

Universidade Estadual de Campinas – Unicamp

# Propriedades ópticas de pontos quânticos empilhados de InP/GaAs

por  
Aline Bessa Veloso

*Este exemplar corresponde à redação  
final de dissertação de mestrado defendida pela  
aluna Aline Bessa Veloso e aprovada pela  
Comissão Julgadora  
Campinas, 16 de julho de 2007*

*Fernando Iikawa*

**Orientador:** Prof. Dr. Fernando Iikawa – DFMC /IFGW-UNICAMP

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Márcio Alberto Pudenzi – DFA/IFGW-UNICAMP

Profa. Dra. Yara Galvão Gobato –IF-UFSCar

Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”, da Universidade Estadual de  
Campinas, para a obtenção do título de Mestre em Física

Campinas, Julho de 2007

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

V546p	<p>Veloso, Aline Bessa Propriedades ópticas de pontos quânticos empilhados de InP/GaAs / Aline Bessa Veloso. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Fernando Iikawa. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". 1. Semicondutores. 2. Pontos quânticos. 3. Fotoluminescência. I. Iikawa, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p>
-------	---

- **Título em inglês:** Optical properties of stacked InP/GaAs quantum dots
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  - 1. Semiconductors
  - 2. Quantum dots
  - 3. Photoluminescence
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
  - Prof. Fernando Iikawa
  - Prof<sup>a</sup> . Yara Galvão Gobato
  - Prof. Márcio Alberto Araújo Pudenzi
- **Data da defesa:** 10/07/2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3788-5305 FAX: (19) 3788-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **ALINE BESSA VELOSO – RA 049314**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 10/07/2007.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Prof. Dr. Fernando Ikawa (Orientador da Candidata)  
DFMC/IFGW/UNICAMP

---

Profª. Drª. Yara Galvão Gobato – IF/UFSCAR

---

Prof. Dr. Márcio Alberto Araújo Pudenzi – DFA/IFGW/UNICAMP



*À minha mãe, irmã e esposo  
Maria Eunice, Alice, João Paulo*



## *Agradecimentos*

*Ao meu orientador Prof. Fernando Iikawa pela oportunidade, dedicação, apoio, aprendizado e incentivo ao longo dessa jornada.*

*À Capes pelo apoio financeiro.*

*À Profa. Dra. Maria José Brasil pelas discussões e auxílio em todos os processos desse trabalho.*

*À Profa. Mônica A. Cotta e José R. Bortoleto pelo crescimento das amostras e discussões.*

*Ao Marcio de Godoy pelo crescimento das amostras e auxílio nos meus primeiros passos no laboratório.*

*Ao João Marcelo pelas medidas de TEM.*

*Ao Prof. Justino Madureira pelos cálculos.*

*Ao Milton Tanabe pelo apoio técnico e auxílio no laboratório.*

*Ao Paulo Gomes e o Hugo Bonette pelo auxílio no laboratório*

*Ao André Gazoto, o Rodrigo Caetano, a Lene, o Everton, o Claudécir, e todos os companheiros do grupo.*

*Ao setor de apoio: Milton, Ailton e Eduardo, Criogenia; Maria Ignês, Armando e Cássia, CPG, secretárias do DFMC.*

*Aos meus amigos da sala de estudo.*

*À minha mãe, Eunice, e a irmã, Alice, pelo o amor, confiança, incentivo e carinho por toda a minha vida.*

*Ao meu esposo João Paulo pelo amor, apoio e carinho que compartilhamos e compartilharemos.*

*Ao meu pai, Veloso, e irmãos, Douglas, Amanda, Laine e João Daniel, pelo o amor.*

*E as demais pessoas que de alguma forma contribuíram para esse trabalho que por ventura não tenha mencionado.*





## Resumo

Nesta dissertação, estudamos as propriedades ópticas e estruturais de pontos quânticos (QDs) empilhados de *InP/GaAs*, crescidos por método de auto-formação, conhecido como o modo *Stranskii-Krastanov*, em um sistema de epitaxia por feixe químico. Os pontos quânticos de *InP/GaAs* possuem alinhamento das bandas tipo-II nas interfaces, onde somente o elétron fica confinado no QD, enquanto o buraco fica localizado em volta dele na camada de *GaAs* atraído pelo elétron.

Investigamos amostras com diferentes separação  $d$  entre duas camadas de QDs de *InP*, variando de 3 a 12 nm. As análises estruturais foram feitas por técnica microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*) e as análises ópticas por fotoluminescência de feixe contínuo (*PL-CW*) e de resolvida no tempo (*PL-RT*) com a temperatura variando de 2 a 120 K.

As imagens de *TEM* mostram alinhamento vertical dos QDs e maiores tamanhos para os que estão na segunda camada. As medidas de *PL-CW*, a baixas temperaturas, apresentam largura de linha da banda de emissão mais estreita e simétrica nas amostras de QDs empilhados do que a de amostra de uma camada simples. Isso é atribuído à maior uniformidade de tamanhos de QDs da segunda camada. Atribuímos aos efeitos de acoplamento quântico e de tunelamento dos portadores entre QDs, à redução de energia do pico de *PL* com a diminuição de  $d$ . Observamos que o decaimento temporal de *PL* é independente de  $d$  e é relativamente rápido,  $\sim 0,6$  ns, para uma estrutura com alinhamento de banda tipo-II. Isso sugere a presença de outros canais de captura de portadores de cargas reduzindo o tempo de vida dos éxcitons em nossos QDs. Observamos também uma redução do tempo de vida na região de maior energia de emissão em todas as amostras, indicando a transferência de portadores de cargas dos QDs muito pequenos para os grandes.

O aumento da temperatura resultou na redução da energia de transição e da intensidade integrada nas medidas de *PL-CW*, bem como, do tempo de vida dos éxcitons. A redução da energia de transição se deve à transferência de elétrons dos QDs pequenos para grandes via *wetting layer*, devido à excitação térmica. Mas a contribuição desse efeito é menor nas amostras de QDs empilhados, devido aos efeitos de tunelamento dos elétrons entre QDs alinhados e à uniformidade dos tamanhos. A redução da intensidade integrada de *PL* e no tempo de decaimento se deve a excitação térmica do elétron para o estado contínuo da *wetting layer*.



## Abstract

We studied the optical and structural properties of stacked InP/GaAs quantum dots (QD) grown by the self-organized Stranskii-Krastanov mode in a chemical beam epitaxy system. The InP/GaAs quantum dots present type-II band alignment, where only the electron is confined in the QD, while the hole is localized around it, in the GaAs layer, due to the Coulomb attraction.

We investigated samples with different space-layer  $d$  between two stacked InP QDs varying from 3 to 12 nm. The structural analysis was performed by using transmission electronic microscopy (TEM) and the optical analysis by using continuous wave (CW) and time-resolved (TR) photoluminescence (PL) techniques with temperature varying from 2 to 120 K.

The TEM images show clear vertical alignment of quantum dots and slightly larger size for QDs of the second layer. The CW-PL spectra measured at low temperatures present narrower QD emission band and more symmetric for stacked QDs samples than single layer one. This is attributed to the uniformity of the QDs in double layers samples. We also observed the PL red-shift with the reduction of  $d$ , which is attributed to the quantum coupling and the tunneling effects of the carriers between aligned QDs. We observed that the PL decay time is independent of  $d$  and is relatively fast,  $\sim 0,6$  ns, for a structure with type-II band alignment. This suggests the presence of other carrier capture channels that reduce significantly the exciton lifetime in our QDs. The carrier lifetime is shorter in the higher emission energy region in all samples, indicating the carrier transference from the smaller QDs to the larger ones.

Increasing the temperature we observed a reduction of the transition energy and the integrated CW-PL intensity, as well as, of the exciton lifetime. The energy shift is due to the electron transference from the small QDs to the larger ones, through wetting layer, due to the thermal excitation. The contribution of this effect is smaller on the stacked QDs, due to the dot uniformity and the electron tunneling effect. The reduction of the CW-PL integrated intensity and the carrier decay time is due to the thermal excitation of the electron to the continuous state of the wetting layer.



## Lista de figuras

<b>Fig. 1.1:</b> <b>a)</b> Estrutura de banda em um <i>bulk</i> de semiconductor na aproximação de banda parabólica em torno de $k=0$ , temos a banda de condução (BC), a banda <i>HH</i> , <i>LH</i> e interação spin-órbita da banda de valência (BV). <b>b)</b> Sub-bandas da BC e <i>HH</i> e <i>LH</i> da BV em poço quântico .....	<b>13</b>
<b>Fig. 1.2:</b> Estruturas e a equação da densidade de estados na aproximação de bandas parabólicas de dispersão de energia para: <b>(a)</b> bulk de um semiconductor; <b>(b)</b> poço quântico; <b>(c)</b> fio quântico e <b>(d)</b> ponto quântico. <b>(e)</b> densidades de estado em função da energia para cada estrutura.....	<b>16</b>
<b>Fig. 1.3:</b> Dispersão de energia do éxciton em sistemas 1D, 2D e 3D ilustrando a transição óptica que ocorre para $K_{CM} = 0$ .....	<b>19</b>
<b>Fig. 1.4:</b> Estrutura típica de um poço quântico de <i>GaAs/AlGaAs</i> <b>(a)</b> e o seu perfil de potencial <b>(b)</b> .....	<b>19</b>
<b>Fig. 1.5:</b> Perfis de potenciais ilustrativo de um QW do: <b>(a)</b> tipo-I, onde ambos os portadores de cargas ficam confinados no mesmo material; <b>(b)</b> tipo-II, onde apenas os elétrons ficam confinados; <b>(c)</b> tipo-II, onde apenas os buracos ficam confinados. A e B indicam dois diferentes materiais.....	<b>21</b>
<b>Fig. 1.6:</b> Dinâmica de éxciton em sistema de dois níveis; o de menor energia é do éxciton e o de alta energia é o estados de éxciton dissociados (estado contínuo). .....	<b>24</b>
<b>Fig. 1.7:</b> Dinâmica dos portadores de cargas em um QD de <i>InP/GaAs</i> a alta temperatura. ....	<b>25</b>
<b>Fig. 1.8:</b> Excitação e decaimento dos portadores de cargas em um sistema de QDs de <i>InP/GaAs</i> . ....	<b>26</b>
<b>Fig. 1.9:</b> Estruturas auto-formadas: modelo: <b>(a)</b> Volmer-Weber; <b>(b)</b> Stranskii-Krastanov; <b>(c)</b> Frank-Van der Merwe.....	<b>30</b>
<b>Fig. 1.10:</b> Auto-formação de QDs em estruturas de duas camadas de QDs empilhados.....	<b>33</b>
<b>Fig. 1.11:</b> Perfil de potencial de dois QDs: <b>(a)</b> não acoplados tipo-I; <b>(b)</b> acoplados tipo-I; <b>(c)</b> não acoplado tipo-II; <b>(d)</b> acoplado tipo-II; <b>(e)</b> vários QDs acoplados tipo-I formando uma mini-banda de energia.....	<b>35</b>
<b>Fig. 1.12:</b> Efeito de tunelamento para QDs de diferentes tamanhos.....	<b>36</b>
<b>Fig. 1.13:</b> O perfil de potencial ilustrando o aumento da energia de transição devido efeitos de interdifusão em sistemas com <i>InAs/GaAs</i> .....	<b>37</b>
<b>Fig. 1.14:</b> Distribuição das funções de onda dos portadores de cargas em estruturas com <b>(a)</b> uma camada e <b>(b)</b> duas camadas empilhadas de QDs de <i>InP/GaAs</i> .....	<b>39</b>
<b>Fig. 2.1:</b> <i>Esquema do sistema CBE utilizado no IFGW – UNICAMP</i> .....	<b>42</b>
<b>Fig. 2.2:</b> Esquema ilustrativo da sessão transversal de amostra de QDs de <i>InP/GaAs</i> de <b>(a)</b> uma camada e <b>(b)</b> duas camadas.....	<b>44</b>
<b>Fig. 2.3:</b> Microscópio eletrônico de transmissão e esquema do caminho percorrido pelo feixe de elétrons .....	<b>47</b>
<b>Fig. 2.4:</b> Esquema da montagem utilizada na experiência de PL em modo contínuo.....	<b>50</b>
<b>Fig. 2.5:</b> Resposta espectral da fotomultiplicadora S-1 utilizada no nosso trabalho.....	<b>50</b>
<b>Fig. 2.6:</b> Esquema de <b>(a)</b> montagem da experiência de PL-RT e <b>(b)</b> um sistema de <i>streak camera</i> e o caminho do sinal convertido em elétrons.....	<b>53</b>
<b>Fig. 3.1:</b> Imagem de TEM da secção transversal de amostras de camadas empilhadas de <i>InP/GaAs</i> , para $d$ igual: <b>(a)</b> 3 nm; <b>(b)</b> 9 nm e <b>(c)</b> 12 nm.....	<b>56</b>
<b>Fig. 3.2:</b> Espectro de PL normalizado das amostras de camadas empilhadas com $d = 3, 7, 9$ e 12 nm e da amostra de uma camada, medidas a temperatura de 2 K.....	<b>60</b>

