

TESE DE DOUTORADO

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

Propriedades de pontos quânticos de InP/GaAs

Marcio Peron Franco de Godoy

Orientador:

Prof. Dr. Fernando Iikawa

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin", da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

*Este exemplar corresponde a redação final
da Tese de Doutorado defendida pelo aluno
Marcio Peron Franco de Godoy e aprovada
pela comissão Julgadora.*

Campinas, maio de 2006



Campinas, 08 de agosto de 2006

Fernando Iikawa

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

G548p

Godoy, Marcio Peron Franco de
Propriedades de pontos quânticos de InP/GaAs / Marcio
Peron Franco de Godoy. – Campinas, SP : [s.n.], 2006.

Orientador: Fernando Iikawa.

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

1. Semicondutores – Propriedades óticas. 2. Pontos
quânticos. 3. Magnetóptica. 4. Heteroestruturas.
5. Teoria de excitons. 6. Semicondutores – Recombinação.
7. Tipo-II. 8. Fator g. I. Iikawa, Fernando. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Structural and optical properties of InP/GaAs type II quantum dots
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Semiconductors – Optical properties
 - 2. Quantum dots
 - 3. Magneto-optics
 - 4. Heterostructures
 - 5. Exciton theory
 - 6. Semiconductors – Recombination
 - 7. Type-II
 - 8. G factor
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Fernando Iikawa
 - Prof. José Antonio Brum
 - Prof. Newton Cesário Frateschi
 - Prof. Paulo Sérgio Soares Guimarães
 - Prof. Valmir Antonio Chitta
- **Data da defesa:** 19/05/2006



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MARCIO PERON FRANCO DE GODOY – RA 940856** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 19 / 05 / 2006.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Paulo Sérgio Soares Guimarães – DF/UFMG

Prof. Dr. Valmir Antonio Chitta – IF/USP

Prof. Dr. Newton Cesário Frateschi – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. José Antonio Brum – DFMC/IFGW/UNICAMP



**À minha esposa e filhos,
Anabella, Lucca, Danilo**

Agradecimentos

- Professor Fernando Iikawa, pela oportunidade, incentivo e orientação;
- À Capes, pelo apoio financeiro;
- Prof^a Maria J.S.P. Brasil, meu agradecimento especial pelo acompanhamento e discussões;
- Prof^a Mônica A. Cotta e Dr. Gilberto Medeiros-Ribeiro, pelas discussões sobre epitaxia;
- Prof. Rogério Magalhães-Paniago e Prof. Evaldo Ribeiro pelas discussões;
- Marcelo K.K. Nakaema, Milton Tanabe e Paulo F. Gomes, pelos valiosos auxílios nas medidas experimentais (*especialmente após as 17h*), meu muito obrigado;
- J. Roberto R. Bortoleto, Humberto Gutierrez, Hélio T. Obata pelo tutorial e auxílio no CBE;
- João H. Clerici e Klaus O. Vicaro, AFM e João Marcelo Lopes, TEM;
- Prof. Gilmar E. Marques, Prof. A.C. Bittencourt, Rodrigo A. Caetano, Dr. A. Justino R. Madureira, Dr. Luis Ogando, Prof. J.A. Brum, pelos cálculos;
- Hugo Bonette, Lene, Aline, André e todos os companheiros e professores do GPO.
- Setor de apoio: Milton, Ailton e Eduardo, Criogenia; Maria Ignês e Armando, CPG; André, Of. Mecânica.
- Aos meus pais, Oscar e Zilda, e irmãos, Clayton e Fernando pelo companheirismo e paciência de toda uma vida;
- À Anabella, Lucca e Danilo, pela paciência e carinho;
- A todas as pessoas que me auxiliaram neste trabalho e sabem de sua importância e que porventura eu não tenha citado.
- Ao anônimo contribuinte brasileiro, meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e ópticas de pontos quânticos auto-organizados de InP crescidos sobre o substrato de GaAs. Esta estrutura apresenta o alinhamento de bandas tipo-II na interface, confinando o elétron no ponto quântico, enquanto o buraco mantém-se na barreira, próximo à interface devido à interação coulombiana atrativa.

As amostras foram crescidas por epitaxia de feixe químico (CBE) no modo Stranskii-Krastanov. Os pontos quânticos apresentam raio médio de 25 nm e grande dispersão de altura (1-5 nm) e ocorre a relaxação parcial do parâmetro de rede, chegando a 2 %, em pontos quânticos superficiais. Do ponto de vista de propriedades ópticas, a fotoluminescência de pontos quânticos superficiais exibe uma eficiente emissão óptica, devido a baixa velocidade de recombinação dos estados superficiais do InP, e reflete a densidade e distribuição bimodal de tamanhos. Além disso, sua emissão óptica em função da intensidade de excitação exibe comportamento diverso em comparação com pontos quânticos cobertos com uma camada de GaAs.

Em pontos quânticos cobertos, determinamos a energia de ativação térmica, que varia de 6 a 8 meV, e é associada à energia de ligação do éxciton ou energia de ionização do buraco. O decaimento temporal da luminescência de pontos quânticos é de 1,2 ns, um tempo relativamente curto para um ponto quântico tipo-II. A análise das propriedades magneto-ópticas em pontos quânticos individuais, inédita em QDs tipo-II, permitiu verificar que o fator-g do éxciton é praticamente constante, independentemente do tamanho dos QDs, devido ao fato dos buracos estarem levemente ligados.

Por fim, mostramos a versatilidade do sistema acoplando-o a um poço quântico de InGaAs. Este acoplamento introduz mudanças na superposição das funções de onda do par elétron-buraco que permitem a manipulação do tempo de decaimento da luminescência e da energia de ligação excitônica.

Abstract

We have investigated structural and optical properties of InP self-assembled quantum dots grown on GaAs substrate. This system presents a type-II band lineup where only electrons are confined in the InP quantum dots. The InP/GaAs quantum dots were grown by chemical beam epitaxy in the Stranskii-Krastanov mode. Our quantum dots present a mean radius of 25 nm and large height dispersion, 1-5 nm, and a partial relieve of the strain up to 2 % is observed. The photoluminescence spectra of surface quantum dots show an efficient optical emission, which is attributed to the low surface recombination velocity in InP. We observed a bimodal dispersion of the dots size distribution, giving rise to two distinct emission bands. A remarkable result is the relatively large blue shift of the emission band from uncapped samples as compared to those for capped dots.

In capped quantum dots, we obtained the thermal activation energy, from 6 to 8 meV, which is associated to the exciton binding energy or hole ionization energy. The observed luminescence decay time is about 1.2 ns, relatively short decay time for type II system. We investigated magneto-optical properties using single-dot spectroscopy. The values of the exciton g factor obtained for a large number of single InP/GaAs dots are mainly constant independent of the emission energy and, therefore, of the quantum dot size. The result is attributed to the weak confinement of the holes in InP/GaAs QDs.

We have also investigated structures where InP quantum dots are coupled to a InGaAs quantum well. This system permits the manipulation of the wave function overlap between electron-hole in order to control the optical emission decay time and exciton binding energy.

Índice

Introdução	1
Capítulo 1 – Conceitos gerais	6
1.1 Alinhamento de bandas em heteroestruturas de semicondutores.....	6
1.2 Características de heteroestruturas tipo-II.....	8
1.3 Éxcitons na presença de campo magnético.....	13
1.3.1 Efeito diamagnético.....	14
1.3.2 Efeito Zeeman.....	16
Capítulo 2 – Amostras e descrição experimental	18
2.1 Epitaxia de feixe químico.....	18
2.2 Auto-formação de pontos quânticos.....	20
2.3 Difração de elétrons de alta energia por reflexão.....	21
2.4 Amostras.....	22
2.5 Microscopia de força atômica.....	25
2.6 Difração de raios-X com feixe rasante.....	26
2.7 Medidas ópticas.....	27
Capítulo 3 – Propriedades de pontos quânticos superficiais	32
3.1 Propriedades estruturais de QDs superficiais.....	32
3.2 Propriedades ópticas de QDs superficiais	38
3.3 Propriedades ópticas de QDs superficiais <i>versus</i> cobertos.....	40
Capítulo 4 – Propriedades ópticas em conjuntos de pontos quânticos cobertos	44
4.1 Fotoluminescência <i>versus</i> intensidade de excitação.....	44
4.2 Fotoluminescência <i>versus</i> temperatura.....	48
4.3 Fotoluminescência resolvida no tempo.....	55
Capítulo 5 – Propriedades de pontos quânticos individuais	58
5.1 Medidas de QDs individuais.....	58
5.2 Magneto- μ -PL.....	62
5.3 Deslocamento diamagnético.....	64
5.4 Fator-g.....	67
5.5 <i>Wetting layer</i>	71
Capítulo 6 – Acoplamento entre pontos e poços quânticos	73
6.1 Estrutura das amostras.....	73
6.2 PL e PLE.....	77
6.3 PL <i>versus</i> intensidade de excitação.....	78

6.4	PL <i>versus</i> temperatura.....	79
6.5	Resolução temporal.....	82
Conclusões	_____	84
Trabalhos	_____	88
Referências	_____	90
Apêndice A	_____	96
Apêndice B	_____	97
Apêndice C	_____	98

Introdução

Há pouco mais de 100 anos, começaram a ser modelados os fundamentos da Física Moderna, em particular, de sua natureza microscópica, acarretando a proposta da quantização de energia. Muito pode-se escrever sobre os preâmbulos, motivações e conseqüências destes fatos. Uma de suas conseqüências foi a formação de uma teoria de bandas para os sólidos, que uniu o conceito da discretização da energia eletrônica em um átomo isolado com o Princípio de Exclusão de Pauli aplicados a sistemas de 10^{23} átomos. Esta teoria encontra uma aplicação bem sucedida no estudo de substâncias de baixa condutância, em particular, dos semicondutores cristalinos.

Este campo de estudo mostrou-se muito fértil tanto em pesquisa básica como em aplicações tecnológicas por permitir, do ponto de vista macroscópico, a descrição das propriedades ópticas e elétricas de materiais semicondutores. O fato de se encontrarem no regime intermediário entre condutores e isolantes tem, conseqüentemente, uma enorme implicação: a possibilidade de controle ou engenharia de suas propriedades elétricas e/ou ópticas. Este controle permitiu ao longo do século XX sua aplicação na fabricação de dispositivos diversos e no nascimento da atual eletrônica.

Além de ser abundante na crosta terrestre, o silício (Si) é a base da eletrônica atual. Do ponto de vista de estrutura de bandas, ele apresenta uma transição óptica indireta, ou seja, a recombinação óptica entre elétrons e buracos é realizada separadamente no espaço recíproco $\mathbf{k}$. Isto define uma baixa eficiência óptica, porém o torna promissor para aplicações que envolvam propriedades de condução de portadores de carga. Por outro lado, existem aplicações que exigem materiais de transição óptica direta, mais rápida e eficiente. Nos últimos 25 anos, tem-se dada grande ênfase aos materiais compostos pelos elementos dos grupos III-V da tabela periódica e exibem transições ópticas na região do vermelho ao infravermelho. Com relação a esta última região, tem-se um particular interesse nos compostos a base de In-Ga-P-As, nos quais suas ligas exibem uma simetria do tipo blenda de zinco.

Em estruturas deste tipo, a relação de dispersão de energia no espaço recíproco $\mathbf{k}$ exibe uma característica interessante: o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução coincidem em $\mathbf{k} = 0$, caracterizando o chamado *gap direto*. Considerando-se a interação spin-órbita, os orbitais ligantes $\mathbf{p}$ da banda de valência neste ponto, antes 6 vezes degenerados em $J=3/2$ e $1/2$, se separam. O máximo da banda de valência em $\mathbf{k} = 0$ passa a ser quatro vezes degenerados, para $J = 3/2$, com as chamadas sub-bandas de buracos-pesados (HH) e buracos-leves (LH), com $m_J = \pm 3/2$ e $m_J = \pm 1/2$, respectivamente, e duplamente para $J = 1/2$, com $m_J = \pm 1/2$, chamada de *spin-órbital split-off* separados por energia Δ_0 .

O desenvolvimento das técnicas de crescimento desses materiais, chegando ao crescimento controlado em nível de camadas atômicas, permitiu uma configuração cristalina dos semicondutores e o crescimento de finas camadas formadas por materiais distintos. Esaki e Tsu propõem, no início da década de 1970, uma interessante aplicação da quantização da energia eletrônica através de uma super-rede de poços quânticos (**QW – quantum well**) [Esaki e Tsu, 1970 e 1973]. Um QW é formado pelo “sanduíche” entre dois materiais diferentes, criando um poço de potencial que confina em uma dimensão o portador de carga desde que a largura deste poço seja da ordem ou menor que o raio de Bohr (r_B), enquanto permanece livre nas outras duas dimensões (2D) criando sub-bandas de energia nas bandas de valência e condução. Para a banda de valência na blenda de zinco, a quebra de simetria translacional ocasiona a quebra de degenerescência entre HH e LH no centro da zona de Brillouin.

Este fenômeno teve implicações científicas e tecnológicas importantes, como consta na vasta literatura surgida na década de 80 e 90 sobre o assunto, e a criação de dispositivos como o diodo de tunelamento ressonante, os *lasers* de poços quânticos, transistores de efeito de campo com alta mobilidade de elétrons (HEMFETs), dentre outros.

Não seria equivocado perguntar-se o que aconteceria caso aumentássemos o número de dimensões do confinamento, ou seja, diminuíssemos a dimensionalidade do sistema (1D ou 0D). Estruturas deste tipo são os chamados fios quânticos, para um sistema 1D (*quantum wire – QWr*) e caixas ou pontos quânticos para um sistema 0D (*quantum dots – QDs*). Do ponto de vista de propriedades eletrônicas, a diminuição da dimensionalidade tem um efeito direto na densidade de estados (veja a figura I.1a). Para o

caso dos QDs, o confinamento quântico nas 3 direções acarreta estados discretos de energia e a densidade de estados passa a ser uma função delta, equivalente a estados de átomos. Por este motivo, eles são muitas vezes chamados de “átomos artificiais”. Diferentemente de átomos, entretanto, os QDs podem ser manipulados de forma a alterar o potencial de confinamento dos portadores de carga e a energia de transição. A quantidade de portadores também pode ser facilmente controlada. Esta versatilidade faz com que os QDs sejam sistemas de grande interesse no estudo de física fundamental. Recentemente, estes sistemas têm sido utilizados para estudos da informação quântica, ou computador quântico, e spintrônica, que são áreas promissoras de pesquisa que vem sendo exploradas nos últimos anos.

Dentre os sistemas de QDs auto-formados (*self-assembled quantum dots*), os QDs de InAs/GaAs talvez tenham sido os mais estudados. Na figura I.1b temos os espectros de fotoluminescência em função da intensidade de excitação de um conjunto (*ensemble*) de QDs de InAs/GaAs medidos em nosso laboratório. Devido à dispersão de tamanho no conjunto, cada estado ocupado por um par elétron-buraco é dado por uma banda. Com aumento do número de pares elétron-buraco confinados nestes QDs, gerados opticamente, mais estados de energia passam a ser ocupados, onde utilizamos a mesma nomenclatura utilizada para orbitais atômicos.

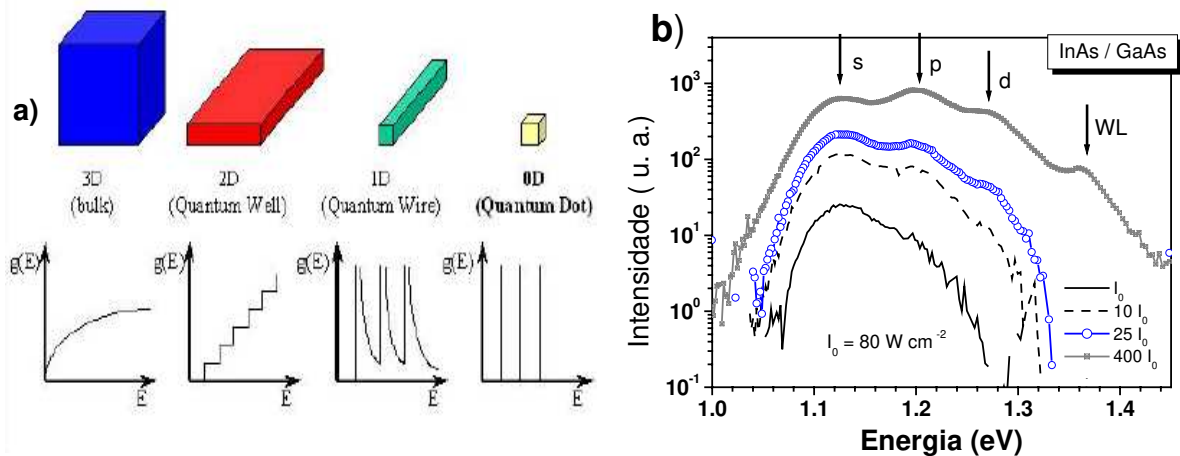


Figura I.1 – a) densidade de estados de energia $g(E)$ em função da dimensionalidade do sistema; b) espectro de μ -PL em função da intensidade de excitação em um conjunto (*ensemble*) de QDs de InAs/GaAs crescido por MOCVD no laboratório do antigo CPqD-Telebrás por W. Carvalho Jr. e G. Medeiros-Ribeiro.

Neste trabalho, estudaremos o sistema formado por QDs auto-formados de InP crescidos sobre o substrato de GaAs (InP/GaAs) com emissão em torno de 0,9 μm . Esta região de emissão é de interesse em dispositivos opto-eletrônicos. Abordaremos a sua epitaxia, caracterizando suas propriedades estruturais e, particularmente, ópticas, uma vez que ele exibe uma interface com alinhamento de bandas tipo-II, diferente do InAs/GaAs que tem interface tipo-I. A diferença marcante neste sistema é que apenas um dos portadores é confinado no QD, no caso, o elétron. Esta configuração reduz a interação coulombiana atrativa, alterando suas propriedades ópticas. Entretanto, este sistema tem sido pouco estudado [Berti, 1996; Wang, 2001; Ribeiro, 2002; Nakaema, 2002], apesar de ser interessante do ponto de vista de física básica. A redução da interação coulombiana deve alterar propriedades como o tempo de recombinação do par elétron-buraco e a energia de ligação do éxciton. Além disso, os efeitos de muitos-portadores em interface tipo-II têm comportamento particular devido à interação elétron-elétron, ou buraco-buraco, não serem compensadas pela interação elétron-buraco como em QDs tipo-I. Os QDs tipo-II permitem também estudar a coerência da função de onda através do chamado efeito Aharanov-Bohm óptico [Kalameitsev, 1998] observado por Ribeiro e colaboradores experimentalmente [Ribeiro, 2004]. Nossa contribuição baseia-se no crescimento e caracterização do sistema InP/GaAs, analisando as diferenças, sobretudo em suas propriedades ópticas e magneto-ópticas, quando comparadas com QDs de interface-I. Nossa investigação é norteadada qualitativamente pela interpretação do comportamento, penetração e superposição das funções de onda do elétron e do buraco conforme descrito no capítulo 1. No capítulo 2, apresentamos as técnicas experimentais de crescimento e caracterização utilizadas.

Do ponto de vista estrutural, promovemos e otimizamos o crescimento deste sistema por epitaxia de feixe químico. Um dos propósitos foi obter uma baixa densidade de QDs afim de realizar medidas ópticas de QDs individuais de interface tipo-II, que, pelo nosso conhecimento, não se encontra divulgada na literatura. Os resultados de medidas estruturais e ópticas em QDs superficiais são apresentados no capítulo 3, assim como as diferenças na emissão entre QDs superficiais e cobertos com uma camada de GaAs.

No capítulo 4 apresentamos os resultados da caracterização óptica, por espectroscopia de fotoluminescência (PL), do conjunto de QDs em função da intensidade de excitação, temperatura e PL resolvida no tempo. As medidas em função da

intensidade de excitação fornecem-nos informações quanto ao comportamento do conjunto de QDs devido à alta densidade de portadores fotogerados. Nas medidas em função de temperatura, por outro lado, podemos relacionar a energia de ativação térmica à energia de ligação excitônica, pois o buraco é ligado ao elétron exclusivamente por atração coulombiana. Essa relação não é válida para QDs tipo-I, pois o potencial de confinamento é muito maior que o potencial coulombiano. E, devido à separação espacial entre elétron-buraco, espera-se que o tempo de vida seja relativamente maior do que em QDs de interface tipo-I. Surpreendentemente, observamos que o tempo de decaimento de PL é muito próximo aos sistemas tipo-I.

As medidas pioneiras de emissão óptica de QDs individuais se encontram no capítulo 5. Com a aplicação de um campo magnético externo, obtivemos um importante resultado devido ao alinhamento de bandas e separação espacial dos portadores: um fator-g excitônico constante em grande intervalo de energia.

Por fim, no capítulo 6, procuramos mostrar a versatilidade deste sistema, acoplando os QDs tipo-II de InP/GaAs a um QW tipo-I de InGaAs/GaAs, de forma que o elétron fique confinado no QD e o buraco no QW. Em sua caracterização, baseada em uma série de amostras com variação da distância entre QDs e QW, notamos o aumento da energia de ativação térmica e a diminuição do tempo de vida dos portadores quando comparados com QDs sem a camada de InGaAs, que atribuímos ao aumento da superposição da função de onda dos portadores.

Optamos por apresentar nos apêndices alguns parâmetros do InP e GaAs *bulk* como referência (apêndice A), um esquema que apresenta a interface GaAs-InP-GaAs utilizada durante o crescimento das amostras (apêndice B) e a calibração na composição de poços quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ (apêndice C).

O fato de ter acesso a um sistema de crescimento, onde foi possível obter as estruturas projetadas, assim como às diversas técnicas de medidas ópticas e estruturais foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho de tese. Acreditamos, desta forma, que este trabalho é uma importante contribuição na investigação de propriedades de QDs tipo-II.

Capítulo 1: Conceitos gerais

Neste capítulo, abordaremos sucintamente os aspectos teóricos utilizados em nosso trabalho, tais como, o alinhamento de bandas nas interfaces, éxcitons localizados nos pontos quânticos e os efeitos de um campo magnético externo. Estes pontos são fundamentais para a interpretação dos dados experimentais. No apêndice A apresentamos também os valores de alguns parâmetros relevantes dos materiais InP e GaAs.

1.1) Alinhamento de bandas em heteroestruturas de semicondutores

Definimos como homoestruturas camadas de um material A crescidas sobre o substrato de mesmo material A. Quando um outro material B é envolvido no processo, temos as heteroestruturas. Ao depositar-se uma camada de outro material, as propriedades elétricas e ópticas são alteradas, principalmente nas interfaces, com relação às propriedades do material *bulk*. Isto se deve às diferenças nas afinidades eletrônicas, função-trabalho e energia de *gap*. Uma das consequências, do ponto de vista de estrutura de bandas, é o alinhamento das bandas de condução e de valência entre dois materiais semicondutores distintos. Os perfis de potencial na direção de crescimento formam um degrau nas interfaces (desprezando-se efeitos de troca ou difusão de elementos), como está ilustrado na figura abaixo, em que o material B, com energia de *gap* menor, está entre os materiais A. No caso ilustrado na figura 1.1, essa mudança no perfil de potencial em cada banda forma um poço de potencial visto por cada tipo de portador de carga. Se a espessura do filme de um dos materiais for menor que o raio de Bohr (r_B) do elétron no material *bulk*, ocorre o confinamento quântico dos portadores de carga formando subbandas de energia com dimensão 2D.

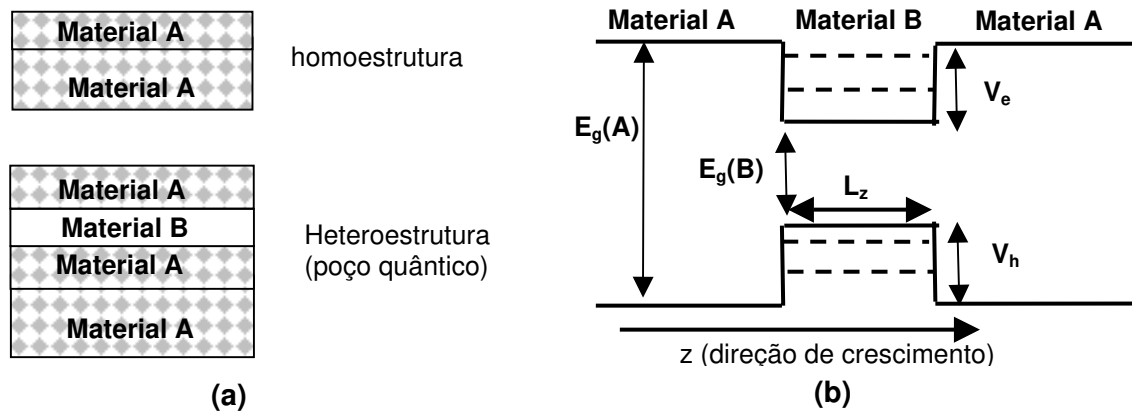


Figura 1.1 – a) esquema de filmes semicondutores. b) perfil de potencial para um poço quântico, onde E_g são as energias de gap, $V_{e,h}$ são os potenciais de confinamento e L_z é a largura do poço.

O perfil de potencial em um poço quântico (que podemos extrapolar para fios e pontos quânticos) tem uma forte dependência com relação aos materiais envolvidos. Definimos um parâmetro principal denominado alinhamento das bandas ou *band-offset* (V_e para o elétron, V_h para o buraco), relacionado com a altura da barreira com relação ao fundo do poço (figura 1.1b) em cada uma das bandas. Do ponto de vista de seu perfil de potencial no espaço real, temos dois tipos de alinhamento de bandas na interface entre os materiais (figura 1.2a):

- **Interface com alinhamento das bandas tipo-I:** Ambos os portadores de carga, elétron e buraco, sentem um perfil de potencial em forma de um poço de potencial com barreira finita, portanto, os estados de energia mais baixa se encontram no interior do poço (material B). Esse tipo de estrutura é o mais estudado e os exemplos são: poços quânticos de GaAs/AlGaAs, InAs/GaAs, InGaAs/GaAs, etc.
- **Interface tipo-II:** Neste tipo de estrutura, somente um dos portadores de carga está dentro do poço de potencial, no caso, dentro do material B, enquanto que o outro portador se encontra no material A e sente uma barreira de potencial no material B. Os mais estudados são: GaSb/GaAs, InP/GaAs, Ge/Si.

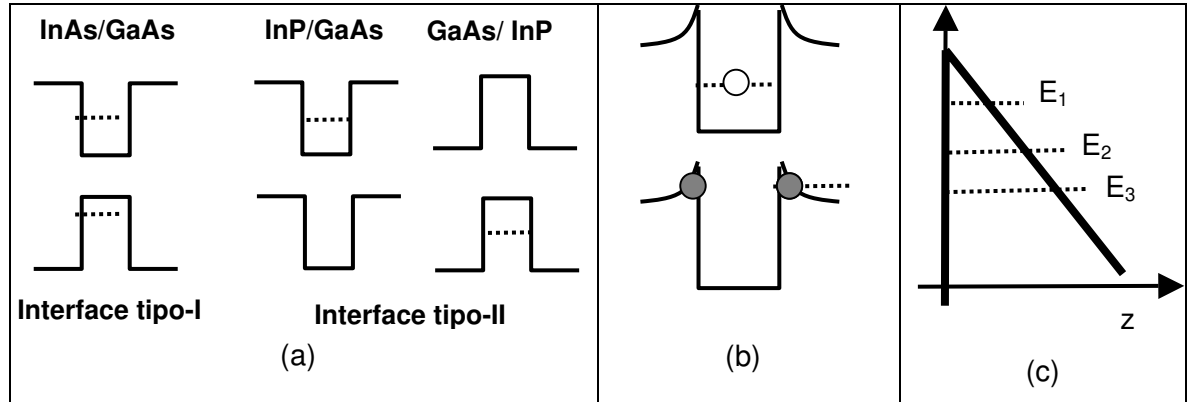


Figura 1.2 – a) interface tipo-I e interface tipo-II; b) perfil de potencial visto pelo buraco e c) ilustração do potencial triangular.

Em termos de propriedades ópticas, as emissões e absorções de éxcitons, que são estados ligados formados entre o elétron e o buraco, são dominantes a baixas temperaturas. Na redução de dimensionalidade em heteroestruturas formando poços quânticos, fios quânticos e pontos quânticos, o efeito excitônico é realçado [Bastard, 1992], aumentando-se a energia de ligação e reduzindo o raio de Bohr excitônico médio. Estruturas com alinhamento das bandas tipo-I são as mais estudadas e os efeitos excitônicos são bem conhecidos. No caso de sistemas com alinhamento das bandas tipo-II, no entanto, existem poucos trabalhos experimentais devido à dificuldade de preparação de amostras com essas características, pois, em geral, o descasamento no parâmetro de rede é grande e a qualidade das amostras, principalmente em poços quânticos, é muito inferior a de sistemas tipo I.

1.2) Características de heteroestruturas tipo-II

O Hamiltoniano de um éxciton em QWs ou QDs com alinhamento de bandas do tipo-I ou tipo-II inclui a energia cinética dos portadores, o potencial de confinamento e a interação elétron-buraco e pode ser escrito como:

$$H_{exc} = \sum_{\substack{i=\text{el\u00e9tron,} \\ \text{buraco}}} (H_k^i + V_{conf}^i) + \frac{e^2}{\kappa R^2} \quad (\text{equa\u00e7\u00e3o 1.1}),$$

onde H é o termo cin\u00e9tico, V o potencial de confinamento, e o terceiro termo refere-se \u00e0 energia potencial coulombiana, onde e \u00e9 a carga elementar, κ \u00e9 a constante diel\u00e9trica e R a dist\u00e2ncia entre o el\u00e9tron e o buraco.

Um éxciton livre em um semicondutor de *gap* direto III-V é formado por um elétron, criado na banda de condução, e um buraco, da banda de valência, ligados pela interação coulombiana no meio dielétrico, análogo a um átomo de hidrogênio. Utilizando a mesma notação de estrutura eletrônica em átomos, o estado fundamental 1s é formado por um elétron com momento angular total $j = \frac{1}{2}$ ($l = 0$) e $m_j = \pm\frac{1}{2}$, associado ao mínimo da banda de condução e um buraco no máximo da banda de valência, com momento angular $j = \frac{3}{2}$ ($m_j = \pm\frac{3}{2}$ e $\pm\frac{1}{2}$) no centro da zona de Brillouin. Obtém-se, assim, éxcitons com momento angular total $j_z = \pm 1$ e ± 2 . A energia de ligação do éxciton em InP e GaAs *bulk* encontra-se em torno de 5 meV [Landolt-Bornstein, 1982; Bastard, 1992].

Apesar do efeito excitônico em poços quânticos ser realçado, em estruturas com alinhamento de bandas tipo-II ele é reduzido em relação aos sistemas tipo-I por causa da separação espacial. O portador de carga que sente a barreira de potencial fica somente ligado ao outro portador de carga via atração coulombiana. Tal interação acaba inclinando o perfil de potencial na interface como está ilustrado na figura 1.2b, visto pelo portador no material A, gerando um potencial do tipo triangular. Como em um poço quântico, a função de onda do portador de carga é distribuída em todo o plano do QW, e este perfil de potencial é igual em todo o plano **xy**. Como o outro portador sente a atração coulombiana desta carga distribuída no plano do QW, este perfil de potencial depende desta distribuição de carga, ou seja, da densidade bidimensional de portadores no QW. O perfil de potencial e a distribuição de carga (função de onda) desses portadores podem ser determinados a partir das equações de Poisson e de Schrödinger calculadas auto-consistentemente, por método de Hartree, desprezando-se o efeito de blindagem quando a densidade de carga é baixa. Sendo este perfil de potencial coulombiano, ele deve ter uma forte influência da densidade de portadores que se encontra dentro do poço. Podemos analisar este sistema através de um modelo simplificado de duas placas paralelas carregadas com sinais opostos. Os portadores de carga, por exemplo, elétrons

(buracos) localizados dentro do poço quântico criam um campo elétrico $|F| = \frac{2\pi e}{\epsilon} n$,

onde n é a concentração de elétrons (p para buracos) dentro do poço quântico, e é a carga do elétron e ϵ é a permissividade elétrica do material. O outro portador de carga, o buraco (elétron), estará sujeito a um potencial eF . Esse problema é análogo a um sistema

de uma partícula carregada sujeita a um campo elétrico constante devido a uma placa carregada com a carga oposta, que é uma questão clássica de mecânica quântica. A equação de Schrödinger na direção perpendicular às placas para esse sistema é dada por:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + eFz \right) \varphi_n(z) = E_n \varphi_n(z) \quad (\text{equação 1.2}),$$

cujo potencial é triangular do tipo mostrado na figura 1.2c, com condições de contorno tais que as funções de onda sejam nulas nos dois extremos, considerando-se uma barreira infinita, $\varphi_n(0) = 0$ e $\varphi_n(z \rightarrow \infty) = 0$. A solução da equação acima é uma função de Airy [Weisbuch, 1991], a qual nos fornece os autovalores de energia:

$$E_i = - \left(\frac{e^2 \hbar^2 F^2}{2m^*} \right)^{1/3} a_i \quad (\text{equação 1.3}),$$

onde a_i é o i -ésimo zero da função de Airy. Utilizando-se esta relação para o nosso problema, podemos analisar o comportamento da energia de confinamento com a densidade de portadores. A densidade de portadores está relacionada com a intensidade de excitação e , como sempre criamos o par, $n = p$. O produto da densidade de elétrons e

de buracos [Ledentsov, 1995] é $np = n^2 = \frac{\alpha L(L+l)^2}{\gamma}$, onde α é o coeficiente de absorção,

L a largura do poço, l é a distância percorrida pelos portadores fotogerados até o poço e γ

é o coeficiente de recombinação radiativo. Como $F^2 = \left(\frac{2\pi e}{\epsilon} \right)^2 n^2$, então, a energia

de confinamento depende da potência de 2/3 da densidade de portadores, ou, com relação à intensidade de excitação:

$$E_i = \left(2 \frac{e^4 \hbar^2 \pi^2}{m^* \epsilon^2} n^2 \right)^{1/3} a_i = \left(2 \frac{e^4 \hbar^2 \pi^2}{m^* \epsilon^2} \cdot \frac{\alpha(L+l)^2 I}{\gamma} \right)^{1/3} a_i \quad (\text{equação 1.4}),$$

ou seja, $E_i \propto I^{1/3}$ [Bastard, 1992; Ledentsov, 1995]. Essa característica é geralmente utilizada para demonstrar o alinhamento tipo-II de poços quânticos. Em experimentos de fotoluminescência é possível observar essa alteração de energia variando-se a

intensidade de excitação, ou seja, o número de pares elétron-buraco fotogerados, que acarreta o deslocamento da posição do pico de luminescência para altas energias (*blue shift*).

