applied Physics Letters*, **91**, 051917, (2007).

Publicação não relativa a tese

- M. P. F. Godoy, P. F. Gomes, M. K. K. Nakaema, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, R. A. Caetano, J. R. Madureira, J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta, E. Ribeiro, G.

E. Marques, A. C. R. Bittencourt, “Exciton g factor of type-II InP/GaAs single quantum dot”, *Physical Review B*, **73**, 033309, (2006).

Artigo submetido

- P. F. Gomes, M. P. F. de Godoy, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, M. A. Cotta, J. R. Madureira, “Optical efficiency and recombination times on type-II Quantum Dots”, submetido a *Applied Physics Letters*.

Trabalhos apresentados em congressos

- Paulo F. Gomes, F. Iikawa, F. Cerdeira, M. Larsson, A. Elfving, G. V. Hansson, W.-X. Ni, P.-O. Holtz, J. R. Madureira, A. García-Cristóbal, “Large optical emission blue shift in Ge/Si quantum dots under external biaxial strain”, **29th International Conference on the Physics of Semiconductors**, 27 de Julho a 01 de Agosto, Rio de Janeiro, Brasil, (2008).
- P. F. Gomes, T. I. Girardi, M. P. F. Godoy, F. Iikawa, M.J.S.P. Brasil, M. A. Cotta, J. R. Madureira, A. García-Cristóbal, “Analysis of wave-function distributions on surface type-II quantum dots”, **29th International Conference on the Physics of Semiconductors**, 27 de Julho a 01 de Agosto, Rio de Janeiro, Brasil, (2008).
- P. F. Gomes, M. P. F. Godoy, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, M. A. Cotta, J. R. Madureira, A. Garcia-Cristóbal, A. Cantarero, “Optical Properties of uncapped InP quantum dots grown on GaAs”, **XXXI Encontro Nacional de Física da**

Matéria Condensada, 5 a 9 de Maio, Águas de Lindóia, Brasil, (2008).

- P. F. Gomes, F. Iikawa, F. Cerdeira, M. Larsson, A. Elfving, G. V. Hansson, W.-X. Ni, and P.-O. Holtz, “Size dependent spatial direct and indirect transitions in Ge / Si quantum dots”, **13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics**, 1 a 5 de Abril, São Paulo, Brasil, (2007).
- P. F. Gomes, M. P. F. Godoy, F. Iikawa, J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta, “Electron and Hole Localization in type II InP GaAs Quantum Dots”, **XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, 9 a 13 de Maio, São Lourenço, Brasil, (2006).
- P. F. Gomes, M. P. F. Godoy, M. J. S. P. Brasil, J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta, J. R. Madureira, “Exciton Binding Energy in type II Quantum Dots”, **International Conference on Superlattices, Nano-Structures and Nano-Devices**, 30 de Julho a 4 de Agosto, Istanbul, Turquia, (2006).

Apêndice E

Parâmetros utilizados

E.1 Constantes Fundamentais

Símbolo	Valor	Descrição
c	$3,00 \times 10^8$ m/s	velocidade da luz no vácuo
q	$1,60 \times 10^{-19}$ C	carga fundamental do elétron
m_0	$9,11 \times 10^{-31}$ kg	massa do elétron em repouso
\hbar	$6,58 \times 10^{-16}$ eVs	constante de Planck
k_B	$1,38 \times 10^{-23}$ J/K	constante de Boltzmann
ϵ_0	$8,85 \times 10^{-12}$ C ² /(Nm ²)	permissividade elétrica do vácuo

Tabela E.1: *Constantes fundamentais da Física utilizadas neste trabalho.*

E.2 Parâmetros do material

Grandeza	Si	Ge	Ref.	InP	GaAs	Ref.
a (Å)	5,431	5,657	[24]	5,87	5,65	[101]
C_{11} (10^{11} Pa)	1,66	1,29	[24]	1,022	1,223	[101]
C_{12} (10^{11} Pa)	0,64	0,48	[24]	0,576	0,571	[101]
C_{44} (10^{11} Pa)	0,8	0,67	[24]	0,46	0,6	[101]
Δ_0 (eV)	0,044	0,296	[24]	0,11	0,34	[101]
Ξ_u^Δ	8,6	9,4	[24]			
b (eV)	-2,1	-2,86	[24]	-1,6	-1,7	[101]
a_v (eV)	-3,1	-4,54	[24]			
a_c (eV)	-3,133	-1,786	[24]			
E_0 (0 K) (eV)	1,17	0,66	[91]	1,421	1,519	[91]
E_0 (300 K) (eV)	1,11	0,74	[91]	1,351	1,424	[91]
m_e (m_0)	$m_l = 0,98$ $m_t = 0,19$	$m_l = 1,64$ $m_t =$ 0,082	[91]	0,073	0,067	[91]
m_h (m_0)	$m_{LH} = 0,16$ $= 0,49$	$m_{LH} = 0,044$ $m_{HH} = 0,28$	[91]	$m_{LH} = 0,073$ $m_{HH} = 0,28$	$m_{LH} = 0,082$ $m_{HH} = 0,45$	[91]