<b>Fig. 3.3:</b> Amplificação dos espectro de <i>PL</i> da fig. 3.2 na região de emissão dos <i>QDs</i> .....	<b>61</b>
<b>Fig. 3.4:</b> Diagrama do processo de recombinação a 2 K para amostra com: <b>(a)</b> uma camada de <i>QDs</i> ; <b>(b)</b> duas camadas de <i>QDs</i> .....	<b>62</b>
<b>Fig. 3.5:</b> Espectro de <i>PL</i> em função da temperatura em escala logarítmica, a esquerda, e linear normalizada, a direita, para amostras de camadas empilhadas com $d = 3$ nm <b>(a)</b> e <b>(b)</b> ; 7 nm <b>(c)</b> e <b>(d)</b> ; 9 nm <b>(e)</b> e <b>(f)</b> , e 12 nm <b>(g)</b> e <b>(h)</b> .....	<b>65 e 66</b>
<b>Fig. 3.6:</b> Espectro de <i>PL</i> em função da temperatura em escala logarítmica, à esquerda, e linear normalizada, a direita, para amostra de uma camadas <b>(a)</b> e <b>(b)</b> , respectivamente.....	<b>66</b>
<b>Fig. 3.7:</b> <b>(a)</b> Energia de transição em função da temperatura; <b>(b)</b> Variação da energia de transição em função da temperatura; para todas as amostras analisadas.....	<b>67</b>
<b>Fig. 3.8:</b> Dinâmica do processo de recombinação em função da temperatura para amostra com: <b>(a)</b> uma camada de <i>QDs</i> ; <b>(b)</b> duas camadas de <i>QDs</i> .....	<b>69</b>
<b>Fig. 3.9:</b> Intensidade integrada de <i>PL</i> versus $1/kT$ para a amostra de uma camada e o ajuste a equação 3.2 com uma ou duas energia de ativação.....	<b>71</b>
<b>Fig. 3.10:</b> Intensidade integrada de <i>PL</i> versus $1/kT$ para a amostra de duas camadas com $d = 7$ nm e o ajuste da eq. 3.2 com uma e duas exponenciais no denominador.....	<b>72</b>
<b>Fig. 3.11:</b> Intensidade integrada de <i>PL</i> em função do inverso de $kT$ .....	<b>73</b>
<b>Fig.3.12:</b> Diagrama ilustrativo da ativação térmica do elétron e do buraco em um <i>QD</i> de <i>InP/GaAs</i> .....	<b>75</b>
<b>Fig. 3.13:</b> <b>(a)</b> Imagem de <i>PL-RT</i> para amostra de 2 camadas com $d = 7$ nm, $T = 10$ K e $P = 0,5$ mW. <b>(b)</b> Intensidade integrada em comprimento de onda versus tempo de atraso. <b>(c)</b> intensidade integrada em tempo versus comprimento de onda.....	<b>77</b>
<b>Fig. 3.14:</b> Espectro de <i>PL</i> normalizado obtidas por <b>(a)</b> <i>PL-RT</i> e <b>(b)</b> <i>PL-CW</i> das amostras de camadas empilhadas com $d = 3, 7, 9$ e 12 nm e da amostra de uma camada, medidas à temperatura de 2 K.....	<b>78</b>
<b>Fig. 3.15:</b> Intensidade de <i>PL</i> integrado no comprimento de onda em função do tempo de atraso da amostra de 2 camadas de <i>QDs</i> com $d = 7$ nm medida a $T = 2$ K e $P = 0,5$ mW. A figura mostra os decaimentos correspondentes aos dois pulsos do laser.....	<b>79</b>
<b>Fig. 3.16:</b> Imagem de <i>PL-RT</i> obtida por <i>streak camera</i> para a amostra com duas camadas com $d = 9$ nm na região de emissão óptica do doador-aceitador do <i>GaAs</i> . Incluímos também o espectro de <i>PL</i> integrado em tempo.....	<b>81</b>
<b>Fig. 3.17:</b> Intensidade integrada de <i>PL</i> em função do tempo da amostra de 2 camadas com $d = 7$ nm medida a $T = 2$ K e $P = 0,5$ mW, para algumas energias de emissão.....	<b>82</b>
<b>Fig. 3.18:</b> Tempo de decaimento de <i>PL</i> de todas as amostras em função da energia de emissão. ....	<b>82</b>
<b>Fig. 3.19:</b> Intensidade de <i>PL</i> em função do tempo para a amostra de <b>(a)</b> uma camada; e para as amostras de duas camadas com $d$ igual a <b>(b)</b> 3 nm, <b>(c)</b> 7 nm, <b>(d)</b> 9 nm e <b>(e)</b> 12nm.....	<b>85</b>
<b>Fig. 3.20:</b> Tempo de decaimento de <i>PL</i> em função da temperatura.....	<b>86</b>
<b>Fig.3.21:</b> Tempo de decaimento de <i>PL</i> em função do inverso de $kT$ para as amostras analisadas com $P = 0,5$ mW.....	<b>87</b>
<b>Fig. 3.22:</b> tempo de vida do éxciton em função da energia de emissão para a amostra de uma camada e a amostra empilhadas com $d = 7$ nm para diferentes temperaturas.....	<b>88</b>
<b>Fig. 3.23:</b> Intensidade de <i>PL</i> em função do tempo a 75 K para a amostra de uma camada <b>(a)</b> e de duas camadas com $d = 7$ nm <b>(b)</b> , e a 90 K para a amostra de uma camada <b>(c)</b> e para duas camadas com $d$ igual a 3 nm <b>(d)</b> 7 nm.....	<b>90</b>

## Lista de tabelas

<b>Tab. 1.1:</b> Alguns parâmetros do <i>InP</i> e <i>GaAs bulk</i> .....	<b>13</b>
<b>Tab. 1.2:</b> Parâmetro obtidos através de cálculos teóricos para sistemas de um <i>QD</i> e dois <i>QDs</i> empilhados.....	<b>39</b>
<b>Tab. 2.1:</b> Dimensões das camadas depositadas em cada amostra. ....	<b>45</b>
<b>Tab. 3.1:</b> Parâmetros obtidos através de medidas de <i>TEM</i> , os valores são dados em nm. A altura foi medida incluindo a <i>WL</i> . ....	<b>57</b>
<b>Tab. 3.2:</b> Valor aproximado da meia largura da banda de emissão óptica na região de baixa energia e de alta energia do espectro de <i>PL</i> a 2 K da fig. 3.3. ....	<b>61</b>
<b>Tab. 3.3:</b> Parâmetro de ajusta para a equação 3.1 para o <i>bulk</i> de <i>GaAs</i> e <i>InP</i> . ....	<b>67</b>
<b>Tab.3.4:</b> Energia de emissão de dos <i>QDs</i> e da <i>WL</i> e a $E_{\text{gap}}$ ( <i>GaAs</i> ) a temperatura de 100K. ....	<b>74</b>





# Sumário

INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 1 - CONCEITOS GERAIS .....	11
1.1 ESTRUTURA DE BANDAS DOS SEMICONDUTORES .....	12
1.2 HETEROESTRUTURAS .....	14
1.3 EMISSÃO ÓPTICA E ÉXCITONS .....	17
1.4 ALINHAMENTO DE BANDAS .....	19
1.4.1 <i>Heteroestrutura Tipo-I</i> .....	20
1.4.2 <i>Heteroestrutura Tipo-II</i> .....	21
1.5 ENERGIA DE ATIVAÇÃO TÉRMICA.....	22
1.6 TEMPO DE VIDA DOS PORTADORES DE CARGAS .....	25
1.7 FORMAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS .....	29
1.8 FORMAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS EMPILHADOS .....	31
1.9 EFEITO DE ACOPLAMENTO E TUNELAMENTO .....	34
1.10 INTERDIFUSÃO .....	37
1.11 RESULTADOS TEÓRICOS .....	38
CAPÍTULO 2 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	41
2.1 EPITAXIA DE FEIXE QUÍMICO (CBE).....	41
2.2 PREPARO DAS AMOSTRAS .....	43
2.3 TÉCNICAS DE MEDIDAS EXPERIMENTAIS .....	45
2.3.1 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i> .....	45
2.3.2 <i>Fotoluminescência no modo contínuo (continuous wave –PL-CW)</i> .....	48
2.3.2 <i>Fotoluminescência resolvida no tempo (PL-RT)</i> .....	51
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	55
3.1 ANÁLISE ESTRUTURAL .....	55
3.2 ANÁLISES ÓPTICAS.....	59
3.2.1 <i>Medidas de PL-CW a baixa temperatura</i> .....	59
3.2.2 <i>Medidas de PL-CW em função da temperatura</i> .....	63
3.2.3 <i>Medidas de PL-RT a baixa temperatura</i> .....	76
3.2.4 <i>Medidas de PL-RT em função da temperatura</i> .....	86
CONCLUSÕES .....	91
REFERÊNCIA .....	94



## Introdução

O estudo das propriedades de materiais semicondutores teve um papel importante no desenvolvimento tecnológico iniciado no século XX. Estes materiais, tipicamente formados por elementos da coluna IV e compostos III-V e II-VI da tabela periódica, estão em regime intermediário entre os condutores e os isolantes, o que permitiram a criação de dispositivos eletrônicos mais elaborados através da manipulação de suas propriedades ópticas e eletrônicas.

O silício, elemento da família IV, tem sido vastamente utilizado na criação de dispositivos eletrônicos com grande aplicabilidade, devido à sua ótima atuação no transporte de cargas e de ser um elemento relativamente abundante na natureza. O desenvolvimento dessa tecnologia nos levou a era da informatização e o silício se tornou à base da eletrônica moderna. No entanto, por apresentar uma recombinação óptica indireta, ou seja, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão defasados no espaço  $k$ , a sua emissão óptica é pouco eficiente, tornando assim pouco interessante na aplicação de dispositivos ópto-eletrônicos, como lasers.

Estudos em ligas formadas por um semicondutor da família III e outro da família V, ligas III-V, mostram maior eficiência óptica do que o silício. Através de técnicas de crescimento epitaxial das ligas III-V permitiu-se a manipulação de propriedades como a energia de *gap* e o parâmetro de rede. Com essa técnica criaram-se estruturas de escala nanométrica capazes de confinar portadores de cargas, como

as heteroestruturas conhecidas como: poços, fios e pontos quânticos, que possuem confinamento quântico em 1, 2 e 3 dimensões, respectivamente.

Os pontos quânticos (*quantum dots* – *QDs*), em particular, são estruturas interessantes por possuírem *níveis discretos de energia*, similares aos níveis atômicos, devido o confinamento tridimensional das cargas, de modo que podem ser utilizados para simular átomos ou moléculas artificiais, porém com a vantagem de poder manipular os portadores de cargas e sua energia de transição.