Exemplos deste tipo de sistema encontram-se na literatura como poços quânticos de GaAs/AlAs [van Kesteren, 1990], Ge/Si [Sunamura, 1997], GaSb/GaAs [Ledentsov, 1995]. Nestes sistemas, os buracos são confinados no interior dos poços enquanto os elétrons situam-se na barreira. Na figura 1.3, apresentamos, como um exemplo, o comportamento de um poço quântico tipo-II de GaAs/InP (oposto aos nossos pontos quânticos) de 50 Å. Esta é uma amostra crescida por epitaxia de feixe químico no Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física Gleb Wataghin (DFA-IFGW), cujas medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas (GPO). Neste sistema, assim como os mencionados acima, somente os buracos são confinados no poço. Neste exemplo, fica evidente o deslocamento de energia do pico da banda de emissão para altas energias quando aumentamos a potência do laser P_{laser} . No gráfico da energia de transição em função da potência de excitação elevada à 1/3 (figura 1.3b) podemos observar claramente o comportamento linear descrito.

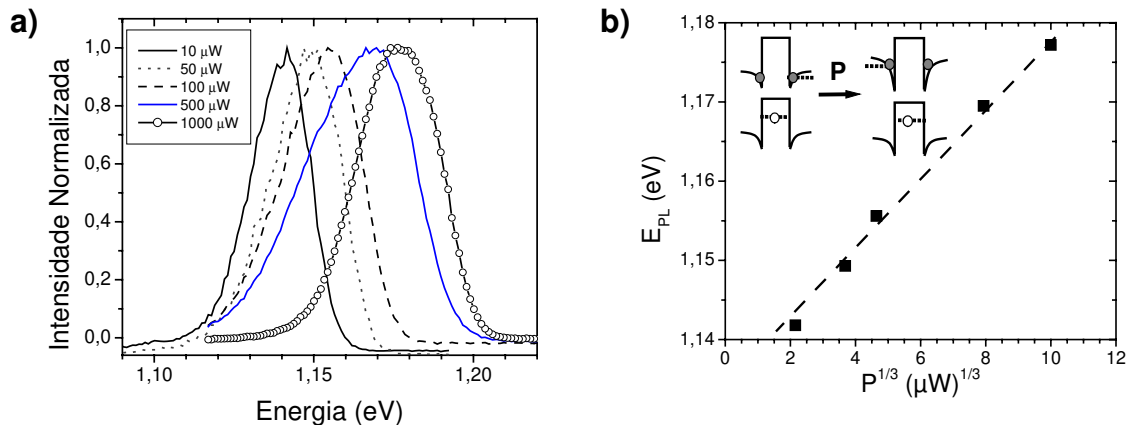


Figura 1.3 – a) espectros de PL de um QW de GaAs/InP em função da potência de excitação; b) posição do pico de emissão função da potência de excitação elevada a 1/3.

Para determinar os estados excitônicos em QW tipo-II pode-se utilizar o método variacional. O método variacional consiste na utilização de uma função de onda dependente de um ou mais parâmetros variacionais λ_i e a equação de Schrödinger é resolvida de forma a encontrar λ_i que minimize a energia [Sakurai, 1985]. Através deste

método, Bastard, por exemplo, obtém a solução para a energia de ligação do éxciton no caso de poços quânticos tipo-II de InAs/GaSb, em que somente o elétron é confinado [Bastard, 1982]. Uma conclusão importante deste trabalho é que, em um regime de forte confinamento ($L_z \rightarrow 0$), a energia de ligação excitônica deste QW tipo-II é 5 vezes menor em comparação com a energia de ligação em um QW do tipo-I de GaAs/AlGaAs.

Nos QDs tipo-II, este modelo de potencial triangular não pode mais ser aplicado, pois a função de onda é localizada e não distribuída ao longo do plano como em QW tipo-II. Em nosso trabalho, tratamos de QDs de InP/GaAs, nos quais os elétrons estão confinados dentro dos QDs de InP enquanto que os buracos encontram-se ao redor, na camada de GaAs, atraídos por interação coulombiana. Apesar da fotoluminescência de um QW tipo-II apresentar o deslocamento para o azul ao aumentar-se a intensidade de excitação, o deslocamento do pico para azul em QD tipo-II, além de ser menor, não segue o comportamento com $(P_{\text{laser}})^{1/3}$, pois possui outras origens [Nakaema, 2002]. O *blue shift* observado, no caso de QDs, é atribuído ao preenchimento de estados de maior energia e complexos formados por multi-éxcitons e tríons.

Na literatura encontramos poucos trabalhos sobre cálculos envolvendo QDs com interface tipo-II. A dificuldade no cálculo tridimensional da equação de Schrödinger, dada a geometria do problema, aliada à separação espacial dos portadores em materiais distintos colabora para a utilização do método variacional (por exemplo em [Rorinson, 1993; Dvurechenskii, 2001]) como boa aproximação. Geralmente, considera-se a função total do éxciton como um produto das funções de onda do elétron e do buraco ($\Psi_{\text{exc}} = \phi_e(r_e) \cdot \phi_{\text{bur}}(r_{\text{bur}})$) e, desta forma, é possível o cálculo dos estados do elétron e do buraco em separado.

Uma boa referência é a dissertação de mestrado de Rodrigo Caetano [Caetano, 2003T], que trata o problema de QDs de InP/GaAs considerando-os com o formato de uma calota esférica. O estado fundamental do elétron é calculado variacionalmente levando-se em conta apenas o potencial de confinamento sem considerar o buraco. Para calcular a energia do buraco, o elétron é tratado como um centro de carga rígida que atua no buraco como um potencial eletrostático atrativo. A função de onda do buraco envolve a soma de gaussianas que podem se localizar tanto acima como abaixo dos QDs.

Além do método variacional, Janssens *et al.* aplicam uma teoria de campo médio auto-consistente na aproximação de Hartree utilizando o método de diferenças finitas

[Janssens, 2003a]. Apesar de exigir maiores recursos computacionais, sua vantagem consiste em não fixar parâmetros para as funções de onda, deixando o sistema convergir livremente. Este método é aplicado no estudo de QDs de InP/InGaP utilizando-se a geometria cilíndrica para os QDs [Janssens, 2002, 2003a e b], onde os autores consideram que as interfaces são do tipo-II, que é ainda uma questão controversa.

A superposição das funções de onda, por outro lado, é de substancial importância na análise das propriedades ópticas em QDs com interface tipo-II, pois ela define a chamada força de oscilador que é proporcional à probabilidade de recombinação [Bastard, 1992]:

$$L \propto P_{i \rightarrow f} f(\epsilon_i) [1 - f(\epsilon_f)] \propto \left| \int d^3r \phi_e^*(r) \phi_h(r) \right|^2 \quad (\text{equação 1.5}),$$

onde L é o sinal de luminescência, $P_{i \rightarrow f}$ é a probabilidade de transição de um estado i para outro f e $f(\epsilon)$ é a função distribuição dos portadores de determinado estado. Por exemplo, em QDs piramidais de Ge/Si, que confinam buracos, Dvurechenskii *et al.* mostram que a força do oscilador é 20 vezes menor que a observada em QDs de InAs/GaAs [Dvurechenskii, 2001]. É interessante notar em nosso trabalho que várias das propriedades ópticas estudadas envolverão a análise qualitativa da superposição das funções de onda: em QDs mais baixos, há uma maior penetração da função de onda eletrônica na barreira, que deve acarretar o aumento da energia de ligação excitônica e a diminuição do tempo de recombinação excitônica.

1.3) Éxcitons na Presença de Campo Magnético

Apresentamos a seguir algumas discussões gerais sobre as propriedades ópticas de QDs na presença de um campo magnético $\mathbf{B}$ uniforme na direção de crescimento da amostra ($\mathbf{z}$). Não entraremos em detalhe sobre o cálculo de estados eletrônicos, porém é importante tratar de alguns pontos fundamentais sobre o éxciton na presença de um campo magnético uniforme, tais como: i) o efeito diamagnético, que é um efeito sobre as funções de onda espaciais, e ii) o efeito Zeeman, que é o efeito sobre os estados de spin.

Como primeira aproximação, a energia de emissão óptica de um éxciton pode ser escrita, em função do campo magnético, como:

$$E_{\pm}(B) = E_0 \pm \frac{1}{2} \mu_B g_{exc} B + \alpha_d B^2, \quad (\text{equação 1.6})$$

onde E_0 é a emissão do exciton em $B=0$, o termo linear em B está relacionado ao efeito Zeeman e o termo quadrático ao efeito diamagnético, discutidos a seguir.

É importante lembrar que, por conservação de momento angular, a absorção ou emissão óptica dos éxcitons ocorre tal que $\mathbf{m}_{el\acute{e}tron} + \mathbf{m}_{buraco} = \mathbf{m}_{\acute{e}xciton} = \mathbf{m}_{f\acute{o}ton}$, onde $\mathbf{m}_{\acute{e}xciton}$, $\mathbf{m}_{el\acute{e}tron}$, $\mathbf{m}_{buraco}$ e $\mathbf{m}_{f\acute{o}ton}$ são componentes do momento angular na direção do campo magnético do éxciton, do elétron, do buraco e do fóton respectivamente. As transições permitidas opticamente, portanto, são aquelas em que $\mathbf{m}_{f\acute{o}ton}=+1$ e -1 . As transições ópticas dos éxcitons com estados $\mathbf{m}_{\acute{e}xciton} = +2$ e -2 são proibidas, por isso estes são conhecidos como *éxcitons escuros*. Trataremos apenas dos éxcitons opticamente ativos, pois as componentes $\mathbf{m}_{f\acute{o}ton}=+1$ e -1 poder ser selecionadas experimentalmente analisando as polarizações circulares da luz. A partir dos dados experimentais, podemos extrair, respectivamente, o termo diamagnético e Zeeman através das relações: $E_{Diamagn\acute{e}tico} = (E_+ + E_-)/2$ e $\Delta E_{Zeeman} = (E_+ - E_-)$

1.3.1) Efeito diamagnético

Na presença de um campo magnético externo, temos o efeito diamagnético sobre o éxciton similar ao caso do átomo de hidrogênio. Para campos magnéticos baixos, tratamos o éxciton como um sistema tipo átomo de hidrogênio isotrópico. Neste limite, considera-se o campo magnético como uma perturbação do estado ligado excitônico, onde temos uma variação em energia em função do campo magnético, dada por [Cohen, 1977]:

$$\Delta E = \frac{e^2 B^2}{8\mu c^2} \langle \Psi_{exc} | \rho^2 | \Psi_{exc} \rangle,$$

chamada de deslocamento diamagnético. Nesta expressão, μ é a massa efetiva reduzida

$\left(\mu = \frac{m_{el\acute{e}tron} m_{buraco}}{m_{el\acute{e}tron} + m_{buraco}} \right)$ e ρ é a coordenada de centro de massa do éxciton

$\left(\rho = \frac{m_{\text{elétron}} \rho_{\text{elétron}} + m_{\text{buraco}} \rho_{\text{buraco}}}{\rho_{\text{elétron}} + \rho_{\text{buraco}}} \right)$, onde $m_{\text{elétron}}$ e m_{buraco} são massas efetivas do elétron e

do buraco. Em experiências de fotoluminescência, a recombinação excitônica é do estado fundamental $1s$ e a energia de emissão desloca-se para maiores energias quadraticamente com o campo magnético em uma aproximação de primeira ordem. Através deste fenômeno, temos um importante dado experimental que carrega informação sobre a extensão da função de onda excitônica no plano perpendicular à aplicação de $\mathbf{B}$.

Walck e Reinecke realizaram uma análise detalhada do coeficiente diamagnético α_d em nanoestruturas de semicondutores [Walck e Reinecke, 1998]. Utilizando uma simetria cilíndrica na resolução do problema, eles descrevem o coeficiente diamagnético α_d na forma:

$$\alpha_d = \frac{e^2}{8c^2} \left\{ \frac{\lambda}{\mu} \langle \rho^2 \rangle + \left[\frac{1}{m_e} + \frac{\lambda^2}{m_h} - \frac{\lambda}{\mu} \right] \langle \rho_e^2 \rangle + \left[\frac{1}{m_h} + \frac{\lambda^2}{m_e} - \frac{\lambda}{\mu} \right] \langle \rho_h^2 \rangle \right\} \quad (\text{Equação 1.7}),$$

Onde $\langle \rho_e^2 \rangle$, $\langle \rho_h^2 \rangle$ e $\langle \rho^2 \rangle$ refletem, respectivamente, o valor médio quadrático da extensão da função de onda do elétron, do buraco, e a separação elétron-buraco, todas no plano $\mathbf{xy}$, e λ é um parâmetro que relaciona a influência relativa do confinamento lateral do elétron e do buraco e a interação coulombiana elétron-buraco. Consideraremos esta análise válida também para QDs de interface tipo-II. No caso de simetria cilíndrica,

este parâmetro é dado por: $\lambda = \frac{\langle \rho_e^2 \rangle + \langle \rho_h^2 \rangle - \langle \rho^2 \rangle}{2 \frac{\mu}{m_h} \langle \rho_e^2 \rangle + 2 \frac{\mu}{m_e} \langle \rho_h^2 \rangle}$, que sugere dois limites:

- ✓ Forte confinamento lateral ($R < r_B$), o que implica que a energia de confinamento é bem maior do que a energia excitônica. Neste caso, $\langle \rho^2 \rangle = \langle \rho_e^2 \rangle + \langle \rho_h^2 \rangle \Rightarrow \lambda = 0$. Desta forma, a equação 1.7 torna-se:

$$\alpha_d = \frac{e^2}{8c^2} \left(\frac{\langle \rho_e^2 \rangle}{m_e} + \frac{\langle \rho_h^2 \rangle}{m_h} \right) \quad (\text{Equação 1.8}).$$

Neste limite, α_d está relacionado com a extensão da função de onda no plano perpendicular a $\mathbf{z}$ de ambos os portadores. Enquanto em QDs tipo-I podemos considerar que $\langle p_e^2 \rangle = \langle p_h^2 \rangle$ e, portanto, $\alpha_d = \frac{e^2}{8c^2\mu} \langle p_e^2 \rangle$, em QDs tipo-II esta relação não é válida.

- ✓ Fraco confinamento lateral ($R \gg r_B$), que implica que o efeito de confinamento é menor que a interação coulombiana. Neste limite, $\lambda = 1$ e a equação 1.7 torna-se:

$$\alpha_d = \frac{e^2}{8c^2\mu} \langle p^2 \rangle \quad (\text{Equação 1.9}).$$

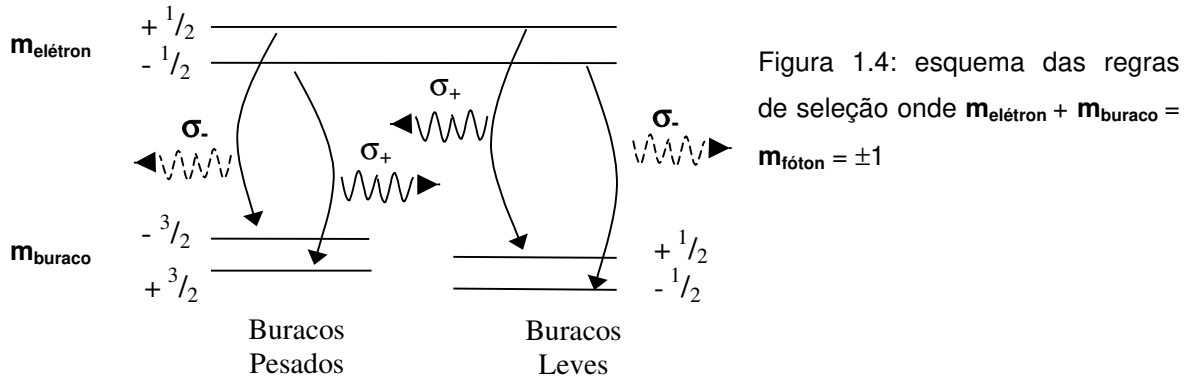
Neste caso, α_d está relacionado com a separação espacial elétron-buraco.

A aplicação de um campo magnético externo $\mathbf{B}$ na direção de crescimento $\mathbf{z}$ sugere também alguns resultados interessantes em QDs tipo-II. Existe uma questão controversa nos QDs de InP/GaAs com relação à localização da função de onda dos buracos (Ψ_h), ou seja, não há ainda consenso se Ψ_h encontra-se acima, abaixo ou nas laterais dos QDs. Caso ela localize-se nas laterais formando um anel, a barreira de potencial imposta pelos QDs de InP para o buraco não permite que a órbita ciclotrônica seja menor do que o raio do QD. Para manter a energia, um outro nível que era estado excitado a baixos campos torna-se fundamental em campos maiores, pois seu raio ciclotrônico era maior que o raio do QD. Assim, existiria uma transição de diferentes momentos angulares, alternando os níveis e resultando em oscilações na energia de transição em função do campo magnético. Este efeito é conhecido como efeito Aharanov-Bohm óptico [Kalameitsev, 1998; Govorov, 2002] e foi observado recentemente por Ribeiro *et al.* analisando-se um *ensemble* de QDs de InP/GaAs [Ribeiro, 2004].

1.3.2) Efeito Zeeman

O efeito Zeeman é característico da precessão de spin em torno do campo magnético $\mathbf{B}$. Como esta precessão comporta-se diferentemente para cada grau de spin, ela quebra a degenerescência de spin. Nas transições ópticas, isto se reflete em dubletos, pois os fótons possuem momento angular 1 e as componentes $\mathbf{m}_{\text{fóton}} = \pm 1$ são selecionadas polarizando a luz circularmente (σ_+ para $\mathbf{m}_{\text{fóton}} = +1$ e σ_- para $\mathbf{m}_{\text{fóton}} = -1$). Estes estados de spin do éxciton envolvem estados dos elétrons e dos buracos com diferentes momentos angulares. Em semicondutores de gap direto com simetria da blenda

de zinco, em $k=0$, temos éxcitons de buracos pesados ($m_{\text{elétron}} = \pm 1/2$, $m_{\text{buraco}} = \pm 3/2$) e de buracos leves ($m_{\text{elétron}} = \pm 1/2$, $m_{\text{buraco}} = \pm 1/2$) e eles seguem a regra de seleção ilustrada na figura 1.4.



No limite de baixos campos, o desdobramento devido ao Efeito Zeeman é linear em $\mathbf{B}$ e é dado por:

$$\Delta E_z = g_{exc} \mu_B B \quad (\text{Equação 1.10}),$$

onde g_{exc} é o fator- g de Landé do éxciton e μ_B é o magnéton de Bohr. Nos QDs, em geral, mesmo em altos campos, tem-se observado que a energia de desdobramento Zeeman varia linearmente com o campo magnético [Kotlyar, 2001]. Porém, a inclinação da reta ΔE versus B , que define o fator- g excitônico, tem sido observada como dependente do tamanho dos QDs, tal como em QDs litográficos de InGaAs/GaAs [Kotlyar, 2001] e alguns trabalhos com QDs auto organizados de InAs/GaAs e InGaAs/GaAs, com exceção do trabalho de Bayer e colaboradores [Bayer, 1995]. Em QW, entretanto, o comportamento observado tem sido quadrático. Este tipo de comportamento, linear e/ou quadrático, está relacionado com a dependência do efeito Zeeman dos buracos induzida pela mistura das bandas de valência devido à interação spin-órbita. A variação do fator- g excitônico, portanto, é atribuída a mudanças no fator- g do buraco devido à mistura das bandas de valência causadas pelo confinamento espacial.

Capítulo 2: Amostras e descrição experimental

Neste capítulo, apresentamos uma descrição sobre a parte experimental, tal como a preparação e crescimento das amostras e as técnicas de medidas utilizadas. Descrevemos inicialmente a técnica de crescimento epitaxial utilizada, no sistema CBE, para crescer nossas amostras, assim como a formação de QDs e a estruturas das amostras estudadas. Em seguida, apresentamos as técnicas de medidas utilizadas no trabalho.

2.1) Epitaxia de feixe químico (CBE)

O crescimento epitaxial tem sido realizado desde os anos 70-80 e permite o crescimento controlado de heteroestruturas de semicondutores com precisão de monocamadas. Os procedimentos mais comuns são: a epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE), com fontes sólidas dos elementos e câmara de alto vácuo, que é mais utilizado em meios acadêmicos, e a deposição química por vapores organometálicos (*Molecular Organical Chemical Vapour Deposition* – MOCVD), com fontes líquidas, que apresenta maior flexibilidade e custo reduzido com relação ao MBE. Este último é mais utilizado na indústria por permitir o crescimento de várias e grandes amostras simultaneamente.

Utilizamos no crescimento de nossas amostras o sistema de epitaxia por feixe químico CBE (*Chemical Beam Epitaxy*) do IFGW-UNICAMP (modelo Riber 32), esquematizado na figura 2.1. Este sistema é um misto entre os dois citados, com o feixe de organometálicos (grupo III) arrastados de uma fonte líquida de trimetilíndio (TMI) ou trietilgálio (TEG), mantidas sob pressão, por um fluxo de hidrogênio. Ao serem arrastados, e despressurizados, os vapores dessas substâncias atingem a amostra previamente aquecida em uma câmara de alto vácuo. Como precursores dos elementos do grupo V, são utilizados os gases hidretos arsina (AsH_3) e fosfina (PH_3). Eles são decompostos termicamente à temperatura de 1050 °C antes de serem injetados na câmara. A pressão

no interior da câmara durante o crescimento é da ordem 10^{-5} Torr, caracterizando um crescimento em alto vácuo, ao contrário da pressão da ordem de Torr utilizada em sistemas MOCVD. No intervalo de temperatura em que os crescimentos são realizados (de 460 °C a 530 °C) os modelos existentes para a descrição da dinâmica de crescimento epitaxial no MBE podem ser utilizados como boa aproximação para o sistema CBE [Gutierrez, 2001T].

Em geral, os crescimentos realizados no sistema CBE são feitos sobre os substratos de InP e GaAs. Para o crescimento de filmes epitaxiais, é realizada a preparação do substrato visando reduzir os defeitos superficiais. Uma vez inserido na câmara para crescimento, a temperatura do substrato é aumentada até 535 °C para um substrato de InP, ou 605 °C para um substrato de GaAs, com atmosfera de fosfina ou arsina, respectivamente, a fim de remover o óxido residual do substrato (desoxidação). Este processo é importante para garantir a boa epitaxia dos filmes crescidos. Após este procedimento, a temperatura é diminuída para 540 °C e é depositada uma camada-colchão (*buffer layer*) a fim de minimizar as rugosidades remanescentes do substrato e diminuir o grau de impurezas residuais.

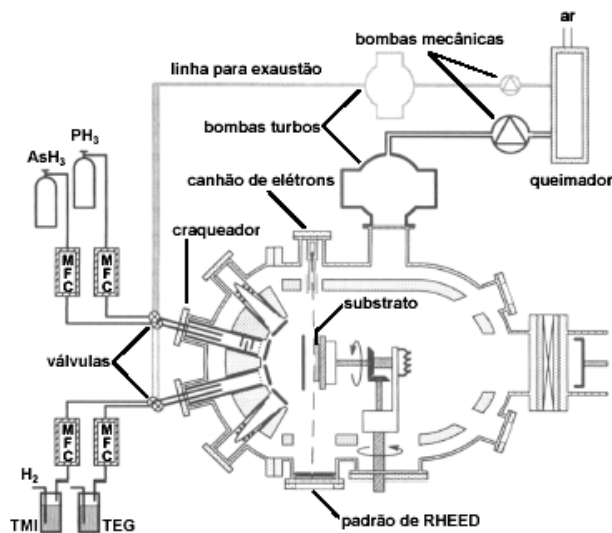


Figura 2.1: Sistema CBE do IFGW-UNICAMP contendo os precursores do grupo III, arrastados com H_2 e os do grupo V, introduzidos na câmara após suas moléculas serem quebradas no craqueador a 1050 °C. O substrato no qual é depositado o filme encontra-se na posição vertical e pode sofrer rotação durante o processo. O esquema mostra também o canhão de elétrons e a tela fosforescente do sistema RHEED (figura extraída de [Bortoleto, 2005T]).

2.2) Auto-formação de pontos quânticos

Podemos distinguir três tipos de pontos quânticos de semicondutores de acordo com o seu processo de formação:

a) coloidais: são os pontos quânticos já formados previamente e inseridos em uma matriz como, por exemplo, o vidro. Devido a esta natureza, uma boa aproximação é tratá-los como nanoestruturas sujeitas a um potencial infinito na interface. Temos como exemplos o CdSe, InP e ZnO [Moonsub, 2001].

b) litográficos: nas décadas de 80-90, os avanços tecnológicos em relação aos processos fotolitográficos permitiram a miniaturização dos componentes eletrônicos em níveis sub-micrométricos através da corrosão controlada de estruturas gravadas na superfície em resinas fotossensíveis. Devido principalmente a fenômenos difrativos, ainda que utilizando o espectro ultravioleta, essas dimensões passaram a ser o limite tecnológico da denominada fotolitografia. A busca por sensibilização de áreas submicrométricas em filmes finos deu-se através de outros métodos como a microscopia de feixe eletrônico [Bayer, 1995 entre outros] e pode ser realizada por interferometria no UV [Freschi, 2002]. Desta maneira, um poço quântico de semicondutores, caracterizado por confinar apenas na direção de crescimento, pode ser delimitado lateralmente através de um processo de corrosão. A desvantagem desse método é que a corrosão química cria defeitos que servem de centros não radiativos resultando em pontos quânticos pouco eficientes em emissão óptica.

c) autoformados: durante a heteroepitaxia, o crescimento de um filme de material B sobre um material A pode ser realizado mantendo-se sua estrutura bidimensional, mesmo que parcialmente tensionado devido às diferenças de parâmetros de rede a [Daruka, 1997]. Este é o chamado modo Frank-van der Merwe. Para uma diferença grande ($\Delta a/a > 10\%$), pode-se obter pontos quânticos do material B diretamente sobre o material A (modo Volmer-Weber). Um modo intermediário é o Stranskii-Krastanov, em que o crescimento inicia-se através de uma fina camada que, tensionada, evolui para a auto-formação de pontos quânticos a partir de uma espessura crítica. Este é o modo mais utilizado no crescimento de pontos quânticos em sistemas IV, II-VI e III-V.

O crescimento de pontos quânticos auto-formados possui a vantagem de obtenção *in situ*, mediante o controle de material depositado e de não necessitar de processos adicionais, como nos litográficos, que implicam em uma infra-estrutura mais complexa além da câmara de crescimento. Um dos inconvenientes é relativo à forma e arranjo do conjunto, que apresenta uma dispersão relativamente grande em tamanho.

O modo Stranskii-Krastanov baseia-se, principalmente, no relaxamento da camada B que até determinada espessura encontra-se fortemente tensionada devido ao descasamento no parâmetro de rede dos materiais A e B. A camada B fina é chamada de camada molhante ou *wetting-layer* (WL). A partir desta espessura crítica, a camada B tende a relaxar, nucleando em determinados sítios estruturas tridimensionais. Deve-se levar em conta que os processos cinéticos no crescimento (temperatura e taxa de deposição) também representam parâmetros importantes nas características morfológicas e espaciais das estruturas formadas. Os pontos quânticos crescidos por esse método apresentam emissão óptica bastante eficiente e isso é fundamental no estudo de propriedades ópticas de heteroestruturas. Quando se trata de medidas experimentais em um único ponto quântico esse fator se torna essencial. No nosso trabalho, portanto, utilizamos este método para preparar os pontos quânticos de InP.

2.3) Difração de elétrons de alta energia por reflexão (RHEED)

As medidas de RHEED (*reflection high-energy electron diffraction*) são realizadas dentro da câmara de CBE durante o crescimento epitaxial, fornecendo-nos uma informação *in situ* da camada crescida. Um feixe de elétrons produzido a partir de um filamento aquecido, com energia de 20 keV incide em um ângulo rasante à superfície da amostra. O padrão de difração é projetado em uma tela de fósforo e pode ser observado e/ou gravado através de uma câmara CCD acoplada. Esta medida permite o acompanhamento do processo de crescimento em tempo real além de permitir a posterior análise das imagens gravadas.

O padrão de difração depende da direção de incidência do feixe na amostra (com relação a uma orientação cristalina). Ele mostra-se uma ferramenta útil no monitoramento dos filmes crescidos com relação a sua uniformidade e qualidade. Em nosso caso, monitoramos o crescimento em substratos nominais (direção (001)) nas direções (110) e

(1 $\bar{1}$ 0). Nestas direções, em que a superfície é atômicamente plana, o padrão de difração é dado por linhas e é alterado quando ocorre a troca de material depositado. O padrão de linhas tem uma relação direta com o tipo de reconstrução cristalina da superfície. Por outro lado, na presença de rugosidades e/ou pontos quânticos, o padrão de difração é reproduzido na transmissão através destas irregularidades. Nestes casos há a alteração do padrão de difração, nestas mesmas direções, de linhas para pontos. A formação ou não dos QDs pode ser monitorada assim através da transição 2D-3D da morfologia na análise *in situ* do padrão de RHEED, assim como a eventual formação de facetas em determinada direção, como veremos adiante.

2.4) Amostras

Para o crescimento das amostras foram utilizados substratos nominais de GaAs na direção (001). Antes do crescimento, todos os substratos foram desoxidados a 605°C sob atmosfera de As₂ durante 10 min. A atmosfera de As₂ faz com que os átomos de As não se desprendam do substrato devido a sobre-pressão criada. Logo após, a temperatura é diminuída para 540 °C onde é crescida a camada *buffer* de GaAs de aproximadamente 3000 Å a uma taxa de 0,72 μm/h. O monitoramento pelo RHEED permite caracterizar a qualidade da camada *buffer* crescida. Logo após esta camada, a temperatura da amostra é diminuída para 500 °C e o fluxo de TEG é interrompido seguido pelo de As₂. Enquanto este fluxo é interrompido, prepara-se a injeção de TMI e P₂ que são injetados quase que simultaneamente. O esquema das interfaces utilizadas é mostrado no apêndice B. As taxas de crescimento, camadas depositadas e recobrimento são discutidos ao longo deste capítulo.

Para nosso estudo, foram crescidos conjuntos de amostras com os QDs superficiais (*uncapped*) e cobertos (*capped*). Do ponto de vista estrutural, as nanoestruturas superficiais são passíveis de serem analisadas por microscopia e força atômica (AFM) e difração de raios-X com feixe rasante (GID). Por outro lado, do ponto de vista de propriedades ópticas, as amostras com QDs superficiais apresentam um grande número de estados superficiais que atuam como centros não-radiativos. Por este motivo, é mais eficiente recobrir os QDs com um filme de material de maior *gap* para formar uma barreira de potencial. Em nosso caso utilizamos GaAs (que forma uma barreira somente

para os elétrons devido ao alinhamento tipo-II na interface InP e GaAs). Além de melhorar a eficiência óptica por inibir efeitos devidos a estados superficiais, a estrutura de QDs mantém-se quase que como crescidas, sem a formação de camadas de óxido que alteram as propriedades ópticas ao longo do tempo. Desta forma, o sinal de PL é aumentado quando os QDs são cobertos por uma camada de barreira (*capping layer*).

A condição para que não haja dessorção dos átomos dos QDs de InP formados é tal que a temperatura de crescimento dos mesmos seja menor ou igual a 500°C. Em temperaturas superiores foi observado que, após interrompido o fluxo de TMI, as nanoestruturas de InP formadas não se mantinham mesmo sob a atmosfera de P₂. Esta temperatura no limite superior foi escolhida para que ainda houvesse uma deposição coerente de material com baixa densidade de defeitos.

Tabela 2.1: Amostras de pontos quânticos de InP/GaAs crescidas por CBE. As últimas 6 colunas indicam as técnicas de medidas utilizadas neste trabalho: microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-X com feixe rasante (GID), fotoluminescência (PL), micro-fotoluminescência (μ -PL) e fotoluminescência resolvida no tempo (PL-RT).

#	Amostras	Taxa de Crescimento (ML/s)	Monocamadas depositadas (ML)	AFM	RHEED	GID	PL	μ PL	PLRT
A	CBE1939	0,4	4,8	X	X	X	X		
B	CBE1948	0,4	5,2	X	X	X	X		
C	CBE1940	0,4	6,0	X	X	X	X		
D	CBE1978	0,2	5,2	X	X				
E	CBE1976	0,2	5,0	X	X				
F	CBE2214	0,05	5,2	X	X				
B1	CBE1980	0,4	5,2		X		X	X	
D1	CBE1979	0,2	5,2		X		X	X	
D2	CBE2195	0,2	5,2		X		X	X	X
E1	CBE1976	0,2	5,0		X		X	X	X
F1	CBE2214	0,05	5,2		X		X	X	

Dentro do objetivo de estudar-se as propriedades estruturais e ópticas, além de obter uma densidade de QDs relativamente baixa para permitir o estudo de propriedades

ópticas de um único ponto quântico, foram crescidos os conjuntos de amostras relacionados na tabela 2.1 e utilizados nesse trabalho nos capítulos 3 a 5. As amostras com QDs superficiais são indicadas por letras maiúsculas e, as amostras com QDs cobertos, crescidas com a mesma condição das superficiais, possuem a mesma letra adicionada a um numeral. As amostras estudadas no capítulo 6 estão descritas no mesmo.

Na figura 2.2, apresentamos as imagens obtidas por medida de RHEED durante o crescimento. Durante o crescimento da camada *buffer* de GaAs temos o padrão típico de reconstrução **2X4** (figura 2.2a), que é alterado a partir da troca dos elementos III-V, com padrão de reconstrução **2X1** (figura 2.2b) para o InP. Estimamos que o início da transição 2D-3D em MLs através da mudança do padrão do RHEED (figura 2.2c) encontra-se no intervalo de 4-4,5 MLs. Após a formação dos QDs, eles permanecem sob 500 °C durante 30 s em atmosfera de P₂. As amostras com QDs superficiais são resfriadas sob essa atmosfera.

No caso dos QDs cobertos, o fluxo de hidretos e organometálicos é interrompido e alterado para AsH₃ e TEG após o *annealing* de 30 s sob P₂. O crescimento da camada de GaAs (*capping-layer*) é realizado a 500 °C e monitorado pelo RHEED. Logo após a cobertura dos QDs é observado o padrão de reconstrução **2X4** como observado na camada *buffer*. Apesar de poder ocorrer alguma troca dos elementos V ou difusão de elementos III devido à taxa de crescimento alta de 0,72 µm/h, consideramos que os dados estruturais relativos à densidade e tamanho dos QDs superficiais servem de base para os cobertos. Entretanto é conveniente ressaltar que, enquanto em um QD superficial há a relaxação do parâmetro de rede do material depositado, em um QD coberto este mesmo estará sujeito a uma tensão no topo devido à cobertura. Desta forma é de se esperar que QDs cobertos apresentem-se mais tensionados que os superficiais.

Na figura 2.2d, podemos ver os *chevrons*, característicos de facetas [Mirin, 1995; Nabetani, 1994], na direção (1-10). Estas imagens que caracterizam facetas não aparecem na direção (110). Apesar de não haver ainda uma explicação que correlacione detalhadamente o aparecimento desse padrão de chevrons (espaço recíproco) com a formação de facetas (espaço real) [Pashley, 2001], a coincidência entre o ângulo de orientação das linhas do chevron e o ângulo das facetas obtido por imagens de TEM [Bortoleto, 2005; Mirin, 1995; Nabetani, 1994], é um fato experimental aceito como método

de identificação da formação de facetas. Em nosso caso, o ângulo entre as linhas características dos chevrons é de aproximadamente 20° e corresponde às facetas cristalinas na direção $\{114\}$, tal como em QDs de InP crescidos sobre InGaP [Bortoleto, 2005T].