Tabela E.2: Constantes e parâmetros utilizadas para o Si, Ge, InP e GaAs. As referências utilizadas como fonte estão indicadas ao lado de cada valor numérico.

Referências

- [1] Marius Grundmann, “The Physics of Semiconductors”, Springer, (2006).
- [2] Y.-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, and M. G. Lagally, “Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001)”, *Physical Review Letters*, **65**, 1020 (1990).
- [3] D. J. Eaglesham and M. Cerullo, “Dislocation-Free Stranski-Kastranow Growth of Ge on Si (100)”, *Physical Review Letters*, **64**, 1943, (1990).
- [4] D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, “Quantum Dot Heterostructures”, John Wiley Sons, (1999).
- [5] Vitaliy A. Shchukin and Dieter Bimberg, “Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces”, *Review of Modern Physics*, **71**, 1125, (1999).
- [6] J. Stangl, V. Holý, G. Bauer, “Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures”, *Review Modern Physics*, **76**, 725, (2004).
- [7] Stephanie M. Reimann, “Electronic structure of quantum dots”, *Review of Modern Physics*, **74**, 1283, (2002).
- [8] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, and P. M. Petroff,

- “Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces”, *Applied Physics Letters*, **63**, 3203, (1993).
- [9] D. L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe, “1.3 μm room-temperature GaAs-based quantum-dot laser”, *Applied Physics Letters*, **73**, 2564, (1998).
- [10] T. Steiner, “Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications”, Artech House Inc., www.artechhouse.com, (2004).
- [11] R. B. Laghumavarapu, A. Moscho, A. Khoshakhlagh, M. El-Emawy, L. F. Lester, and D. L. Huffaker, “GaSb/GaAs type II quantum dot solar cells for enhanced infrared spectral response”, *Applied Physics Letters*, **90**, 173125, (2007).
- [12] A. Zrenner, E. Beham, S. Stuffer, F. Findeis, M. Bichler, G. Abstreiter, “Coherent properties of a two-level system based on a quantum-dot photodiode”, *Nature*, **418**, 612, (2002).
- [13] M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylak, S. Fafard, A. Forchel, “Hidden symmetries in the energy levels of excitonic ‘artificial atoms’”, *Nature*, **405**, 923, (2000).
- [14] R. C. Ashoori, “Electrons in Artificial Atoms”, *Nature*, **379**, 413, (1996).
- [15] J. M. Raimond, M. Brune and S. Haroche, “Manipulating quantum entanglement with atoms and photons in a cavity”, *Reviews of Modern Physics*, **73**, 565, (2001).
- [16] G. Khitrova, H. M. Gibbs, M. Kira, S. W. Koch and A. Scherer, “Vacuum Rabi splitting in semiconductors”, *Nature Physics*, **2**, 81, (2006).
- [17] Guido Burkard, D. Loss, David P. DiVincenzo, “Coupled quantum dots as quantum gates”, *Physical Review B*, **59**, 2070, (1999).
- [18] C. Santori, D. Fattal, J. Vuckovic, G. S. Solomon and Y. Yamamoto “Indistinguishable photons from a single-photon device”, *Nature*, **419**, 594, (2002).