Pontos quânticos crescidos por modo Stranskii-Krastanov [Eagleshan,1990] são ilhas auto-formadas, favorecidas pela relaxação da energia elástica criada devido à diferença de parâmetro de rede da camada epitaxial e o substrato. Eles apresentaram ótima eficiência óptica e têm sido utilizados na construção de dispositivos optoeletrônicos como lasers de semicondutores, células fotoelétricas, memória óptica e detectores ópticos. A autoformação de *QDs* ocorre espontaneamente, basta ter as condições de crescimento adequado, porém um dos desafios é ter o controle de tamanhos e da distribuição das ilhas nas amostras. Diferentes tamanhos de *QDs* em uma amostra resultam em uma banda larga de emissão óptica o que limita a eficiência de um laser, por exemplo. Necessita-se, portanto de um maior controle da distribuição desses pontos quânticos na amostra, mantendo a eficiência de emissão óptica.

Recentemente, o crescimento de amostras com multicamadas verticalmente empilhadas separadas por uma camada de outro material semicondutor, conhecidos como pontos quânticos empilhados (*stacked QDs*), mostram um alinhamento vertical dos *QDs* mesmo em amostras com muitas camadas [Xie,1995; Sugiyama,1996; Solomon,1996; Lendentsov,1996]. Análises de fotoluminescência (*photoluminescence* – *PL*) mostram que os *stacked QDs* possuem a largura de linha de emissão mais estreita

que amostras de uma camada. Esta redução da largura de linha de emissão está relacionada com a uniformização do tamanho dos *QDs*. Por isso, esse método tem sido utilizado para melhorar a uniformidade dos tamanhos de *QDs*.

Neste trabalho investigamos estruturas de camadas empilhadas de *QDs* de *InP*, intercaladas com camadas de *GaAs*, *crecidas* sobre o substrato de *GaAs* a fim de obter uma melhor uniformidade de tamanhos desses *QDs*, além de investigar o possível efeito de acoplamento entre os *QDs* de diferentes camadas. Estudos dessas estruturas, pelo nosso conhecimento, ainda não foram publicados. Diferentemente dos sistemas de *QDs* empilhados de *InP* *crecidos* sobre *InGaP*, que já são bem conhecidos na literatura [Tadic,2002], os *QDs* de *InP/GaAs* possuem alinhamento de banda tipo-II, onde apenas um dos portadores de cargas está confinado nos *QDs*. Essa separação espacial dos portadores de cargas pode nos trazer diferentes resultados da energia de emissão de fotoluminescência e tempo de recombinação dos portadores, além de possibilitar uma manipulação da função onda dos portadores.

Sistemas de pontos quânticos com camadas empilhadas, cujo alinhamento de banda é do tipo-II, são ainda pouco estudados comparados com sistemas tipo-I, apesar de grande importância do ponto de vista da física básica. No caso dos pontos quânticos de *InP/GaAs* o elétron é o portador que fica confinado no interior do ponto quântico, enquanto o buraco fica ligado a este apenas pela interação coulombiana e, portanto, tem uma ligação fraca. Esse sistema é oposto a outros sistemas de *QDs* tipo-II mais investigados como *Ge/Si* e *GaSb/GaAs*, onde o buraco é confinado no *QD*. O fato do elétron ter massa efetiva menor que a do buraco torna o efeito de acoplamento quântico mais significativo em *QDs* de *InP/GaAs* do que nos sistemas de *Ge/Si* [Chang,2003] e *GaSb/GaAs* [Motlan,2001].

A seguir, faremos um breve *resumo* sobre os principais resultados de medidas ópticas em *QDs* empilhados publicados na literatura para dar informações sobre o que já tem sido feito nesses sistemas nos últimos anos.

Um dos primeiros trabalhos sobre *QDs* empilhados, que mostra claramente o acoplamento quântico dos *QDs*, foi publicado por *Solomon e seus co-autores* [Solomon,1996]. Eles analisaram a fotoluminescência de amostras de pontos quânticos de *InAs/GaAs* com diferentes números de camadas empilhadas, separadas por camadas de 5,6 nm de *GaAs*. Os autores mostram que, além da redução da largura de linha, a energia do pico de PL (energia de transição) diminui com aumento do número de camadas empilhadas. Baseado em efeito de confinamento quântico, a redução na energia de emissão dos *QDs* significa um aumento do seu tamanho, portanto, esse resultado sugere que houve um aumento do tamanho dos *QDs* com o número de camadas empilhadas. No entanto, análises de microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*) e microscopia de força atômica (*AFM*) não mostraram um significativo aumento dos tamanhos do *QDs*, de maneira que a redução da energia de transição foi atribuída ao acoplamento vertical dos pontos quânticos, pois o acoplamento de pontos quânticos desdobra os níveis de energias em ligante (menor energia) e antiligante (maior energia), reduzindo assim a energia de transição do estado fundamental. O acoplamento de muitos pontos quânticos levaria também a formação de minibandas de energia.

O efeito de acoplamento de pontos quânticos de *InAs/GaAs* também foi observado por Ledentsov e outros [Ledentsov,1996]. De fato, observaram a redução da energia de transição com aumento do número de camadas, entretanto, quando analisaram um conjunto de amostras com três camadas de *QDs* de *InAs* variando a

espessura ( $d$ ) de *GaAs* que separa as camadas (de 1 a 4,5 nm), perceberam um aumento da energia de transição com o afastamento das camadas. Este fato reforça a idéia de acoplamento vertical dos pontos quânticos, já que com aumento das distâncias entre as camadas reduz o acoplamento quântico, aumentando assim a energia de transição.

Tais efeitos também foram observados em outros materiais como *InP/GaInP* [Zundel,1997]. Zundel e co-autores analisaram a emissão óptica de amostras com três camadas de *QDs* de *InP*, com a espessura de *GaInP* variando de 2 a 16 nm, em comparação com amostra de uma camada. Além dos efeitos de acoplamento, observaram dois picos de emissão no espectro de *PL* para a amostra com  $d$  igual a 16nm, os quais associaram à distribuição bimodal de tamanhos de pontos quânticos nesta amostra, ou seja, dois tamanhos médios distintos de *QDs*.

Com análise de *PL* em *QDs* empilhados de *InAs/GaAs* com maior espaçamento entre as camadas, observa-se a perda do acoplamento quântico e o surgimento das emissões ópticas dupla associadas a distribuição bimodal de tamanhos [Lipinski,2000]. Lipinski e seus co-autores, em uma análise detalhada de amostras com duas camadas de *QDs InAs/GaAs*, observaram a emissão dupla em amostras com  $d$  entre 17 e 30nm e que a diferença entre as energias dos dois picos aumenta com a aproximação das camadas de *QDs*. Mas, para amostra com  $d = 40$ nm o espectro possui apenas um pico e se assemelha à emissão da amostra de apenas uma camada, de maneira que nesta amostra as duas camadas estão independentes. Isto foi comprovado com medidas de *TEM*, que mostrou a perda do alinhamento vertical dos *QDs* na amostra com  $d = 40$ nm. Como a energia do primeiro pico do espectro das amostras com  $d$  entre 17 e 30 nm não varia significativamente e possui energia muito próxima da amostra com  $d = 40$  nm,

então este pico é atribuído à primeira camada de *QDs*. Lembrando que a condição de crescimento de todas as amostras é a mesma, inclusive a da amostra de uma camada. O segundo pico, o de maior energia, está então associado à emissão da segunda camada de *QDs* que devem sofrer influência da primeira camada em sua formação. As imagens de *TEM* mostram que os *QDs* da segunda camada em amostra com  $d = 20\text{nm}$  são maiores, e isso contradiz o conhecido fato dos *QDs* maiores emitirem luminescência com menor energia. Então, os autores atribuíram este aumento de energia dos *QDs* da segunda camada a efeitos de interdifusão de materiais nas interfaces dos pontos quânticos induzidos pela tensão criada na formação desses *QDs* grandes. De fato, esta mistura do material da barreira de *GaAs* nas ilhas de *InAs* suaviza o perfil de confinamento das cargas e aumenta os níveis de energia nos *QDs*, aumentando assim a energia de transição.

Os efeitos de interdifusão também foram observados em amostras com dez camadas empilhadas de *QDs* de *Ge/Si* por Chang e outros [Chang,2003]. Os autores não observaram efeitos de acoplamento nas amostras analisadas, com  $d$  variando de 8 a 48 nm, devido ao grande valor da massa efetiva dos portadores de cargas neste sistema. Assim, ao se aproximar as camadas de *QDs*, observaram um aumento na energia de transição devido ao efeito de interdifusão. De acordo com os autores, essa interdifusão é induzida pelo aumento de defeitos nos *QDs* grandes das amostras com  $d$  menores e de fato, eles observaram por imagens de *TEM*, que a amostra com  $d = 8\text{nm}$  sofre uma deformação da rede do sistema produzindo defeitos.

Em resumo, podemos concluir, por estudo de diversos trabalhos publicados na literatura, que nos pontos quânticos empilhados ocorrem ou são observados os seguintes efeitos: (i) acoplamento quântico; (ii) efeitos de interdifusão; (iii) uniformidade



nos tamanhos dos *QDs* da mesma camada empilhada; (iv) aumento do tamanho dos *QDs* nas camadas superiores.

No caso dos pontos quânticos empilhados de *InAs/GaAs*, o sistema mais estudado na literatura, o efeito de acoplamento é dominante, observado por medidas de fotoluminescência, para separação entre pontos quânticos menores que  $\sim 10\text{nm}$  [Solomon, 1996; Ledentsov, 1996]. O efeito de interdifusão é observado para  $d$  maiores, onde o efeito de acoplamento é desprezível, apesar da redução do efeito de interdifusão com o aumento de  $d$  [Lipinski, 2000]. A uniformização e o aumento do tamanho dos *QDs* são observados para  $d$  menores que  $\sim 40\text{nm}$ , que é a distância máxima aproximada da propagação do campo de tensão. A partir dessa distância, as camadas são formadas de maneira independentes e os espectros de *PL* são semelhantes aos de uma camada de *QDs*.

Claro que a observação desses efeitos por medidas ópticas dependerá tanto das condições de crescimento, como os parâmetros de temperatura, tempo e velocidade de deposição das camadas epitaxiais, como também, dos materiais, como diferentes massas efetivas dos portadores de carga, potencial de confinamento, alinhamento de bandas (tipo I e tipo II), entre outros.

Neste trabalho, analisamos amostras com duas camadas empilhadas de pontos quânticos de *InP/GaAs*, com diferentes espessuras da camada de *GaAs* que separa as camadas de pontos quânticos de *InP*. Elas foram crescidas por epitaxia por feixe químico (*Chemical Beam Epitaxy – CBE*), no Departamento de Física Aplicada do IFGW – Unicamp, pelo Dr. Marcio P. F. de Godoy e Dr. José Roberto Bortoleto (ambos alunos de doutorado do IFGW na época) em colaboração com a professora Dra. Mônica Cotta.

A fim de melhor compreender a influência da primeira camada na formação da segunda, a possibilidade de acoplamento vertical dos *QDs* e também os processos dinâmicos e de recombinação, investigamos as amostras através de medidas de microscopia de transmissão e medidas ópticas, e comparamos os resultados com os obtidos com amostra de apenas uma camada de *QDs*. As medidas de microscopia de transmissão foram realizadas em colaboração com um pós-doutorando do grupo na época, Dr. João Marcelo J. Lopes, que utilizou o equipamento do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

As medidas ópticas foram feitas com técnicas de fotoluminescência (*PL*) no modo contínuo e resolvido no tempo, inicialmente, realizadas a baixa temperatura (2K) e, em seguida, variando a temperatura até aproximadamente 120K.