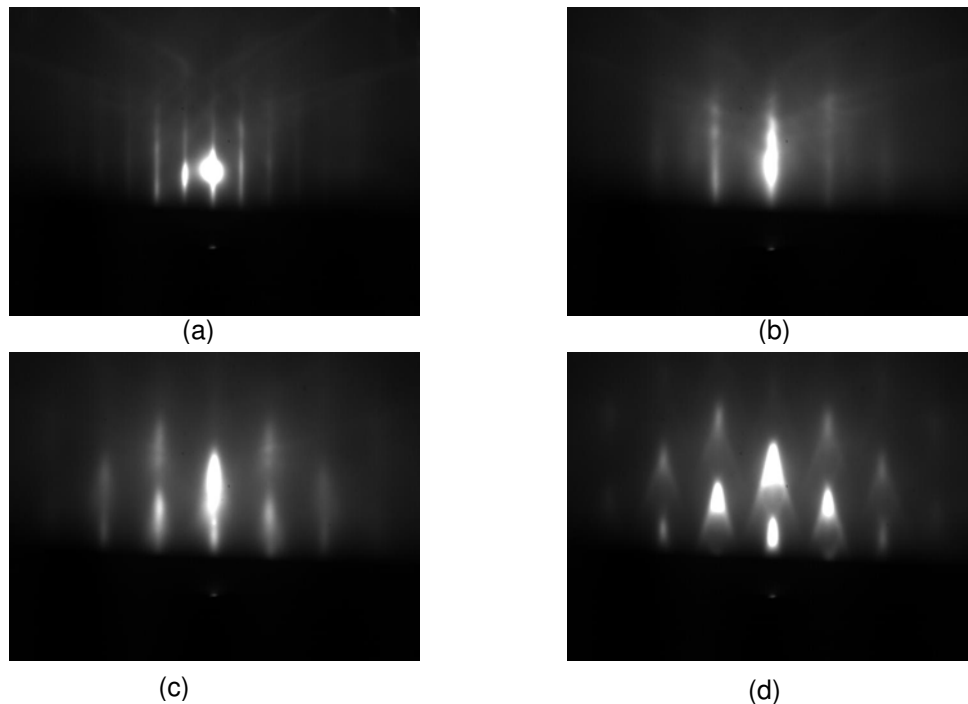


Figura 2.2: Padrão de RHEED na direção (1-10) durante o crescimento epitaxial. Em (a), temos o padrão de reconstrução 2X4 do GaAs da camada buffer; logo após temos a deposição de InP, alterando o padrão de reconstrução para 2X1 e formando a camada molhante em (b); com a deposição de material, a camada de InP acumula energia elástica e relaxa formando nanoestruturas (c) e, com o aumento de material depositado, vemos a formação de facetas (d).

2.5) Microscopia de força atômica (AFM)

As técnicas de microscopia desenvolveram-se muito na década de 90, permitindo medidas sequenciais em determinada área com o propósito de obter-se uma imagem com alta definição da morfologia de uma superfície. Uma das técnicas amplamente empregada é a AFM, em que a análise da superfície é realizada através de uma ponta de prova que interage através de forças repulsivas ou atrativas (potencial de Lennard-Jones) com a superfície.

A ponta de prova está situada sob uma alavanca com constante de mola conhecida. Um feixe de laser incide sobre a alavanca e sua reflexão é detectada em um

fotodetector sensível à posição. Durante a varredura, um circuito acoplado controla expansões ou contrações mecânicas de cerâmicas piezoelétricas acopladas ao sistema que porta a amostra (figura 2.3a). Fizemos uso de dois modos de aquisição de imagens no LPD-IFGW: contato e não-contato [Vicaro, 2002T]. O primeiro é caracterizado pelo contato físico entre a ponta de prova e a superfície da amostra a ser analisada, de forma que as forças atrativas entre elas causem uma deflexão da alavanca, alterando a posição do feixe de laser refletido. O modo não-contato caracteriza-se pela vibração da alavanca em uma frequência próxima à de sua ressonância com amplitude de dezenas de nanômetros. Próximo a superfície, as forças repulsivas causam uma diminuição da amplitude de vibração da alavanca, a qual é detectada e analisada através da deflexão do feixe refletido. De qualquer forma, ambos modos não deterioram as nanoestruturas em estudo.

2.6) Difração de raios-X com feixe rasante (GID)

A difração de raios-X é uma técnica amplamente empregada na caracterização de cristais semicondutores. Ela fornece dados importantes sobre a estrutura cristalina, tais como parâmetros de rede, deformação da rede, qualidade cristalina, etc.

A difração ocorre devido à separação d entre os planos cristalinos ser da ordem do comprimento de onda λ dos raios-X e que obedece a lei de Bragg ($2d\sin\theta = m\lambda$, m inteiro).

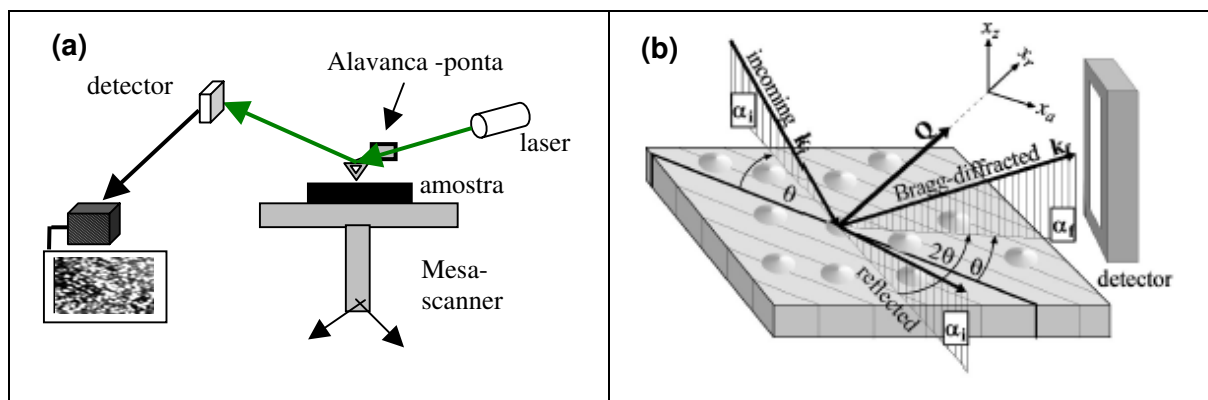


Figura 2.3: a) esquema de AFM – o laser incide no sistema alavanca amostra e sua reflexão é coletada em um detector sensível à posição. A ponta sofre deflexão devido a morfologia da superfície e, através do movimento da mesa, os sinais são transformados em imagens; b) esquema do GID – o feixe de raios-X incide em um ângulo rasante ($0^\circ < \alpha < 2^\circ$) permitindo a aquisição de espectros $\theta - 2\theta$ nos perfis laterais dos QDs.

No método convencional, ou especular, o feixe incidente forma um ângulo θ com relação ao plano cristalino (em geral, plano paralelo à superfície da amostra) e, mantendo-se λ constante, a difração é medida em um ângulo 2θ com relação ao feixe incidente. Nesta configuração, obtêm-se informações da separação d entre os planos cristalinos. A intensidade do sinal de difração depende, desta maneira, do volume de material da amostra nesta direção.

No caso de QDs, o volume de material é muito reduzido, principalmente, quando é analisada apenas uma camada de QDs, e isto torna o sinal de espalhamento muito reduzido. Por outro lado, torna-se atraente medir a difração em regiões perpendiculares a anterior, onde o ângulo do feixe incidente é rasante à superfície da amostra, como o ângulo α_i na figura 2.3b. O feixe, formando um ângulo pequeno em relação a superfície, cobre uma área bem maior do que na configuração especular, desde que o feixe tenha a área da secção reta menor do que a área da amostra. Nesta configuração, denominada GID (*grazing incidence diffraction*), os planos a serem analisados se encontram na direção perpendicular à superfície da amostra, e θ passa a ser com relação aos planos laterais dos QDs. Isto torna possível a obtenção de dados com relação ao parâmetro de rede no plano xy . Através desta técnica podemos obter informações, por exemplo, sobre a relaxação da tensão nos QDs [Malachias, 2001]. Com este objetivo, utilizamos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde a intensidade do feixe é muito maior do que em sistemas convencionais de raios-X, uma montagem para medidas de GID com um feixe de 11 keV, longe das linhas de absorção dos elementos III-V constituintes da amostra.

2.7) Medidas ópticas

Em seu estado fundamental, a última camada completamente populada de elétrons em um semicondutor é denominada banda de valência. A banda subsequente é a denominada banda de condução e um elétron só é promovido a esta banda se receber de alguma forma energia maior ou igual à diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, conhecida como a energia de *gap* E_g .

A fotoluminescência (PL - *photoluminescence*) consiste em excitar esse elétron opticamente através da absorção de um fóton com energia $h\nu > E_g$, promovendo-o a um

estado de energia maior. Ele relaxa rapidamente, interagindo com fônons ou com outros portadores, que são espalhamentos mais eficientes, cujo tempo é da ordem de alguns picosegundos, e chega ao fundo da banda de condução. Em seguida, ele se recombina com um buraco, formado por ausência de elétrons na banda de valência, emitindo um fóton de energia $h\nu = E_g - E_x$, onde E_x é a energia de ligação do éxciton (estado ligado devido a interação Coulombiana entre elétron e buraco). Este fóton carrega, portanto, informações sobre as propriedades das bandas de condução e de valência, além da interação coulombiana entre os portadores. Em QDs, por terem estados discretos, a emissão óptica deve ser similar a de átomos ou moléculas. São observadas, realmente, em QDs individuais de InAs/GaAs, linhas de emissão óptica bem finas, com largura da ordem de microelétron-volts [Gammon, 1996]. Porém, quando é analisado o conjunto (*ensemble*) de QDs observa-se uma banda larga de emissão óptica devido a dependência da energia de transição com o tamanho dos pontos quânticos, o que não ocorre na emissão de um conjunto de átomos ou moléculas. Nos QDs, portanto, é essencial o estudo de pontos quânticos individuais. Para isso é necessário um sistema de detecção de luminescência bastante eficiente, um fator fundamental neste trabalho, em que implantamos técnicas de medidas de micro-fotoluminescência e micro-magneto-fotoluminescência para desenvolver o projeto de tese.

Em nosso trabalho, utilizamos diversas técnicas de medidas ópticas, conforme descrito abaixo:

- a) **PL-CW** (fotoluminescência no regime contínuo, *CW-continuous wave*) – A fonte de excitação utilizada foi o laser de Ar^+ , linha 488 nm, no modo contínuo (constante ao longo do tempo). O sinal é coletado em um espectrômetro com grades de difração de 600 (ou 1200) linhas/mm e detectado por uma fotomultiplicadora S1, resfriada a -100°C . Este tipo de espectrômetro tem uma resolução de $16 \text{ \AA/mm}$ ($32 \text{ \AA/mm}$) na região espectral estudada. Neste tipo de medida, utilizamos um criostato da *Janis*, onde se pode trabalhar até a temperatura de 2 K, além de ser possível realizar medidas em função da temperatura.
- b) **PLE** (fotoluminescência de excitação) – utilizamos como fonte de excitação um laser de Ti-Safira com comprimento de onda variável na região do vermelho-infravermelho (700-950 nm) no modo contínuo. A fotoluminescência de excitação é uma técnica na qual a detecção é fixa em determinado comprimento de onda λ_1 do sinal de PL,

enquanto o comprimento de onda da excitação é variado. Qualquer ressonância na absorção irá aumentar o número de portadores fotocriados, aumentando, assim, a luminescência que detectamos. Desta forma, tem-se um espectro de luminescência que é proporcional à absorção da radiação incidente, que nos revela os estados de maior energia que contribuem para a emissão de PL.

- c) **μ -PL** (micro-fotoluminescência)- Nesta técnica, o feixe de excitação é focalizado através de uma objetiva de microscópio que, trabalhando em modo confocal, restringe a área a ser analisada. O sinal é coletado pela mesma objetiva, percorrendo um caminho óptico até a detecção-padrão (figura 2.4a). Em uma PL convencional, pode-se obter focalização do feixe de luz utilizado na excitação de até 40 μ m de raio enquanto que, em nossas duas configurações de μ -PL, pode-se obter 2 μ m e 10 μ m. Com estas características, temos dois tipos de medida com relação a potência de excitação utilizada:

i) alta intensidade de excitação: devido à restrição de área, a intensidade de excitação é aumentada substancialmente, o que implica em uma alta geração de portadores fotocriados na região analisada. Isto possibilita, por exemplo, o preenchimento de estados excitados no *ensemble* de QDs. Para esse tipo de medida, utiliza-se a mesma montagem de detecção de PL do item (a).

ii) baixa intensidade de excitação: com baixa intensidade de excitação, a restrição de área é essencial para a detecção de pontos quânticos individuais (*single-QD*). Para a sua detecção, foi utilizado um espectrômetro da Jobin-Yvon, com grade de 600 ou 1800 linhas/mm, acoplado a uma câmara CCD (*charged coupled diode*). Devido à relação sinal-ruído e a possibilidade de integrar-se o sinal da amostra por minutos, o uso desse equipamento mostra-se essencial no estudo de QDs isolados.

Para as medidas de μ -PL, utilizamos um sistema de resfriamento da amostra do tipo “dedo frio”, que possibilita o controle espacial do posicionamento da objetiva através de sistemas micrométricos x-y-z.

- d) **Magneto- μ PL:** Neste sistema, a amostra e a objetiva são inseridas em um magneto-criostato da Oxford, que atinge campos de até 17 Teslas. Nesse caso, o tamanho do feixe incidente da objetiva utilizada é da ordem de 10 μ m. O foco da objetiva é ajustado

externamente, porém as direções x e y , no plano da superfície da amostra, são fixas. A detecção da luminescência foi realizada com um monocromador da Jobin-Yvon e detector CCD, com a mesma montagem de μ -PL descrita acima. A diferença neste sistema é a possibilidade de aplicação de um campo magnético alto para estudar efeitos tais como o diamagnético e Zeeman. Como vimos no capítulo 1, a presença de um campo magnético quebra a degenerescência de spin do éxciton dos dois estados opticamente ativos e a emissão óptica é circularmente polarizada, com componentes σ_+ e σ_- .

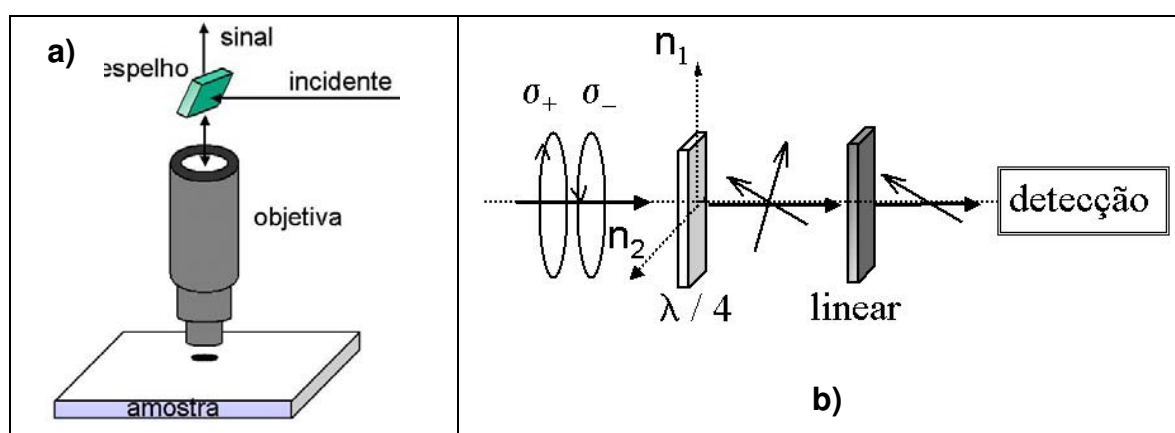
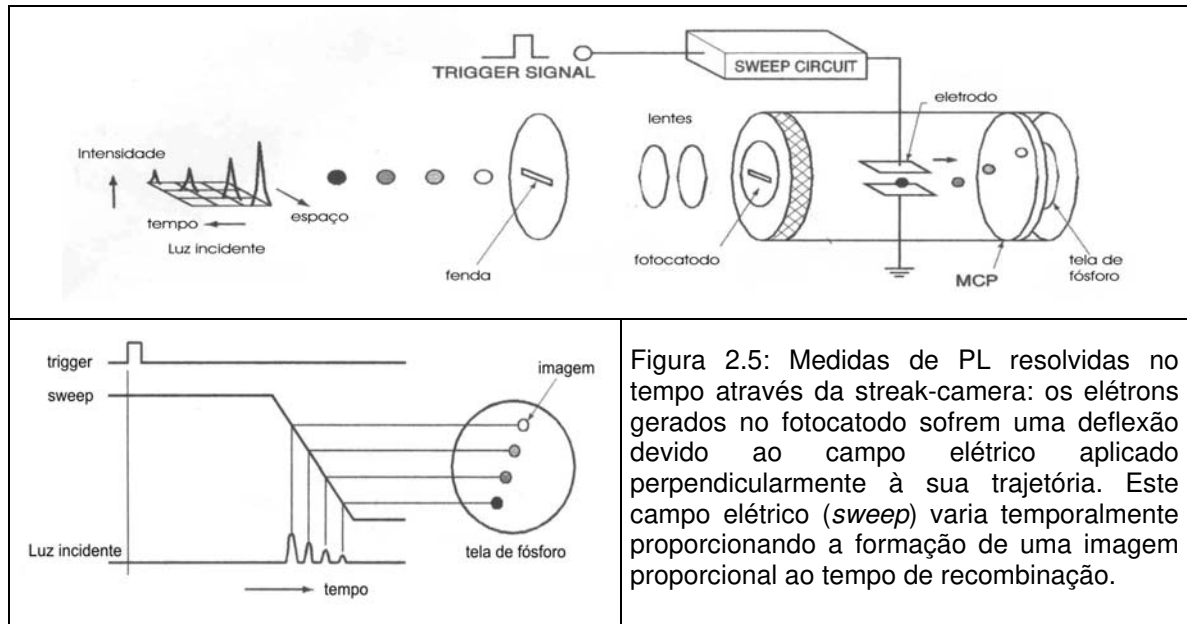


Figura 2.4: a) esquema básico da μ -PL: o feixe incidente passa por um espelho de reflexão parcial e é coletado na objetiva. Aproximando-se a objetiva da amostra até sua distância focal, que é aferida através da reflexão do feixe incidente na superfície da amostra, o sinal coletado percorre o mesmo caminho óptico pela objetiva e é transmitido pelo espelho indicado. b) detecção de luz circularmente polarizada.

A seleção da emissão de cada polarização é feita utilizando um retardador de onda de $\lambda/4$. Ao passar pelo retardador, a emissão da luz circularmente polarizada se torna linearmente polarizada (veja a figura 2.4b). Para cada polarização circular temos uma polarização linear ortogonal à outra. Desta forma, separamos as emissões σ_+ e σ_- com um polarizador linear [Fowles, 1989]. Nas nossas medidas, utilizamos um cristal retardador da Newport que funciona na faixa espectral relativamente larga, 0,4-2 μm e um prisma de Glan-Thompson, que também funciona nessa mesma faixa espectral, para a polarização linear. Desta forma, ambos os componentes ópticos abrangem a região espectral de emissão óptica das nossas amostras. É importante frisar que existem poucas montagens no mundo que possibilitam a medida de μ -PL a alto campo magnético e esta talvez seja a única no Brasil.

e) **PLRT** (fotoluminescência resolvida no tempo) - As medidas de PL resolvidas no tempo foram realizadas com um laser de Ti-Sa pulsado, fixando-se o comprimento de onda de excitação em 760 nm. Este laser, diferentemente do CW, emite um pulso de ~2 ps com período de 12 ns. O sinal é analisado através de uma *streak-camera* da Hamamatsu modelo C4334, que tem resolução de 30 ps.



A *streak-camera* é um dispositivo moderno capaz de medir fenômenos ultrarápidos coletando simultaneamente a intensidade do sinal em função do tempo e do comprimento de onda. Simplificando seu funcionamento (figura 2.5), o sinal óptico é separado com relação ao seu comprimento de onda por um monocromador e os pulsos ópticos incidem em um fotocátodo. Cada feixe é convertido em um número de elétrons, proporcional à radiação incidente, que é acelerado por um par de eletrodos até colidir em uma tela de fósforo. Neste par de eletrodos, uma alta tensão é aplicada e decai linearmente ao longo do tempo, sincronizada com o feixe incidente, que acaba por defletir os elétrons em diferentes ângulos, 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.

Capítulo 3: Propriedades de pontos quânticos superficiais

Neste capítulo, apresentamos os resultados de medidas estruturais e ópticas realizadas nas amostras com QDs superficiais (sem cobertura). Nossos resultados mostram a formação de QDs de InP/GaAs, os quais apresentam uma eficiente emissão óptica. Sua emissão óptica é comparada com os resultados de medidas realizadas em QDs cobertos com GaAs. Um dos objetivos foi encontrar uma condição de crescimento em que a densidade de QDs seja relativamente baixa afim de permitir o estudo de propriedades ópticas de um único ponto quântico (*single-QD*).

3.1) Propriedades estruturais em QDs superficiais

A análise estrutural dos QDs auto-formados superficiais foram realizadas em três amostras com diferentes quantidades de InP depositadas, considerando-se a taxa de crescimento de *0,4 ML/s*:

Amostra #A – 4,8 MLs de InP;

Amostra #B – 5,2 MLs de InP;

Amostra #C – 6,0 MLs de InP.

A quantidade de material depositada tende a alterar, principalmente, a morfologia e densidade de nanoestruturas formadas. Quanto ao padrão de RHEED, a principal alteração é relativa à sua intensidade, pois ela depende do número de centros espalhadores. Vemos na figura 3.1 que a amostra #A, com menor quantidade de material depositado, apresenta o padrão da mistura de estruturas 2D e 3D em formação de material InP. Os chevrons característicos de facetas são mais fracos que nas amostras #B e #C, mas apresentam o mesmo ângulo, correspondendo à facetas na direção $\langle 114 \rangle$.

Nas outras amostras, o padrão de RHEED tem características dominadas por estruturas 3D.

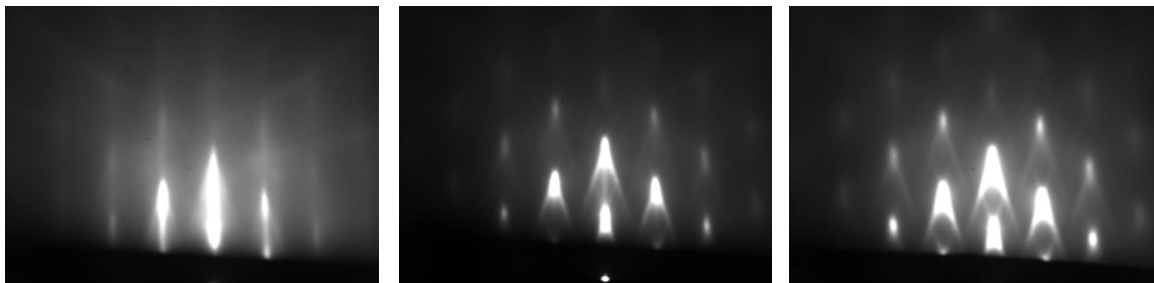


Figura 3.1: Padrão de RHEED, da esquerda para a direita, das amostras #A, #B e #C, respectivamente.

As imagens topográficas obtidas por medidas de AFM estão apresentadas nas figuras 3.2 (a) a (c). Na amostra #A, analisamos uma área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ devido a baixa densidade de QDs, e nas outras duas $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Assim como foi observado no padrão de RHEED, a amostra #A, na figura 3.2a, apresenta realmente baixa densidade de QDs. Aumentando-se a quantidade de material depositado, nota-se o aumento da densidade de QDs pelas figuras 3.2b e c. Fazendo a análise estatística através de histogramas de altura e de raio dos QDs, mostradas nas figuras 3.2(d) a (i), nota-se que os QDs da amostra #A são largos e muito baixos, características mais próximas às de terraços do que QDs e podemos atribuir esta fase como formação de pré-QDs. A amostra #B apresenta QDs mais altos, mas ainda continua tendo QDs baixos, semelhantes aos da amostra #A, resultando em uma distribuição bimodal de altura. Na média, o raio é ligeiramente menor do que na amostra #A. A amostra #C tem a distribuição de raio semelhante à amostra #B, porém com uma dispersão grande em altura.

Nas figuras 3.2(j) a (l), apresentamos a distribuição de tamanhos, raio e altura, dos QDs analisados. Em resumo, o aumento na quantidade de InP depositado favorece a formação de QDs mais altos e, na amostra #C (mais densa), há uma certa linearidade na distribuição indicando que as ilhas maiores em raio tendem a ser mais altas, veja a Fig.3.2l. Percebe-se que temos um limite bem tênue, em torno de 1,2 MLs de InP, que altera substancialmente a densidade de QDs de $0,6$ a $4,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Na tabela 3.I resumimos os valores médios de raio, altura e densidade das amostras analisadas por AFM.

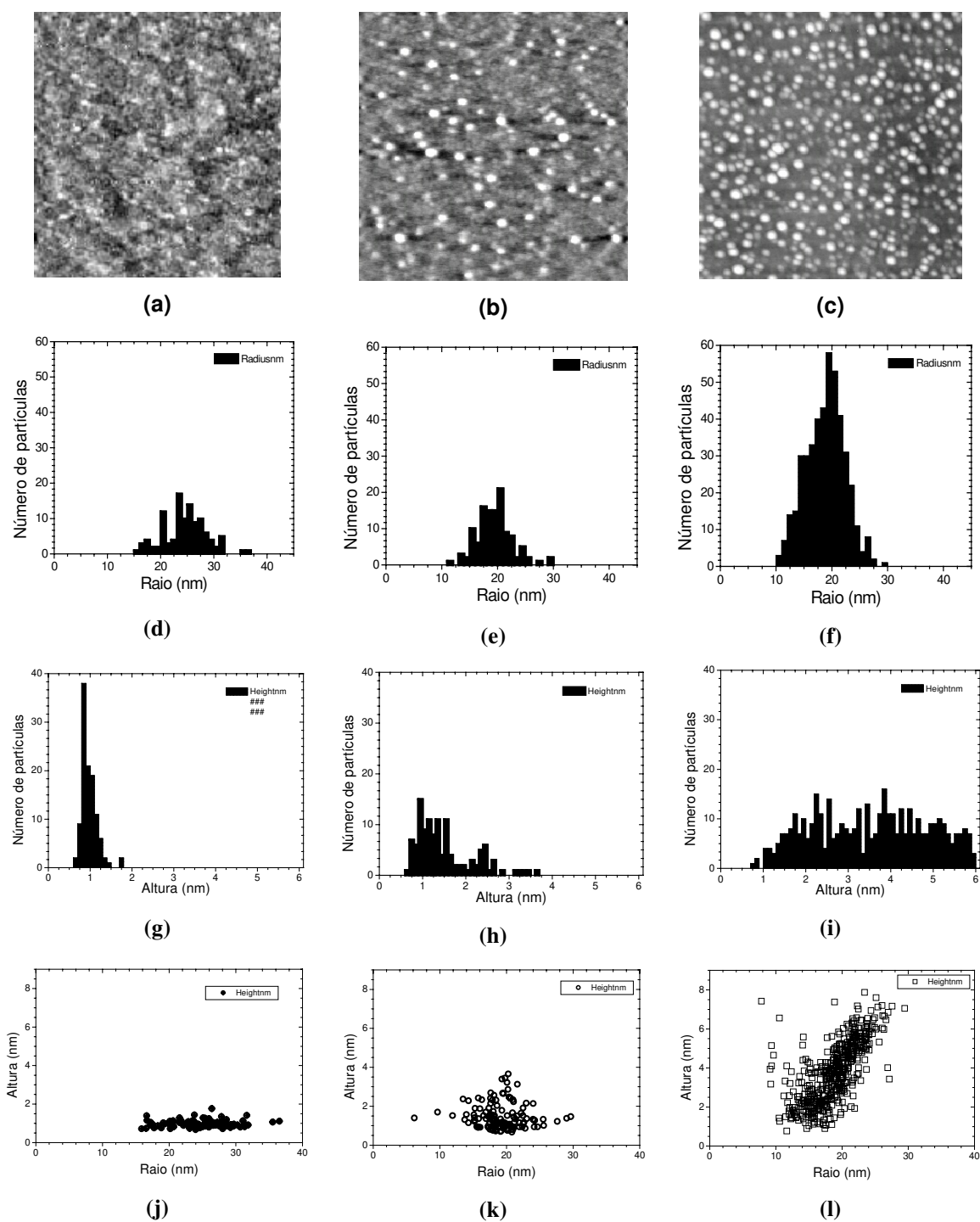


Figura 3.2: Nas linhas, de cima para baixo, encontram-se as imagens de AFM seguidas dos histogramas de raio, altura e a distribuição raio-altura. As colunas, da esquerda para a direita, correspondem às amostras #A, #B e #C respectivamente.

Em comparação com QDs de InAs crescidos sobre GaAs, os QDs de InP/GaAs obtidos são maiores em raio, porém mais baixos. Isto está relacionado à acumulação de energia elástica, que tem uma dependência com a diferença de parâmetro de rede entre o material do QDs e do substrato, por exemplo, InAs/GaAs é $\sim 7\%$ e InP/ GaAs é 3.7% . Isto determina uma maior espessura crítica para a formação de QDs, $\sim 4,5$ MLs para InP sobre GaAs em contraste com $\sim 2,1$ MLs para InAs sobre GaAs [Nabetani, 1994]. As mesmas dimensões de raio são obtidas no caso de QDs de InP/InGaP, quando a camada de InGaP encontra-se casada com o substrato de GaAs [Bortoleto, 2005T; Sugisaki, 1998]. Isso reforça a validade do modelo da dependência do tamanho do QDs com a diferença do parâmetro de rede.

Tabela 3.1: Valores médios do raio, altura e da densidade dos QDs de InP descobertos. Os dados foram obtidos a partir da análise de conjunto de QDs por medidas de AFM.

Amostras	Raio (nm)	Altura (nm)	Densidade ($\times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)
A	25 ± 5	$1,0 \pm 0,2$	0,6
B	20 ± 4	Bi-modal $1,2 \pm 0,3$ e $2,5 \pm 0,2$	1,2
C	19 ± 5	Bi-modal $2,0 \pm 0,5$ e $4,6 \pm 1,5$	4,5

A taxa de deposição de 0,4 ML/s para esta quantidade de material representa um problema técnico, pois um pequeno erro no tempo de deposição pode alterar significativamente as características desejadas da amostra. Dessa forma, crescemos outras amostras utilizando taxas menores, de 0,2 ML/s e 0,05 ML/s, sob as mesmas condições da amostra #B. Na figura 3.3, apresentamos as imagens de AFM de ambas as amostras e na figura 3.4, a estatística da distribuição de raio e altura dos QDs.

É interessante notar que, sob taxas de 0,2 ML/s e 0,05 ML/s, existem QDs mais altos e largos que em 0,4 ML/s e as distribuições raio-altura seguem a mesma linha linear obtida para a amostra #C. A densidade de QDs é, respectivamente, de $1,4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ e $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ para as amostras #D e #F, valores maiores que em #B, indicando que a quantidade de material a ser depositada não se conserva nestes intervalos de fluxo baixo.

Para futuros crescimentos de QDs de InP/GaAs, podemos utilizar taxas menores de deposição, que implicam em um melhor controle técnico do volume depositado. Os parâmetros de crescimento obtidos neste trabalho, portanto, servem de base para o crescimento de amostras contendo QDs de InP. A dispersão no tamanho observada não é um problema para o estudo de propriedades ópticas de QDs individuais e, experimentalmente, pode facilitar a identificação das emissões ópticas uma vez que ocorrerão em energias diferentes. Mesmo na investigação de *ensemble* de QDs, esta dispersão não afetou os resultados obtidos neste capítulo e nos posteriores.

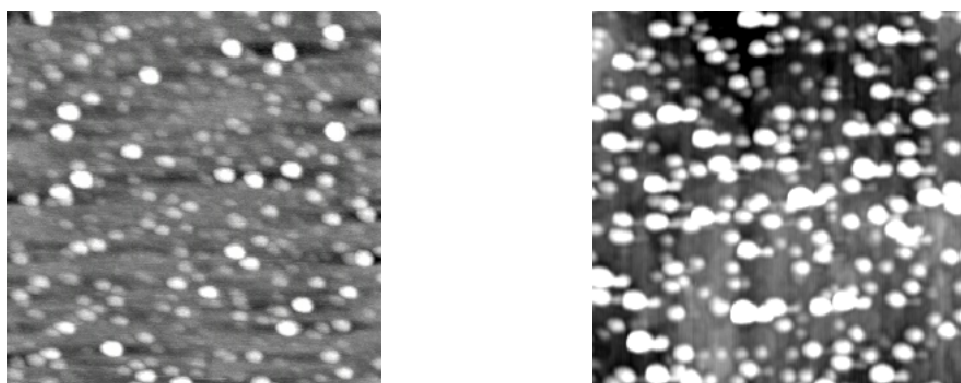


Figura 3.3: imagens de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) das amostras #D e #F.

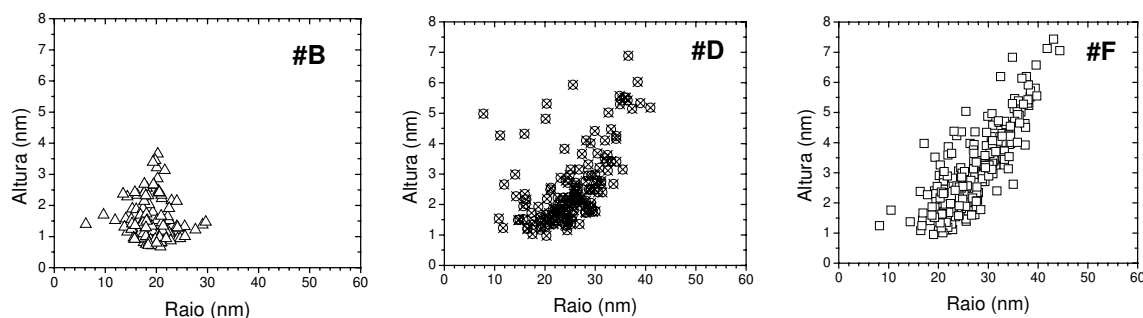


Figura 3.4: perfis obtidos a partir das imagens de AFM para as amostras #B (0,4 ML/s), #D (0,2 ML/s) e #F (0,05 ML/s)

As medidas de GID das amostras #A, #B e #C, apresentadas na figura 3.5, revelam a distribuição de tensão dos parâmetros de rede com relação ao substrato de GaAs ($a = 5,6533 \text{ \AA}$), nas direções $[220]$ e $[\bar{2}\bar{2}0]$, que fica no plano da camada. O eixo

das abcissas na figura 3.5 já foi convertido em variação do parâmetro de rede medido com relação ao parâmetro de rede do GaAs. A difração intensa em $(a - a_{\text{sub}})/a_{\text{sub}} = 0$ corresponde a planos de reflexão que tem a separação igual a do substrato de GaAs. A intensidade é mais de três ordens de grandeza maior do que as curvas mostradas na figura para $(a - a_{\text{sub}})/a_{\text{sub}}$ diferente de zero. Isso porque envolve a difração da camada de GaAs não tensionada que tem maior volume, o que daria maior intensidade de difração de raio-x.