-
- [19] F. Hatami, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, F. Heinrichsdorff, R. Heitz, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, "Carrier dynamics in type-II GaSb/GaAs quantum dots", *Physical Review B*, **57** 4635, (1998).
- [20] A. I. Yakimov, N. P. Stepina, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov and A. V. Nenashev, "Excitons in charged Ge/Si type-II quantum dots", *Semiconductor Science and Technology*, **15**, 1125, (2000).
- [21] D. J. Paul, "Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits", *Semiconductor Science and Technology*, **19**, R75-R108, (2004).
- [22] Oliver G. Schmidt and Karl Eberl, "Self-Assembled Ge/Si Dots for Faster Field-Effect Transistors", *IEEE Transactions on electron devices*, **48**, n. 6, 1175, (2001).
- [23] Kang L. Wang, D. Cha, J. Liu and C. Chen, "Ge/Si Self-Assembled Quantum Dots and Their Optoelectronic Device Applications", *Proceedings of the IEEE*, **95**, 1866, (2007).
- [24] K. Brunner, "Si/Ge nanostructures", *Reports on Progress in Physics*, **65**, 27, (2002).
- [25] G. Medeiros-Ribeiro, A. M. Bratkovski, T. I. Kamins, D. A. A. Ohlberg, R. S. Williams, *Science*, **279**, 353, (1998).
- [26] M. S. Leite, A. Malachias, S.W. Kycia, T. I. Kamins, R. S. Williams, G. Medeiros-Ribeiro, *Physical Review Letters*, "Evolution of Thermodynamic Potentials in Closed and Open Nanocrystalline Systems: Ge-Si:Si(001) Islands", *Physical Review Letters*, **100**, 226101, (2008).
- [27] F. M. Ross, R. M. Tromp, M. C. Reuter, "Transition States Between Pyramids and Domes During Ge/Si Island Growth", *Science*, **286**, 1931, (1999).

- [28] Martin Kästner and Bert Voigtländer, “Kinetically Self-Limiting Growth of Ge Islands on Si(001)”, *Physical Review Letters*, **82**, 2748 (1990).
- [29] M. L. W. Thewalt, D. A. Harrison, C. F. Reinhart, J. A. Wolk, H. Lafontaine, “Type II Band Alignment in Si₁₂xGe_{xy}Sis001d Quantum Wells: The Ubiquitous Type I Luminescence Results from Band Bending”, *Physical Review Letters*, **97**, 269, (1997).
- [30] J. Wan, G. L. Jin, Z. M. Jiang, Y. H. Luo, J. L. Liu, and Kang L. Wang, “Band alignments and photon-induced carrier transfer from wetting layers to Ge islands grown on Si(001)”, *Applied Physics Letters*, **78**, 1763, (2001).
- [31] D. J. Lockwood, J-M. Baribeau, B. V. Kamenev, E-KLee and L. Tsybeskov, “Structural and optical properties of three-dimensional Si_{1-x}Ge_x/Si nanostructures”, *Semiconductor Science and Technology*, **23**, 064003, (2008).
- [32] S. V. Kondratenko, A. S. Nikolenko, O. V. Vakulenko, M. Ya Valakh, V. O. Yukhymchuk, A. V. Dvurechenskii and A. I. Nikiforov, “Band offsets and photocurrent spectroscopy of Si/Ge heterostructures with quantum dots”, *Nanotechnology*, **19**, 145703, (2008).
- [33] M. Larsson, A. Elfving, W.-X. Ni, G. V. Hansson, P. O. Holtz, “Growth-temperature-dependent band alignment in Si/Ge quantum dots from photoluminescence spectroscopy”, *Physical Review B*, **73**, 195319, (2006).
- [34] M. Sopanen, H. Lipsanen, J. Ahopelto, “Self-organized InP islands on (100) GaAs by metalorganic vapor phase epitaxy”, *Applied Physics Letters*, **67**, 3768, (1995).
- [35] M. Berti, A. V. Drigo, A. Giuliani, M. Mazzer, A. Camporese, G. Rossetto, and G. Torzo, “InP/GaAs self-assembled nanostructures: Modelization and experiment”, *Journal of Applied Physics*, **80**, 1931, (1996).