Como nas nossas amostras as separações entre as camadas são pequenas, menores que 40 nm, é possível que haja alinhamento, e também acoplamento vertical dos pontos quânticos. Se houver diferença de tamanho entre os *QDs* verticalmente alinhados, o elétron poderá tunelar pela barreira de *GaAs* e ficar confinado no *QD* de menor energia, ou seja, o de maior tamanho, conseqüentemente, o buraco ficará próximo ao *QD* maior. No entanto, se ambos o *QDs* possuírem o mesmo tamanho, o elétron terá probabilidade de ocupar os dois *QDs* e o buraco se distribuirá próximo as duas camadas. Tais comportamentos dos portadores de cargas influenciam na recombinação e conseqüentemente no espectro de *PL*. Cálculos da distribuição dos portadores de cargas foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Justino R. Madureira do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, campus do Pontal em Ituiutaba-MG.

A dissertação de mestrado está dividida da seguinte forma. No capítulo 1 apresentaremos os principais conceitos envolvidos nas interpretações dos nossos dados, como o confinamento de cargas e densidades de estados em sistemas heteroestruturados, estado excitônico, os tipos de alinhamento de bandas, energia de ligação e de ativação, tempo de vida dos portadores de cargas, a formação dos pontos quânticos, a autoformação de pontos quânticos em camadas empilhadas, acoplamento de pontos quânticos e a interdifusão em *QDs*.

No capítulo 2, descreveremos a processo de crescimento de nossas amostras e as técnicas de medidas envolvidas em suas análise.

No capítulo 3, mostraremos nossos resultados, análise e interpretações. Primeiramente, os resultados estruturais das medidas de *TEM*. Em seguida, das medidas de *PL-CW* a baixa temperatura e em função da temperatura, depois *PL-RT* baixa temperatura e em função da temperatura.

E por último apresentaremos nossas conclusões.



# Capítulo 1

## Conceitos Gerais

Neste capítulo, apresentaremos alguns dos conceitos fundamentais para a compreensão do nosso trabalho. Discutiremos, brevemente, sobre a estrutura de banda dos semicondutores, bem como, algumas características do *bulk* dos materiais que compõem as amostras analisadas. Em seguida, mostraremos os tipos de sistemas heteroestruturados juntamente com suas densidades de estados. Depois, discutiremos sobre a emissão óptica e os éxcitons, os tipos de alinhamentos de bandas, a energia de ativação térmica, o tempo de vida dos portadores de cargas nos pontos quânticos.

Também, apresentaremos conceitos sobre aspectos estruturais do sistema, como a auto-formação de pontos quânticos em uma e em duas camadas empilhadas. Além de, alguns efeitos que os sistemas de pontos quânticos empilhados podem apresentar, como acoplamento vertical dos pontos quânticos, tunelamento dos portadores de cargas na direção de crescimento e a interdifusão de materiais nas interfaces.

Por último mostraremos alguns resultados teóricos da estrutura eletrônica dos sistemas de uma e duas camadas empilhadas de pontos quânticos de *InP/GaAs*.

## 1.1 Estrutura de bandas dos semicondutores

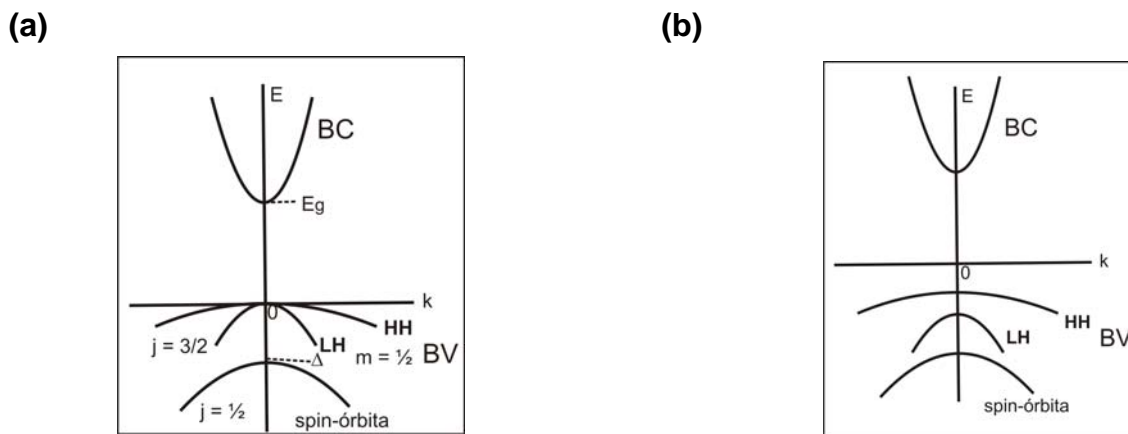
Em um semicondutor puro a  $T = 0$  K, os elétrons de valência dos átomos constituintes ocupam completamente os estados da última banda de energia, denominada banda de valência (BV), deixando a banda seguinte, conhecida como banda de condução (BC), completamente vazia. Estas duas bandas de energia estão separadas por uma banda proibida cuja energia é chamada de energia de *gap* ( $E_g$ ). O fundo da BC e o topo da BV nem sempre se coincidem no espaço  $k$ . Quando eles estão no mesmo  $k$ , chamamos de semicondutores de *gap* direto e quando não coincidem denominamos de *gap* indireto. Neste trabalho, tratamos somente de semicondutores de *gap* direto.

Materiais compostos de ligas de semicondutores III-V, como InP e GaAs, possuem estrutura do tipo blenda de zinco. Em *bulk* dessas estruturas, a banda de valência, que é formada por orbitais atômicas “p”, tem a degenerescência quebrada devido à interação spin-orbital, separando em duas bandas com momento angular total:  $J = 3/2$  e  $1/2$ , como mostra a figura 1.1(a). A banda  $J = 3/2$  no ponto  $\Gamma$  (centro da zona de Brillouin), conhecida como ponto  $\Gamma_8$ , possui quatro sub-bandas degeneradas, as de buracos pesados (*heavy hole – HH*) e as de buracos leves (*light hole – LH*), com  $m_j = \pm 3/2$  e  $m_j = \pm 1/2$ , respectivamente. A banda  $J = 1/2$ , ponto  $\Gamma_7$ , é duplamente degenerada com  $m_j = \pm 1/2$ . As principais propriedades ópticas dos semicondutores são devido às interações entre as bandas com simetria  $\Gamma_6$  (banda de condução),  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_8$  (bandas de valência).

Em nosso projeto estudamos estruturas compostas por ligas de semicondutores III-V, o arseneto de gálio (*GaAs*) e o fosfeto de índio (*InP*), as quais formam nanoestruturas conhecidas como pontos quânticos, que discutiremos nas próximas seções. A tabela 1.1 mostra alguns parâmetros importantes do *InP* e *GaAs bulk* utilizados em nosso trabalho [Landolt,1982].

	<b>InP</b>	<b>GaAs</b>
<b>Parâmetro de rede (Å)</b>	5,8687	5,6533
<b>Massa efetiva do elétron</b>	0,073. $m_0$	0,067. $m_0$
<b>Massa efetiva do buraco pesado</b>	0,60. $m_0$	0,45. $m_0$
<b>Massa efetiva do buraco leve</b>	0,09. $m_0$	0,082. $m_0$
<b>Constante dielétrica</b>	12,4	12
<b>Índice de refração</b>	3,1	3,6
<b><math>E_g</math> (eV) a 2 K</b>	1,424	1,519
<b><math>E_g</math> (eV) a 300 K</b>	1,344	1,424
<b>Raio de Bohr efetivo do elétron (eq. 1.2)</b>	11 nm	10 nm

**Tab.1.1:** Alguns parâmetros do *InP* e *GaAs bulk*



**Fig. 1.1:** **a)** Estrutura de banda em um *bulk* de semicondutor na aproximação de banda parabólica em torno de  $k=0$ , temos a banda de condução (BC), a banda *HH*, *LH* e a banda separada por interação spin-órbita da banda de valência (BV). **b)** Sub-bandas da BC e *HH* e *LH* da BV em poço quântico.

## 1.2 Heteroestruturas

As heteroestruturas são sistemas formados por camadas de semicondutores distintas, crescidas através de técnicas epitaxiais, onde se pode ter um controle do crescimento em nível de camadas atômicas, permitindo a formação de finas camadas cristalinas dos materiais desejados.

Devido à presença de diferentes materiais em sistemas heteroestruturados, as propriedades ópticas e eletrônicas diferem das propriedades do *bulk* de um único semicondutor, principalmente, nas interfaces. Essa diferença se dá devido a diferentes propriedades dos materiais envolvidos, como a afinidade eletrônica, a função trabalho, a energia de *gap* e outras. Conhecendo algumas dessas propriedades dos semicondutores, podem-se crescer sistemas com determinadas características ópticas e/ou eletrônicas. Um exemplo são os sistemas com perfil eletrônico capazes de confinar portadores de cargas em diferentes dimensões, como os poços, fios e pontos quânticos,

Os poços quânticos (*Quantum Well* – QW) são heteroestruturas formadas por uma fina camada, da ordem ou menor que o raio de Bohr dos portadores de cargas, de um semicondutor, com pequena energia de *gap*, colocada entre duas espessas camadas de semicondutores de energia de *gap* maior. Os perfis de potenciais formadas nas BC e BV são capazes de confinar os portadores de cargas na direção perpendicular às camadas deixam livres nas outras duas direções, criando assim um sistema bi-dimensional (2D). Esse efeito de confinamento cria sub-bandas de energia nas BC e BV e, além disso, devido a quebra na simetria de translação ocorre o



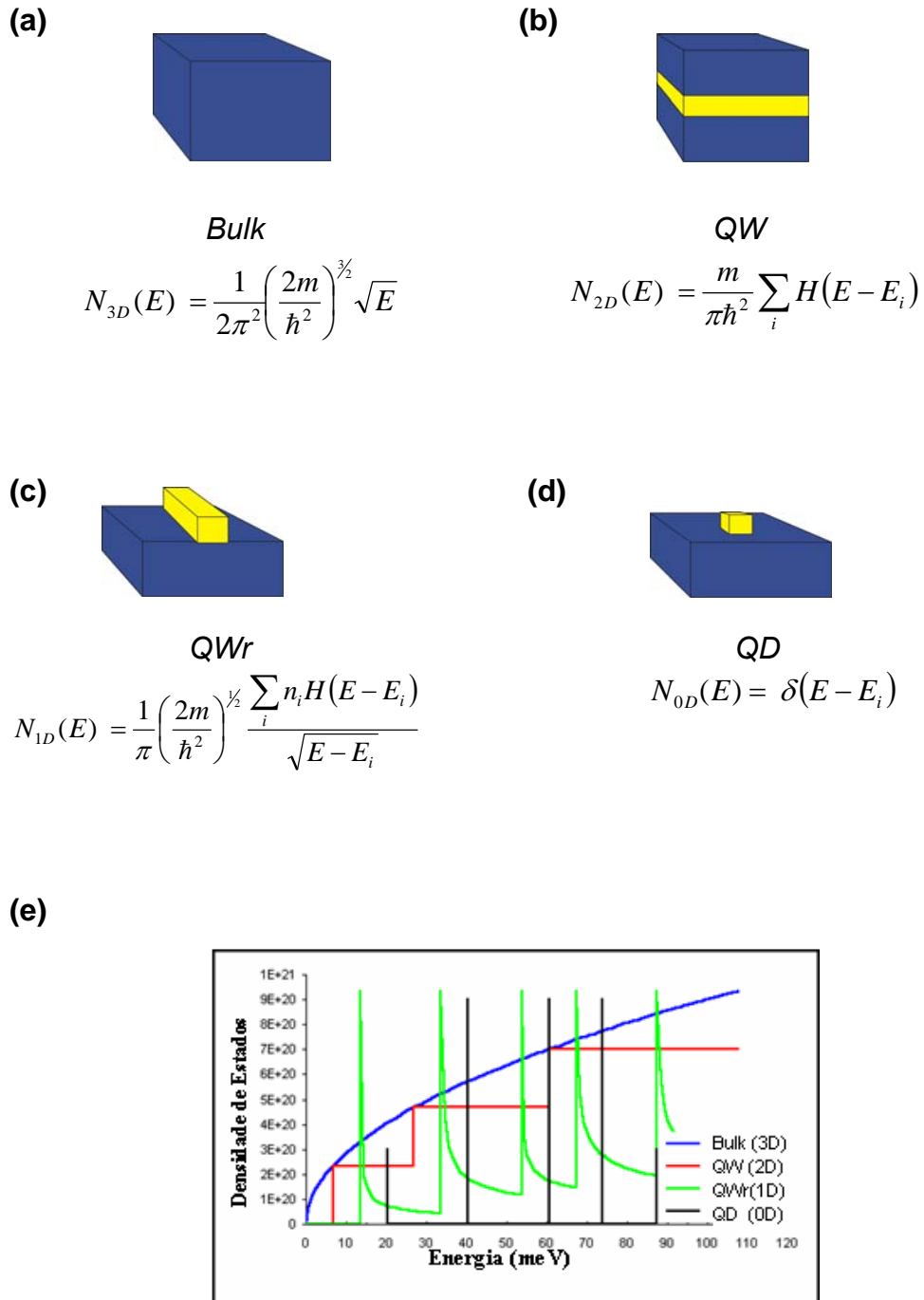
desacoplamento das bandas de valência  $HH$  e  $LH$  no ponto  $\Gamma_8$ , como mostra a figura 1.1(b).