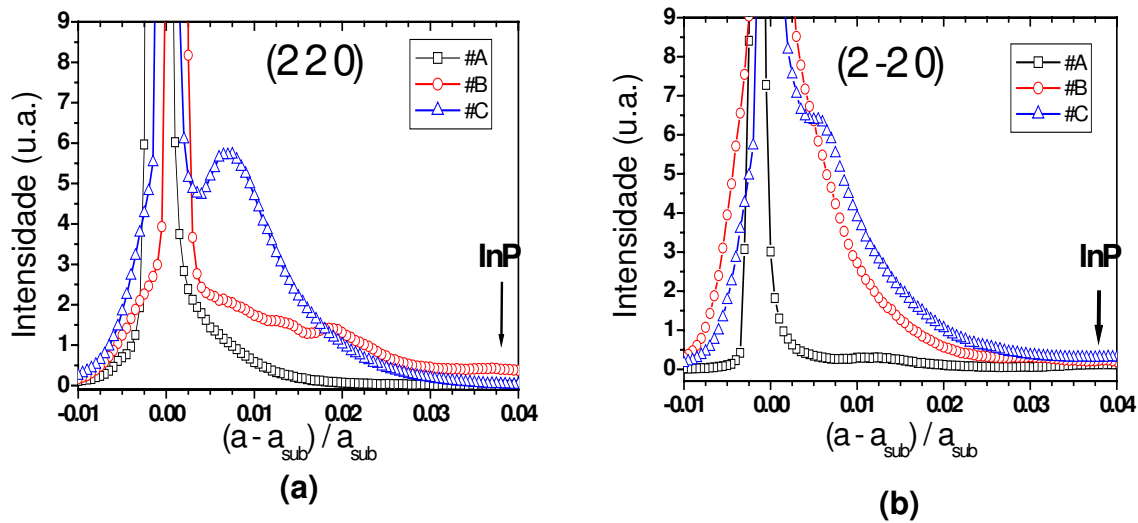


Figura 3.5: Espectros de difração de raios-X com feixe rasante (GID) medidos nos planos de difração (a) (220) e (b) $(2\bar{2}0)$.

Para amostra com baixa quantidade de InP (#A), a intensidade do sinal é também baixa indicando que o parâmetro de rede do InP está praticamente casado com o do substrato. Nas outras amostras, #B e #C, temos um sinal de difração considerável para $(a - a_{\text{sub}})/a_{\text{sub}}$ maiores que zero, com pico em 0,01, que se estende além de 0,02. Esses sinais são provenientes dos pontos quânticos de InP maiores, que aumentam o seu parâmetro de rede, incluindo também a variação do parâmetro de rede da vizinhança na camada de GaAs. É um efeito de relaxação parcial da rede, que tem sido também observado em outros pontos quânticos auto-formados, como InAs/GaAs, Si/Ge, etc. Fica evidente também nos dados de GID da figura 3.5 que esse efeito de relaxação aumenta com o volume de InP, que, em nosso caso, relaciona-se com a altura dos QDs. Cálculos baseados em *elementos finitos* [Schmidt, 2000; Pryor, 1997], para determinar a

distribuição de deformação da rede, mostram o aumento do parâmetro de rede do material que envolve o ponto quântico, ou camada matriz, e que essa tensão se estende dezenas de nanômetros ao longo da direção de crescimento, tanto abaixo como acima dos QDs quando estão cobertos. Os resultados dos cálculos mostram também que o topo tem relaxação maior do que a base, mesmo nos QDs cobertos. Os QDs descobertos podem ser favorecidos por ter mais um grau de liberdade para minimizar a energia elástica. Nas figuras 3.5 (a) e (b) indicamos também as posições de difração relativas a do InP *bulk* ($a = 5,8687\text{\AA}$) e não observamos nenhum sinal significativo nessa região. Isso sugere que os QDs não relaxam completamente.

Concluimos que a altura das ilhas tem uma dependência com a quantidade de material depositado. Alguns modelos da dinâmica de crescimento sugerem que o crescimento de QDs auto-formados, por exemplo de InP, é favorecido na região onde o parâmetro de rede está mais próximo ao do InP *bulk*. O topo dos QDs, sendo mais relaxado que outras regiões, “atrai” os átomos de In e de P a se ligarem nessa região, aumentando assim a sua altura, fato observado sobretudo na amostra #C. Este fato acarreta a grande dispersão em altura observada para os QDs de InP.

3.2) Propriedades ópticas de QDs superficiais

Na figura 3.6 apresentamos os espectros de PL das três amostras com QDs superficiais, #A, #B e #C, medidas a 2 K. Nota-se duas ou três bandas de emissão na região espectral medida. Um pico de emissão mais forte com energia em $\sim 1,49$ eV é a recombinação doador-aceitador e banda-aceitador do GaAs devido à impureza de carbono [Skrome, 1982], que é o contaminador dominante nos sistemas CBE. Um pico, que aparece muito fraco nesta figura, em $\sim 1,515$ eV, é devido a recombinação de éxcitons ligados do GaAs. As emissões ópticas atribuídas a estruturas de InP são as bandas de emissões largas que estão na região de energia menor que 1.49 eV. Dentre essas bandas, a banda de maior energia observada em todas as amostras é atribuída à WL e as bandas de menor energia aos QDs. Denotaremos estas últimas bandas por QD1 e QD2. O ombro no espectro da amostra #A é atribuído aos terraços ou estruturas do tipo pré-dots observados através da AFM. É interessante notar que a intensidade de PL dos QDs superficiais é relativamente forte, similarmente aos QDs de InP crescidos sobre

InGaP [Pistol,1995]. Esta boa eficiência óptica é devida à baixa velocidade de recombinação dos estados superficiais, que são estados não radiativos, quando comparada com, por exemplo, o GaAs [Casey, 1977; Tsen, 1989].

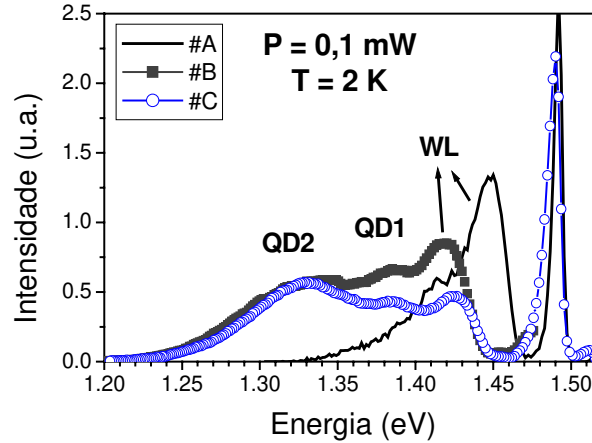


Figura 3.6: Espectros de PL para as amostras #A, #B e #C.

Nas amostras #B e #C, nota-se um deslocamento para baixa energia da emissão de WL. Um fator que contribui para este comportamento é o aumento do volume de InP, implicando em uma WL ligeiramente mais espessa nessas amostras do que na amostra #A. Para a banda de emissão da amostra #A, a cauda na região de menor energia pode ser atribuída a pontos quânticos baixos, o que correspondem a pontos quânticos tipo terraços discutidos na análise estrutural. Devido a sua baixa densidade de QDs, a probabilidade de emissão diminui comparada com a da WL, contribuindo para que a intensidade da WL seja bem mais forte do que a dos QDs.

O fator principal que define a energia de emissão dos QDs está mais relacionado à altura do que ao raio do QD, uma vez que a altura é muito menor que o raio. Em nosso caso, o raio médio é praticamente o mesmo nas três amostras. Considerando-se o confinamento unidimensional, como em um poço quântico, a energia de confinamento é inversamente proporcional ao quadrado de sua espessura. Desta forma, podemos esperar este tipo de comportamento ao correlacionarmos a emissão dos QDs com os dados de AFM obtidos, interpretando as bandas QD1 e QD2. Observamos nos dados de AFM das amostras #B e #C que as distribuições de alturas são quase bi-modais e isso deve refletir nas emissões ópticas dos QDs. Notamos que, apesar da distribuição de QDs de alturas

maiores na amostra #B ser bem inferior a de QDs menores (histograma da figura 3.2), a intensidade de luminescência dos dois conjuntos é praticamente da mesma ordem de grandeza. Este resultado pode estar relacionado com a captura de portadores por estados superficiais, que deve ser mais eficiente para QDs baixos do que nos altos, reduzindo a eficiência da luminescência em QDs baixos.

Uma vez que há mais volume de InP e QDs mais altos na amostra #C do que em #B, seria de esperar que a banda QD2 da amostra #C, que corresponde a QDs mais altos (menor energia de transição), apresentasse o pico em região de menor energia do que o observado para #B. Entretanto, isto não é observado nos espectros de PL e as bandas QD1 e QD2, em ambas amostras, emitem praticamente na mesma energia. A ausência de emissão na região de menor energia na amostra #C pode estar relacionada com a relaxação da rede que foi observada por difração de raios-X em seção anterior e que é mais pronunciada na amostra #C. A relaxação pode favorecer a criação de defeitos que servem de centros de recombinação não radiativos.

3.3) Propriedades ópticas de QDs superficiais *versus* QDs cobertos

Na figura 3.7 apresentamos o espectro de PL da amostra #B1, que foi crescida com as mesmas condições da amostra #B, porém com os QDs cobertos com uma camada de 600 Å de GaAs. Em contraste com as amostras não cobertas, sua emissão óptica é bem mais intensa e apresenta apenas uma banda larga e assimétrica, com pico em 1,41 eV e uma cauda para menores energias. Comparando a amostra #B com seu par #B1, vemos que ocorreu uma supressão das duas bandas de baixas energias, QD1 e QD2. Por outro lado, a emissão da WL é favorecida quando comparamos a intensidade relativa entre as bandas de QDs e WL.

Alguns pontos importantes podem ajudar na análise da transição óptica em estruturas com interfaces tipo-II, lembrando que, em nosso sistema, os elétrons encontram-se dentro da camada de InP, enquanto os buracos, para formar éxcitons, são atraídos por interação coulombiana e permanecem na camada de GaAs, pois o InP forma uma barreira na banda de valência. No caso de estruturas cobertas, a função de onda do buraco pode localizar-se acima ou abaixo dos QDs ou WL de InP. Já no caso dos QDs superficiais, ela pode localizar-se apenas abaixo. Outro ponto importante está relacionado

com o tempo de vida dos portadores que afeta diretamente a população de portadores na WL ou nos QDs. Em QDs superficiais este tempo de vida é reduzido substancialmente devido à eficiência de recombinação não-radiativa pelos estados de superfície. Esta redução deve ser mais drástica para camadas finas de InP, como na WL ou QDs baixos. Este fato explica o porquê da intensidade relativa de emissão da WL nas amostras #B e #C ser bem menor do que na amostra coberta #B1, em que este efeito de estados de superfície é ausente ao redor da estrutura pois a superfície está bem longe. Um terceiro ponto está relacionado com a relaxação parcial da rede, que afeta diferentemente as amostras com QDs cobertos e superficiais. Vimos nas medidas de raios-x que os parâmetros de rede dos QDs superficiais são parcialmente relaxados. Com a cobertura, essa relaxação é diminuída, forçando a manter o parâmetro de rede do substrato, como observado em outros sistemas [Miao, 2005]. É esperado, portanto, que a energia de transição dos QDs cobertos tenham deslocamento para o azul em comparação com a de QDs descobertos.

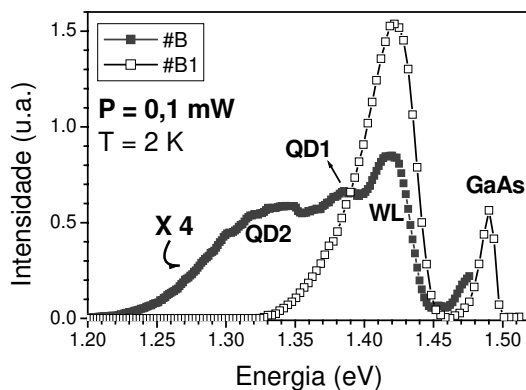


Figura 3.7: Espectros de PL para as amostras #B (QDs superficiais) e #B1 (QDs cobertos).

A diferença nos espectros de PL das amostras cobertas e descobertas mostrada na figura 3.7 pode ser entendida baseando-se nos pontos acima descritos. Na ausência de efeitos de estados de superfície, a intensidade da emissão da WL deve ser mais forte, conforme observado. A camada de cobertura, inibindo a relaxação da tensão compressiva, diminui a diferença de parâmetro de rede entre InP e o substrato de GaAs. Este fato acaba por deixar a energia de emissão dos QDs próxima à energia de emissão da WL. Um terceiro fator, não mencionado acima, que pode também favorecer a emissão da WL com relação a dos QDs, é a densidade de QDs. Se a densidade é relativamente baixa, menores 10^{10} cm^{-2} , a luminescência deve ser menos favorecida pois a

probabilidade de captura dos portadores por QDs é menor do que a probabilidade dos portadores estarem nos estados localizados da WL, que tem uma área bem maior. Neste caso, a intensidade da WL é muito maior do que a do QDs, fato que, geralmente, é utilizado para identificar amostras com baixa densidade de QDs (menores que 10^{10} cm^{-2}).

Um resultado inesperado entre QDs cobertos e superficiais é o comportamento distinto com relação à dependência da banda de emissão com a intensidade de excitação. Na figura 3.8a e b, podemos notar que o deslocamento da WL para maiores energias é bem maior para as amostras com QDs superficiais (de 10 a 20 meV) do que para cobertos (7 meV). Outro resultado interessante é que, na amostra #B, não apenas a WL sofre o *blue shift* como também as bandas de menor energia atribuídas aos QDs. Este mesmo comportamento é observado nas amostras #A e #C (figura 3.8c e d).

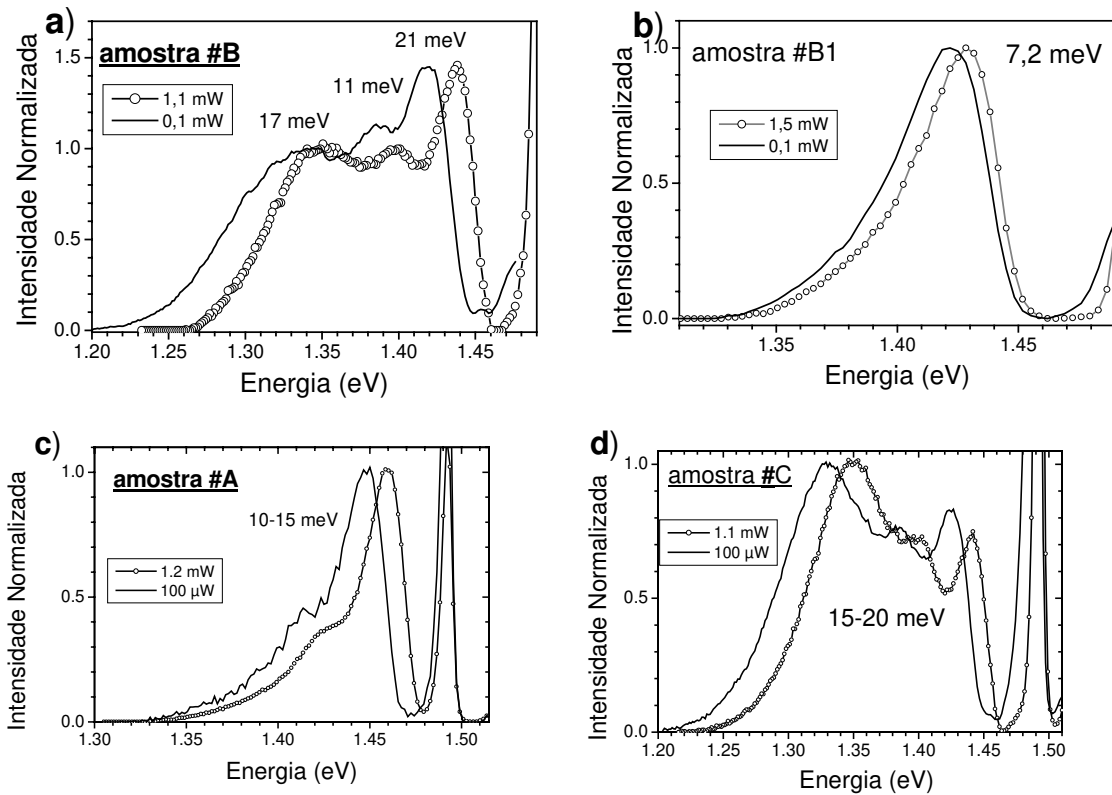


Figura 3.8: Espectros de PL para diferentes intensidades de excitação para as amostras # B, #B1, #A e #C.

O deslocamento de energia na luminescência da WL, que é maior na amostras sem cobertura do que na amostra coberta, deve estar relacionado com o perfil de potencial auto-consistente (Hartree) devido ao acúmulo de buracos na interface. A variação do perfil de potencial deve ser mais acentuada com a variação da população de buracos se os buracos estão somente em um lado, como na amostra descoberta, do que nos dois lados em amostras cobertas.

No caso de QDs, como foi observado por Nakaema e outros [Nakaema, 2002], o deslocamento de energia da banda de emissão do conjunto de QDs de InP/GaAs cobertos com o aumento da população de elétrons e buracos não é tão significativo como na WL. Por outro lado, nos QDs superficiais, os buracos ficam somente abaixo da WL, como está ilustrado na figura 3.9, em contraste com os QDs cobertos, onde os buracos se encontram acima e abaixo. Neste caso, a intensidade da interação coulombiana buraco-buraco deve ser diferente nas duas configurações e deve ser muito maior para os QDs superficiais do que para os QDs cobertos. Esse fato concorda qualitativamente com a nossa observação experimental. No entanto, é necessário um estudo mais detalhado sobre o assunto para se chegar numa conclusão definitiva.

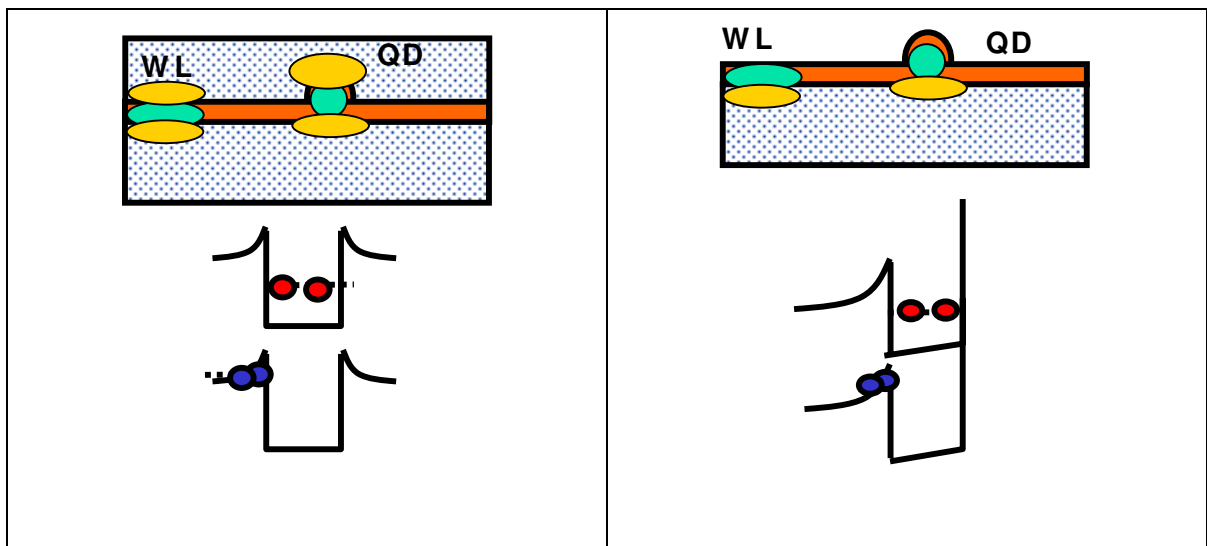


Figura 3.9: ilustração da distribuição da função de onda de elétrons e buracos e perfil de potencial em z para amostras com QDs cobertos (esquerda) e superficiais (direita).

Capítulo 4: Propriedades ópticas em conjuntos de pontos quânticos cobertos

Neste capítulo, apresentamos os resultados relativos às propriedades ópticas de conjuntos de QDs de InP/GaAs cobertos. Utilizamos as técnicas de PL, μ -PL e PL resolvida no tempo para estudar o comportamento da emissão de um conjunto de pontos quânticos em função da intensidade de excitação e temperatura. Através destas medidas foi possível extrair dados como a energia de ativação, associando-a com a energia de ligação excitônica, e o tempo de recombinação. Dividimos o capítulo em três partes de acordo com o tipo de medida realizada.

4.1) Fotoluminescência *versus* intensidade de excitação

A fotoluminescência nos fornece um retrato da ocupação de estados no conjunto (*ensemble*) de QDs. Apresentaremos resultados de PL e μ -PL em função da intensidade de excitação, em medidas realizadas a 2 K, referentes a 4 amostras: #D1, #D2, #E1 (crescidas sob taxa de 0,2 ML/s), e #F1 (crescida sob taxa de 0,05 ML/s). Em todas foram depositadas nominalmente 5,2 ML com exceção de #E1, com 5 MLs.

Na figura 4.1, temos o espectro de PL a 2 K das amostras estudadas. Como nas medidas com QD superficiais, temos emissão óptica centrada em $\sim 1,49$ eV, referente à recombinação doador-aceitador e banda-aceitador, seguida da recombinação excitônica em 1,515 eV, ambas provenientes da camada de GaAs *bulk*. A amostra #D1 apresenta o pico da emissão em 1,43 eV com largura de linha de 80 meV, enquanto que na amostra #D2 temos 1,40 meV e 50 meV. Por outro lado, a amostra #E1 nos revela uma banda de emissão com máximo em 1,46 eV com largura de linha de 20 meV e uma cauda para baixas energias similar ao espectro da amostra #B1 apresentada no capítulo 3. A assimetria representada pela cauda em menor energia é atribuída aos QDs, enquanto a

emissão mais estreita em maior energia é atribuída à WL. O fato desta cauda em menor energia ser menos intensa indica que nesta amostra temos uma baixa densidade de QDs, como evidenciado por imagens de AFM, prevalecendo assim a emissão da WL.

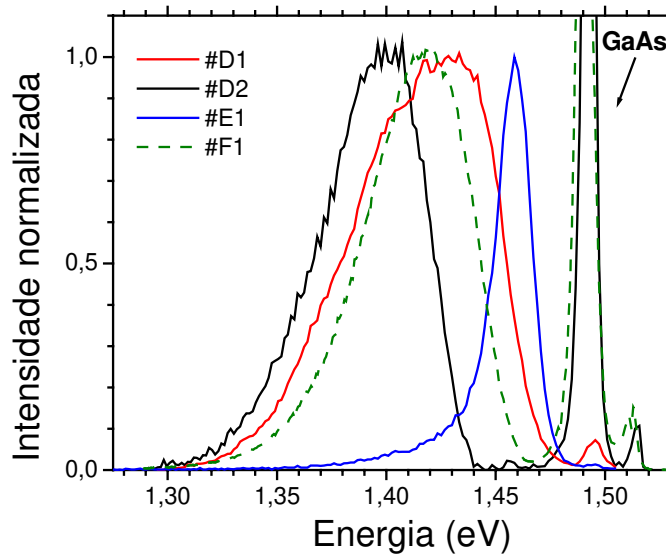


Figura 4.1: Espectros de PL das amostras estudadas neste capítulo: #D1 (mistura na emissão de QDs e WL), #D2 (majoritariamente QDs), #E1 (majoritariamente WL) e #F1 (QDs em taxa de crescimento menor).

A amostra #F1, crescida com menor taxa, apresenta emissão na região de $\sim 1,42$ eV com largura de ~ 50 meV. Tanto nesta amostra como na amostra #D2, atribuímos as bandas de emissão à recombinação dos portadores nos QDs. A emissão da WL nessas amostras é praticamente desprezível, como veremos nas medidas de PL em função da intensidade de excitação, indicando que a densidade de QDs é grande. A energia do ponto máximo na banda de emissão depende basicamente da altura média dos QDs, que pode variar de amostra para amostra. Como a largura de linha das bandas tende a ser maior para conjuntos de QDs com maior dispersão de tamanho, isso significa que os QDs dessas amostras tem dispersão relativamente grande, que está de acordo com as observações experimentais de medidas de AFM em QDs superficiais descritas no capítulo anterior. É interessante notar que as diferentes taxas utilizadas não alteraram significativamente o pico de emissão na PL.

Em contraste com estas amostras, #D1 (que exibe maior largura de linha) está em um estágio intermediário entre #F1 (ou #D2), com emissão majoritária de QDs, e #E1, com emissão majoritária da WL. Esta afirmativa encontra respaldo nos resultados mostrados a seguir.

A técnica de μ -PL foi utilizada quando necessitamos de medidas com alta intensidade de excitação. Na amostra #E1, aumentando-se a intensidade de excitação em 4 ordens de grandeza observamos claramente um deslocamento para altas energias do pico de emissão mais forte atribuído à WL (figura 4.2). No caso da cauda, atribuída à emissão de QDs, no entanto, é difícil de fazer uma análise direta. Através do ajuste da soma de duas funções gaussianas com esses dados experimentais notamos que a banda de menor energia atribuída aos QDs praticamente não se desloca com o aumento da intensidade de excitação. O deslocamento da emissão da WL é da ordem de 7 meV.

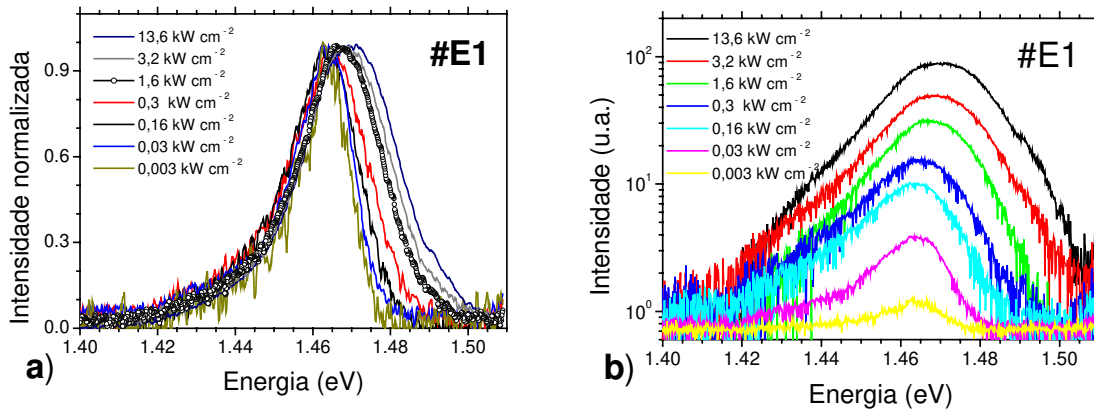
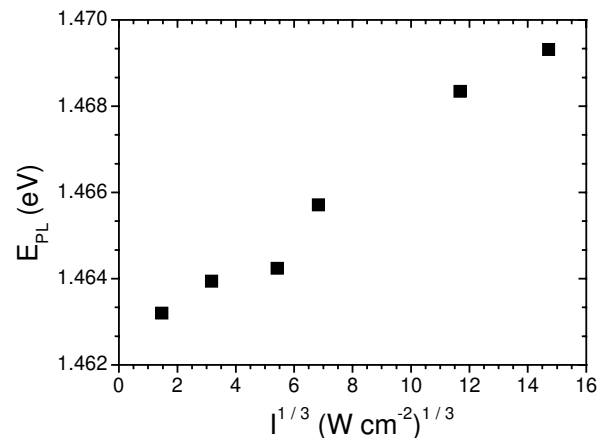


Figura 4.2 – Espectros de μ -PL da amostra #E1 variando-se a intensidade de excitação: a) intensidade normalizada na emissão principal e b) intensidade absoluta em escala logarítmica.

Figura 4.3: Energia do pico de emissão da WL em função da intensidade de excitação elevada à 1/3: comportamento típico de um poço quântico de interface com alinhamento de bandas tipo-II.



Na figura 4.3, apresentamos o gráfico da energia da posição do pico de emissão, atribuída a WL, em função da intensidade de excitação I elevada à potência de 1/3.

Observamos que a energia do pico segue o comportamento linear com $I^{1/3}$, como esperado para um poço quântico com alinhamento das bandas tipo-II mencionado no capítulo 1.

Na figura 4.4 apresentamos os espectros de PL das amostras #D2 e #F1 para diferentes intensidades de excitação. Para intensidades de excitação altas, há o aparecimento de um pequeno “ombro” na região de 1,46 eV atribuída à emissão da WL. A forte emissão na região de $\sim 1,40$ eV e o fato da WL aparecer apenas em intensidades de excitação da ordem de 1 kW cm^{-2} é um indicativo que estas amostras apresentam uma alta densidade de QDs. Como a WL localiza-se em uma região de maior energia, é necessário primeiro o preenchimento dos QDs pelos portadores fotogerados para o posterior preenchimento da WL, indicado pelas emissões ópticas. O deslocamento da banda larga de QDs em ambas amostras é muito pequeno ($\sim 1 \text{ meV}$), tal como em #E1.

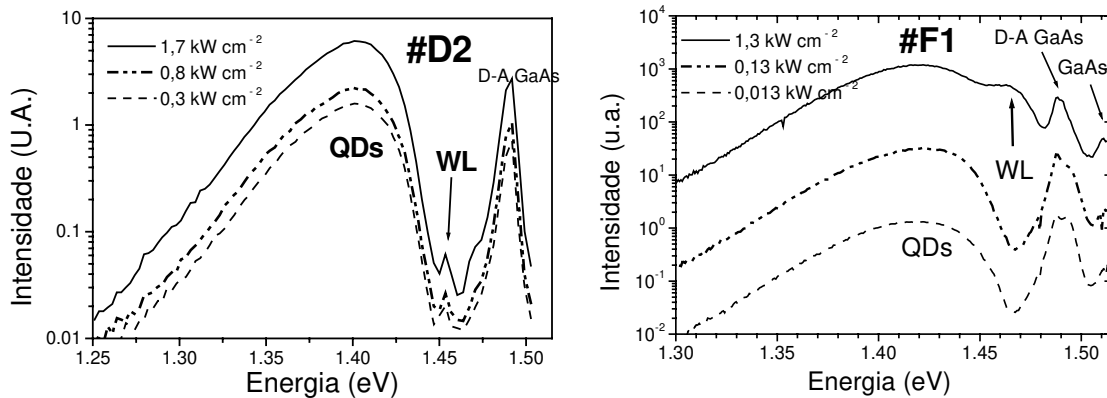


Figura 4.4: Espectros de PL variando-se a intensidade de excitação, nas amostras #D2 e #F1.

Com base nestes extremos, entre uma amostra com emissão majoritária da WL (#E1) e outras com emissão majoritária de QDs (#D2 e #F1), notamos que a amostra #D1 exibe um comportamento intermediário. Podemos perceber pela figura 4.5 que, ao aumentarmos a intensidade de excitação, a intensidade da cauda em baixas energias torna-se relativamente mais fraca do que na região do pico e a posição do pico de emissão se desloca razoavelmente. Este comportamento sugere que a densidade de QDs é intermediária e, com o aumento da intensidade de excitação, a WL começa a dominar a emissão, deslocando a banda de emissão para altas energias.

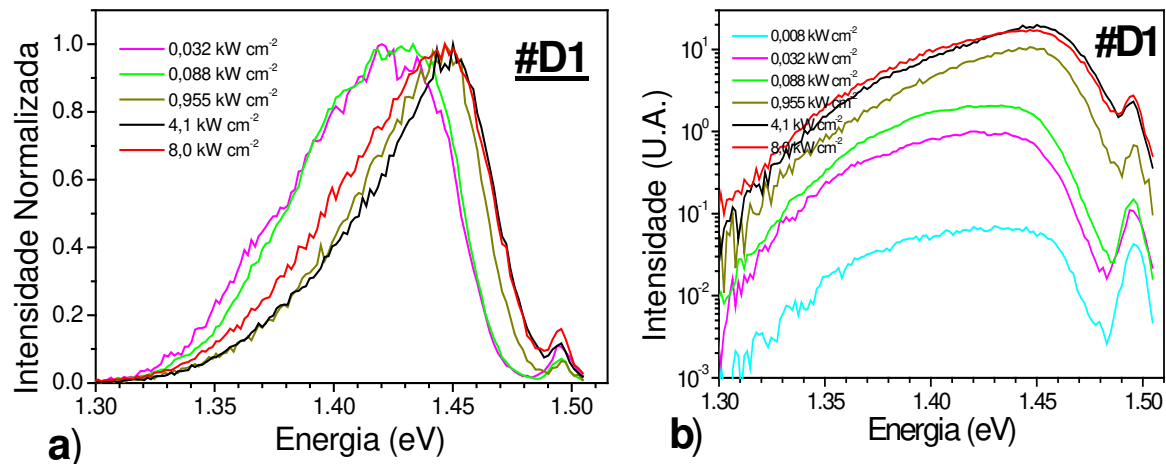


Figura 4.5 – Espectros de μ -PL da amostra #D1 variando-se a intensidade de excitação: a) intensidade normalizada na emissão principal e b) intensidade absoluta em escala logarítmica.

4.2) Fotoluminescência (PL) *versus* temperatura

Nesta seção, apresentamos as medidas de PL em função da temperatura para as amostras #D1, #D2 e #E1 realizadas com potência de excitação de 7 mW. Este tipo de medida nos fornece informações relativas aos fenômenos que acarretam a distribuição de portadores em diferentes QDs e a energia de ativação, pois, com o aumento da temperatura, a energia térmica média dos portadores fotocriados pode se tornar significativa em relação às energias de ligação excitônica e de confinamento dos portadores envolvidos.

Os espectros de PL em função da temperatura das amostras #D1, #D2 e #E1 encontram-se nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8 respectivamente. Na amostra #D1, que exibe uma banda larga a baixas temperaturas, nota-se que não há queda da intensidade até aproximadamente 60 K, enquanto o pico da emissão desloca-se ~ 50 meV para baixa energia com o aparecimento de uma cauda na região de maiores energias. Este deslocamento prossegue até 90 K, quando a posição do pico se estabiliza em 1,34 eV e sua intensidade passa a cair significativamente.