-
- [36] B. Wang and Soo-Jin Chua, *Applied Physics Letters* **78**, 628, (2001).
- [37] Jouni Ahopelto, A. Atsushi Yamaguchi, Kenichi Nishi, Akira Usui and Hiroyuki Sakaki, “Nanoscale InP Islands for Quantum Box Structures by Hydride Vapor Phase Epitaxy”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **32**, L32, (1993).
- [38] K. Georgsson, N. Carlsson, L. Samuelson, W. Seifert, L. R. Wallenberg, “Transmission electron microscopy investigation of the morphology of InP Stranski-Krastanow islands grown by metalorganic chemical vapor deposition”, *Applied Physics Letters*, **67**, 2981, (1995).
- [39] D. D. Nolte, “Band offset for pseudomorphic InP/GaAs”, *Applied Physics Letters*, **54**, 259, (1989).
- [40] C. E. Pryor, M.-E. Pistol, “Band-edge diagrams for strained III-V semiconductor quantum wells, wires, and dots”, *Physical Review B*, **72**, 205311, (2005).
- [41] A. B. Veloso, M. K. K. Nakaema, M. P. F. de Godoy, J. M. J. Lopes, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta, P. F. P. Fichtner, M. Morschbacher, J. R. Madureira, “Carrier dynamics in stacked InP/GaAs quantum dots”, *Applied Physics Letters*, **91**, 121917 (2007).
- [42] M. K. K. Nakaema, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, E. Ribeiro, G. Medeiros-Ribeiro, W. Carvalho, Jr., M. Z. Maialle and M. H. Degani, *Applied Physics Letters*, **81**, 2743, (2002).
- [43] E. Ribeiro, R. L. Maltez, W. Carvalho, Jr., D. Ugarte and G. Medeiros-Ribeiro, *Applied Physics Letters* **81**, 2953, (2002).
- [44] Marcio Peron Franco de Godoy, “Propriedades de pontos quânticos de InP/GaAs”, Tese de Doutorado, Unicamp, (2006).

-
- [45] P. G. Bolcatto, C. R. Proetto, “Shape and dielectric mismatch effects in semiconductor quantum dots”, *Physical Review B*, **59**, 12487, (1999).
- [46] T. Takagahara, “Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots”, *Physical Review B*, **47**, 4569, (1993).
- [47] A. Piryatinski, S. A. Ivanov, S. Tretiak, and V. I. Klimov, “Effect of Quantum and Dielectric Confinement on the Exciton-Exciton Interaction Energy in Type II Core/Shell Semiconductor Nanocrystals”, *Nano Letters*, **7**, n. 1, 108-115, (2007).
- [48] M. Grundmann, O. Stier, D. Bimberg, “InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure”, *Physical Review B*, **52**, 11969, (1995).
- [49] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu and Franck Laloë, “Quantum Mechanics”, vol. 1, John Wiley Sons, (1982).
- [50] D. L. Ferreira and J. L. A. Alves, “The effects of shape and size nonuniformity on the absorption spectrum of semiconductor quantum dots”, *Nanotechnology*, **15**, 975, (2004).
- [51] J. Krasnyj, W. Donderowicza, W. Jacak, M. Tytus, “Photoluminescence structure of highly excited quantum dots of type II”, *Radiation Measurements*, **42**, 683, (2007).
- [52] R. A. Caetano, “Propriedades Ópticas de Caixas Quânticas Semicondutoras”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, (2003).
- [53] Ph. Lelong, K. Suzuki, G. Bastard, H. Sakaki, Y. Arakawa, “Enhancement of the Coulomb correlations in type-II quantum dots”, *Physica E*, **7**, 393-397, (2000).
- [54] M. Paillard, X. Marie, E. Vanelle, T. Amand, V. K. Kalevich, A. R. Kovsh, A. E. Zhukov, V. M. Ustinov, *Applied Physics Letters*, **76**, 76, (2000).

-
- [55] Gustavo A. Narvaez, G. Bester and Alex Zunger, “Excitons, biexcitons, and trions in self-assembled (In,Ga)As/GaAs quantum dots: Recombination energies, polarization, and radiative lifetimes versus dot height”, *Physical Review B*, **72**, 245318, (2005).
- [56] T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, R. Bardoux, T. Guillet, T. Taliércio, B. Gil, N. Grandjean, F. Semond, B. Damilano, A. Dussaigne, and J. Massies, “Radiative lifetime of a single electron-hole pair in GaN/AlN quantum dots”, *Physical Review B*, **73**, 113304, (2006).
- [57] Peter S. Zory, Jr., “Quantum Well Lasers”, Academic Press Inc., (1993).
- [58] 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”, *Applied Physics Letters*, **68**, 979 (1996).
- [59] J. R. Madureira, M. P. F. de Godoy, M. J. S. P. Brasil, F. Iikawa, “Spatially indirect excitons in type-II quantum dots”, *Applied Physics Letters*, **90**, 212105 (2007).
- [60] Charles Santori, Glenn S. Solomon, Matthew Pelton, and Yoshihisa Yamamoto, “Time-resolved spectroscopy of multiexcitonic decay in an InAs quantum dot”, *Physical Review B*, **65**, 073310, (2002).
- [61] Haiping Yu, Sam Lycett, Christine Roberts, and Ray Murray, “Time resolved study of self-assembled InAs quantum dots”, *Applied Physics Letters*, **69**, 4087, (1996).
- [62] M.-E. Lee, Y.-C. Yeh, Y.-H. Chung, C.-L. Wu, C.-S. Yang, W.-C. Chou, C.-T. Kuo, D.-J. Jan, “Carrier capture and relaxation of self-assembled ZnTe/ZnSe quantum dots prepared under Volmer-Weber and Stranski-Krastanow growth modes”, *Physica E*, **26**, 422-426, (2005).