Este confinamento quântico em uma dimensão tem influência direta na densidade de estado, pois, em sistemas tridimensionais (*bulk*), esta tem uma dependência com a raiz quadrada da energia na aproximação de bandas parabólicas (veja a equação na figura 1.2(a) e o gráfico na figura 1.2(e)), enquanto que nos *QWs* a densidade de estados em função da energia passa a ter a forma de degraus do tipo da função de *Heaviside* [ $H(E-E_i)$ ]. Esta função que assume valores iguais a zero  $E < E_i$  e 1 para  $E \geq E_i$ , como mostrado na figura 1.2(b) e 1.2(e).

Os fios quânticos (*quantum wire* – *QWR*) são estruturas alongadas que confinam os portadores de cargas em duas dimensões, da mesma forma que ocorre em poços quânticos, mantendo apenas um grau de liberdade (1D). A dependência da densidade de estados com a energia forma picos como mostrados na figura 1.2(e) e se deve ao fator de degenerescência  $n_i$  da equação da figura 1.2(c).

Os pontos quânticos (*quantum dots* – *QDs*) são estruturas nanométricas capazes de confinar os portadores de cargas nas três dimensões, são sistemas sem nenhum grau de liberdade (0D). O triplo confinamento resulta em estados discretos de energia e a densidade de estados é uma função delta em energia (figura 1.2(d) e 1.2(e)) equivalente aos estados atômicos.

Em *QDs* auto-formados, a estrutura eletrônica depende, além do efeito de confinamento quântico, do efeito de tensão devido ao descasamento de parâmetro de rede entre os dois materiais, que é um efeito intrínseco na formação da estrutura, como veremos mais adiante.



**Fig. 1.2:** Estruturas e a equação da densidade de estados na aproximação de bandas parabólicas de dispersão de energia para: **(a)** bulk de um semiconductor; **(b)** poço quântico; **(c)** fio quântico e **(d)** ponto quântico. **(e)** densidades de estado em função da energia para cada estrutura.

### 1.3 Emissão óptica e éxcitons

Em um semicondutor de *gap* direto, um elétron só é promovido da banda de valência para a banda de condução se receber, de alguma forma, energia igual ou maior do que a energia de *gap*. Uma maneira de fazer isso é incidindo luz na qual a energia dos fótons seja maior do que a energia de *gap* ( $h\nu > E_g$ ). Dessa forma o elétron é excitado para a banda de condução, criando um buraco (lacuna) na banda de valência. Este elétron perderá sua energia, espalhando com fônons ou com outros portadores, decaindo para o fundo da banda de condução, termalizando-o à temperatura da rede. Do mesmo modo, o buraco relaxará para o topo da banda de valência. O elétron tende a retornar à banda de valência recombinando com o buraco e emitindo um fóton com energia igual à energia do *gap*, em semicondutores de *gap* direto.

No entanto, a baixas temperaturas, a emissão óptica ocorre a energias menores do que  $E_g$ , e isso é atribuído a estados ligados do par elétron-buraco do tipo hidrogenóide conhecido como *éxciton* [Bastard, livro]. A interação coulombiana entre elétron e buraco é bem menor do que a interação elétron-próton, por causa da blindagem do meio dielétrico com permissividade elétrica  $\epsilon$  e também devido os portadores de cargas terem as massas efetivas menores do que a massa de repouso. O estado excitônico tem os mesmos números quânticos utilizados em átomos de hidrogênio e o centro de massa do par elétron-buraco com massa total  $M = m_e + m_b$  (onde  $m_e$  e  $m_b$  são respectivamente a massa efetiva do elétron e do buraco), move com momento total  $\vec{K}_{CM}$  e tem dispersão de energia mostrada na figura 1.3.

A energia de ligação do éxciton no estado fundamental é dada pela equação 1.1, equivalente ao átomo de Bohr:

$$E_{ex} = \frac{\mu e^4}{2 \varepsilon^2 \hbar^2} ; \quad (\text{eq. 1.1})$$

onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio e  $\mu$  é a massa reduzida igual a  $\frac{m_e m_b}{m_e + m_b}$

E o raio de Bohr efetivo é dado por

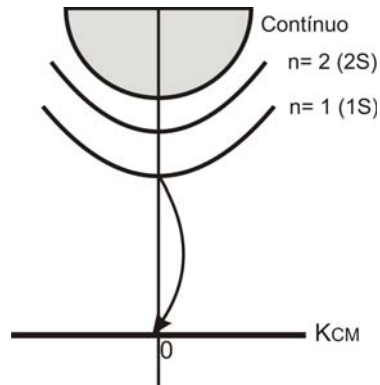
$$a_0^{ex} = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{\mu e^2} ; \quad (\text{eq. 1.2})$$

No caso de poços quânticos, o éxciton ficará confinado na direção perpendicular às camadas (direção de crescimento) e poderá deslocar-se livremente nas outras duas dimensões. Devido a esse efeito tem-se um aumento da energia de ligação [Bastard,1992].

Nos pontos quânticos, o éxciton ficará tridimensionalmente confinado e o  $K_{CM}$  deixa de ser um bom número quântico. Isso é equivalente a um éxciton ligado a uma impureza ou defeito pontual.

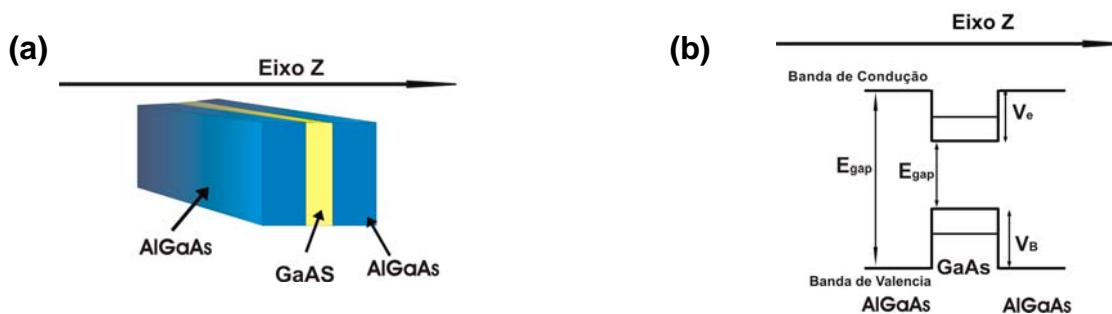
Esse estado excitônico do par elétron-buraco diminuirá a energia de transição e o pico de emissão óptica ocorre em  $E_{PL} = E_G + E_e + E_b - E_x$ , onde  $E_{PL}$  é a energia de emissão de PL,  $E_G$  é a energia do gap,  $E_e$  é a energia do primeiro nível confinado do elétron,  $E_b$  é a energia do primeiro nível confinado do buraco e  $E_x$  é a energia de ligação do éxciton. Para ilustrar, na figura 1.3 mostramos a dispersão de energia e a recombinação de éxciton em um *bulk* ou poço quântico, ou fio quântico. A transição óptica ocorre somente para  $\vec{K}_{CM} = 0$ , induzida pelo dipolo elétrico oscilante e segue a regra da paridade para poços quânticos e fios quânticos simétricos,  $\Delta n = \text{par}$ , onde  $n$  é

o índice das sub-bandas do elétron e buraco [Bastard,1992]. Nos pontos quânticos, como o éxciton é localizado, a conservação de  $\vec{K}_{CM}$  é quebrada e ainda segue a regra da paridade para pontos quânticos simétricos. Neste caso, a energia de ligação é obtida somente numericamente, pois a equação 1.1 não é mais válida.



**Fig. 1.3:** Dispersão de energia do éxciton em sistemas 1D, 2D e 3D ilustrando a transição óptica que ocorre para  $K_{CM} = 0$ .

## 1.4 Alinhamento de Bandas



**Fig. 1.4:** Estrutura típica de um poço quântico de *GaAs/AIGaAs* (a) e o seu perfil de potencial (b).

Semicondutores distintos envolvidos na formação das heteroestruturas com diferentes energias de *gap* criam descontinuidades da banda de condução e da banda de valência formando perfis de potenciais capazes de confinar portadores de cargas da

forma ilustrada na figura 1.4 (b). Tanto a banda de condução como a banda de valência podem confinar portadores de cargas.

Um parâmetro importante que podemos ver na figura acima é o alinhamento das bandas  $V_e$  (para o elétron) e  $V_h$  (para o buraco) que é diferença de energia entre o topo do poço e o seu fundo, isto é, a barreira de potencial para cada portador de carga. Se a camada intermediária de material que forma o poço tiver a espessura menor que o raio de Borh ( $r_B$ ) do elétron no *bulk*, ocorre então o confinamento quântico dos portadores de carga.

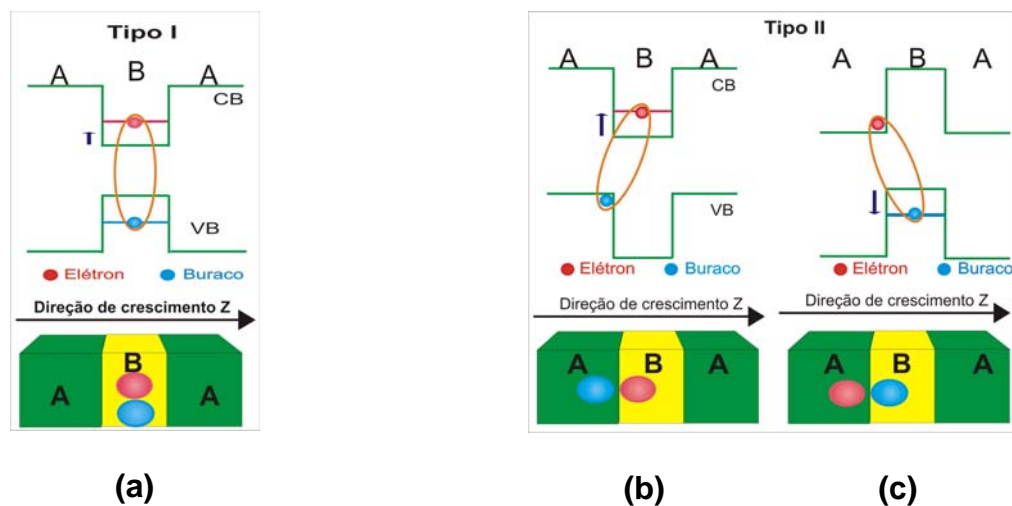
De acordo com o perfil de potencial sentido pelos portadores de cargas, podemos classificar as heteroestruturas pelo tipo de alinhamento de bandas nas interfaces entre os materiais, em tipo I e tipo II.