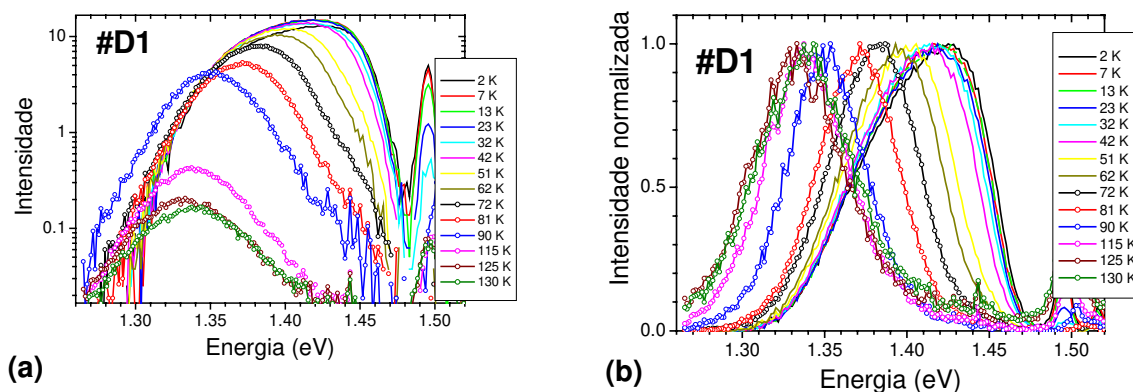


Figura 4.6 – Espectros de PL em função da temperatura da amostra #D1: a) intensidade absoluta em escala logarítmica e b) intensidade normalizada na emissão principal.

Os espectros da amostra #D2, cuja emissão é devida somente aos QDs, exibem um comportamento análogo. A intensidade mantém-se praticamente constante até 40 K e seu pico desloca-se 20 meV nesse intervalo. Com o aumento da temperatura, o deslocamento é maior e a intensidade reduz-se significativamente a partir de 80 K até que acima de 120 K a intensidade da emissão passa a ser muito fraca.

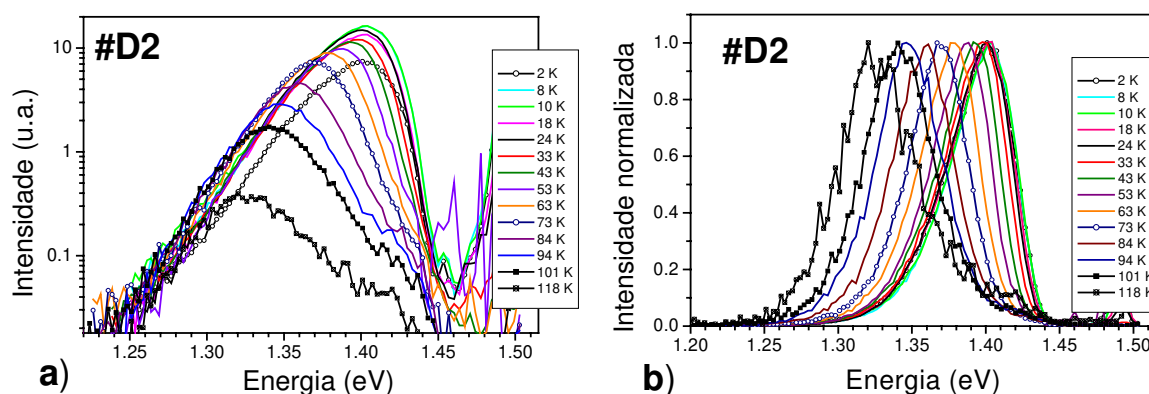


Figura 4.7– Espectros de PL em função da temperatura da amostra #D2: a) intensidade absoluta em escala logarítmica e b) intensidade normalizada na emissão principal.

Na amostra #E1, cuja emissão majoritária é devida à WL, a intensidade da WL exibe uma redução a partir de 20 K, mas a sua posição em energia não é alterada significativamente como nos QDs. Por outro lado, a partir de 50 K a emissão é dominada praticamente pelos QDs. Tal como nas outras amostras, estes QDs exibem um forte deslocamento da posição do pico com o aumento da temperatura.

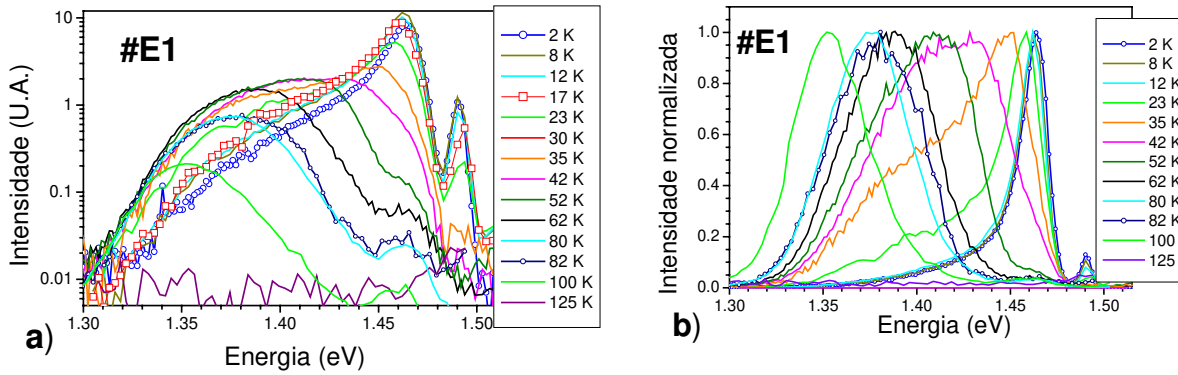


Figura 4.8 – Espectros de PL em função da temperatura da amostra #E1: a) intensidade absoluta em escala logarítmica e b) intensidade normalizada na emissão principal.

Analisaremos a seguir o comportamento do pico de emissão dos conjuntos de QDs em função da temperatura. O aumento da temperatura acarreta a mudança no parâmetro de rede do material, que influencia diretamente na energia de gap. Em um material *bulk* o comportamento da energia de gap é bem descrito pela equação de Varshni [Varshni, 1967]:

$$E_g = E_g(0) - S_v k_B \theta_v \left[\frac{T^2}{\theta_v^2 + \theta_v T} \right],$$

onde S_v e θ_v são parâmetros de ajuste. No caso do GaAs e InP *bulk*, os parâmetros encontram-se listados abaixo [Beaudoin, 1997].

Tabela 4.1: parâmetros utilizados na equação de Varshni para o GaAs e InP *bulk*.

	GaAs	InP
$E_g(0)$ (eV)	1,5191	1,4236
S_v	6,30	5,35
θ_v (K)	199,4	228,0

O deslocamento em energia do *ensemble* de QDs não pode ser relacionado diretamente ao deslocamento em energia de um único QD. Medidas de *single-QD* em função da temperatura não são triviais, uma vez que a dilatação térmica do suporte que contém a amostra assim como a oscilação térmica característica introduzem uma movimentação mecânica no sistema de medida que pode ocasionar a perda do sinal do

QD em questão. Ortner *et al.* [Ortner, 2005] realizaram esta medida em QDs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, indicando que o deslocamento em energia para os QDs individuais tem como mecanismos dominantes a forte dependência com a mudança de parâmetro de rede e interação elétron-fônon no sistema, tal como no *bulk*, ou seja, relações semiempíricas como a equação de Varshni descrevem razoavelmente o comportamento do pico de emissão de um QD individual. Em nosso caso, no intervalo de temperatura estudado temos um deslocamento de $\sim 15\text{-}20\text{ meV}$.

Na figura 4.9, temos os picos de emissão das três amostras em função da temperatura. Nota-se que a emissão da WL não é muito afetada, como no caso do *bulk*, enquanto para os *ensembles* de QDs o deslocamento é de $60\text{-}80\text{ meV}$. Este tipo de comportamento foi verificado em conjuntos de QDs de outros sistemas como o InAs/GaAs [Sanguinetti, 1999] o qual discutiremos a seguir.

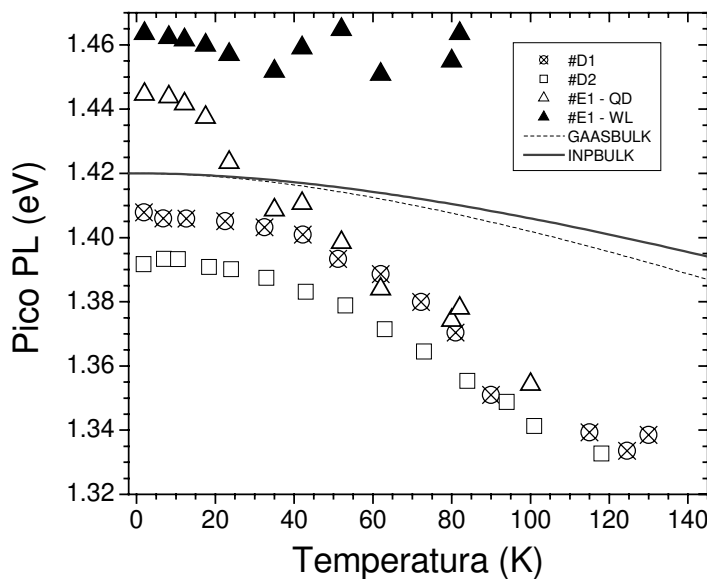


Figura 4.9: posições dos picos de energia em função da temperatura das amostras #D1, #D2 e #E1. As linhas correspondem a variação da energia do gap para InP e GaAs *bulk* em função da temperatura, dada pela equação de Varshni.

A dinâmica deste processo é esquematizada na figura 4.10. Uma vez que os portadores são fotogerados na barreira de GaAs , temos sua relaxação, a baixas temperaturas, para os estados de menor energia, ou seja, em média a recombinação é devida à WL, no caso de baixa densidade de QDs, ou devido aos QDs quando sua densidade é alta (figura 4.10a). Quando a temperatura aumenta, os elétrons que ocupam estados localizados na WL se tornam livres, por excitação térmica, e se difundem ao longo

da WL. Estes elétrons são facilmente capturados pelos QDs. Efeito semelhante ocorre em QDs mais baixos, que possuem níveis de energia próximo dos estados da WL. Este processo favorece os QDs com níveis de energia mais baixos (QDs maiores), pois eles possuem níveis de energia mais profundos com relação aos estados contínuos da WL (figura 4.10b). Sob esta dinâmica, o principal efeito do aumento de temperatura na recombinação óptica é o aumento da probabilidade de emissão dos QDs com emissão em menores energias, ou seja, os QDs de maior altura passam a dominar a recombinação (figura 4.10c). Note que à alta temperatura ($T \sim 100$ K) os dados experimentais convergem para $\sim 1,34$ eV na figura 4.9. Isto indica que os QDs que contribuem na emissão a alta temperatura são semelhantes nas 3 amostras.

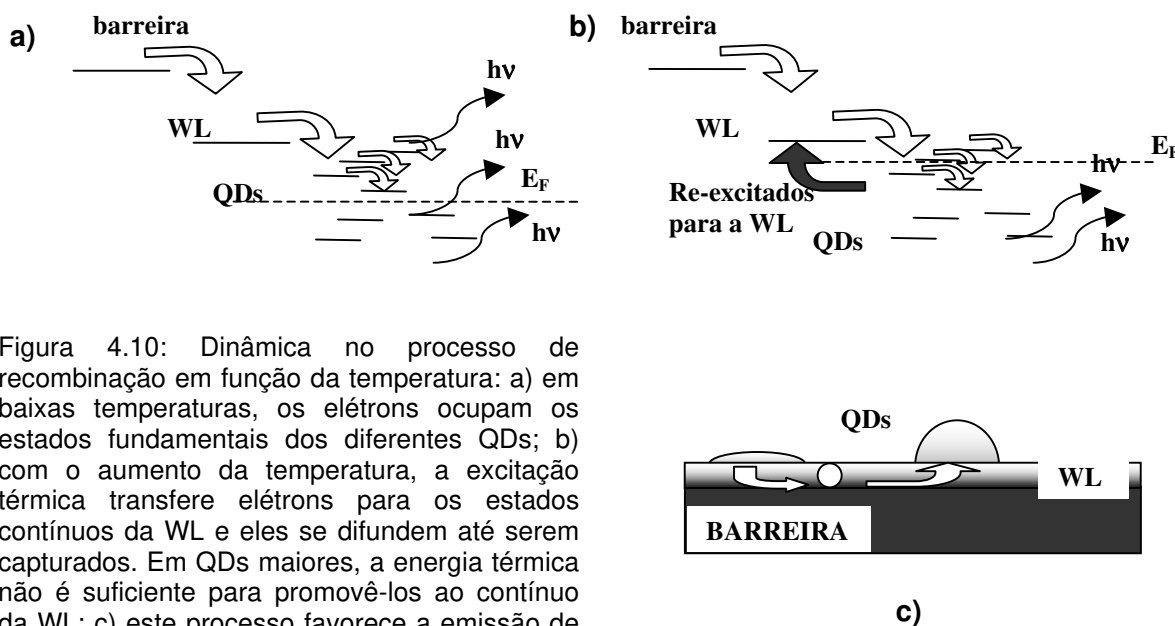


Figura 4.10: Dinâmica no processo de recombinação em função da temperatura: a) em baixas temperaturas, os elétrons ocupam os estados fundamentais dos diferentes QDs; b) com o aumento da temperatura, a excitação térmica transfere elétrons para os estados contínuos da WL e eles se difundem até serem capturados. Em QDs maiores, a energia térmica não é suficiente para promovê-los ao contínuo da WL; c) este processo favorece a emissão de QDs de menor energia.

A queda na intensidade de PL com o aumento da temperatura, por outro lado, deve-se à quebra da ligação entre os portadores de cargas opostas de forma que não haja recombinação óptica. No caso de QDs e QW de interface tipo-I, a energia térmica para que ocorra esta queda deve ser suficiente para que um dos portadores seja expulso do QD ou QW, ultrapassando a barreira de potencial entre os materiais. Este valor de energia é chamado de energia de ativação. Em nosso caso, estamos interessados na energia necessária para que o mecanismo de recombinação óptica não ocorra. No caso

de variação com a temperatura, a queda na intensidade de PL é bem descrita pela equação de Arrhenius:

$$R = A \exp (-E_A / k_B T),$$

onde R é a taxa na qual o mecanismo de falha na recombinação óptica ocorre, A é uma constante e k_B é a constante de Boltzmann. Desta forma, a relação da intensidade de PL pelo inverso da temperatura nos fornece a energia de ativação E_A , como mostrado na figura 4.11.

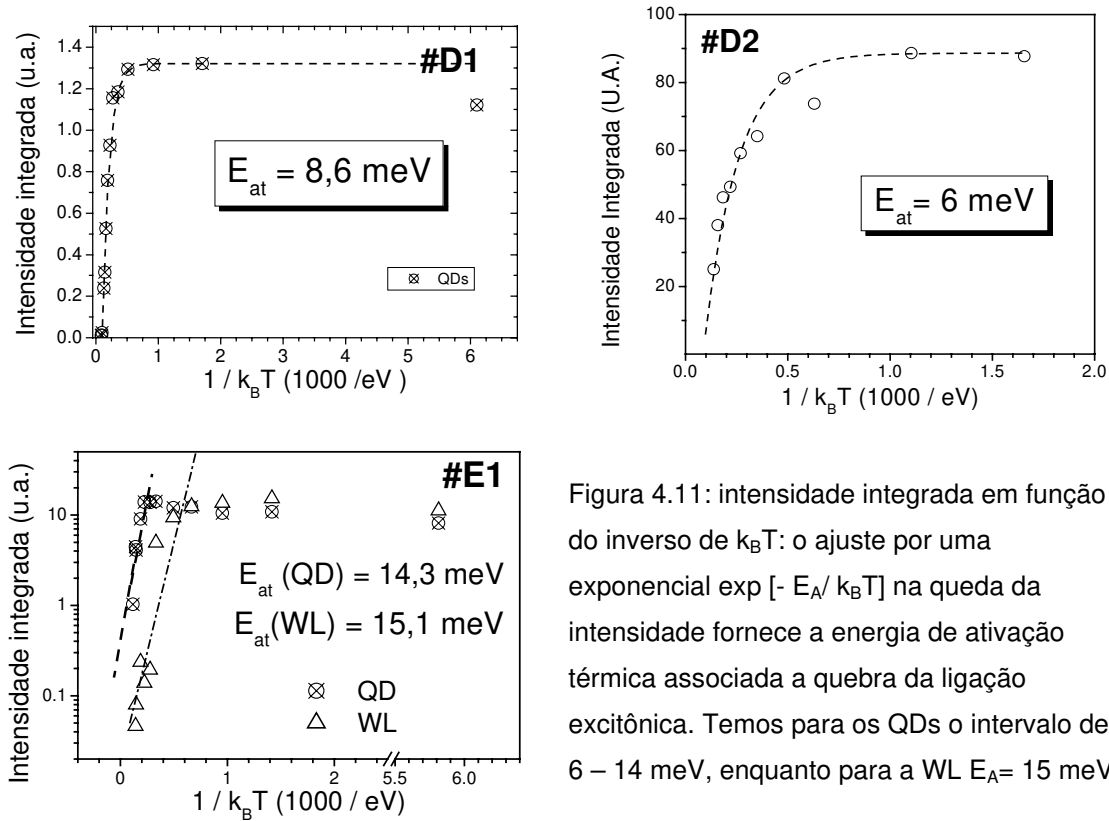


Figura 4.11: intensidade integrada em função do inverso de $k_B T$: o ajuste por uma exponencial $\exp [-E_A / k_B T]$ na queda da intensidade fornece a energia de ativação térmica associada a quebra da ligação excitônica. Temos para os QDs o intervalo de 6 – 14 meV, enquanto para a WL $E_A = 15 \text{ meV}$.

Para as amostras #D1 e #D2, determinamos os valores da energia de ativação térmica de 8,5 meV e 6 meV respectivamente. Já para a amostra #E1, em que a emissão óptica da WL é mais forte, temos os valores de 14,3 meV para os QDs e 15,1 meV para a WL. Em contraste, as energias de ativação típicas de QDs tipo-I são da ordem de centenas de meV, como no InAs/GaAs (300 meV) e InGaAs/GaAs (200 meV) [Fafard, 1996].

Como vimos, o aumento da energia térmica média faz com que os portadores confinados tridimensionalmente vençam o potencial de confinamento a que estão sujeitos. Em QDs tipo-I, a ordem de grandeza do potencial de confinamento é muito maior que a energia de ligação excitônica. A diminuição da intensidade de PL, nesse caso, ocorre quando um dos portadores escapa deste potencial de confinamento com uma energia de ativação da mesma ordem. No caso de QDs de InP/GaAs, apenas o elétron está confinado, com barreira de ~ 300 meV, e o buraco ligado apenas por atração coulombiana. Ou seja, a redução na recombinação óptica pode ocorrer se a energia térmica for suficiente para quebrar a energia de ligação entre elétron e buraco (excitônica). Por esta razão, associamos a energia de ativação à energia de ligação excitônica dos QDs de InP/GaAs.

As energias de ativação E_A observadas para as amostras #D1 e #D2, de 8,5 meV e 6 meV respectivamente, são portanto atribuídas à energia de ligação do éxciton em QDs de InP/GaAs. Para amostra #E1 ($E_A \sim 14$ meV), em que a energia de ativação é praticamente o dobro da observada para #D1 e #D2, este valor pode estar relacionado com éxcitons carregados (como X^-) ou bi-éxcitons (XX). Notando que para $T > 60$ K as energias de transição são parecidas para as três amostras, a redução da luminescência é proveniente de QDs de tamanhos similares, no caso, os maiores. Na amostra #E1, em particular, a densidade de QDs é baixa e por isso a emissão óptica da WL é dominante a baixas temperaturas. Isto significa que o número de elétrons por QD e por unidade de tempo é maior do que nas outras amostras. Podemos estimar aproximadamente a densidade de portadores fotocriados com um erro de uma ordem de grandeza. A potência do laser (linha 514,5 nm) utilizado é de 1 mW e o diâmetro do feixe sobre a superfície da amostras é de ~ 200 μm . Isso daria uma taxa $(P_{\text{laser}}/h\nu) / \pi R^2$, onde R é o raio do feixe do laser) de $\sim 10^{19}$ fótons $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Considerando a conversão destes fótons em portadores, e que, efetivamente, há a conversão de apenas 1 % dos fótons, os portadores que caem nos pontos quânticos com um tempo de recombinação de ~ 1 ns, daria-nos uma média de portadores de aproximadamente 10^9cm^{-2} , com erro de uma ordem de grandeza. A medida de AFM de #E1 é apresentada no capítulo 5 e sua densidade é estimada em $\sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$. Dentre esses pontos quânticos somente aqueles com tamanhos maiores são ocupados a altas temperaturas. Portanto, há chance de ter mais de um elétron por QD em um certo tempo, o que deve acarretar em média uma energia de ativação térmica maior.

A energia de ionização do éxciton é maior na WL como observado também na amostra #E1. Como a WL é um poço quântico muito fino (de espessura ~ 13 Å), a penetração da função de onda na barreira é maior que no caso dos QDs. Isto acarreta uma superposição maior das funções de onda dos elétrons e dos buracos na direção de crescimento z , que contribui para o aumento da energia de ligação excitônica. Por outro lado, com o aumento de temperatura os portadores na WL podem facilmente migrar para os pontos quânticos, reduzindo assim a probabilidade de recombinação e, conseqüentemente, diminuindo a intensidade de PL. Esse fato também contribui para a energia de ativação térmica. Portanto, nesse caso, a energia de ativação térmica não pode ser atribuída somente a energia de ligação do éxciton na WL.

3.3) Fotoluminescência resolvida no tempo

As medidas de resolução temporal foram realizadas a 6 K, com excitação através de um laser pulsado de Ti-Sa centrado em 760 nm, em duas amostras: #D2 (com emissão majoritária de QDs) e #E1 (com emissão majoritária da WL). No sistema de PLRT utilizando-se uma **streak-camera** é possível obter simultaneamente os espectros em função do comprimento de onda e em função do tempo. Em nanoestruturas de interface tipo-I, os valores observados no tempo de recombinação variam de 0,5 ns a 1 ns [Morris, 1999].

Na figura 4.12a apresentamos um espectro de PLRT da amostra #E1. O eixo das abcissas está relacionado ao comprimento de onda λ da emissão e as ordenadas ao tempo t . Podemos notar que o tempo de decaimento não é constante em λ . Na figura 4.12b mostramos o comportamento em relação a t para três diferentes energias. O decaimento observado possui o comportamento de uma exponencial simples $I = I_0 \text{Exp}[-t / \tau]$, onde τ é o tempo de decaimento. Notamos que o tempo de decaimento é menor na região de maior energia.

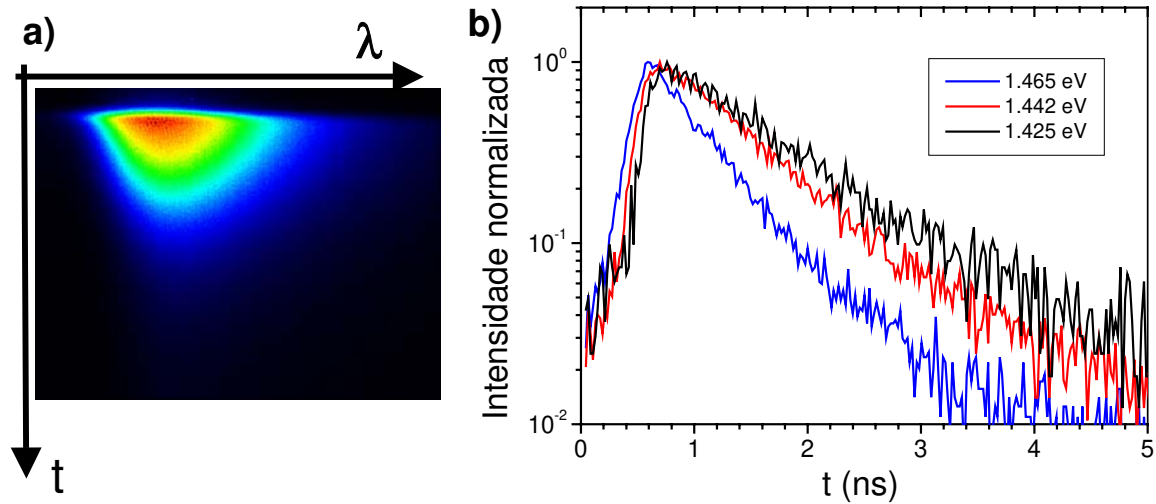


Figura 4.12: a) imagem de um espectro típico de PL resolvida no tempo; b) o decaimento temporal da luminescência é uma exponencial $I = I_0 \text{Exp}[-t / \tau]$, onde τ é o tempo de decaimento. Nota-se que τ possui uma dependência com a energia de emissão.

Na figura 4.13, apresentamos os dados de τ obtidos para diferentes energias e intensidade de excitação. O tempo de recombinação τ dos QDs de mais baixa energia situa-se na faixa de 1,2 ns, enquanto que na região de maior energia τ tende a cair. Não observamos uma variação significativa de τ com a intensidade de excitação.

Em ambas amostras τ cai de forma monotônica com a energia de transição até 0,6 ns. Espera-se que os estados excitados exibam uma recombinação mais rápida do que o estado fundamental devido a dois fatores: i) transferência de carga para região de menor energia e ii) maior superposição das funções de onda do par elétron-buraco em estados excitados. Comportamento semelhante deve ocorrer para a WL.

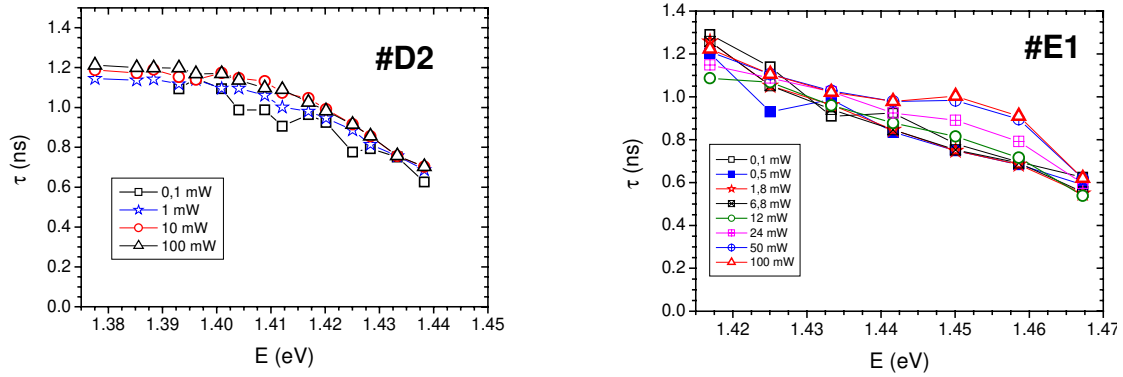


Figura 4.13: Tempos de recombinação em função da energia para diversas intensidades de excitação: amostras #D2 (à esquerda) e #E1 (à direita).

Um fato ainda intrigante é o baixo valor de τ observado para os nossos QDs (da mesma ordem de QDs tipo-I) uma vez que trata-se de um alinhamento de bandas tipo-II. Abre-se, desta forma, a possibilidade de futuros trabalhos com o propósito de identificar a causa deste comportamento. Comparado com os dados obtidos para outros sistemas tipo-II como, GaSb/GaAs, tem sido observado τ da ordem de dezenas de nanosegundos [Hatami, 1998; Born, 2001].

Capítulo 5: Propriedades de pontos quânticos individuais

Neste capítulo, apresentamos os resultados relativos às propriedades magneto-ópticas de QDs individuais de InP/GaAs. Através de μ -PL, foi possível isolar a emissão de pontos quânticos individuais e aplicar um campo magnético externo para estudar os efeitos diamagnético e Zeeman. O deslocamento diamagnético observado é típico de estruturas de baixa dimensionalidade, pois é bem menor que em *bulk*, e não é observada nenhuma correlação com a energia de emissão. No caso do desdobramento Zeeman, o fator-g excitônico mantém-se constante em um intervalo de energia de 80 meV. A análise individual de QDs foi fundamental no estudo do fator-g excitônico e é o primeiro estudo realizado em estruturas tipo-II.

5.1) Medidas de QDs individuais (*single-QD*)

Do conjunto de quatro amostras mencionado no capítulo anterior, a amostra #E1 apresenta baixa intensidade de emissão óptica em comparação com a WL, o que indica que ela deve possuir uma densidade de QDs mais baixa que as outras. A distribuição de tamanho (altura x raio), obtida por medidas de AFM em QDs superficiais crescidos na mesma condição dos QDs cobertos, e seu espectro de macro-PL estão ilustrados na figura 5.1. No espectro de PL temos o ajuste por duas funções gaussianas que ilustram as emissões dos QDs e WL. A dispersão em raio não deve alterar significativamente a energia de confinamento do elétron no QD como a altura, uma vez que a razão entre estas dimensões pode chegar a uma ordem de grandeza (figura 5.1). A densidade de QDs é de $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Desta forma, atribuímos a emissão de baixa energia aos QDs mais altos.

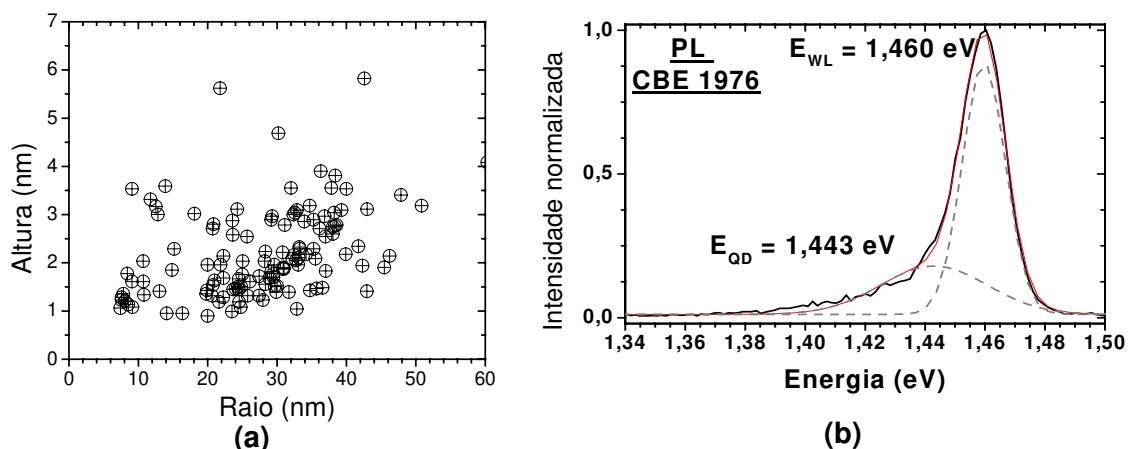


Figura 5.1 – detalhes da amostra #E1: a) distribuição raio-altura; b) espectro de PL a 6 K, que pode ser bem ajustado por duas gaussianas. A gaussiana na região de menor energia é associada aos QDs.

A medida de μ -PL nesta amostra foi realizada no magneto-criostato do Grupo de Propriedades Ópticas do IFGW-Unicamp. No suporte em que se encontra a amostra é acoplada uma objetiva que permite que o laser seja focado com um diâmetro médio de 10 μm , restringindo a área a ser analisada. Utilizamos a linha 488 nm de um laser de Ar^+ como fonte de excitação e a luminescência foi coletada em um espectrômetro simples com grade de 1800 linhas/mm e analisada em uma câmera CCD com resolução experimental de 200 μeV . A vantagem dessa configuração, comparada com a convencional utilizando-se fotomultiplicadora, é que a CCD permite a integração simultânea de uma ampla região em comprimento de onda em determinado intervalo de tempo, melhorando a relação sinal-ruído. A figura 5.2 mostra um espectro típico de μ -PL com intensidade de excitação de 10 mW cm^{-2} . A emissão de um QD individual é caracterizada por uma linha estreita, limitada à resolução do equipamento, similar à emissão de átomos.

Denominamos de X_A e X_C as emissões mais intensas, atribuídas a éxcitons no estado fundamental de 2 QDs diferentes. Na região acima de 1,41 eV, a densidade de emissões aumenta em conformidade com a cauda observada em PL convencional. Como a dispersão em altura dos QDs é grande, encontramos emissões de QDs em um intervalo grande de energia. Pela densidade estimada, estamos analisando em torno de 100 QDs, porém observamos um número menor de linhas de emissão. Esta diferença pode estar

relacionada a QDs não-radiativos devido a centros não-radiativos localizados na vizinhança destes.

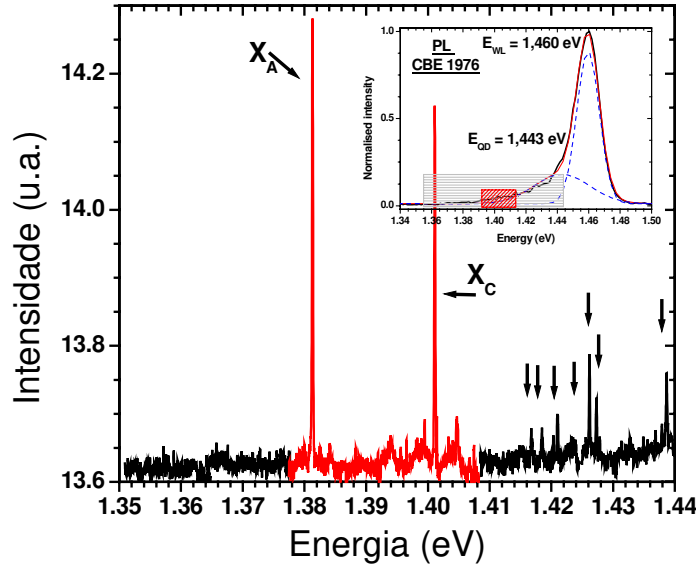


Figura 5.2 – Espectro de μ -PL na amostra #E1 com baixa intensidade de excitação: as linhas mais finas são atribuídas à recombinação dos éxcitons formados em QDs isolados.

Na figura 5.3, temos os espectros de μ -PL medidos em função da intensidade de excitação. A partir da emissão isolada de X_A (1,381 eV) e X_C (1,401 eV), com o aumento da geração de portadores, os estados de maior energia nos QDs passam a ser ocupados. Observamos esta evolução na transição entre 2 e 8 mW cm^{-2} quando surgem emissões mais largas, da ordem de 500 -700 μeV . Estes picos adicionais podem ser emissões de multi-éxcitons ou tríons ou simplesmente emissões de outros QDs. Por exemplo, em 14 mW cm^{-2} , uma emissão mais estreita aparece, a qual denominamos X_B . Com o aumento da potência do laser, a intensidade na lateral do foco do feixe incidente aumenta, iluminando outros QDs.

Na figura 5.4 está ilustrado o comportamento da intensidade destas linhas de emissão em função da intensidade de excitação. Nota-se que as linhas X_A e X_C chegam a um máximo e diminuem. Simultaneamente, outros picos mais largos aparecem no decréscimo dos primeiros. A redução na intensidade dos picos X_A e X_C é atribuída à diminuição da probabilidade de emissão do éxciton X^0 quando a emissão de outros estados de muitos portadores, como bi-éxcitons ou tríons, aumenta.