-
- [63] C. H. Wang, T. T. Chen, Y. F. Chen, M. L. Ho, C. W. Lai, P. T. Chou, “Recombination dynamics in CdTe/CdSe type-II quantum dots”, *Nanotechnology*, **19**, 115702, (2008).
- [64] S. Fukatsu, H. Sunamura, Y. Shiraki, S. Komiyama, “Phononless radiative recombination of indirect excitons in a Si/Ge type-II quantum dot”, *Applied Physics Letters*, **71**, 258, (1997).
- [65] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, Seventh Edition, John Wiley & Sons, Inc., (1996).
- [66] F. Adler, M. Geiger, A. Bauknecht, F. Scholz, H. Schweizer, M. H. Pilkuhn, B. Ohnesorge and A. Forchel, “Optical transitions and carrier relaxation in self assembled InAs/GaAs quantum dots”, *Journal of Applied Physics*, **80**, 4019, (1996).
- [67] M. Gurioli, A. Vinattieri, M. Zamfirescu, M. Colocci, S. Sanguinetti and Richard Nötzel, “Recombination kinetics of InAs quantum dots: Role of thermalization in dark states”, *Physical Review B*, **73**, 085302 (2006).
- [68] B. Salem, G. Bremond, G. Guillot, M. Gendry, A. Jbeli, X. Marie and T. Amand, “Optical transitions and carrier dynamics in self-organized InAs quantum dots grown on $In_{0.52}Al_{0.48}As/InP(001)$ ”, *Physica E*, **31**, 232, (2006).
- [69] T. Baier, U. Mantz, K. Thonke, R. Sauer, F. Schffler and H.-J. Herzog, “Type-II band alignment in Si/Si_{1-x}Gex quantum wells from photoluminescence line shifts due to optically induced band-bending effects: Experiment and theory”, *Physical Review B*, **50**, 15191, (1994).
- [70] R. J. Warburton, C. Schäfflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld and P. M. Petroff, “Optical emission from a charge-tunable quantum ring”, *Nature*, **405**, 926, (2000).

-
- [71] J. J. Finley, A. D. Ashmore, A. Lemaître, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, I. E. Itskevich, P. A. Maksym, M. Hopkinson, T. F. Krauss, “Charged and neutral exciton complexes in individual self-assembled In(Ga)As quantum dots”, *Physical Review B*, **63**, 073307, (2001).
- [72] J. J. Finley, M. Sabathil, P. Vogl, G. Abstreiter, R. Oulton, A. I. Tartakovskii, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, S. L. Liew, A. G. Cullis, M. Hopkinson, “Quantum-confined Stark shifts of charged exciton complexes in quantum dots”, *Physical Review B*, **70**, 201308, (2004).
- [73] S. Rodt, A. Schliwa, K. Pötschke, F. Guffarth, D. Bimberg, “Correlation of structural and few-particle properties of self-organized InAs/GaAs quantum dots”, *Physical Review B*, **71**, 155325, (2005).
- [74] N. N. Ledentsov, J. Böhrer, M. Beer, F. Heinrichsdorff, M. Grundmann, D. Bimberg, S. V. Ivanov, B. Ya. Meltser, S. V. Shaposhnikov, I. N. Yassievich, N. N. Faleev, P. S. Kop’ev, and Zh. I. Alferov, “Radiative states in type-II GaSb/GaAs quantum wells”, *Physical Review B*, **52**, 14058, (1995).
- [75] K. Matsuda, V. Nair, H. E. Ruda, Y. Sugimoto, T. Saiki, K. Yamaguchi, “Two-exciton state in GaSb/GaAs type II quantum dots studied using near-field photoluminescence spectroscopy”, *Applied Physics Letters*, **90**, 013101, (2007).
- [76] Y. D. Jang, T. J. Badcock, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, J. Park, D. Lee, H. Y. Liu, M. J. Steer and M. Hopkinson, “Carrier lifetimes in type-II InAs quantum dots capped with a GaAsSb strain reducing layer”, *Applied Physics Letters* **92**, 251905, (2008).
- [77] F. Hatami, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, J. Böhrer, F. Heinrichsdorff, M. Beer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Gösele, J. Heydenreich, U. Richter, S. V.