### 1.4.1 Heteroestrutura Tipo-I

Neste tipo de alinhamento de bandas tanto a banda de condução como a banda de valência formam potenciais de confinamento para o elétron e o buraco, respectivamente, de forma que o estado de menor energia dos dois portadores está no interior do mesmo material que forma o poço (ou fio, ou ponto), como está mostrado nas figuras 1.4 e 1.5 (a). Estruturas com esse tipo de alinhamento de bandas são mais estudadas. Exemplos são os poços quânticos de *GaAs/AlGaAs*, *GaAs/InGaP*, *InGaAs/InP*, *InGaAs/GaAs*, etc, e os pontos quânticos de *InAs/GaAs*, *InAs/InP*, *InP/GaInP* entre outros.

### 1.4.2 Heteroestrutura Tipo-II

Neste tipo de estrutura, somente uma das bandas, condução ou valência, possui perfil de potencial capaz de confinar portadores de carga no material intermediário, de forma que apenas um dos portadores de carga, elétron ou buraco, se encontra confinado no interior desse material, enquanto que o outro portador encontra-se fora desse material (ver figura 1.5 (b) e 1.5 (c)). Temos como exemplo estruturas com alinhamento de bandas que são tipo-II onde o elétron fica confinado no poço quântico ou no ponto quântico *CdSe/ZnSeTe* e *InP/GaAs*. Como exemplo de estruturas onde apenas o buraco fica confinados temos os poços quânticos de *AlAs/GaAs* nos pontos  $\Gamma$ -X e *GeSi/Si* e pontos quântico de *GaSb/GaAs*, *Ge/Si*, etc.



**Fig. 1.5:** Perfis de potenciais ilustrativo de um QW do: **(a)** tipo-I, onde ambos os portadores de cargas ficam confinados no mesmo material; **(b)** tipo-II, onde apenas os elétrons ficam confinados; **(c)** tipo-II, onde apenas os buracos ficam confinados. A e B indicam dois diferentes materiais.

Como nessas heteroestruturas apenas um dos portadores de carga fica confinado no poço, o outro portador de carga ficará ligado a este somente pelo potencial colombiano atrativo, formando um éxciton ligado. Dessa forma, o portador localizado no material A (fig. 1.5 (b) ou (c)) é fracamente ligado e facilmente dissociado. Nas heteroestruturas tipo-I, como os dois portadores de cargas estão confinados, torna-se mais difícil a dissociação dos portadores.

As energias de ligação do éxciton em heteroestruturas tipo II são bem menores do que a energia de confinamento dos portadores do material B e geralmente são pequenas comparadas com a energia térmica à temperatura ambiente, de forma que poucos materiais possuem emissão óptica significativa à temperatura ambiente. Surpreendentemente, como veremos mais adiante, a energia de ativação térmica observada é bem maior do que a energia de ligação do éxciton em QDs tipo-II.

## **1.5 Energia de ativação térmica**

A energia de ativação térmica ( $E_A$ ) é a energia necessária para dissociar termicamente um estado ligado dos portadores. Em pontos quânticos, ao aumentarmos a temperatura do sistema, os portadores de cargas podem ser dissociados do QD e excitados para outra região do material.

No caso de QD tipo-I, ambos os portadores estão confinados no QD e a excitação térmica pode ser de um deles ou de ambos para fora do QD para a barreira.



No geral, a energia de ativação térmica nesses sistemas é da ordem de centenas de meV, como em *InAs/GaAs*  $E_A = 380$  meV [Gurioli,2006].

Em *QDs* tipo-II, o fato de ter um dos portadores fracamente ligado e o outro fortemente confinado no QD, como foi discutido no item anterior, podem-se ter dois canais de excitação térmica em diferentes intervalos de temperatura. A energia de excitação térmica do portador que se encontra no interior do QD deve ser, portanto, bem maior do que a do portador que se encontra fora do QD.

A energia de ativação térmica pode ser determinada a partir das medidas de *PL* em função da temperatura. A seguir discutiremos como obter  $E_A$ . A dinâmica do éxciton em um sistema de dois níveis está ilustrada na figura 1.6. A altas temperaturas os éxcitons são criados com a taxa contínua  $g$  por excitação com um laser que mantém uma concentração de éxciton  $n$ . Alguns éxcitons são recombinados com a taxa  $n/\tau_R$  e outros são excitados termicamente ao estado de maior energia. A equação da taxa é dada por [Bacher,1991]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n}{\tau_R} - \frac{n e^{-E_A/kT}}{\tau_A} + g ; \quad (\text{eq. 1.3})$$

onde  $\tau_R$  é o tempo de recombinação dos portadores de carga,  $1/\tau_A$  é a taxa por portador que é excitados termicamente. O fator de Boltzmann foi utilizado para a excitação térmica.

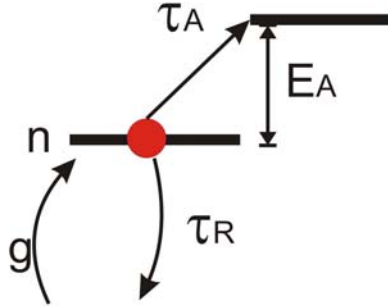
Para medidas realizadas no modo contínuo, temos de resolver a equação 1.3 no regime estacionário, isto é  $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$ . Para  $g = \frac{n_0}{\tau_R}$ , temos a solução da Eq. 1.3

$$n(T) = \frac{n_0}{1 + \left(\frac{\tau_R}{\tau_A}\right) e^{-E_A/kT}} \quad (\text{eq. 1.4})$$

A intensidade de fotoluminescência  $I_{PL}$  é proporcional a  $\frac{n(T)}{\tau_R}$ , obtendo assim

$$I_{PL} \sim \frac{n_0}{\tau_R \left[ 1 + \left(\frac{\tau_R}{\tau_A}\right) e^{-E_A/kT} \right]} \quad ; \quad (\text{eq. 1.5})$$

A intensidade de  $PL$  depende, portanto, da temperatura. Ajustando então essa equação com os dados experimentais de  $PL$  em função da temperatura podemos determinar a  $E_A$ .



**Fig. 1.6:** Dinâmica de exciton em sistema de dois níveis; o de menor energia é do exciton e o de alta energia é o estados de exciton dissociados (estado contínuo).

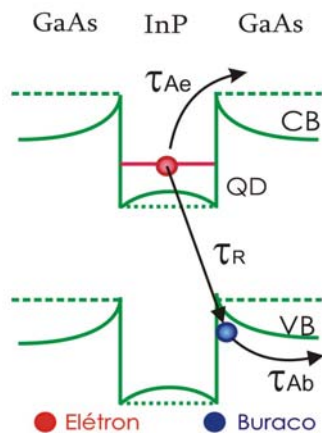
No caso onde existem duas energias de ativação  $E_{A1}$  e  $E_{A2}$  a equação 1.3 se torna:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n}{\tau_R} - \frac{n e^{-E_{A1}/kT}}{\tau_{A1}} - \frac{n e^{-E_{A2}/kT}}{\tau_{A2}} + g \quad ; \quad (\text{eq. 1.6})$$

onde  $\frac{1}{\tau_{A1}}$  e  $\frac{1}{\tau_{A2}}$  são as taxas por portadores que são excitados termicamente através dos canais 1 e 2, respectivamente. Esses canais podem ser do elétron e do buraco sendo excitado para fora dos QDs. No regime estacionário, temos que:

$$I_{PL} \propto \frac{n_0}{\tau_R \left[ 1 + \left( \frac{\tau_R}{\tau_{A1}} \right) e^{-E_{A1}/kT} + \left( \frac{\tau_R}{\tau_{A2}} \right) e^{-E_{A2}/kT} \right]}; \quad (\text{eq. 1.7})$$

A figura 1.7 mostra, como exemplo, a dinâmica dos portadores de cargas para o caso do ponto quântico de *InP/GaAs* a alta temperatura. O elétron e o buraco são excitados termicamente para a barreira de *GaAs* com taxa de  $1/\tau_{Ae}$  e  $1/\tau_{Ab}$ , respectivamente.



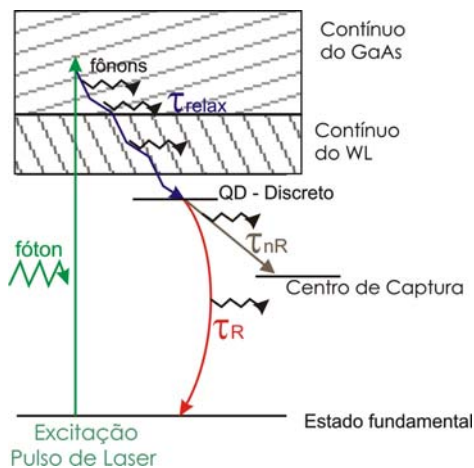
**Fig. 1.7:** Dinâmica dos portadores de cargas em um QD de *InP/GaAs* a alta temperatura.

## 1.6 Tempo de Vida dos Portadores de Cargas

No item anterior introduzimos o conceito de tempo de recombinação  $\tau_R$  e esse tempo pode ser determinado através da técnica de fotoluminescência resolvida no tempo (*PL-RT*), que descreveremos no próximo capítulo. No entanto, nem sempre o

decaimento de  $PL$  dará diretamente o tempo de recombinação. O tempo de decaimento está, na realidade, relacionado com o tempo de vida dos portadores. Veremos nesta seção como obter esses tempos.

Na figura 1.8 apresentaremos um diagrama representando o processo de excitação óptica, a relaxação dos portadores e a recombinação. O laser pulsado que utilizamos, laser de Ti-Safira com  $\lambda = 800\text{nm}$ , excita os portadores, principalmente, nas camadas de  $GaAs$ . Estes portadores perdem energia e momento linear espalhando com fônons e com outros portadores, cujo tempo de espalhamento é de alguns picossegundos, sendo mais eficiente do que a recombinação radiativa, que é de centenas de picossegundos e podem chegar a nano-segundos. Os portadores relaxam para o fundo das suas próprias bandas e são capturados para a *wetting layer* de  $InP$ , e em seguida, para os estados discretos dos pontos quânticos. Essa relaxação ocorre também via emissão de fônons. Os pontos quânticos ocupados emitem fótons num tempo de recombinação  $\tau_R$ , e outros pontos quânticos perdem os portadores para centros de captura, via fônons, num tempo  $\tau_{nR}$ , que chamamos de tempo não radiativo.



**Fig. 1.8:** Excitação e decaimento dos portadores de cargas em um sistema de QDs de  $InP/GaAs$ .

O tempo de recombinação tem uma forte dependência com a superposição das funções de onda do par elétron-buraco e é estimada pela equação [Paillard,2000]:

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{e^2 E_p \omega n \left| \langle F_e | F_b \rangle \right|^2}{2 m_0 \varepsilon_0 h c_0^3} ; \quad (\text{eq. 1.8})$$

onde  $e$  e  $m_0$  são carga e a massa de repouso do elétron,  $n$  é o índice de refração, que para o  $InP$  é igual 3,6,  $E_p$  é a energia de Kane (para o  $InP$  é igual a 22 eV),  $\hbar\omega$  é a energia de transição,  $c_0$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\left| \langle F_e | F_b \rangle \right|^2$  é a superposição da função de onda do elétron e do buraco.

É conhecido que tempo de recombinação é maior do que o tempo de captura dos portadores pelos centros não radiativos e, para alta concentração desses centros nos  $QDs$ , a recombinação não radiativa pode dominar o tempo de vida dos portadores.

O tipo de alinhamento de banda também influencia o tempo de vida dos portadores de cargas, uma vez que o tempo de recombinação depende da superposição das funções de onda do par elétron-buraco. Em sistemas de  $QDs$  tipo-I, onde ambos os portadores estão confinados no  $QD$ , espera-se que o tempo de vida dos portadores nessas estruturas seja menor do que em  $QDs$  tipo-II.