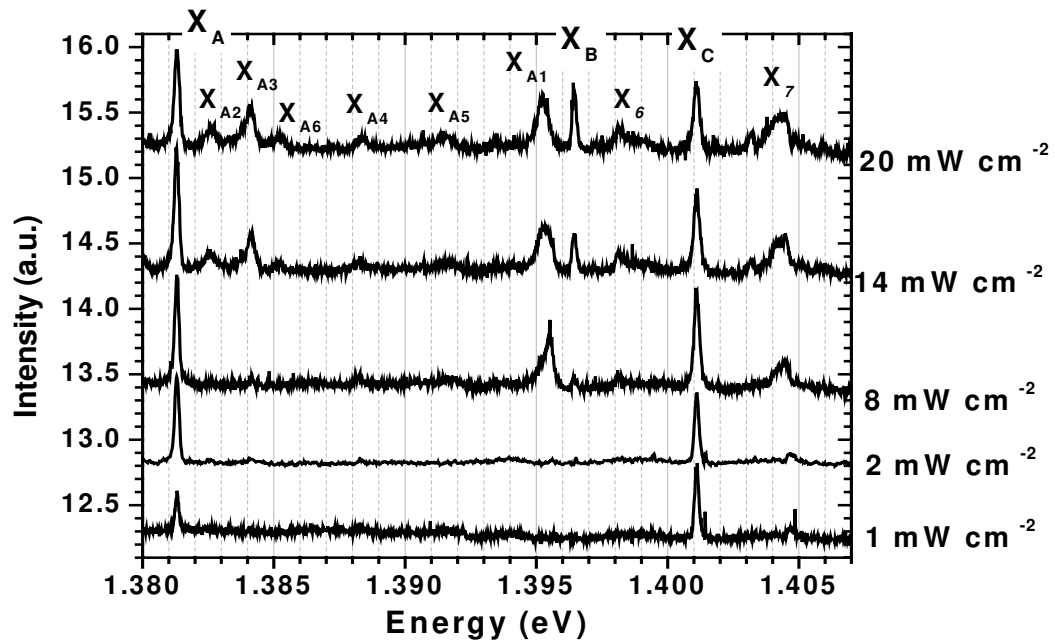


Figura 5.3: μ -PL em função da intensidade de excitação.

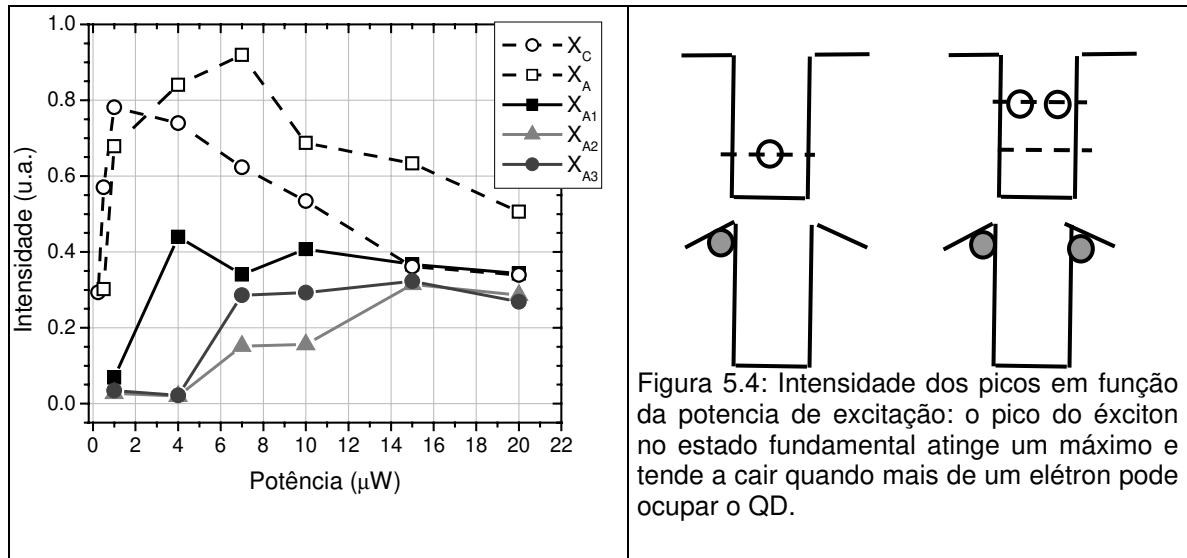


Figura 5.4: Intensidade dos picos em função da potência de excitação: o pico do éxciton no estado fundamental atinge um máximo e tende a cair quando mais de um elétron pode ocupar o QD.

Entretanto, como se pode notar, é difícil correlacionar qual emissão de estado de muitos portadores corresponde a determinado QD, assim como distinguir as emissões de QDs vizinhos que estão sendo populados. Geralmente, apenas a restrição da área a ser analisada através da focalização do feixe não é suficiente para isolar a emissão de QDs

para o estudo de estados de muitos-portadores. Torna-se necessária a fabricação de máscaras com metal ou a litografia de pequenas mesas de dimensões sub-micrométricas. No momento, estamos avançando neste processo e seus detalhes não serão apresentados neste trabalho.

5.2) Magneto- μ -PL

O efeito da interface tipo-II nas propriedades magneto-ópticas é uma questão inexplorada. Entender o comportamento excitônico e extrair grandezas como o fator-g de Landé (fator-g) é de fundamental importância na manipulação de spins em QDs com o objetivo de utilização em informação quântica ou em áreas como a *spintrônica*.

O fator-g pode ser obtido através de diferentes técnicas, tais como medidas de precessão de spin por efeito Faraday ou Kerr resolvido no tempo, além da medida de energia de desdobramento por espectroscopia. Utilizamos a segunda técnica para analisar a emissão de QDs individuais, que é um dos pontos-chave deste trabalho, pois no estudo da emissão média do conjunto de QDs temos o efeito da dispersão de tamanhos. Como descrito no capítulo 1, através da aplicação de campo magnético podemos extrair informações interessantes sobre a distribuição das funções de onda no plano perpendicular ao campo magnético aplicado.

O campo magnético $\mathbf{B}$ foi aplicado na direção de crescimento da amostra ($\mathbf{z}$). Esta é a denominada configuração de Faraday, onde são detectadas as emissões polarizadas circularmente à direita e à esquerda, σ_+ e σ_- , respectivamente, na direção $\mathbf{z}$.

As figuras 5.5 e 5.6 mostram as emissões de conjuntos de QDs para campos magnéticos de 0 T a 10 T. Percebe-se claramente o desdobramento da emissão excitônica nas duas emissões correspondentes aos éxciton opticamente ativos para $B > 0$. Nessas medidas, não selecionamos a luz polarizada circularmente. Além disso, ambos os picos deslocam-se para maiores energias devido ao efeito diamagnético. Faremos uma análise separada destes dois efeitos. É interessante notar que a razão entre a intensidade de σ_+ (menor energia) com relação a σ_- aumenta com o aumento de $\mathbf{B}$, porém ambas diminuem para altos campos magnéticos.

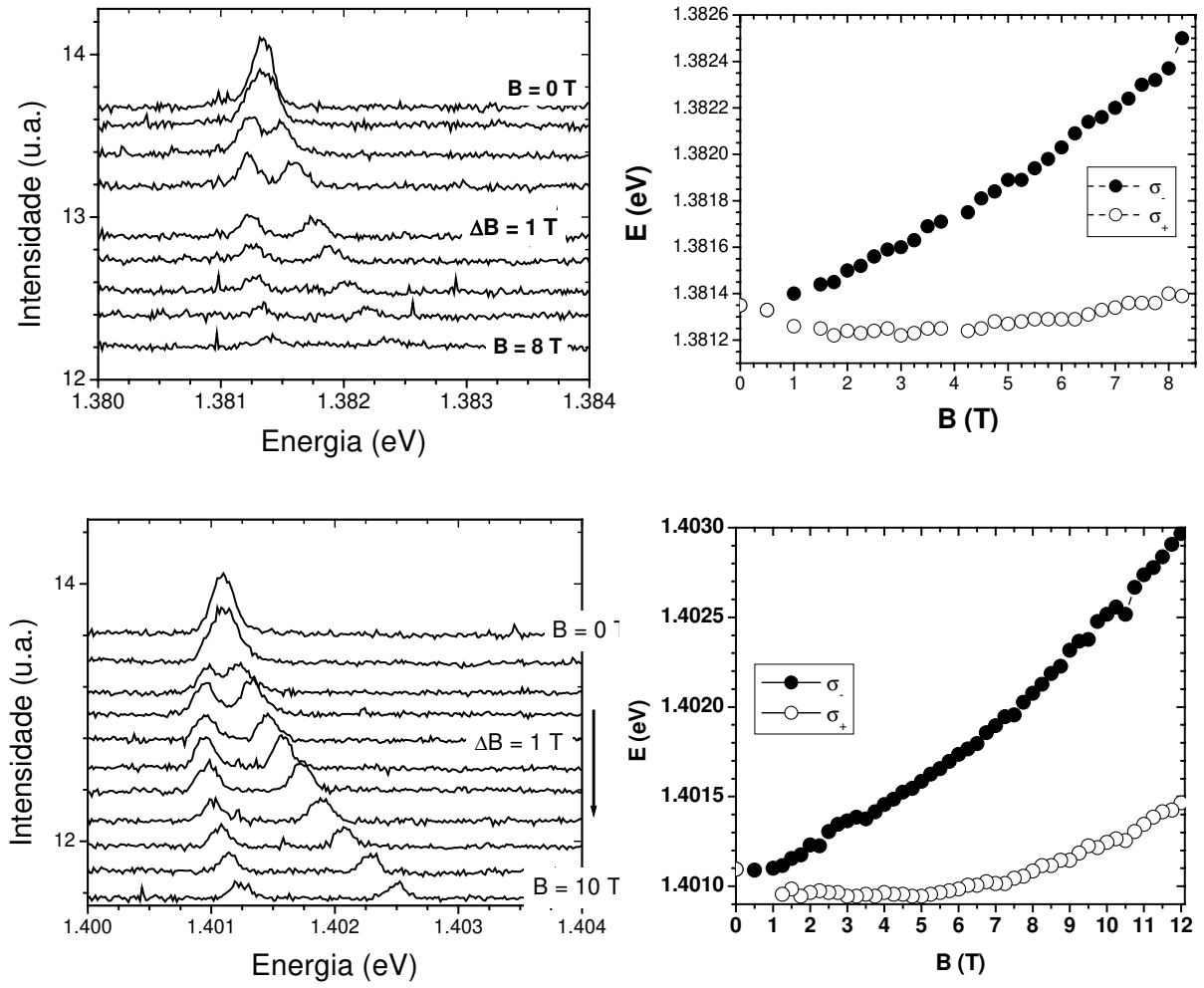


Figura 5.5: espectros de magneto- μ -PL exibindo a emissão de QDs isolados em regiões de menores energias (à esquerda) e o deslocamento de seu pico em função do campo magnético B .

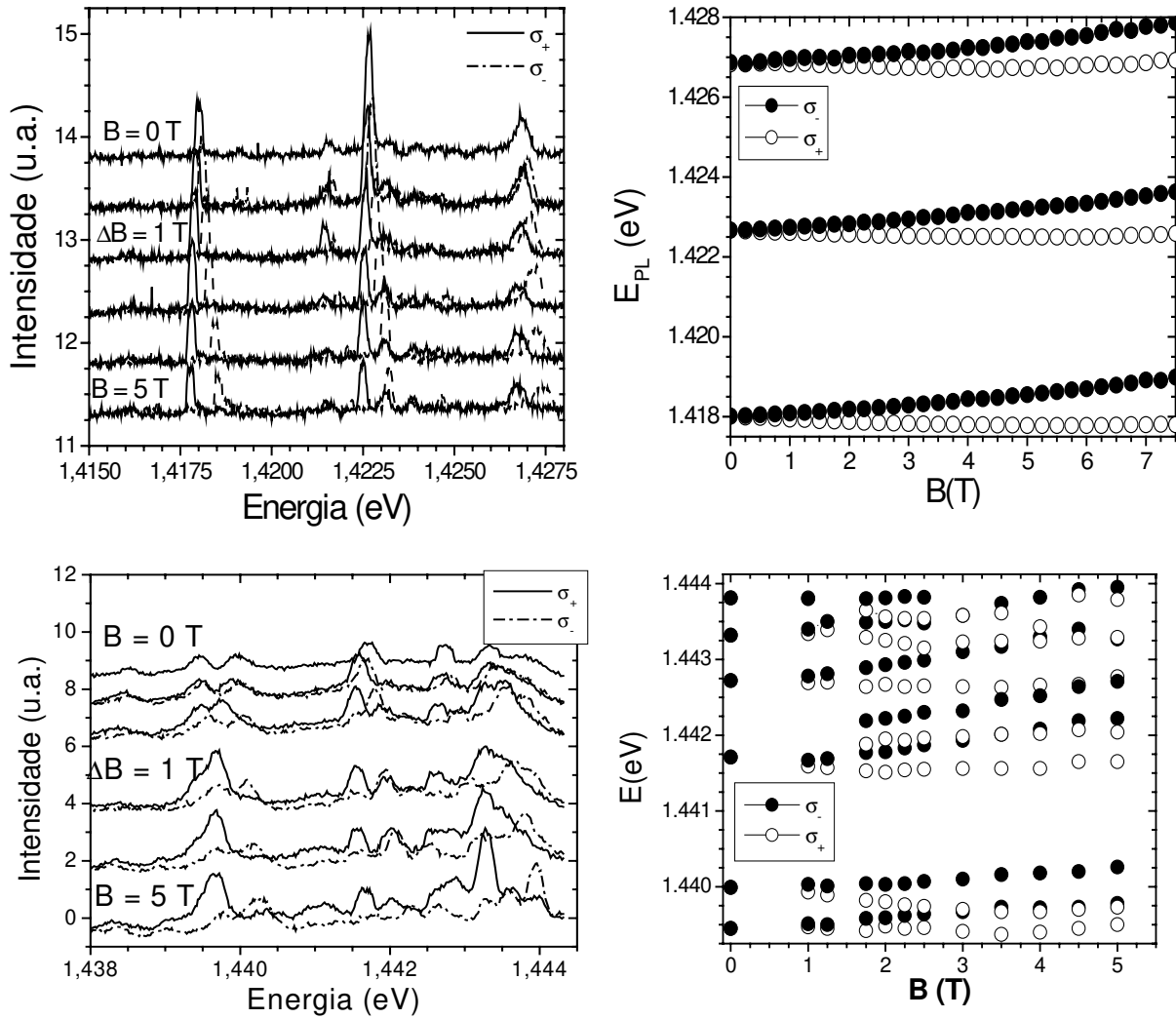


Figura 5.6: espectros de magneto- μ -PL exibindo a emissão de QDs isolados em regiões de maiores energia (à esquerda) e o deslocamento de seu pico em função do campo magnético $\mathbf{B}$ (direita). Percebe-se o aumento da quantidade de QDs nessa região de maior energia.

5.3) Deslocamento diamagnético

Conforme a equação 1.6, o deslocamento diamagnético possui um comportamento quadrático com o campo magnético aplicado $\mathbf{B}$. O coeficiente diamagnético α_d está relacionado à separação espacial elétron-buraco e à extensão da função de onda no plano perpendicular a $\mathbf{B}$. Devido ao confinamento espacial, as heteroestruturas tendem a restringir este deslocamento com relação ao material *bulk* e a redução de dimensionalidade deve influenciar fortemente este fenômeno.

Em QDs, o coeficiente diamagnético é reduzido significativamente. Na literatura, podemos encontrar principalmente medidas em QDs auto-formados de interface tipo-I como em InGaAs/GaAs [Bayer, 1999] e InAs/GaAs, em que $\alpha_d = 2 \mu\text{eV T}^{-2}$ [Toda, 1998]. No caso do InP, o coeficiente diamagnético para o *bulk* é igual a $40 \mu\text{eV T}^{-2}$ [Godoy, 2002T e 2004], enquanto que em QDs de InP crescidos sobre InGaP (tipo-I), α_d apresenta valores entre $2\text{-}8 \mu\text{eV T}^{-2}$ [Sugisaki, 1998 e 2002].

Neste trabalho analisamos um número de aproximadamente 30 QDs com emissão no intervalo de $1,38\text{-}1,46 \text{ eV}$. Apresentamos na figura 5.7a os resultados típicos observados considerando-se 4 linhas de emissão óptica. O deslocamento de energia ΔE devido ao efeito diamagnético são extraídos das linhas de emissão dos componentes excitônicos opticamente ativos utilizando a relação $(E_+ + E_-) / 2$ na equação 1.6. O comportamento do deslocamento diamagnético, como vimos no capítulo 1, é linear com B^2 .

Recentemente Ribeiro e colaboradores demonstraram que a emissão óptica de um conjunto de QDs de InP/GaAs apresentam oscilações na energia de transição associadas ao efeito Aharonov –Bohm óptico [Ribeiro, 2004]. Este efeito foi sugerido por Govorov e colaboradores [Kalameitsev, 1998; Govorov, 2002] em QDs tipo-II devido à função de onda de um dos portadores localizar-se na forma de um anel ao redor do QD. No entanto, não observamos nenhuma oscilação da energia de emissão em função de B que possua esta característica, nem uma repentina diminuição da intensidade de PL e posterior aumento, como observado por Ribeiro *et al.* [Ribeiro, 2004]. Acreditamos, desta forma, que um confinamento do tipo anel-quântico é uma condição muito particular e sensível ao formato e dimensões dos QDs [Janssens, 2001, 2002 e 2003b] e detalhes da amostra.

Obtivemos o coeficiente diamagnético α_d através das curvas de $\Delta E_{\text{diamag}} \propto B$ de cada QD. Os valores de α_d estão em um intervalo de $5 - 20 \mu\text{eV T}^{-2}$ conforme apresentado na figura 5.7b. Entretanto, estes valores de α_d não apresentam nenhuma correlação com a energia de emissão. Notamos o aumento da dispersão de α_d com o aumento da energia de emissão, que é bem maior que a dispersão observada para QDs de InP/InGaP [Sugisaki, 1998]. Isto sugere que a função de onda dos buracos em QDs de InP/GaAs são mais estendidas no plano xy uma vez que as dimensões dos QDs em ambos os sistemas são semelhantes.

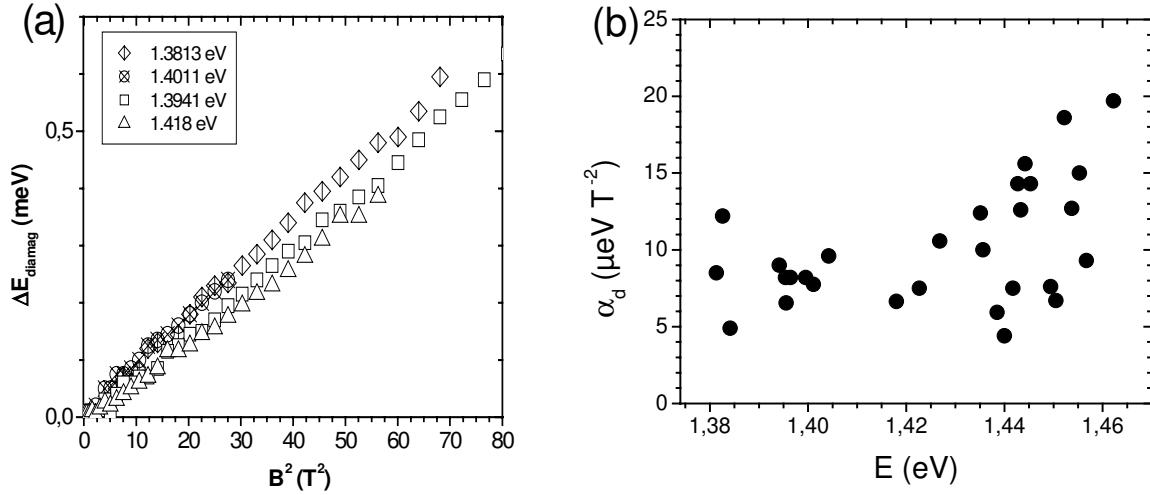


Figura 5.7– a) deslocamento diamagnético de alguns QDs exibindo um comportamento quadrático; b) coeficientes diamagnéticos em função da energia de emissão dos QDs: não há correlação com a energia.

Analizamos nossos resultados considerando os regimes extremos de forte e fraco confinamento lateral, conforme descrito no capítulo 1. O raio de Bohr para o InP *bulk* é $r_B = 11$ nm e os valores típicos para a extensão das funções de onda do elétron e do buraco dependem do tamanho do QD. Através de cálculos numéricos, notamos que as extensões da função de onda do elétron e do buraco são aproximadamente $R/2$ e R respectivamente, onde R é o raio do QD. Conforme os dados da figura 5.1, que mostram a distribuição de raio e altura dos QDs analisados, podemos estimar o valor do coeficiente diamagnético do menor raio observado ($R \sim 7$ nm), que é menor que r_B , através da equação 1.8 e obtemos que $\alpha_d = 5,8 \mu\text{eV T}^{-2}$. Esta configuração é a de forte confinamento lateral e este valor é próximo aos menores valores de α_d observados na figura 5.7b.

No outro extremo, de fraco confinamento lateral, para o maior valor $\alpha_d = 20 \mu\text{eV T}^{-2}$, obtemos a separação média do par elétron buraco $\sqrt{\langle \rho^2 \rangle} = 7,8$ nm, que ainda é menor que r_B , apesar de existir um número grande de QDs com $R > r_B$. Em estruturas de interface tipo-I, o confinamento na direção de crescimento implica em uma redução em $\sqrt{\langle \rho^2 \rangle}$ devido ao aumento da interação elétron-buraco [Bastard, 1982]. Especulamos que este efeito deve ser muito fraco em estruturas do tipo-II devido à redução dos efeitos excitônicos. Por outro lado, flutuações de potencial devido às rugosidades na interface

podem introduzir uma localização espacial do éxciton, acarretando uma redução de α_d e $\sqrt{\langle \rho^2 \rangle}$.

De maneira geral, a emissão em energia de um QD é principalmente determinada por sua altura **H**, enquanto α_d está relacionado ao seu raio **R**. Em nosso caso, não existe uma correlação entre **H** e **R**. Nossos resultados de AFM mostram que os QDs possuem uma variação em **H** de 1-4 nm em um intervalo grande de **R**. Um resultado interessante é a ausência de $\alpha_d > 12 \mu\text{eV T}^{-2}$ na região de menores energias. Nesta região seria de se esperar mais linhas de emissão relativas a QDs de raio grande (α_d maior) e maior altura. Entretanto, nessa condição os QDs podem tornar-se incoerentes devido à relaxação do parâmetro de rede, ficando susceptível a criação de defeitos e centros de recombinação não-radiativos.

5.4) Fator-g

A partir da equação 1.6, podemos extrair o fator-g excitônico através de $E_+ - E_-$. Como a energia de emissão com polarização σ_- é sempre maior do que a de σ_+ , o desdobramento é negativo e isto implica em um fator-g negativo. O desdobramento em energia para alguns QDs em função de B encontram-se na figura 5.8a, que correspondem às mesmas linhas de emissão mostradas em 5.7a. Nota-se o comportamento linear em B como previsto para QDs [Kotlyar,2001].

Nossos dados na figura 5.8b indicam que, ao contrário de α_d , o fator-g excitônico mantém-se praticamente constante em função da energia de emissão, com um valor médio de -2,2 e dispersão de aproximadamente 10%. O fator-g está relacionado com a interação spin-órbita e qualquer variação nesta provoca uma alteração no fator-g. É um fato conhecido que a variação do fator-g na banda de valência é maior que na banda de condução, pois a banda de valência apresenta maior mistura induzida pela interação spin-órbita, que é sensível aos efeitos de confinamento quântico.

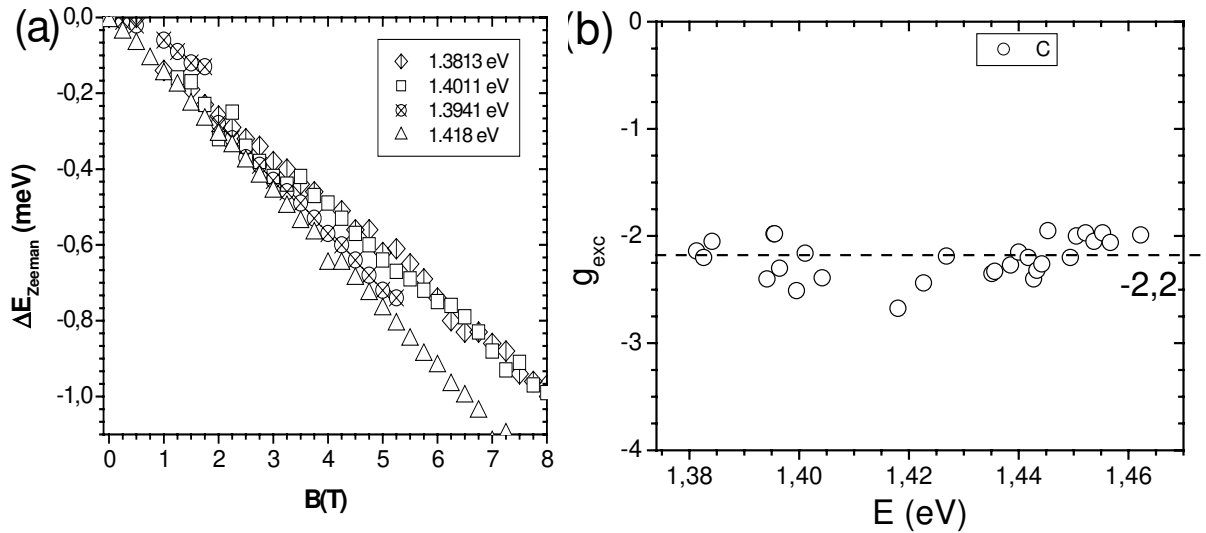


Figura 5.8 – a) diferença em energia entre as emissões polarizadas circularmente (desdobramento Zeeman, da ordem de 1 meV a 10 T; b) fator-g excitônico em função da energia de emissão do QD: praticamente constante.

Este é o primeiro resultado obtido para QDs tipo-II, em particular de InP/GaAs. Alguns resultados publicados na literatura exibem uma dispersão equivalente, como em QDs de $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}/\text{GaAs}$ [Bayer, 1999], porém em menor intervalo de energia ($\Delta E = 20$ meV e em nosso caso $\Delta E = 80$ meV), enquanto outros, como em QDs de InAs/GaAs [Toda, 1998] e $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}/\text{GaAs}$ [Nakaoka, 2004] a dispersão é grande ($\sim 20\%$ ou ainda maiores), tal como em QDs de InP crescidos sobre InGaP [Sugisaki, 1998; Sugisaki, 2002]. É importante ressaltar que os QDs analisados para a obtenção do fator-g apresentam uma dispersão grande em seus coeficientes diamagnéticos α_d . Isto implica que os QDs analisados apresentam diferentes confinamentos laterais e este parâmetro não afeta o fator-g em nossas estruturas. Um cálculo do fator-g em QDs do tipo-II, para compreender melhor este resultado, é um problema complexo envolvendo a atração elétron-buraco e o potencial de confinamento em três dimensões e nenhum resultado foi publicado até o momento na literatura. Desta forma, como primeira aproximação, utilizamos um método baseado em poços quânticos de interface tipo-II a fim de analisar o efeito do confinamento na direção de crescimento no fator-g excitônico dos QDs de InP/GaAs.

5.4.1) Cálculo teórico do desdobramento Zeeman em poços quânticos

Calculamos o perfil de potencial em QDs de InP/GaAs considerando diversos tamanhos utilizando o método variacional como na dissertação de mestrado de Caetano [Caetano, 2003T]. A energia e função de onda eletrônica são calculadas para um QD com o formato de calota esférica. Em seguida, é calculado o perfil de potencial visto pelo buraco, considerando-se o elétron como um centro de carga rígido. São utilizados como *band-offset* da banda de condução 300 meV e para a banda de valência, 292 meV. Esses valores foram determinados a partir da comparação da energia de emissão óptica da WL com o cálculo de poços quânticos baseado na aproximação de função envelope, incluindo a tensão biaxial sobre a camada de InP. A espessura da WL é estimada em 13 Å. Na figura 5.9 encontram-se os perfis de potencial do buraco na direção de crescimento (z) no eixo da calota esférica para QDs de alturas 15, 20, 25 e 35 Å. Podemos notar que não há variação significativa no perfil de potencial quando variamos a altura.

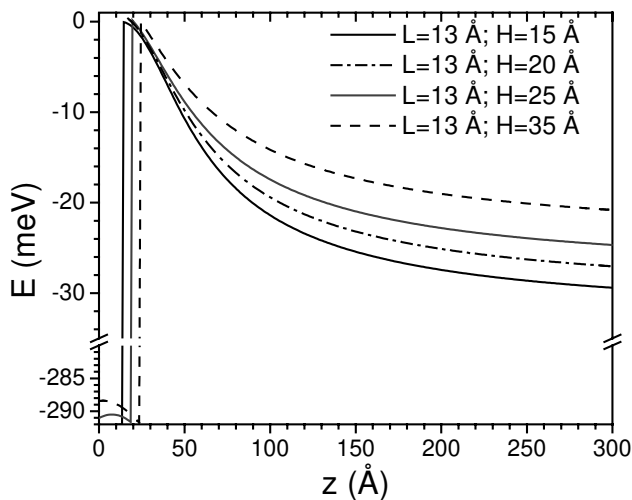
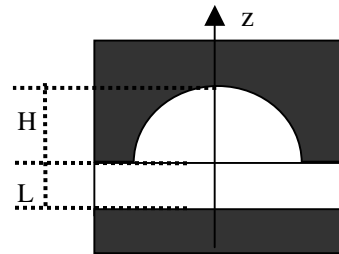


Figura 5.9: Perfis do potencial triangular para o buraco na barreira de GaAs em QDs de InP, calculados através de método variacional para um QD com formato de calota esférica.



De posse destes potenciais, realizamos os cálculos de estados eletrônicos de menor energia em função do campo magnético, em colaboração com os professores Gilmar E. Marques (UFSCar-SP) e Antonio C. Bittencourt (UFAM-AM), baseados no hamiltoniano **kp** de Weiler-Kane [Landi, 2003; Weiler, 1981] para seis bandas (elétron, buraco-pesado e buraco-leve). Como o principal fator que altera a energia é a altura dos QDs, impomos o potencial calculado para os QDs em QW de InP/GaAs. As larguras dos

poços quânticos foram de 28-48 Å, considerando-se a soma da espessura da WL (L) e da altura (H) dos QDs mencionados acima.

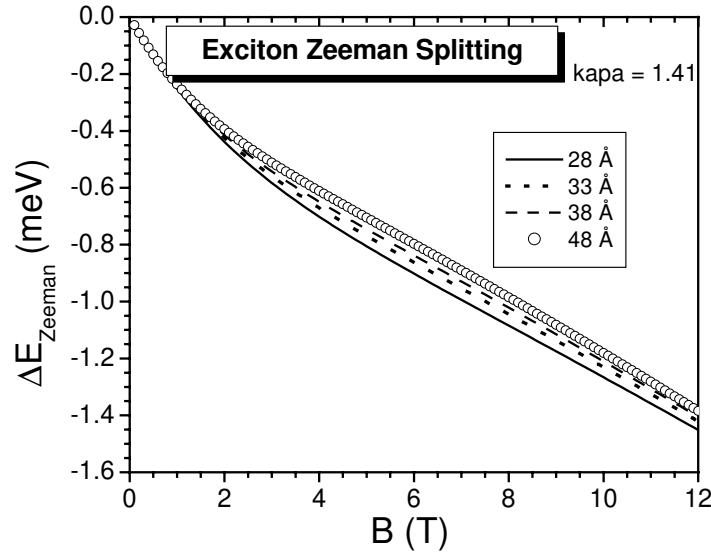


Figura 5.10: Desdobramento Zeeman calculado para poços quânticos de InP/GaAs com interface tipo-II para larguras de 28 a 48 Å.

O cálculo nos fornece a energia de cada banda em função do campo magnético. Nossos resultados, mostrados na figura 5.10, ilustram o comportamento quadrático do desdobramento Zeeman em baixos campos magnéticos como esperado para o caso de poços quânticos [Kotlyar, 2001]. As curvas de $\Delta E_{\text{Zeeman}} \times B$ não se alteram significativamente com H. Considerando-se a variação de L_z de 28 Å a 48 Å, o desdobramento Zeeman ΔE_{Zeeman} para $B = 10$ T, por exemplo, varia de -1,18 meV a -1,27 meV, que estão em boa concordância com nossos dados experimentais, uma vez que a variação nestes valores é comparável à dispersão experimental conforme a figura 5.8. Este resultado indica que o confinamento na direção de crescimento z não altera significativamente o desdobramento Zeeman em sistemas de InP/GaAs com interface tipo-II.

O fator-g do elétron, no cálculo acima, manteve-se constante $g_e = 1,36$, independente do confinamento ao longo de z . Desta forma, o fator-g do buraco deve dominar qualquer alteração no fator-g excitônico, uma vez que a mistura entre as bandas de valência é muito sensível a variações das condições de confinamento. Isto explica a

dispersão grande observada em QDs de interface tipo-I, onde o buraco encontra-se confinado dentro dos QDs, pois pequenas variações em suas dimensões implicam em mudanças significativas no fator-g excitônico. Isto não ocorre na interface tipo-II, em que os buracos não estão confinados dentro dos QDs e são fracamente ligados aos elétrons pela interação coulombiana.

5.5) Wetting-Layer (WL)

A WL é praticamente um poço quântico muito fino com espessura que pode variar de 10-15 Å. A largura de linha a meia altura de sua emissão óptica é equivalente a 30 meV. Esta largura de linha relativamente alta deve-se à espessura da camada de InP em que qualquer variação de uma monocamada implica no aumento da rugosidade na interface. Pretendemos comparar a emissão dessa banda sujeita a um campo magnético com os resultados obtidos para os QDs.

Na figura 5.11a, apresentamos o espectro para $B = 0$ e 14 T para a maior intensidade de excitação utilizada. Assim como observado nos QDs, a energia de emissão com polarização σ_- possui maior energia que a de σ_+ , isto é, $g_{exc} < 0$. Em contraste, a intensidade de PL aumenta gradativamente com o aumento do campo magnético. Realizamos medidas com três potências de excitação: P_0 , $100P_0$ e $1000P_0$ ($P_0 = 40 \mu W$) e os deslocamentos diamagnéticos estão ilustrados na figura 5.11b.