- Ivanov, B. Ya. Meltser, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov, "Radiative recombination in type-II GaSb/GaAs quantum dots", *Applied Physics Letters*, **67**, 656, (1995).
- [78] E. R. Glaser, B. R. Bennett, B. V. Shanabrook, and R. Magno, "Photoluminescence studies of self-assembled InSb, GaSb, and AlSb quantum dot heterostructures", *Applied Physics Letters*, **71**, 258, (1997).
- [79] Wendel Lopes Moreira, "Síntese e Estabilização de Pontos Quânticos Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI", Dissertação de Mestrado, (2005).
- [80] John E. Ayers, "Heteroepitaxy of Semiconductors: Theory, Growth and Characterization", CRC Press, Taylor & Francis Group, (2007).
- [81] István Daruka and Albert-László Barabási, "Dislocation-Free Island Formation in Heteroepitaxial Growth: A Study at Equilibrium", *Physical Review Letters*, **79**, 3708, (1997).
- [82] H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, and N. Peyghambarian, J. R. Sprague, O. I. Micic, and A. J. Nozik, "Observation of the quantum confined ground state in InP quantum dots at 300 K", *Applied Physics Letters*, **68**, 304, (1996).
- [83] G. Medeiros-Ribeiro, A. Malachias, S. Kycia, R. Magalhães-Paniago, T. I. Kamins, R. Stanley Williams, "Elastic energy mapping of epitaxial nanocrystals", *Applied Physics A*, **80**, 1211, (2005).
- [84] Martin H. Sad, "Elasticity: Theory, Applications and Numerics", Elsevier Academic Press, (2004).
- [85] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, 3rd Edition, Landau and Lifshitz Series Course of Theoretical Physics, volume 7, Elsevier, (1986).

-
- [86] M. K. Kuo, T. R. Lin, and K. B. Hong, “Influences of template layer thickness on strain fields and transition energies in self-assembled SiGe/Si quantum dots“, *Journal of Applied Physics*, **103**, 073705, (2008).
- [87] A. I. Yakimov, A. A. Bloshkin, and A. V. Dvurechenskii, “Asymmetry of single-particle hole states in a strained Ge/Si double quantum dot”, *Physical Review B*, **78**, 165310, (2008).
- [88] James R. Chelikowsky, and Marvin L. Cohen, “Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors”, *Physical Review B*, **14**, 556, (1976).
- [89] *Strained-Layer Superlattices: Physics*, edited by Thomas P. Pearsall, Series *Semiconductor and Semimetals*, v. 32, Academic Press, Inc., (1990).
- [90] S. M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices”, John Wiley & Sons, Inc., (1969).
- [91] J. Singh, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*, Cambridge University Press, New York, <http://www.cambridge.org>, (2003).
- [92] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu and Franck Laloë, “Quantum Mechanics”, vol. 2, John Wiley Sons, (1982).
- [93] M. El Kurdi, S. Sauvage, G. Fishman, and P. Boucaud, “Band-edge alignment of SiGe/Si quantum wells and SiGe/Si self-assembled islands”, *Physical Review B*, **73**, 195327, (2006).
- [94] O. G. Schmidt, K. Eberl, Y. Rau, “Strain and band-edge alignment in single and multiple layers of self-assembled GeSi and GeSi/Si islands” *Physical Review B* **62**, 16715, (2000).
- [95] F. H. Pollak, “Semiconductor and semimetals: a treatise”, **32**, Academic Press, Inc., (1991).