Utilizando a mesma análise estatística apresentada na seção de emissão óptica no modo contínuo, temos que a taxa de variação do número de portadores em pontos quânticos é dada por:

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau_R} - \frac{n}{\tau_{nR}} ; \quad (\text{eq. 1.9})$$

onde  $G$  é uma função da geração dos portadores em  $QDs$ , que assumimos que seja uma função delta. O segundo e terceiro termos são as recombinações radiativa e não radiativa.

Integrando a equação 1.9 sob as condições iniciais,  $n_0 = G_0 \tau_R$  e  $t_0 = 0$ , temos que

$$n = n_0 e^{\frac{-t}{\tau_{PL}}} ; \quad (\text{eq.1.10})$$

onde  $\tau_{PL}$  é o tempo de vida dos éxcitons que é dado por:

$$\frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{nR}} \quad (\text{eq. 1.11})$$

Como a intensidade de  $PL$  é proporcional a  $\frac{n}{\tau_R}$  temos que,

$$I_{PL} \propto \frac{n_0 e^{\frac{-t}{\tau_{PL}}}}{\tau_R} ; \quad (\text{eq. 1.12})$$

Assim, através de um gráfico da intensidade de  $PL$  em função do tempo em uma medida de  $PL-RT$ , obtemos o tempo de vida  $\tau_{PL}$  dos portadores de cargas.

Com o aumento da temperatura observa-se uma significativa redução do tempo de vida dos portadores de cargas devido à excitação térmica dos portadores. Usando a equação 1.9 para estimar estatisticamente a dinâmica dos portadores para o caso em que envolvem dois canais de excitação térmica e pulso de laser de excitação, temos que

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_{PL}} - \frac{n e^{-E_{A1}/kT}}{\tau_{A1}} - \frac{n e^{-E_{A2}/kT}}{\tau_{A2}} + G ; \quad (\text{eq. 1.13})$$

onde  $G$  é uma função delta.

Integrando a equação 1.13 e considerando a condição inicial em que  $n(t=0) = n_0$ , obtemos

$$n(t) = n_0 e^{-t/\tau} \quad (\text{eq. 1.14})$$

onde

$$\tau = \frac{\tau_{PL}}{1 + (\tau_{PL}/\tau_{A1})e^{-E_{A1}/kT} + (\tau_{PL}/\tau_{A2})e^{-E_{A2}/kT}} \quad ; \quad (\text{eq. 1.15})$$

é o tempo de vida do éxciton e também o tempo de decaimento de  $PL$ .

Pela equação 1.16, também podemos estimar a energia de ativação, tanto do elétron como a do buraco, através da relação do tempo de vida dos portadores de cargas com a temperatura da amostra.

## **1.7 Formação dos Pontos Quânticos**

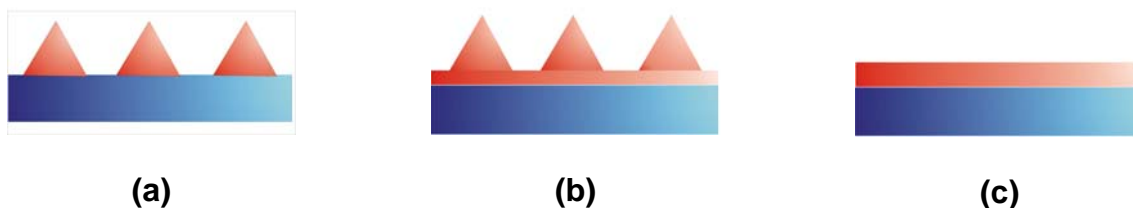
Uma importante parte na compreensão das propriedades gerais dos pontos quânticos é o entendimento do seu processo de formação. Descreveremos aqui, brevemente, os processos de formação de pontos quânticos auto-organizados.

A auto-formação de pontos quânticos ocorre devido à tensão criada pela diferença de parâmetro de rede do substrato e do material crescido sobre ele. Para melhor compreender vamos antes discutir o processo de crescimento epitaxial.

No processo de crescimento epitaxial os átomos que formarão a camada epitaxial são organizados em uma rede cristalina que, a princípio, segue o molde fornecido pelas ligações químicas pendentes na superfície do substrato cristalino, de

forma que o substrato funciona como um modelo que será seguido pelo filme a ser formado.

No crescimento de pontos quânticos auto-formados, o substrato e a camada epitaxial têm parâmetros de rede  $a$  e, em alguns casos, estruturas cristalinas diferentes. Devido à diferença de parâmetro de rede, quando os átomos da camada epitaxial se ligam aos átomos superficiais do substrato, criam uma tensão na rede cristalina acumulando energia elástica. Inicialmente se forma uma camada fina epitaxial, conhecida como camada molhada (*WL – wetting layer*), que crescerá seguindo o mesmo parâmetro de rede (pseudomórfica) do substrato até uma determinada espessura crítica. Para a espessura da camada acima da espessura crítica a energia elástica da camada tende a relaxar, favorecendo a formação das ilhas que chamamos de pontos quânticos (*QDs*). Esse é o modo de Stranskii-Krastanov de formação de *QDs* que está ilustrado na figura 1.9(b). No entanto, se a diferença do parâmetro de rede for pequena, não criará tensão suficiente para a formação de ilhas e teremos simplesmente uma camada bidimensional; este é modo de Frank-Van der Merwe, figura 1.9(c). Quando o descasamento é muito grande,  $\Delta a/a > 10\%$ , as ilhas formam sem a *WL* e o modo é conhecido como Volmer-Weber, figura 1.9(a)



**Fig. 1.9:** Estruturas auto-formadas: modelo: **(a)** Volmer-Weber; **(b)** Stranskii-Krastanov; **(c)** Frank-Van der Merwe.



Nos *QDs* crescidos por Stranskii-Krastanov, quando são cobertos pelo mesmo material do substrato ou outro material que apresenta o parâmetro casado com o substrato, a região acima dos pontos está sujeita a uma tração devido à relaxação parcial do topo do ponto quântico que se propaga na camada seguinte. Esse campo de tensão é importante para a formação de *QDs* empilhados que discutiremos no item seguinte.

Como os *QDs* crescidos por modo Stranskii-Krastanov são formados espontaneamente, não há um controle do tamanho e da distribuição desses *QDs* na estrutura, mas uma grande vantagem na utilização desse processo de formação de pontos é sua ótima eficiência óptica, que é fundamental no estudo de propriedades ópticas de heteroestruturas. Sendo assim, estudamos os pontos quânticos de *InP* auto-formados no modelo Stranskii-Krastanov sobre um substrato de *GaAs*.

## **1.8 Formação de Pontos Quânticos Empilhados**

Estudamos, neste trabalho, amostras de *QDs* auto-formados empilhados com duas camadas, que foram crescidos por modo de Stranskii-Krastanov já descrito anteriormente. A seguir, faremos descrição da formação da segunda camada de *QDs*.

Observou-se que amostras de *QDs* empilhados possuem um alinhamento vertical dos *QDs*, mesmo em amostras com várias camadas [Sugiyama,1996]. Vimos, no item anterior, que os *QDs* auto-formados de uma camada têm uma distribuição aleatória de tamanho e posição sobre a estrutura, no entanto, os *QDs* das camadas

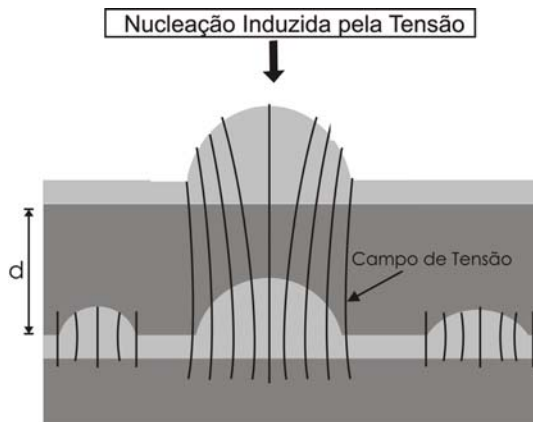
seguintes não são distribuídos aleatoriamente e seguem alinhados aos *QDs* da primeira camada.

Para simplificar, faremos descrição do caso de estruturas com duas camadas de *QDs*, mas pode ser estendido para o caso de amostras com várias camadas.

Como vimos na seção anterior, os *QDs* da primeira camada formam-se devido à diferença de parâmetro de rede da camada epitaxial e do substrato, criando uma tensão na rede cristalina favorecendo a formação de ilhas. Na estrutura com duas camadas, após o crescimento da primeira camada de *QDs*, cresce-se uma camada espaçadora, que, geralmente, possui o mesmo parâmetro de rede do substrato, antes de crescer a segunda camada. Nessa camada espaçadora, região logo acima dos *QDs* da primeira camada, sofrerá uma tração biaxial, aumentando o seu parâmetro de rede localmente. Essa tensão é criada pela presença dos *QDs* da primeira camada, e esses *QDs*, como mencionamos antes, estão fortemente tensionados. Essa tensão, portanto, é propagada para camadas seguintes. Essa região, por já estar tracionada, proporcionará a nucleação e formação de ilhas da segunda camada. O material do *QD*, que tem o parâmetro de rede maior do que o do substrato, tende a se ligar na região com parâmetro de rede mais próximo. Como a região tracionada tem o parâmetro de rede levemente maior do que outras regiões da superfície, isso facilita a nucleação de ilha ou *QD* como está ilustrado na figura 1.10.

Observou-se também que os *QDs* das camadas superiores têm tamanhos maiores e mais uniformes do que os da primeira camada. De fato, se na primeira camada tiver um ponto de tamanho razoável pode-se criar um campo de tensão que proporcionará a nucleação de um ponto na camada superior logo acima. Essa nucleação deveria ocorrer simultaneamente para todos *QDs* em formação favorecendo

a uniformidade dos *QDs*. Se na primeira camada há um *QD* de tamanho muito pequeno, que não cria campo de tensão na camada seguinte, não haverá a nucleação de ilhas ou *QD* logo acima.



**Fig. 1.10:** Auto-formação de *QDs* em estruturas de duas camadas de *QDs* empilhados. As linhas indicam o campo de tensão induzido pelo *QD* da primeira camada.

O alinhamento vertical, assim como a uniformização do tamanho dos *QDs* das camadas superiores das amostras de pontos quânticos empilhados, tem uma forte dependência com a espessura das camadas que separam os *QDs* ( $d$ ), e isso está relacionado com a propagação do *campo de tensão*. Diversos trabalhos [Zundel,1997; Lipinski,200] mostram que quando os  $d$ 's são muito grandes, o *campo de tensão* induzido pelos pontos da primeira camada *relaxará* de modo que os pontos quânticos das camadas subseqüentes se formarão de maneira independente e o alinhamento vertical se perderá. Por outro lado, se as camadas de *QDs* estiverem muito próximas produzirão uma tensão muito forte que deformará a rede cristalina [Chang, 2006]. O número de camadas de *QDs* também influencia no aumento do tamanho dos *QDs* empilhados [Solomon,1996]. Amostras com muitas camadas mostram que o tamanho dos *QDs* aumenta com o número da camada em que se encontra, a última camada