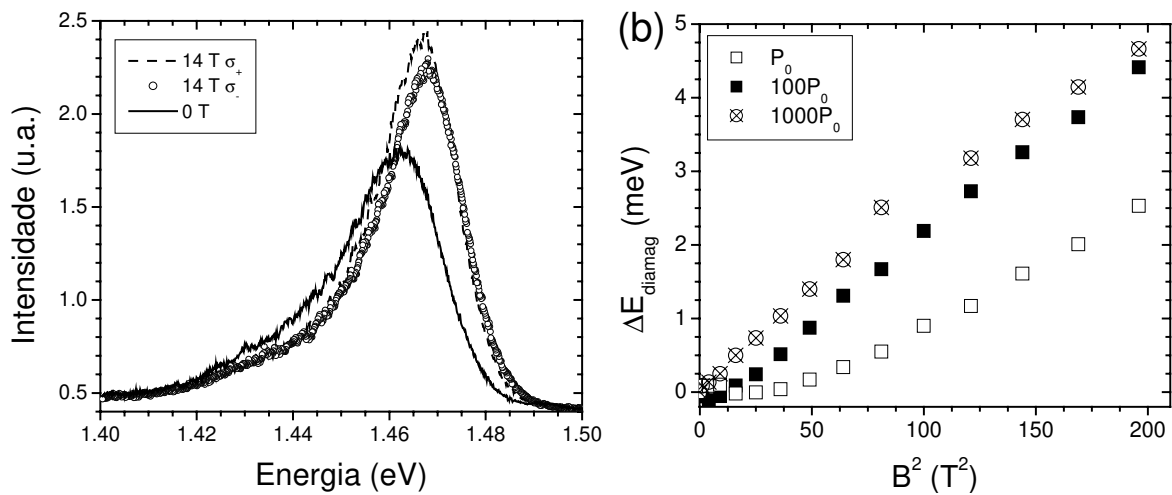


Figura 5.11 – a) espectros da WL a 0 e 14 T; b) deslocamento diamagnético para três ordens de grandeza de intensidade de excitação.

Nota-se que o deslocamento diamagnético da WL varia linearmente com B^2 e a inclinação da reta aumenta quando a intensidade de excitação é alta. Neste caso, ela é maior que para o caso dos QDs. Podemos perceber isto claramente nos deslocamentos diamagnéticos em $B^2 = 60 \text{ T}^2$, onde para a WL, $\Delta E_{\text{diamag}} = 1 \text{ meV}$, enquanto para os QDs eram de 0,5 meV.

Os coeficientes diamagnéticos α_d para cada potência de excitação são 11, 22 e 30 $\mu\text{eV T}^{-2}$ na ordem crescente de potência. A banda de emissão da WL a baixa potência deve ser devida aos éxcitons localizados da WL, equivalente aos QDs. Com o aumento da potência de excitação, a densidade de estados localizados da WL é preenchida, e os estados de éxcitons livres, delocalizados, passam a contribuir para a emissão. Por este motivo, em uma alta potência, temos um coeficiente diamagnético maior, refletindo o caráter bidimensional do sistema, enquanto que, em baixa potência, α_d menor reflete o éxciton localizado devido à rugosidades na interface.

Devido ao alargamento de linha da emissão de PL da WL, o erro experimental para encontrar o desdobramento Zeeman é relativamente grande ($\sim 0,5 \text{ meV}$) e compromete uma análise quantitativa. Por este motivo, não o incluímos neste trabalho a análise do desdobramento Zeeman da WL.

Capítulo 6: Acoplamento entre pontos e poços quânticos

Neste último capítulo, mostraremos que os QDs de InP/GaAs são sistemas versáteis que permitem construir estruturas com diferentes alinhamentos de bandas. Isto possibilita a manipulação e distribuição da função de onda dos portadores. Estudamos uma estrutura particular em que os QDs de InP/GaAs são acoplados a um poço quântico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, com baixa concentração de In, de forma que o elétron fique confinado no QD e o buraco no QW. Foi crescida e estudada uma série de amostras em que a distância d entre QW e QDs variou de 0 Å a 70 Å. Nossos resultados, obtidos através de PLE, PL em função da temperatura e PLRT, mostram importantes informações sobre a penetração da função de onda e interação coulombiana em função de d que possibilitam a manipulação no tempo de recombinação dos portadores.

6.1) Estruturas das amostras

Para que o elétron fique confinado dentro do QD e o buraco, ao invés de permanecer na camada de GaAs, fique confinado em um poço quântico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, é necessário prever a condição necessária para que o sistema seja crescida, principalmente com relação à concentração de índio na liga ternária.

Inicialmente, realizamos a calibração do crescimento da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ afim de obter a concentração x de In desejada. Foi crescida um conjunto de amostras, de forma que cada uma possuísse três poços quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs, naturalmente tensionados, com diferentes larguras e mesma concentração x , na mesma temperatura de crescimento dos QDs ($T = 500^\circ\text{C}$). A concentração x e a largura do poço foram, portanto, obtidas através da comparação entre as energias de transição calculadas e os dados de PL dos poços quânticos. Maiores detalhes encontram-se no apêndice C.

Com a otimização do crescimento da liga, foi crescida uma série de amostras variando-se a distância **d** entre os QDs e o QW, conforme tabela abaixo, onde **d** é o valor nominal da camada intermediária de GaAs a partir da WL. A espessura da camada de $\text{In}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{As}$ é de 50 Å em todas as amostras.

Tabela 6.1 – amostras de QDs de InP acoplados à camada de $\text{In}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{As}$

#	Amostra	d (Å)
G	CBE2208	70
H	CBE2209	44
I	CBE2210	24
J	CBE2211	0

Na figura 6.1a esquematizamos a estrutura das quatro amostras. O espaçamento **d** (camada de GaAs) diminui de forma que, em **d** = 0 Å os QDs estejam completamente cobertos com a camada de InGaAs.

Na figura 6.1b e c apresentamos imagens de TEM, no modo *dark field* na condição (002) das amostras com **d** = 0 e 70 Å. Estas imagens foram feitas pelo Dr. João Marcelo Lopes no Departamento de Física da UFRGS. A camada de InGaAs, como previsto, apresenta espessura de 50 Å e a separação **d** também está de acordo com o proposto. Na imagem, o formato dos QDs não é bem definido, mas o contraste na região onde agem os campos de tensão devido à presença dos QDs é nítido.

Considerando os esquemas apresentados na figura 6.1a, representamos qualitativamente o perfil de potencial na direção **z** deste sistema na figura 6.2. Temos desta forma dois perfis com características distintas nas regiões da WL e passando pelo centro dos QDs.

Os *band-offset* considerados para o InP/GaAs são de 300 meV para o elétron e 292 meV para o buraco-pesado, enquanto no InGaAs/GaAs eles são relativamente rasos (54 e 36 meV respectivamente). Os *band-offset* na interface InGaAs/GaAs é bem conhecido como 55 % para a banda de condução e 45 % para a banda de valência, enquanto que para InP/GaAs, não existe nenhum dado experimental na literatura. Os valores considerados foram estimados a partir da comparação da energia de transição observada para a WL com um cálculo teórico para poço quântico.

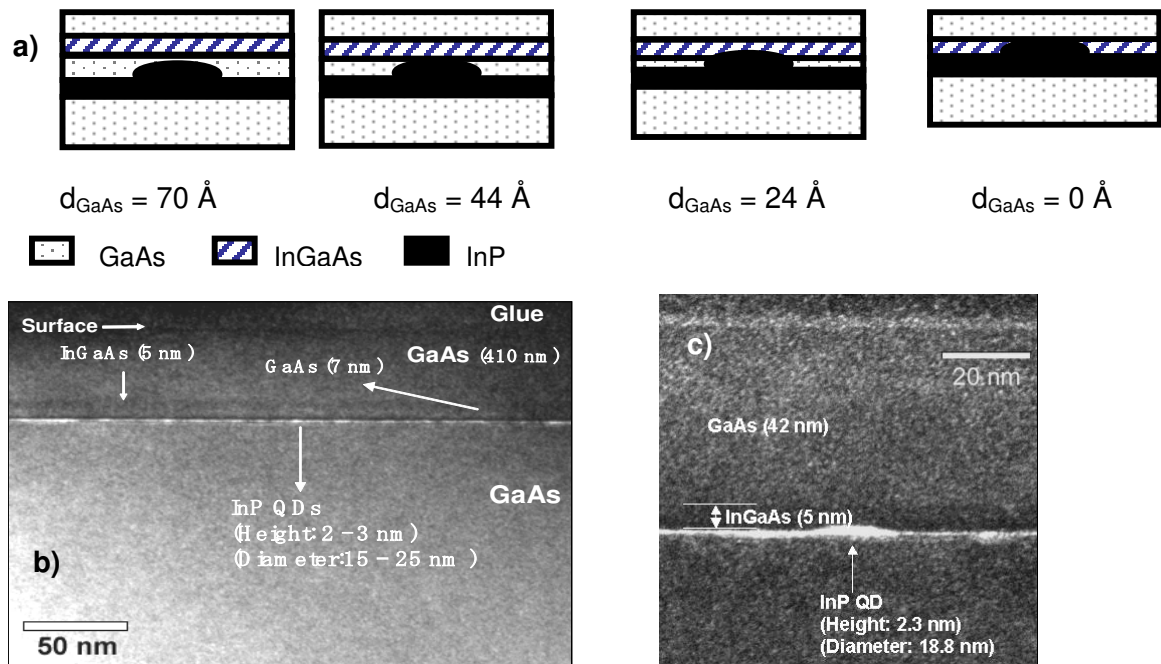


Figura 6.1 – a) esquemas das amostras InGaAs/GaAs/InP/GaAs, onde as ilhas tendem a ser enterradas pelo poço quântico privilegiando as laterais. As imagens de TEM das amostras #G (b) e #J (c) foram coletadas em *dark-field* na condição 002.

Consideremos alguns aspectos com relação a probabilidade de emissão excitônica por dois diferentes canais. O estado de menor energia na banda de condução é sempre na camada de InP, tanto na WL como nos QDs. O buraco, por outro lado, pode ter o estado de menor energia na camada de InGaAs ou na interface InP/GaAs, como no caso sem acoplamento com InGaAs. Este último deve ocorrer caso a separação d seja tal que a interação coulombiana entre o elétron e o buraco localizado na camada de InGaAs torne-se desprezível. Desta forma, a probabilidade de recombinação por um ou outro canal deve depender do distanciamento entre QDs-WL e QW.

Para estudar o comportamento destes sistemas empregamos as técnicas de caracterização óptica e apresentamos os resultados nas próximas seções.

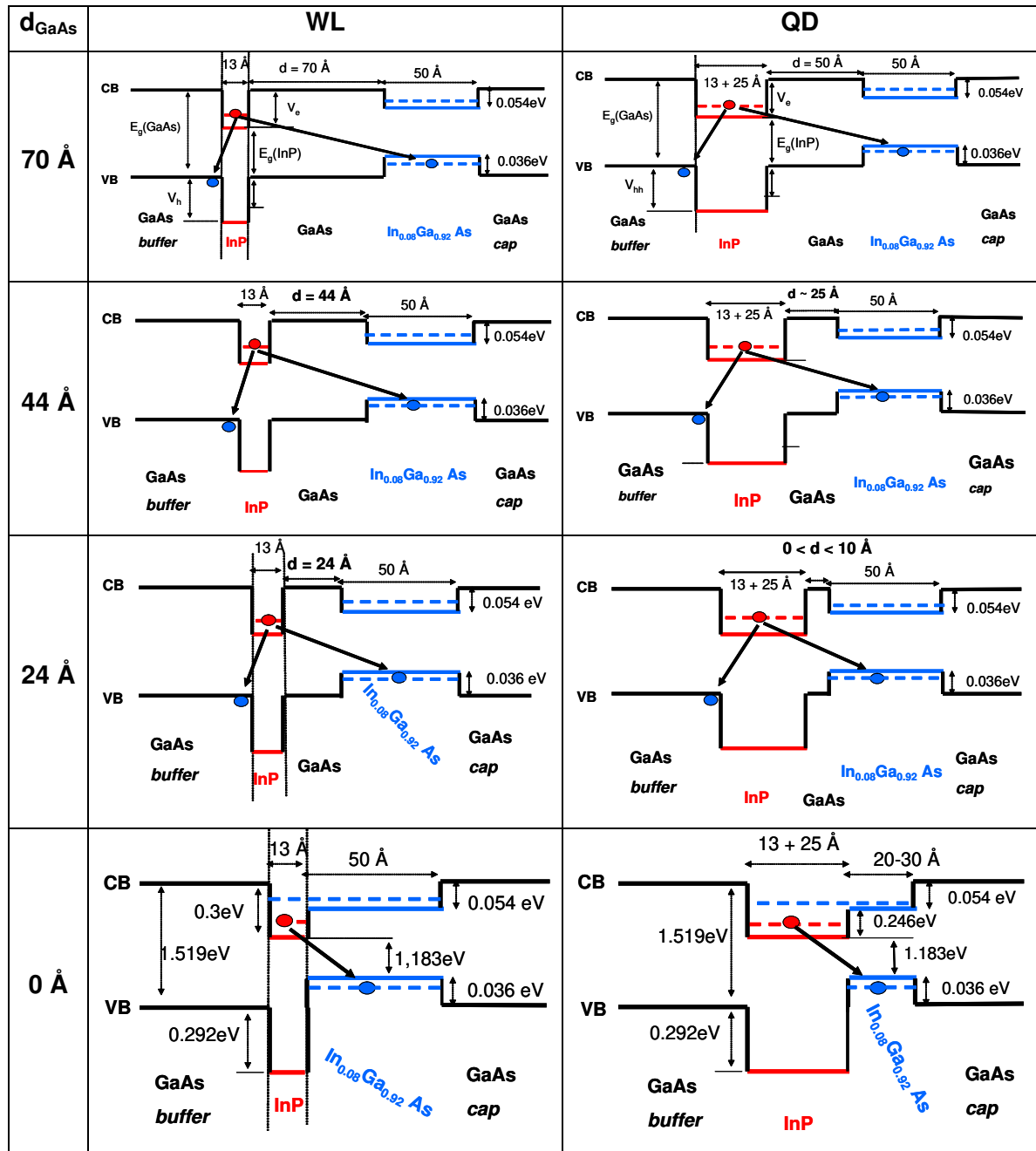


Figura 6.2: perfis de potencial na direção de crescimento para a WL (esquerda) e QDs (direita), exibindo os possíveis canais de recombinação. Nos diagramas acima, não consideramos o potencial triangular formado devido à interação elétron-buraco na interface InP/GaAs.

6.2) PL e PLE

Realizamos a medida de PLE com o intuito de medir a absorção através do InGaAs, fornecendo sua posição em energia e informações sobre o acoplamento com a camada de InP. Os resultados destas medidas estão apresentados na figura 6.3.

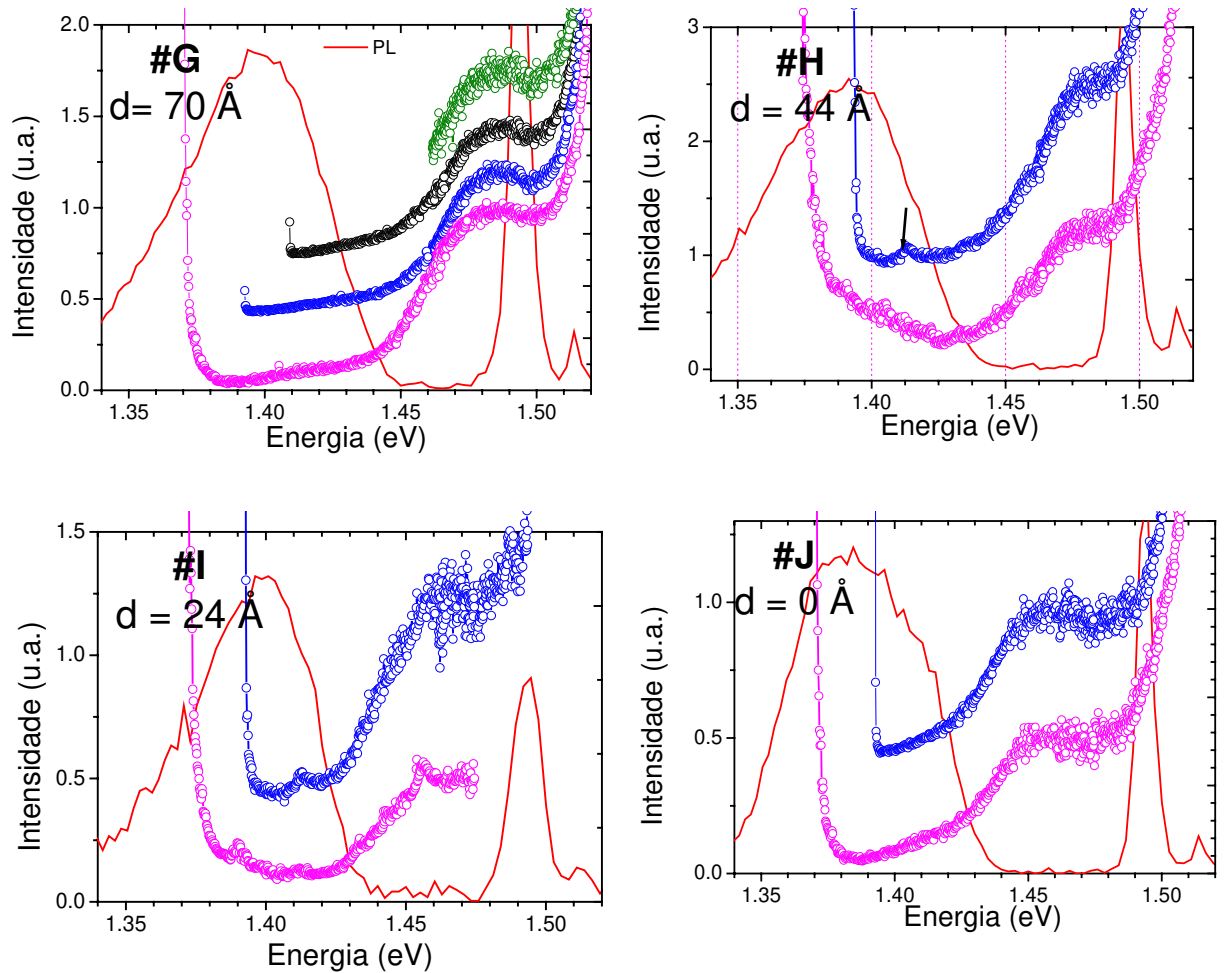


Figura 6.3: Espectros de PL-PLE nas estruturas de QDs de InP/GaAs acoplados a QW de InGaAs.

As medidas de PL mostram uma banda larga de emissão assimétrica cujas posições dos picos estão praticamente em mesma energia e intensidade de mesma ordem de grandeza. Centrando-se em algumas posições de energia nesta banda, obtivemos o espectro de PLE. Para as amostras em que a camada de InGaAs está mais distante (#G e #H), o pico de absorção associado ao InGaAs encontra-se em $\sim 1,485 \text{ eV}$. Já para as amostras em que a camada de InGaAs está bem próxima, o pico de absorção

diminui em energia para $\sim 1,46$ eV. Isto é um indicativo do aumento de acoplamento entre os estados da banda de condução do QW de InGaAs e da WL por causa da penetração da função de onda do elétron no poço fino formado pela WL. Este acoplamento também deve ocorrer entre os estados dos QDs, porém como sua densidade de estados é muito menor, isto resulta em menor intensidade de absorção na comparação com o acoplamento WL e QW de InGaAs.

6.3) PL *versus* intensidade de excitação

As medidas de μ -PL em função da intensidade de excitação foram realizadas para intensidades bem maiores ($I_{\max} \sim 400 \text{ kW cm}^{-2}$) do que as realizadas em QDs no capítulo 4 ($I_{\max} \sim 14 \text{ kW cm}^{-2}$).

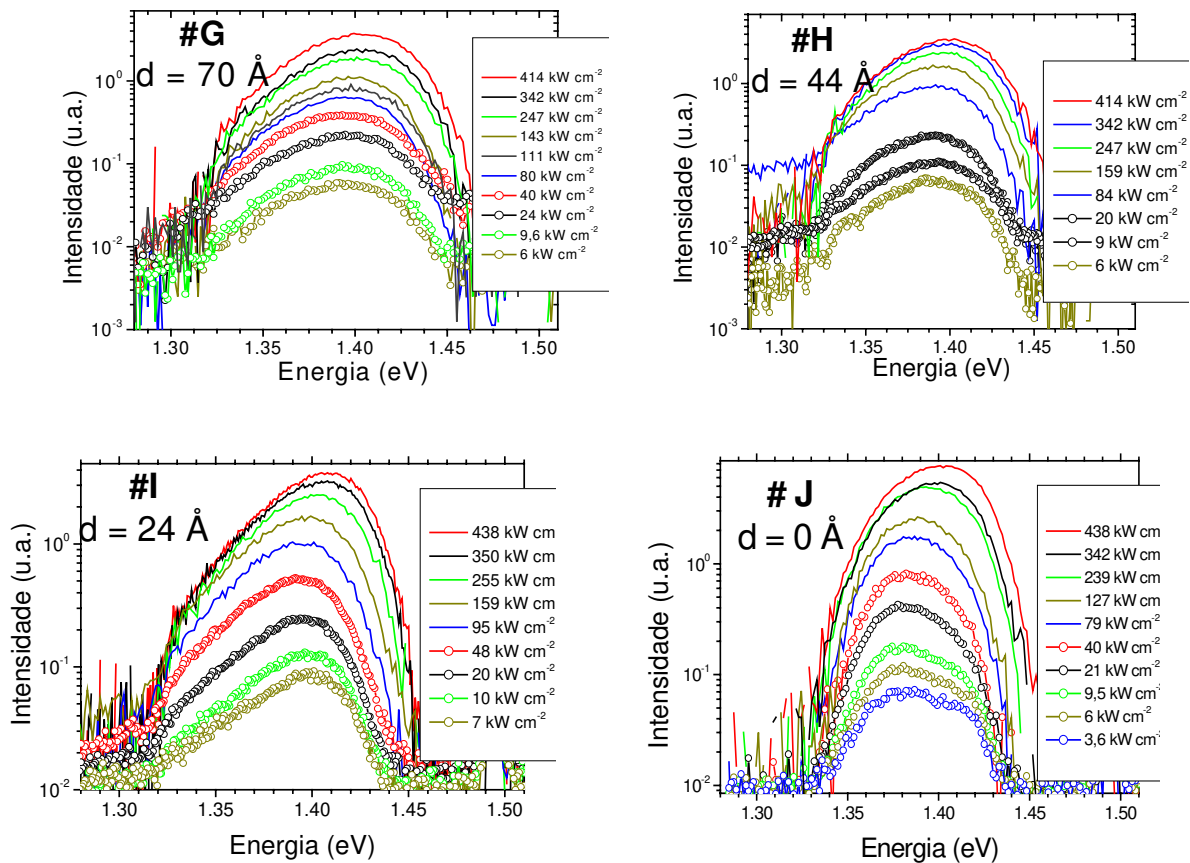


Figura 6.4: Espectros de μ -PL em função da intensidade de excitação em estruturas de QDs de InP acoplados a QW de InGaAs.

Todas as amostras exibem uma banda de emissão assimétrica (figura 6.4). Na amostra #J ($d = 0 \text{ \AA}$) é evidente a presença de duas bandas de emissão bem resolvidas em baixa intensidade de excitação, enquanto as outras amostras apresentam apenas uma cauda na região de baixa energia. Devido à superposição das bandas, é difícil uma análise quantitativa do comportamento das bandas de emissão em função da intensidade de excitação. Observamos, entretanto, um pequeno *blue shift* da banda total de emissão.

6.4) PL *versus* temperatura

As medidas de PL em função da temperatura complementam os dados anteriores, fornecendo-nos a dinâmica dos portadores e a energia de ativação. Os espectros de PL se encontram na figura 6.5. Assim como no caso de amostras contendo apenas QDs (capítulo 4), percebe-se um forte deslocamento para baixas energias, que chega a $\sim 60 \text{ meV}$ a 120 K, a partir de 40 K. A intensidade passa a diminuir significativamente a partir de 90 K e duas bandas de emissão ficam mais resolvidas.

Através do ajuste utilizando funções gaussianas, obtivemos a posição do pico e intensidade integrada de cada uma destas bandas. Nas amostras #G, #H e #I, com cauda na região de menor energia, incluímos uma gaussiana de forma a ajustar a assimetria e obter os valores de intensidade integrada e energia média de recombinação. Para temperaturas acima de 60 K, adicionamos uma terceira gaussiana de forma a ajustar a banda adicional que aparece em torno de 60K. Esta banda aparece em baixas temperaturas apenas na amostra #J. As energias médias de transição estão apresentadas no gráfico da figura 6.6.

A banda de emissão de menor energia possui comportamento similar à banda de emissão dos QDs do capítulo 4. A partir de $T \sim 40 \text{ K}$, a variação da energia de emissão é maior do que a variação da energia de *gap*, que é uma característica da transferência de portadores para a região de menor energia devido à excitação térmica. Em todos os casos, a emissão segue a mesma linha para $T > 50 \text{ K}$. Por outro lado, a banda de maior energia de transição segue praticamente a energia de *gap*. Esta banda, com exceção na amostra #J, aparece apenas em temperaturas maiores que 60 K e a atribuímos à recombinação da WL, assim como observado no capítulo 4.

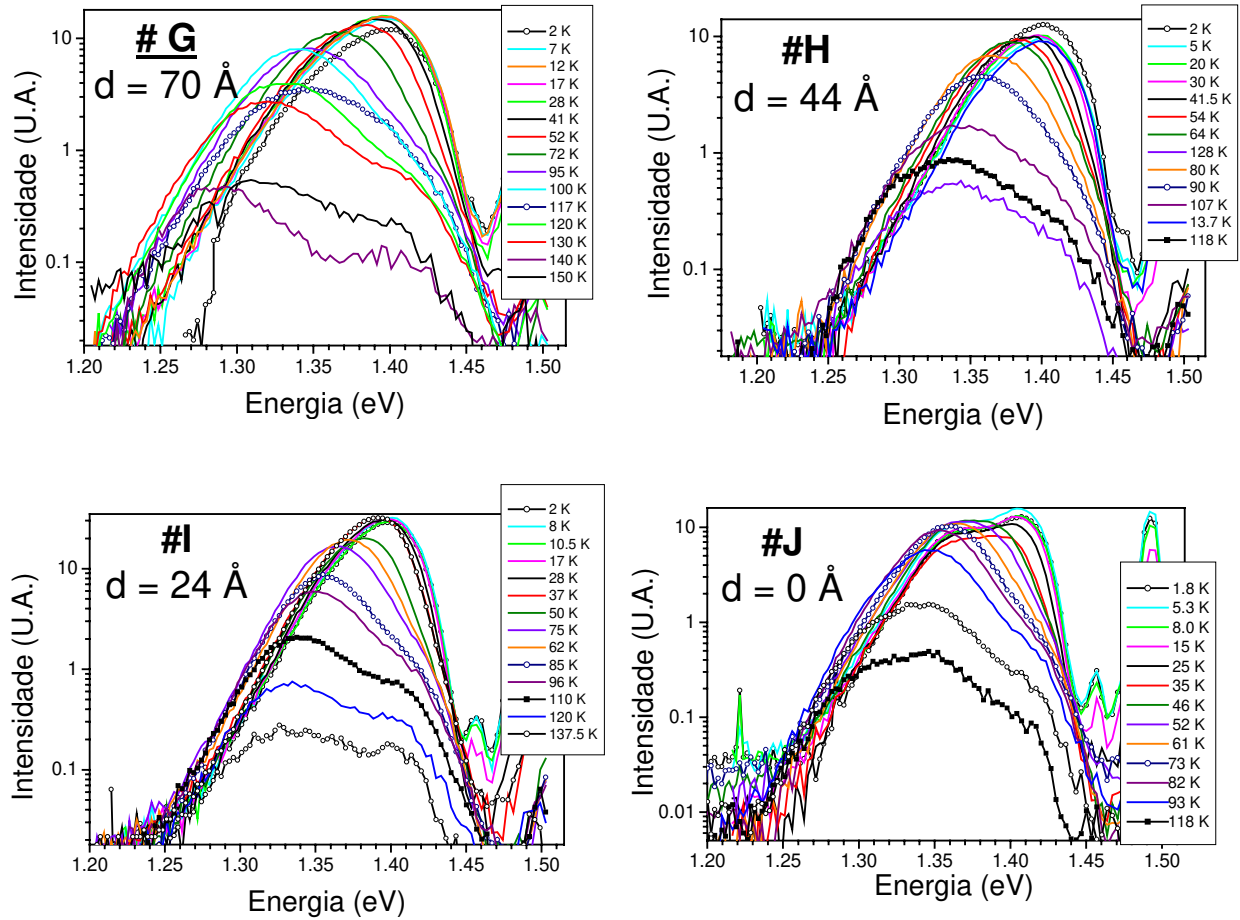
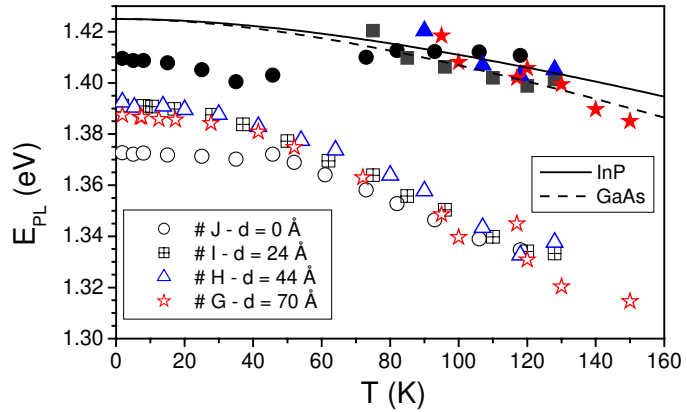


Figura 6.5: Espectros de μ -PL em função da temperatura com potência de excitação de 7 mW.

Na amostra #J, por outro lado, a emissão óptica da WL aparece mesmo a baixas temperaturas e seu deslocamento em energia aumenta com a temperatura até ~ 60 K, passando a seguir a energia de *gap*. Este comportamento é observado em poços quânticos com forte efeito de localização devido à rugosidade das interfaces e flutuação de potencial da liga [Laureto, 2002T]. Em nosso caso, este efeito deve ser intensificado uma vez que as interfaces InP/InGaAs e InGaAs/GaAs são formadas por camadas tensionadas e a estrutura envolve também uma camada de liga ternária (ocasionando flutuação de potencial). Além disso, as espessuras das camadas são da ordem de 13 Å para o InP e 50 Å para o InGaAs, ou seja, a variação de uma ou duas monocamadas é suficiente para ocasionar alterações significativas na energia de transição.

Figura 6.6: posição dos picos em função da temperatura: os símbolos vazios (cheios) representam a emissão dos QDs (WL).



A observação da banda de emissão da WL em baixa temperatura para a amostra #J é consistente com o perfil de potencial esperado (figura 6.2). A superposição das funções de onda do elétron e do buraco deve ser maior para a WL do que para o QD, uma vez que a penetração da função de onda eletrônica da WL é maior na barreira de InGaAs.

Os gráficos da intensidade integrada em função do inverso da temperatura estão na figura 6.7. Nossos dados mostram que a intensidade integrada diminui significativamente a partir de 90 K em todas as amostras. Utilizando-se da relação de Arrhenius, determinamos a energia de ativação associada à banda de emissão óptica atribuída aos QDs. Notamos que a energia de ativação do conjunto de QDs aumenta com a aproximação do QW de InGaAs, obtendo valores que vão de 17 meV para $d = 70 \text{ Å}$ (amostra #G) a 34 meV para $d = 0 \text{ Å}$ (amostra #J). Temos, desta maneira, valores maiores que obtidos para QDs sem a presença da camada de InGaAs no capítulo 4 (6-8 meV).

Considerando-se que em nossa estrutura o buraco é confinado no QW de InGaAs, a energia de ativação passa a incorporar não somente a energia de ligação excitônica como também a energia de barreira do buraco com relação a camada de GaAs que é estimada em $\sim 12 \text{ meV}$ (Apêndice C). Pode-se creditar o aumento da energia de ativação com relação aos QDs sem a camada de InGaAs a estes dois fatores somados. A variação na energia de ativação neste sistema em função de d está relacionada com a variação da energia de ligação do éxciton uma vez que a redução da separação espacial d aumenta a superposição das funções de onda do par elétron-buraco, resultando em um acréscimo na energia de ligação excitônica.

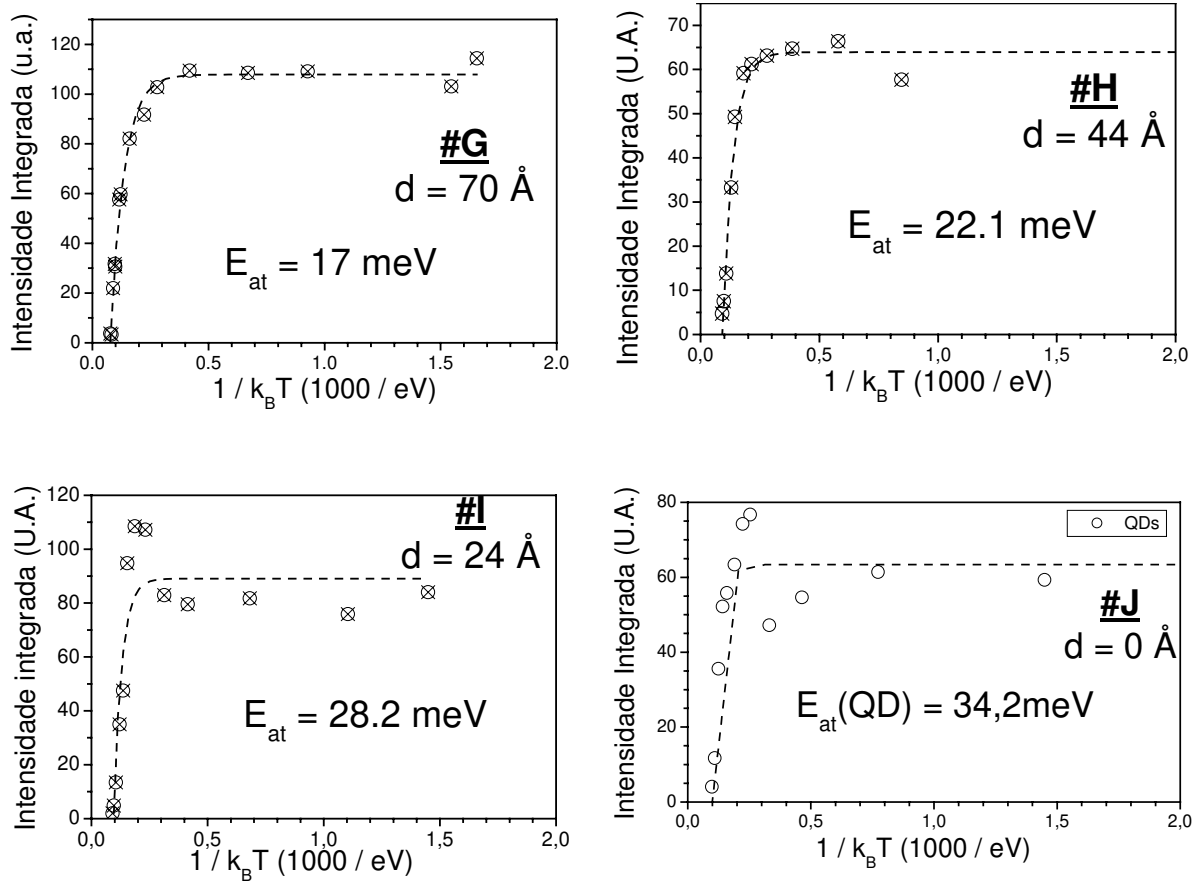


Figura 6.7: intensidade integrada em função da temperatura as amostras de QDs de InP/GaAs acoplados a QW de InGaAs.