- [96] C. Pryor, “Eight-band calculations of strained InAs/GaAs quantum dots compared with one-, four-, and six-band approximations”, *Physical Review B*, **57**, 7190, (1998).
- [97] S. I. Rybchenko, G. Yeap, R. Gupta, I. E. Itskevich, and S. K. Haywood, “Importance of aspect ratio over shape in determining the quantization potential of self-assembled zinc-blende III-V quantum dots”, *Journal of Applied Physics*, **102**, 013706, (2007).
- [98] C. Pryor, J. Kim, L. W. Wang, A. J. Williamson, and A. Zunger, “Comparison of two methods for describing the strain profiles in quantum dots”, *Journal of Applied Physics*, **83**, 2548, (1998).
- [99] C. Penn, F. Schäffler, G. Bauer, S. Glutsch, “Application of numerical exciton-wavefunction calculations to the question of band alignment in $Si/Si_{1-x}Ge_x$ quantum wells”, *Physical Review B*, **59**, 13314, (1999).
- [100] Su-Huai Wei and Alex Zunger, “Optical properties of zinc-blende semiconductor alloys: Effects of epitaxial strain and atomic ordering”, *Physical Review B*, **49**, 14337, (1994).
- [101] C G. Van de Walle, “Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory”, *Physical Review B*, **39**, 1871, (1989).
- [102] A. Vailionis, B. Cho, G. Glass, P. Desjardins, David G. Cahill, and J. E. Greene, “Pathway for the Strain-Driven Two-Dimensional to Three-Dimensional Transition during Growth of Ge on Si(001)”, *Physical Review Letters*, **85**, 3672, (2000).
- [103] A. Malachias, S. Kycia, G. Medeiros-Ribeiro, R. Magalhães-Paniago, T. I. Kamins, R. S. Williams, “3D Composition of Epitaxial Nanocrystals by Anomalous X-Ray Diffraction: Observation of a Si-Rich Core in Ge Domes on Si(100)”, *Physical Review Letters*, **91**, 176101 (2003).

-
- [104] P. Raiteri, L. Miglio, F. Valentinotti, M. Celino, “Strain maps at the atomic scale below Ge pyramids and domes on a Si substrate”, *Applied Physics Letters*, **80**, 3736, (2002).
- [105] A. Rastelli, M. Kummer, and H. von Känel, “Reversible Shape Evolution of Ge Islands on Si(001)”, *Physical Review Letters*, **87**, 256101, (2001).
- [106] J. Stangl, A. Hesse, V. Holý, Z. Zhong, G. Bauer, U. Denker and O. G. Schmidt, “Effect of overgrowth temperature on shape, strain, and composition of buried Ge islands deduced from x-ray diffraction”, *Applied Physics Letters*, **82**, 2251, (2003).
- [107] A. Rastelli, E. Müller, H. von Känel, “Shape preservation of Ge/Si (001) islands during Si capping”, *Applied Physics Letters*, **80**, 1438, (2002).
- [108] G. Ortner, D. R. Yakovlev, M. Bayer, S. Rudin, T. L. Reinecke, S. Fafard and Z. Wasilewski, “Temperature dependence of the zero-phonon linewidth in InAs/GaAs quantum dots”, *Physical Review B*, **70**, 201301 (2004).
- [109] M. Bayer and A. Forchel, “Temperature dependence of the exciton homogeneous linewidth in $In_{0.60}Ga_{0.40}As/GaAs$ self-assembled quantum dots”, *Physical Review B*, **65**, 041308, (2002).
- [110] T. Mano, R. Nötzel, Q. Gong, T. V. Lippen, G. J. Hamhuis, T. J. Eijkemans, J. H. Wolter, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, 6829-6832, (2005).
- [111] S. Mackowski, G. Prechtel, W. Heiss, F. V. Kyrychenko, G. Karczewski and J. Kossut, “Impact of carrier redistribution on the photoluminescence of CdTe self-assembled quantum dot ensembles”, *Physical Review B*, **69** 205325, (2004).
- [112] L. Müller-Kirsch, R. Heitz, A. Schliwa, O. Stier, D. Bimberg, H. Kirmse and W. Neumann, *Applied Physics Letters*, **78**, 1418, (2001).

- [113] G. Bacher, H. Schweizer, J. Kovac, A. Forchel, “Influence of barrier height on carrier dynamics in strained $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ quantum wells”, *Physical Review B*, **43**, 9312, (1991).
- [114] Y. Masumoto, T. Takagahara, (Eds.), “Semiconductor Quantum Dots”, NanoScience and Technology Series, Springer, (2002).
- [115] A. V. Maleev, I. V. Ignatiev, Ilya Ya. Gerlovin, I. E. Kozin, Y. Masumoto, “Temperature behavior of hot carrier dynamics in InP quantum dots”, *Physical Review B*, **71**, 195323, (2005).
- [116] M. Sugisaki, H.-W. Ren, K. Nishi, Y. Masumoto, *Japanese Journal Applied Physics*, **41** 958, (2002).
- [117] S. Fafard, S. Raymond, G. Wang, R. Leon, D. Leonard, S. Charbonneau, J.L. Merz, P.M. Petroff, J.E. Bowers, “Temperature effects on the radiative recombination in self-assembled quantum dots”, *Surface Science*, **361/362**, 778-782, (1996).
- [118] M. P. F. de Godoy, M. K. K. Nakaema, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, J. M. J. Lopes, J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta, R. Magalhães-Paniago, M. J. Mörschbacher, P. F. P. Fichtner, “Structural and optical properties of InP quantum dots grown on GaAs (001)”, *Journal of Applied Physics*, **101**, 073508, (2007).
- [119] Marcos H. Degani and J. P. Leburton, “Single-electron states and conductance in lateral-surface superlattices”, *Physical Review B*, **44**, 10901, (1991).
- [120] L. N. Coelho and R. Magalhães-Paniago, A. Malachias, J. G. Zelcovit and M. A. Cotta, “Resonant x-ray scattering from self-assembled InP/GaAs (001) islands: Understanding the chemical structure of quaternary quantum dots”, *Applied Physics Letters*, **92**, 021903, (2008).