6.5) Resolução Temporal

Na figura 6.8 apresentamos o resultado das medidas de PLRT, com os tempos de decaimento da PL em função da energia de emissão. Os espectros de PL no regime CW, a baixas temperaturas (figura 6.5), exibem as bandas de emissão de 1,32-1,43 eV. As medidas de PLRT, entretanto, são realizadas a partir de 1,38 eV devido ao limite de detecção do sensor da *streak câmera* utilizada.

É interessante notar que na amostra #G os tempos de decaimento são comparáveis ao caso dos QDs não acoplados discutidos no capítulo 4 ($\tau \sim 1,2 \text{ ns}$). Para as outras amostras, τ diminui à medida que d diminui. A redução de τ está relacionada com aumento da superposição das funções de onda do par elétron-buraco com a

aproximação do QW e QDs. Estes resultados estão de acordo com os dados de energia de ativação obtidos no item anterior.

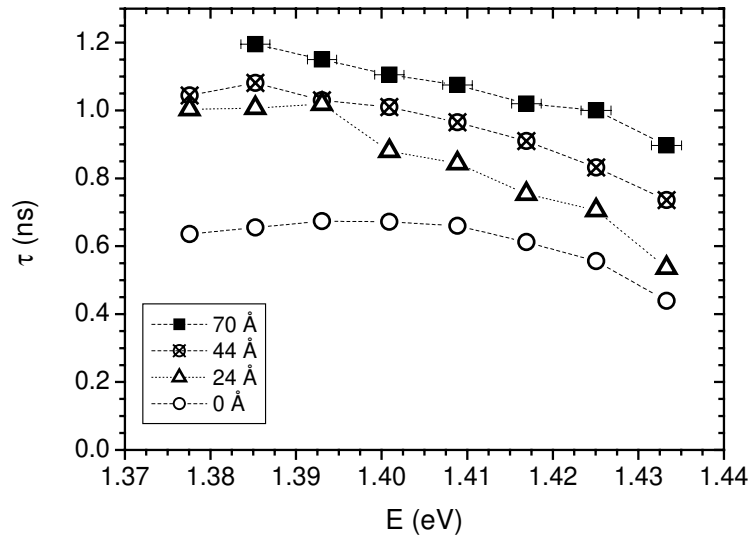


Figura 6.8: tempos de decaimento da PL *versus* energia de transição para as amostras de QDs de InP/GaAs acoplados a QW de InGaAs.

Em todas as amostras τ diminui com a energia de emissão óptica. Tal resultado pode ser interpretado como contribuição de dois fatores: i) o aumento da superposição das funções de onda do par elétron-buraco à medida que a altura dos QDs diminuem, considerando que a energia de transição depende mais da altura do que do raio do QD e; ii) a transferência de portadores para a região de menor energia quando a energia de transição se aproxima da WL.

Em resumo, a energia de ativação neste sistema aumenta devido ao aumento da superposição das funções de onda do par elétron-buraco, que acarreta o aumento da energia de ligação do éxciton. A estrutura de QDs de InP/GaAs acoplados a um poço quântico de InGaAs (com baixa concentração de In) permite a manipulação do tempo de recombinação dos portadores, fato que pode ser utilizado em aplicações tecnológicas de dispositivos optoeletrônicos envolvendo estruturas de baixa dimensionalidade. Temos como perspectiva de futuros trabalhos o cálculo teórico em colaboração com os pesquisadores Dr. Luis Ogando Dacal (CTA) e Dr. Justino R. Madureira (UnB) além de novos sistemas a serem explorados com este fim.

Conclusões

No projeto de tese de doutorado, estudamos heteroestruturas de semicondutores contendo pontos quânticos auto-organizados de InP crescidos sobre o substrato de GaAs. O nosso interesse pelos QDs de InP/GaAs é que o alinhamento de bandas é do tipo-II nas interfaces, o qual acarreta o confinamento do elétron no QD, enquanto o buraco mantém-se na camada de GaAs, próximo à interface devido à interação coulombiana atrativa. O alinhamento das bandas tipo-II em pontos quânticos tem efeitos significativos sobre as propriedades ópticas que não são observados em pontos quânticos tipo-I e que podem ser aplicados para estudos de física fundamental como em fabricação de dispositivos ópto-eletrônicos.

Realizamos o crescimento das amostras por epitaxia de feixe químico (CBE) no IFGW-UNICAMP. A formação de pontos quânticos é observada para o volume do InP depositado em torno de 4,5 MLs. Apesar de haver uma tendência de aumento do raio dos QDs, assim como a altura, com o aumento do volume de InP, o raio não sofre alterações significativas mantendo-se com valor médio de 25 nm para um volume relativamente pequeno de InP. A altura, por outro lado, apresenta uma dispersão grande de 1 a 5 nm. Nossos resultados indicam que os QDs mais altos (em amostras mais densas) sofrem um relaxamento parcial que pode chegar a 2 % em seu parâmetro de rede quando não são cobertos com GaAs.

A análise das propriedades ópticas deste sistema foi o foco de nosso trabalho. Do ponto de vista de propriedades ópticas, os QDs de InP/GaAs tem o sinal de luminescência relativamente forte considerando seu alinhamento de bandas tipo-II. As amostras com QDs superficiais também exibiram uma luminescência forte. Neste caso, isto ocorre devido à baixa velocidade de recombinação superficial do InP. Observamos um comportamento diferente nas emissões entre QDs superficiais e QDs cobertos com uma camada de GaAs quando variamos a intensidade de excitação. O deslocamento de energia em função da intensidade de excitação é bem maior para QDs superficiais. Essa

diferença de comportamento é atribuída à diferença na distribuição da função de onda do buraco. Diferentemente de QDs cobertos, onde os buracos podem se localizar tanto acima como abaixo dos QDs, a ausência da camada de cobertura impõem que os buracos localizem-se apenas abaixo dos QDs superficiais. Isto poderia causar um deslocamento em energia considerável da banda de emissão dos QDs devido à interação buraco-buraco na interface ao aumentar-se a população de portadores.

O estudo da banda de emissão do conjunto de QDs em amostras cobertas trouxe-nos importantes informações. Nas medidas em função da temperatura observamos os seguintes comportamentos: **i)** com o aumento da energia térmica, observamos a transferência de portadores para QDs com menores energias. O deslocamento da energia de transição para menores energias é bem maior que o deslocamento da energia de *gap* com a temperatura. A intensidade integrada, entretanto, praticamente não muda nesse intervalo de temperatura; **ii)** uma vez saturado esse regime, que é acompanhado pelo deslocamento do pico da banda para menores energias, a intensidade integrada de PL começa a cair. Isto é atribuído à dissociação do éxciton. Podemos, portanto, associar a energia de ativação térmica à energia de ligação excitônica em QDs de interface tipo-II, ou dissociação do buraco, pois ele mantém-se ligado ao elétron através apenas da interação coulombiana. A energia de ligação do éxciton em QDs de InP/GaAs varia de 6 a 9 meV.

O decaimento temporal da luminescência observado em QDs de InP/GaAs tem uma dependência com o seu tamanho. Em QDs maiores (menor energia de emissão) o tempo médio de recombinação excitônica foi de 1,1 ns. Em QDs menores e WL, o tempo de recombinação pode chegar a 0,6 ns. Estes valores são, surpreendentemente, quase da mesma ordem de grandeza dos valores observados em QDs tipo-I de InAs/GaAs. A causa para este comportamento ainda não é bem compreendida. As variações observadas no tempo de recombinação com a energia têm uma dependência direta com a superposição das funções de onda de elétron e buraco. Em QDs mais baixos, a função de onda eletrônica deve penetrar mais na barreira, aumentando a superposição e, conseqüentemente, a energia de ligação, assim como diminuindo o tempo de recombinação devido ao aumento da atração coulombiana.

Através da técnica de μ -PL e utilizando uma amostra com baixa densidade de QDs, analisamos QDs individuais de InP/GaAs. A aplicação de um campo magnético externo na direção de crescimento da amostra permitiu o estudo dos efeitos diamagnético

e Zeeman em QDs individuais. Este tipo de trabalho, utilizando-se a espectroscopia de QDs individuais, é pioneiro no Brasil.

Através do efeito Zeeman obtivemos uma importante informação sobre o fator-g excitônico em QDs de InP/GaAs: ele mantém-se praticamente constante em grande intervalo de energia, indicando que não há dependência do fator-g com o tamanho dos QDs. Os dados de deslocamento diamagnético, por outro lado, mostram que os QDs analisados possuem uma distribuição de função de onda excitônica bem distinta, indicando que as linhas de emissão óptica são correspondentes a QDs com diferentes tamanhos. Tratando-se de uma estrutura tipo-II, o InP/GaAs mantém apenas o elétron confinado espacialmente. Para diferentes tamanhos de QDs, os efeitos na banda de valência, com o buraco mantido na barreira, não são significativos. A invariância do fator-g para a grande dispersão de tamanho neste sistema é atribuída à pequena variação do potencial do buraco, uma vez que a influência da banda de valência é dominante sobre a variação do fator-g do éxciton em heteroestruturas.

O sistema InP/GaAs foi acoplado a um poço quântico de InGaAs de forma que os buracos fiquem confinados no QW. Variando-se a distância entre QDs e QW, foi realizado um estudo sistemático de sua luminescência em função da temperatura e resolvida no tempo.

O acoplamento entre QD-QW mantém a separação espacial dos portadores. Observamos que a energia de ativação aumenta com a diminuição da separação entre QDs e QW (17-34 meV), enquanto que o tempo de decaimento radiativo diminui (0.6 a 1.1 ns). Ambos comportamentos estão associados à superposição das funções de onda de elétron e buraco, que tende a aumentar com a aproximação do QW e QDs. O aumento da superposição das funções de onda acarreta um aumento da interação coulombiana elétron-buraco, que contribui para o aumento da energia de ligação excitônica. Este fato altera também o tempo de recombinação excitônico: no caso de QDs separado de 70 Å do QW, o tempo de decaimento radiativo é semelhante ao de QDs de InP/GaAs sem a presença da camada de InGaAs (~1,1 ns); no caso em que a separação é nula, isto é, com o QW de InGaAs crescido diretamente sobre os QDs, este tempo é de 0,6 ns. O acoplamento entre QDs-QW sugere uma forma efetiva de manipulação de energia de ativação e tempo de vida em estruturas de interface tipo-II como o InP/GaAs.

Por fim, temos um trabalho desenvolvido completamente no país, do crescimento epitaxial às medidas de QDs individuais sujeitos a campo magnético externo, um estudo pioneiro no Brasil. Esperamos, desta forma, que nossa contribuição possa somar-se a outras, visando o desenvolvimento de novas habilidades relativas à preparação e caracterização de nanoestruturas de semicondutores no Brasil.

Trabalhos

1) Artigos

Structural and optical properties of InP quantum dots grown on GaAs(001) – MPF de Godoy; MKK Nakaema; F Iikawa; MJSP Brasil; R Magalães-Paniago; JMJ Lopes; MJ Morschbacher; PFP Fichtner; JRR Bortoleto; MA Cotta, submetido ao *Journal of Applied Physics* - 2006

Exciton g factor of type-II InP/GaAs single quantum dots – MPF de Godoy; PF Gomes; MKK Nakaema; RA Caetano; F Iikawa; MJSP Brasil; JRR Bortoleto; J Madureira; MA Cotta; E Ribeiro; AC Bittencourt; GE Marques, *Physical Review B* **73** (3), 33309 (2006).

Magneto-optics from type-II single quantum dots – MPF Godoy; MKK Nakaema; F Iikawa; MJSP Brasil; JRR Bortoleto; MA Cotta; E Ribeiro; G. Medeiros-Ribeiro. *Physica Status Solidi (c)* **1**, 543 (2004). In: 8th Conference on Optics of excitons in Confined Systems, 2004, Lecce.

Em preparação:

- *Exciton binding energy in type-II InP/GaAs quantum dots* (capítulo 4);
- *Control of the exciton recombination time in type-II quantum dots coupled to quantum well* (capítulo 6).

2) Trabalhos apresentados em congressos

“Control of the exciton recombination time in type-II quantum dots coupled to quantum well” – de Godoy MPF, Lopes JMJ, Iikawa F, Brasil MJSP, Cotta MA, Morschbacher MJ, Madureira J. 28th International Conference on the Physics of Semiconductors, 2006, Viena.

“Exciton binding energy in type-II quantum dots” – Gomes PF, Godoy MPF, Veloso AB, Nakaema MKK, Iikawa F, Brasil MJSP, Bortoleto JRR, Cotta MA, Madureira J.

“Structural and optical properties type-II InP self-assembled quantum dots” – de Godoy MPF; Nakaema MKK; Iikawa F; Brasil MJSP; Magalães-Paniago R; Lopes JMJ; Morschbacher MJ; Fichtner PFP; Bortoleto JRR; Cotta MA.

International Conference on Superlattices, Nanostructures and nanodevices, 2006, Istambul.
XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos.

“Optical properties of stacked InP/GaAs quantum dots” – Nakaema MKK; Godoy MPF; Iikawa F; Brasil MJSP; Bortoleto JRR; Cotta MA.

12th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 2005, São José dos Campos.
XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos.

“Carrier g-factor in type-II self-assembled quantum dots” – Godoy MPF; Nakaema MKK; Caetano RA; Iikawa F; Brasil MJSP; Medeiros-Ribeiro G; Bortoleto JRR; Cotta MA; E Ribeiro; Marques GE; Bittencourt.

12th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 2005, São José dos Campos.

“Optical properties of type-I and type-II quantum dots using two excitation regimes” – Godoy MPF; Nakaema MKK; Iikawa F; Brasil MJSP; Bortoleto JRR; Cotta MA; Madureira J; Carvalho Jr. W; Ribeiro E; Medeiros-Ribeiro G.

XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2004, Poços de Caldas.

“Wave function analysis of type II self-assembled quantum dot structures using magneto-optics” – Godoy MPF; Nakaema MKK; Iikawa F; Brasil MJSP; Bortoleto JRR; Cotta MA; Ribeiro E; Bittencourt ACR; Marques GE.

International Conference on Superlattices, Nanostructures and nanodevices, 2004, Cancun.

XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2004, Poços de Caldas.

“InAsP/GaAs quantum dots: the transition from type-I to type-II interface” – Godoy MPF; Nakaema MKK; Iikawa F; Brasil MJSP; Bortoleto JRR; Cotta MA; Madureira J; Carvalho Jr. W; Ribeiro E; Medeiros-Ribeiro G.

11th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 2003, Fortaleza.

XXVI Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada, 2003, Caxambu.

Referências

- Bastard G; Mendez E E; Chang L L; Esaki L - *Physical Review B* **26**, 1974 (1982).
- Bastard G. – *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Paris: Les Editions de Physique (1992).
- Bayer M; Timofeev VB; Gutbrod T; Forchel A; Steffen R; Oshinowo J – *Physical Review B* **52**, R11623 (1995).
- Bayer M; Kuther A; Schäfer F; Reithmaier J. P; Forchel A – *Physical Review B* **60**, R8481 (1999).
- Beaudoin M.; DeVries A. J. G.; Johnson S. R.; Laman H.; Tiedje T. – *Applied Physics Letters* **70**, 3540 (1997).
- Berti M; Drigo AV; Giuliani A; Mazzer M; Camporese A; Rosseto G; Torzo G. – *Journal of Applied Physics* **80**, 1931 (1996).
- Bimberg D.; Hess K.; Lipari N. O.; Fischback J. U.; Altarelli M.- *Physica* **81B**, 139 (1977).
- Born H, Müller-Kirsch L, Heitz R, Hoffmann A, Bimberg D – *Physica Status Solidi (b)* **228**, R4 (2001).
- Bortoleto, José Roberto Ribeiro – “Crescimento e caracterização estrutural de nanoestruturas semicondutoras baseadas na liga InP” – tese de doutorado - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (2005).
- Caetano, Rodrigo Andre – “Propriedades ópticas de caixas quânticas semicondutoras”- dissertação (mestrado) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (2003).

- Casey Jr H. G.; Buehler E. - *Applied Physics Letters* **30**, 247 (1977).
- Cohen-Tannoudji C.; Diu B.; Laloë F – *Quantum Mechanics*, **v.1**, John Wiley & Sons (1977). *N.A.: analogamente a um átomo de Hidrogênio isotrópico.*
- Daruka I; Barabási A-L – *Physical Review Letters* **79**, 3708 (1997).
- Dvurechenskii AV; Yakimov AI – *Semiconductors* **35**, 1095 (2001).
- Edkart W.; Losch K.; Bimberg D. - *Phys. Rev. B* **20**, 3303 (1979).
- Esaki L.; Tsu R – IBM Journal Res. Devices **14**, 61 (1970).
- Esaki L.; Tsu R – – *Applied Physics Letters* **22**, 562 (1973).
- Fafard S.; Raymond S; Wang G.; Leon R.; Leonard D.; Charbonneau S.; Merz J.L.; Petroff P.M.; Bowers J.E - *Surface Science* **361/362**, 778 (1996).
- Freschi AA; dos Santos FJ; Rigon EL; Cescato L – *Optics Communication* **208**, 41 (2002).
- Fowles GR - *Introduction to modern optics* - Nova Iorque: Dover, 2ª edição (1989).
- Gammon D; Snow ES; Shanabrook BV; Katzer DS; Park D – *Science* **273**, 87 (1996).
- Godoy, Marcio Peron Franco de – “Célula de pressão biaxial e aplicações em filmes semicondutores” – dissertação (mestrado) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (2002).
- Godoy MPF de; Nakaema MKK; Iikawa F; Carvalho Jr. W; Ribeiro E; Gobbi AL - *Review of Scientific Instruments* **75**, 1947 (2004).

- Govorov AO, Ulloa SE, Karrai K, Warburton RJ – *Physical Review B* **66**, 081309 (2002);
- Gutierrez, Humberto Rodriguez –“Nanoestruturas e efeitos de tamanho na epitaxia de compostos III-V”- tese de doutorado – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (2001).
- Hatami F, Grundmann M, Ledentsov NN, Heinrichsdorff F, Heitz R, Böhrer J, Bimberg D, Ruvimov SS, Werner P, Ustinov VM, Kop'ev PS, Alferov Zh. I.– *Physical Review B* **57**, 4635 (1998).
- Janssens KL; Partoens B; Peeters FM – *Physical Review B* **64**, 155324 (2001).
- Janssens KL; Partoens B; Peeters FM – *Physical Review B* **66**, 075314 (2002).
- Janssens KL; Partoens B; Peeters FM – *Microelectronics Journal* **34**, 347 (2003a).
- Janssens KL; Partoens B; Peeters FM – *Physical Review B* **67**, 235325 (2003b).
- Kalameitsev AB; Kovalev VM; Govorov AO – *JETP Letters* **68**, 669 (1998).
- R. Kotlyar, T. L. Reinecke, M. Bayer, and A. Forchel – *Physical Review B* **63**, 085310 (2001).
- Landi SM; Tribuzy C V B; Souza P L; Butendeich R; Bittencourt A. C; Marques GE – *Physical Review B* **67**, 085304 (2003).
- Landolt – Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, volume **17** (Editores: O. Madelung, M. Schulz and H. Weiss) Springer – Verlag Berlin, Heidelberg, NY (1982).
- Laureto, E. - *Influência das interfaces sobre as propriedades óticas de poços quânticos de GaInP/GaAs*- tese de Doutorado – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (2002).

- Ledentsov NN; Böhrer J; Beer F; Heinrichdorff F; Grundmann M; Bimberg M; Ivanov SV; Meltser B Ya; Yassievich IN; Fallev NN; Kop'ev PS; Alferov Zh I – *Physical Review B* **52**, 14058 (1995).
- Loural, Maria Salete Sartorio – “Caracterização de semicondutores III-V: descontinuidade de bandas e poços quânticos” – tese de doutorado - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (1991).
- Malachias A; Magalhães-Paniago R; Neves BRA; Rodrigues, WN; Moreira MVB; Pfannes H-D; Oliveira AG, Kycia S; Metzger TH - *Applied Physics Letters* **79**, 4342 (2001).
- Mirin R.P.; Ibbetson J. P.; Nishi K.; Gossard A. C; Bowers J. E. - *Applied Physics Letters* **67**, 3795 (1995).
- Miao ZL; Zhang YW; Chua SJ; Chye YH; Chen P; Tripathy S - *Applied Physics Letters* **86**, 031914 (2005).
- Moonsub Shim; Philippe Guyot-Sionnest – *Physical Review B* **64**, 245342 (2001).
- Morris D; Perret N; Fafard S - *Applied Physics Letters* **75**, 3593 (1999).
- Nabetani Y.; Ishikawa T.; Noda S.; and A. Sasaki – *Journal of Applied Physics* **76**, 347 (1994).
- Nakaema MKK; Iikawa F; Brasil M.J.S.P; Ribeiro E; Medeiros-Ribeiro G.; Carvalho Jr. W; Maialle M.Z.; Degani M.H. - *Applied Physics Letters* **81**, 2743 (2002).
- Nakaoka T; Saito T; Tatebayashi J; Arakawa Y – *Physical Review B* **70**, 235337 (2004).
- Pashley D.W.; Neave J.H.; Joyce B.A. - *Surface Science* **476**, 35 (2001).
- Pistol M.-E.; Carlsson N.; Persson C.; Seifert W.; Samuelson L. - *Applied Physics Letters* **67**, 1438 (1995).
- Pryor C; Kim J; Wang LW; Williamson AJ; Zunger A – *Journal of Applied Physics* **83**, 2548 (1998).

- Ribeiro E; Maltez RL; Carvalho Jr W.; Ugarte D; Medeiros-Ribeiro G – *Applied Physics Letters* **81**, 2953 (2002).
- Ribeiro E; Govorov AO; Carvalho W, Medeiros-Ribeiro G – *Physical Review Letters* **92**, 126402 (2004).
- Rorinson JM – *Semiconductor Science Technology* **8**, 1470 (1993).
- Sanguinetti, S.; Henini, M.; Grassi Alessi, M.; Capizzi, M.; Frigeri, P.; Franchi, S. – *Physical Review B* **60**, 8276 (1999).
- Sakurai JJ – *Modern Quantum Mechanics* – Redwood city: Addison-Wesley (1985).
- Schmidt OG; Eberl K; Rau Y – *Physical Review B* **62**, 16715 (2000).
- Skrome B.J.; Low, T.S.; Stillman, G.E. – *Inst. Phys. Cont. n° 65* cap.6; apresentado no *Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Albuquerque* (1982).
- Sugisaki M; Ren H-W; Nishi K; Sugou S; Okuno T; Masumoto Y – *Physica B* **256-258**, 169 (1998).
- Sugisaki M; Ren H-W; Nair SV; Nishi K;; Masumoto Y – *Physical Review B* **66**, 235309 (2002).
- Sunamura H; Usami N; Shiraki Y; Fukatsu S - *Thin Solid Films* **294**, 336 (1997).
- Toda Y; Shinomori S; Suzuki K; Arakawa Y - *Applied. Physics. Letters* **73**, 517 (1998).
- Tsen K. T.; Halama G; Sankey O F; Tsen S.-C; Morkoç H. - *Physical Review B* **40**, 8103 (1989).
- van Kesteren HW; Cosman EC; van der Poel WAJA; Foxon CT- *Physical Review B* **41**, 5283 (1990).
- Varshni Y.P., *Physica* (Amsterdam) **34**, 149 (1967).

- Vicaro, Klaus Orian – “Estudo de Propriedades Elétricas no Sistema Tensionado InAs/InP” – dissertação (mestrado)- Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (2002).
- Walck SN; Reinecke T. L. – *Physical Review B* **57**, 9088 (1998).
- Wang B; Chua S-J – *Applied Physics Letters* **78**, 628 (2001).
- Weiler MH, in *Semiconductors and Semimetals* Vol. **16**, p. 119, editado por R.K. Willardson and A.C. Beer - Nova York: Academic Press (1981).
- Weisbuch C e Vinter B, *Quantum Semiconductor Structures*, San Diego: Academic Press (1991).

Apêndice A – Propriedades de InP e GaAs- bulk

Neste apêndice apresentamos alguns parâmetros do InP e GaAs *bulk* que são utilizados em nosso trabalho.

parâmetros	InP	GaAs
Energia de <i>gap</i> a 300 K (eV)	1,344	1,424
Energia de <i>gap</i> (eV) a 2 K (eV)	1,424	1,519
Massa efetiva – elétron	0,073 m_0	0,067 m_0
Massa efetiva – buraco-pesado	0,60 m_0	0,45 m_0
Massa efetiva – buraco-leve	0,09 m_0	0,082 m_0
Constante dielétrica	12,4	12
Parâmetro de rede (Å)	5,860	5,653

Apêndice B – Interfaces GaAs-InP-GaAs

Neste apêndice mostramos um esquema do chaveamento dos precursores utilizados nas interfaces utilizadas no crescimento por epitaxia de feixe químico dos pontos quânticos de InP/GaAs. Os valores percentuais correspondem aos fluxos utilizados. Após o crescimento da *buffer layer* a 540 °C, a amostra é resfriada até 500 °C sob atmosfera de As₂. O fluxo de As₂ é diminuído durante 10 s e totalmente interrompido por outros 10 s, com o objetivo de diminuir o resíduo de As. Os elementos In e P são simultaneamente inseridos durante o crescimento dos QDs e o fluxo de TMI depende da taxa de deposição do InP desejada. Nas amostras com QDs superficiais, o crescimento é cessado após o tratamento térmico de 30 segundos e a amostra é resfriada sob atmosfera de P₂. Nas amostras com QDs cobertos, após a troca dos elementos, é crescida uma capping layer de GaAs.

	<u>Buffer layer</u>	<u>3'40"</u>	<u>10"</u>	<u>10"</u>	<u>InP QDs</u>	<u>30"</u>	<u>10"</u>	<u>10"</u>	<u>Cap layer</u>
<u>As</u>	15 %		5 %	0 %					
<u>P</u>	0 %			10 %			0 %		
<u>Ga</u>	18 %								
<u>In</u>	Vent				TMI %				

—— Run: fluxo lançado na câmara

..... Vent: fluxo lançado na exaustão

Apêndice C – Calibração da liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Neste apêndice apresentamos o procedimento utilizado para a calibração da composição x de índio e a largura de poços quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, com o objetivo de acoplá-lo aos QDs de InP/GaAs .

É necessária uma boa estimativa da concentração x para garantir que o buraco, ao invés de permanecer na camada de GaAs , fique confinado em um poço quântico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. O estado fundamental de energia em um poço quântico (QW) considerando-se a barreira de GaAs e o QW de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ é obtida resolvendo-se a equação transcendental:

$$\text{Tan}\sqrt{\frac{m_{e,hh}^{\text{InGaAs}} E_{e,hh} L_z^2}{2\hbar^2}} = \sqrt{\frac{m_{e,hh}^{\text{InGaAs}} (V_{e,hh} - E_{e,hh})}{m_{e,hh}^{\text{GaAs}} E}} \quad (\text{equação A.1})$$

tanto para os elétrons como para os buracos, onde, considerando-se para o GaAs : $m_e = 0,067m_0$ e $m_{hh} = 0,45m_0$; para o InAs : $m_e = 0,027m_0$ e $m_{hh} = 0,41m_0$, as massas efetivas para o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ são obtidas por interpolação linear $m_{\text{InGaAs}} = xm_{\text{InAs}} + (1-x)m_{\text{GaAs}}$. O alinhamento de bandas é $V_e = 0,55 [E_g(\text{GaAs}) - E_g(\text{InGaAs})]$, onde o InGaAs encontra-se comprimido pela camada de GaAs . Os resultados encontram-se listados na tabela abaixo para o caso de um poço quântico com espessura $L_z = 50 \text{ \AA}$.

Tabela A.I: x é a concentração de In , E_g bulk é a energia do InGaAs tensionado, $V_{e,hh}$ são os band-offset, E_g é o gap do poço e $E_{e,hh}$ são as energias de confinamento para elétron e buraco-pesado.

X (In)	E_g bulk (eV)	V_e (0,55) (meV)	V_{hh} (0,45) (meV)	E_g 50 Å (eV)	E_e (50 Å) (meV)	E_{hh} (50 Å) (meV)
0,05	1,462	33,9	22,6	1,498	25,4	9,8
0,06	1,451	40,7	27,1	1,491	29,1	10,8
0,08	1,440	47,5	31,6	1,484	32,6	11,6
0,09	1,429	54,2	36,1	1,477	35,8	12,3
0,10	1,406	67,7	45,1	1,461	41,6	13,5
0,12	1,384	81,1	54,1	1,445	46,8	14,4

Dentro desses parâmetros e, levando em conta os valores calculados para a energia do buraco, optamos pela concentração $x = 0,08$. Para obter a concentração x

desejada, realizamos a calibração do sistema CBE através da análise de medidas de PL realizadas em uma série de amostras e aferidas conforme os valores obtidos pela equação C.1 por PL.

Para calibrar-se a composição em uma liga ternária, um dos padrões utilizados é o crescimento, em uma mesma amostra, de três poços quânticos com espessuras diferentes e mesma composição. Na análise óptica, é importante que os poços sejam crescidos de forma que o mais fino (maior energia) fique mais próximo da superfície, garantindo transparência para que o fóton devido à recombinação do poço mais largo (menor energia) não seja absorvido. O parâmetro ajustável no caso é o fluxo de TMI. Foram crescidas três amostras variando-se este fluxo (3,5 – 8 %), com as camadas de InGaAs crescidas a 500 °C. As larguras dos poços são de 30 Å (maior energia de emissão), 60 Å e 120 Å eqüidistantes de 600 Å. Através de medidas de PL, podemos comparar a energia de emissão de cada poço com uma curva de energia em função da espessura do poço quântico para cada composição x .

Na figura C.1 apresentamos os espectros de PL das três amostras. Para um fluxo de 3,5 % de TMI, espera-se que haja pouca concentração de In. Podemos notar que não há emissão do poço de 30 Å, que deveria emitir em maior energia (figura C1a). Como a concentração é muito baixa e o poço muito fino, acreditamos que as funções de onda dos portadores penetram demais na barreira e não é formado um par elétron-buraco no poço. Para as outras amostras, nota-se o deslocamento para baixas energias com o aumento da concentração de In (figuras C1b e c). Através da comparação das energias de emissão para cada fluxo utilizado, obtivemos uma curva de calibração para poços quânticos de InGaAs/GaAs. A relação entre a composição de In e o parâmetro de TMI é bem aproximada por uma curva quadrática nesse intervalo. Ainda que esta curva possa ser alterada por motivos técnicos, ela é um bom parâmetro inicial para futuros crescimentos.

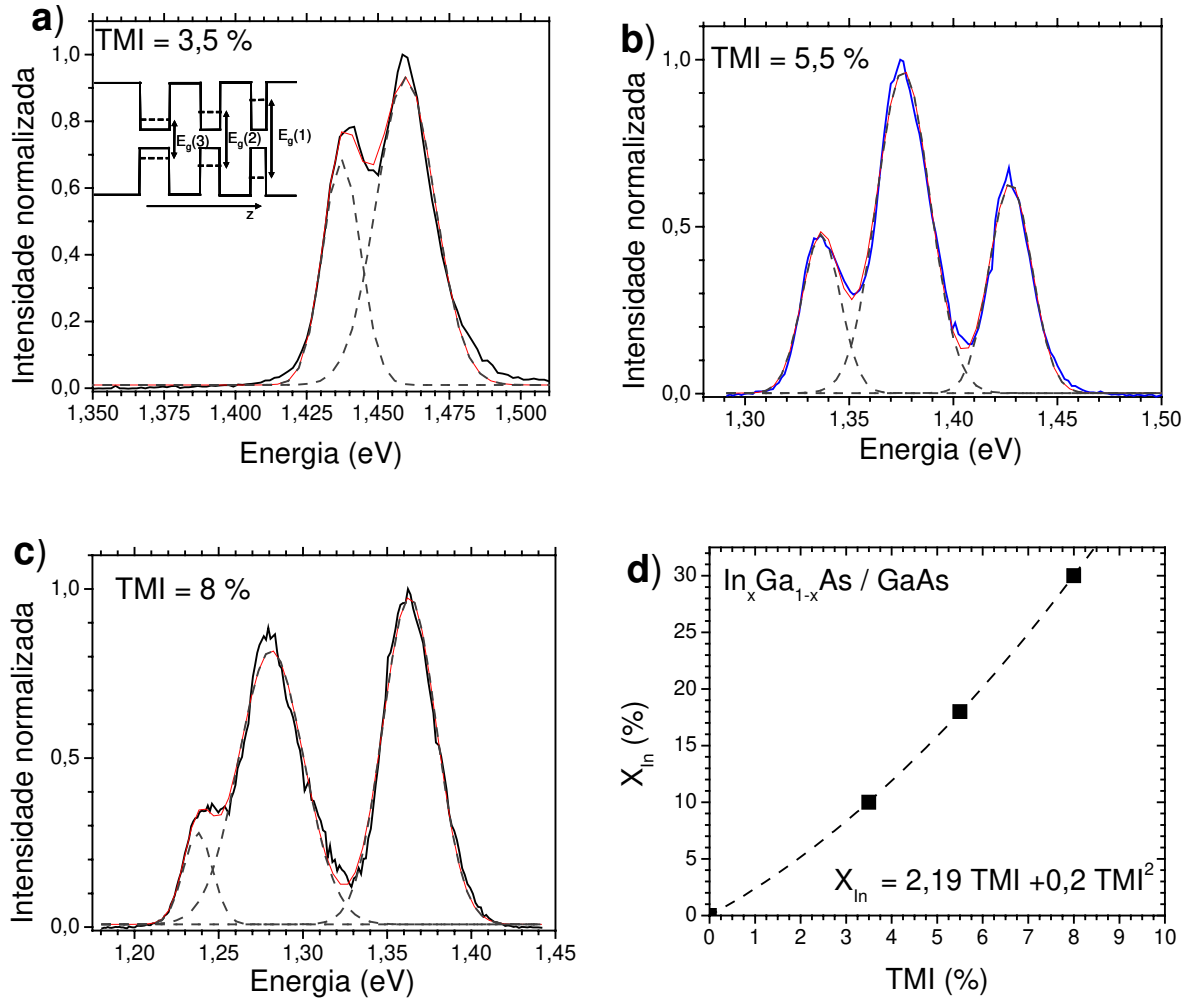


Figura C.1: espectros de PL para amostras contendo três poços quânticos de InGaAs para fluxos de 3,5% (a), 5,5 % (b) e 8 % (c) de TMI. A espessura dos poços é de 30 Å (maior energia), 60 Å e 120 Å e o fluxo de TMI altera a concentração de In na liga. No primeiro espectro, com baixa concentração, não foi possível definir um poço de 30 Å. A curva de calibração obtida encontra-se em (d).