- [121] José Roberto R. Bortoleto, “Crescimento e Caracterização Estrutural de Nanoestruturas Semicondutoras Baseadas na Liga InP”, Tese de Doutorado, (2005).
- [122] Humberto Rodríguez Gutiérrez, “Nanoestruturas e efeitos de tamanha na epitaxia de composto III-V”, Tese de Doutorado, (2001).
- [123] V. V. Baptizanskii, I. I. Novak, Y. F. Titovets, *Sov. Phys Solid State*, **21**, 1925 (1979).
- [124] E. Liarokapis, W. Richter, *Meas. Sci. Technol.* **3**, 347 (1992).
- [125] T. Y. Lin, D. Y. Lyu, J. Chang, J. L. Shen, W. C. Chou, “Properties of photoluminescence in type-II ZnTe/ZnSe quantum dots”, *Applied Physics Letters*, **88**, 121917, (2006).
- [126] C.-K. Sun, G. Wang, J. E. Bowers, B. Brar, H.-R. Blank, H. Kroemer, M. H. Pilkuhn, “Optical investigations of the dynamic behavior of GaSb/GaAs quantum dots”, *Applied Physics Letters*, **68**, 1543, (1996).
- [127] Marcio Peron Franco de Godoy, Marcelo K. K. Nakaema, Fernando Iikawa, Wilson Carvalho, Jr., Evaldo Ribeiro, Angelo L. Gobbi, “Biaxial stress ring applications to magneto-optical studies of semiconductor films”, *Review of Scientific Instruments*, **75**, 1947, (2004).
- [128] F. Iikawa, F. Cerdeira, C. Vazquez-Lopez, P. Motisuke, M. A. Sacilotti, A. P. Roth, R. A. Masut, “Optical studies in $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ strained-layer superlattices”, *Physical Review B*, **38**, 8473, (1988).
- [129] R. Magalhães-Paniago, G. Medeiros-Ribeiro, A. Malachias, S. Kycia, T. I. Kamins, R. S. Williams, “Direct evaluation of composition profile, strain relaxation, and elastic energy of Ge:Si(001) self-assembled islands by anomalous x-ray scattering”, *Physical Review B*, **66**, 245312 (2002).

-
- [130] D. Jalabert, J. Coraux, H. Renevier, B. Daudin, M.-H. Cho, K. B. Chung, D. W. Moon, J. M. Llorens, N. Garro, A. Cros, and A. García-Cristóbal, “Deformation profile in GaN quantum dots: Medium-energy ion scattering experiments and theoretical calculations”, *Physical Review B*, **72**, 115301 (2005).
- [131] T. H. Metzger, I. Kegel, R. Paniago, J. Peisl, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **32**, A202-A207 (1999).
- [132] José Manuel Llorens Montolio, ”Estructura Electrónica y Propiedades Ópticas de Puntos Cuánticos Auto-Organizados”, Tese de Doutorado, Universidad de Valencia, Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo, Valencia, Espanha, setembro (2006).
- [133] K. Suzuki, R. A. Hogg, Y. Arakawa, “Structural and optical properties of type II GaSb/GaAs self-assembled quantum dots grown by molecular beam epitaxy”, *Journal of Applied Physics*, **85**, 8349, (1999).
- [134] R. S. Bauer, G. Margaritondo, *Physics Today*, **40**, n. 1, pag 27, (1987).
- [135] M. P. F. Godoy, “Célula de Pressão Biaxial e aplicações em filmes semicondutores”, Dissertação de Mestrado, Unicamp, (2002).