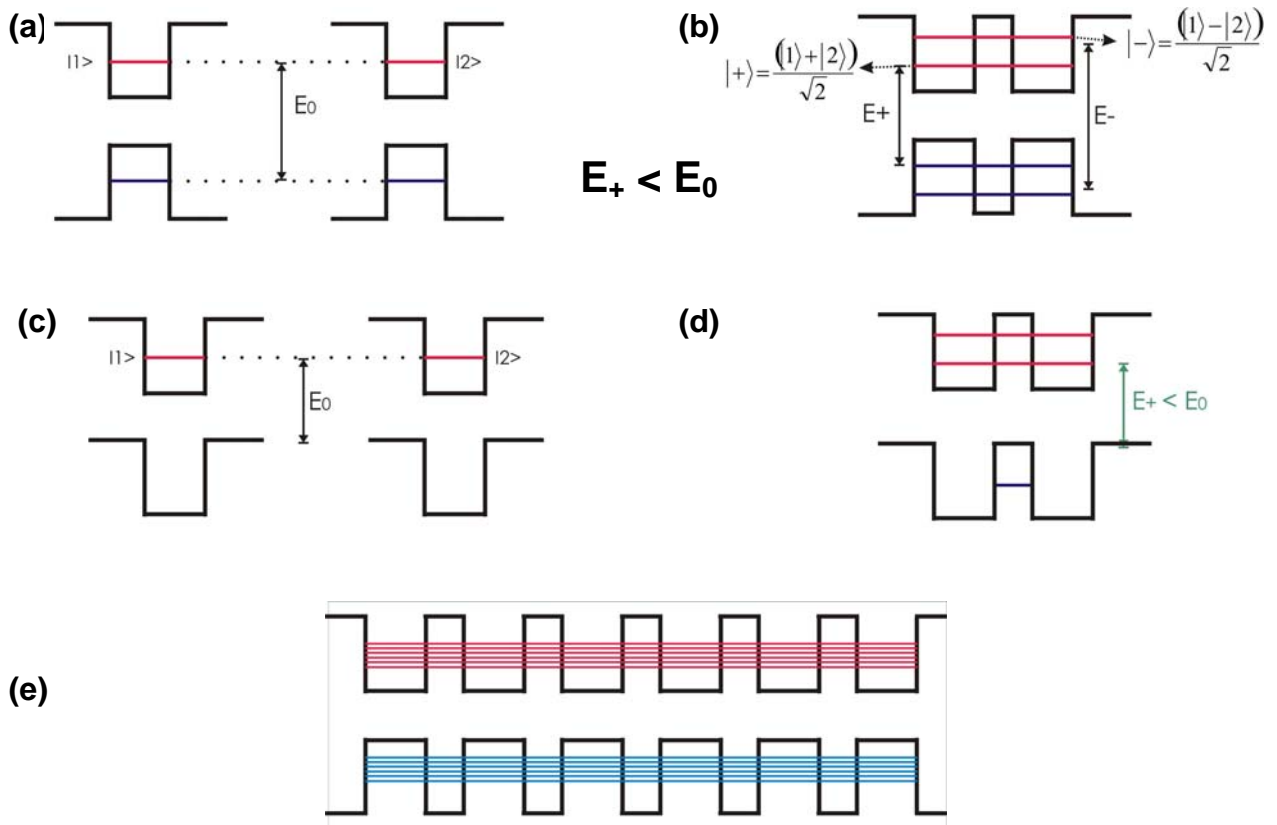
crescida apresenta *QDs* de maiores tamanhos, devido o acúmulo de tensão repassada de camada a camada.

Assim, pode-se otimizar  $d$  e o número de camadas de *QDs* a fim de se obter o alinhamento vertical com maior uniformidade de *QDs* e de tamanhos desejados. Desse modo, como primeira etapa do projeto do grupo, estudamos estruturas com duas camadas de *QDs* de *InP* com diversas espessuras da camada espaçadora de *GaAs*.

## **1.9 Efeito de acoplamento e tunelamento**

Quando temos dois *QDs* idênticos, bem afastados, como não existe acoplamento entre eles, os níveis de energias coincidem (ver a figura 1.11(a)). Se aproximarmos os dois e se as duas funções de onda se superporem os níveis degenerados são quebrados formando um estado simétrico e outro anti-simétrico, onde o estado de menor energia é o estado simétrico, figura 1.11(b). Esse estado possui energia menor que a energia do estado do caso de *QD* único. O acoplamento depende muito da penetração da função de onda na barreira e, portanto, o acoplamento é maior para portadores com a massa efetiva menor. Nas figuras 1.11 (a) e (b) ilustramos o efeito de acoplamento para *QDs* com alinhamento de banda tipo-I. A magnitude da separação desses estados depende da altura e da largura da barreira, como no caso de poços quânticos acoplados [Bastard,1992]. Para *QDs* tipo-II temos acoplamento somente de um dos portadores, como está ilustrado nas figuras 1.11 (c) e (d) para o caso do acoplamento na banda de condução. Quando temos vários *QDs* próximos o efeito de

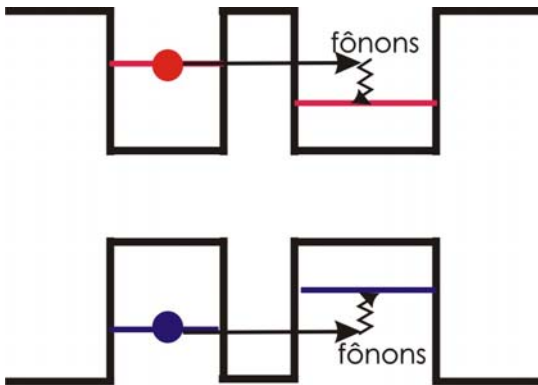
acoplamento leva à formação de mini-bandas de energia, como ilustramos na figura 1.11(e).



**Fig. 1.11:** Perfil de potencial de dois QDs: **(a)** não acoplados tipo-I; **(b)** acoplados tipo-I; **(c)** não acoplado tipo-II; **(d)** acoplado tipo-II; **(e)** vários QDs acoplados tipo-I formando uma mini-banda de energia.

O efeito de acoplamento quântico em QDs de camadas empilhadas pode ser observado por medidas de fotoluminescência. Diversos trabalhos mostram uma redução da energia de emissão de *PL* das amostras com camadas empilhadas em relação às amostras de apenas uma camada crescidas nas mesmas condições [Solomon, 1996; Ledentsov,1996; Zundel,1997; Lipinski,2000]. Os autores observam também a diminuição da energia de transição com o decréscimo da espessura da camada que os separam

Os QDs acoplados verticalmente não possuem, no geral, tamanhos idênticos, neste caso, os portadores de cargas tendem a *tunelar* para o QD de menor energia, ou seja, o de maior tamanho. Como mencionamos anteriormente, há um relativo aumento de tamanho de QDs nas camadas superiores e, sendo assim, é mais provável que os portadores de cargas fiquem nos QDs superiores. Tal efeito também induz uma redução na energia média de emissão óptica do *ensemble* de QDs com a aproximação dos QDs empilhados favorecendo o *efeito de tunelamento*. A figura 1.12 mostra o perfil de potencial e o *efeito de tunelamento* dos portadores do QD de maior energia para o de menor energia em um sistema de QDs de tipo-I. A distribuição de QDs opticamente ativos, i. e., a distribuição dos QDs ocupados por portadores, dependerá do efeito de tunelamento. Se o tunelamento for eficiente, favorecerá os QDs maiores da segunda camada ou das camadas superiores. Após o tunelamento os portadores relaxam para o estado de menor energia emitindo fônons.

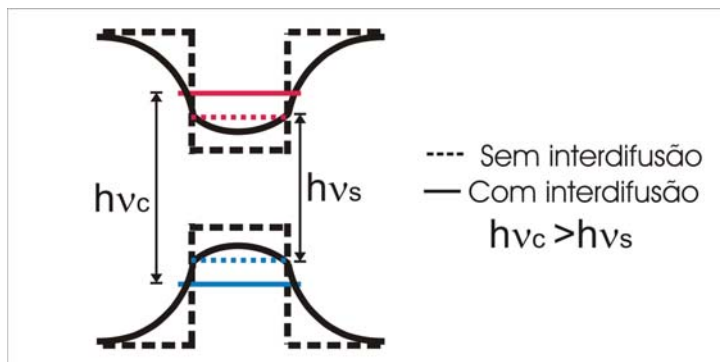


**Fig. 1.12:** Efeito de tunelamento para QDs de diferentes tamanhos. Após o tunelamento os portadores relaxam emitindo fônons.

## 1.10 Interdifusão

A interdifusão em *QDs* é a troca de materiais entre o *QD* e a barreira nas interfaces, que, no geral, ocorre durante o crescimento epitaxial, formando assim ligas nas interfaces. Essa mistura de átomos nas interfaces produz uma mudança no perfil de potencial aumentando os níveis de energia de confinamento e, conseqüentemente, a energia de transição, como ilustramos na figura 1.13 [Schmidt,2000].

A troca de materiais em sistemas de *QDs* tem influência tanto das condições de crescimento como, também, pode ser induzida pela tensão local [Chang,2003]. É conhecido que a presença de tensão favorece o efeito de interdifusão [Schmidt,2000].



**Fig. 1.13:** O perfil de potencial ilustrando o aumento da energia de transição devido efeitos de interdifusão em sistemas com InAs/GaAs.

Em sistemas de camadas empilhadas de *QDs* percebe-se a relação entre a espessura do material ( $d$ ) que separa as camadas de *QDs* com o efeito de interdifusão. Tal efeito só pôde ser observado em amostras com  $d$  razoavelmente grande, para as quais o efeito de acoplamento quântico não é mais significativo. Verificou-se um aumento da energia de transição com a aproximação das camadas de *QDs* em um sistema de duas camadas de *QDs* de InAs/GaAs [Lipinski,2000]. Como vimos, a aproximação das camadas de *QDs* produz um aumento no campo de tensão na camada superior. Esse aumento na tensão induz uma maior interdifusão, que por sua

vez, aumenta a energia de transição. Observou-se, também, um aumento de defeitos em QDs de Ge/Si em amostras com  $d$  pequeno. Esses defeitos se devem ao aumento de tamanho desses QDs e esses defeitos favorecem também o efeito de interdifusão [Chang,2003].

### **1.11 Resultados teóricos**

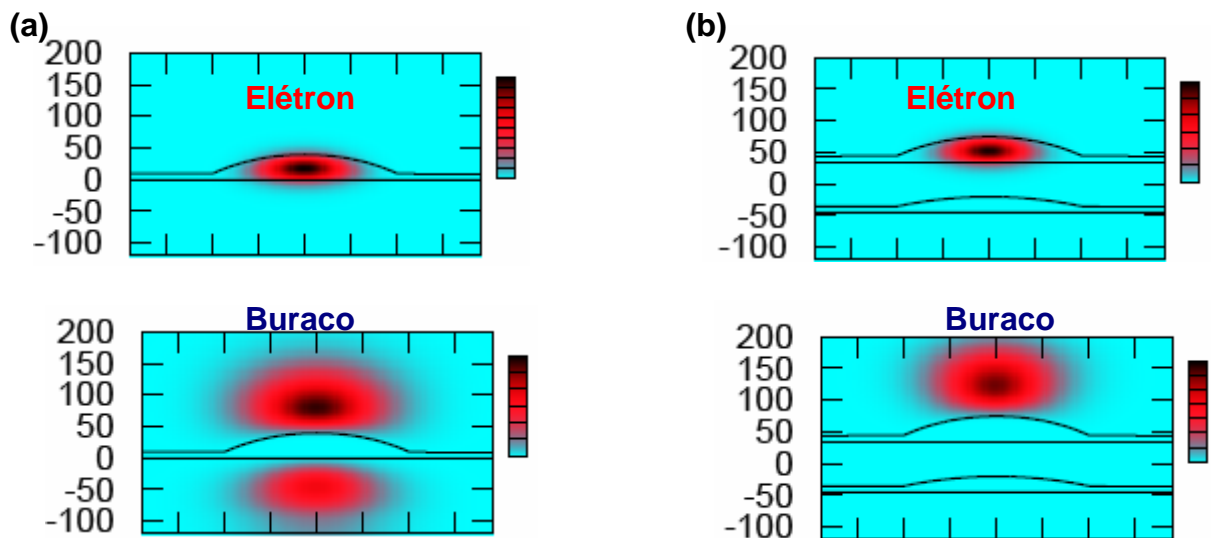
Os cálculos teóricos de estrutura eletrônica de QDs de *InP/GaAs* foram realizados pelo Prof. Dr. Justino R. Madureira, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, campus do Pontal, Ituiutaba-MG [Justino,2007]. Através desses cálculos obtivemos a distribuição das funções de onda do elétron e do buraco pesado e da energia de ligação.

O cálculo foi baseado na aproximação de massa efetiva e bandas parabólicas. A equação de Schrödinger tridimensional do par elétron-buraco foi resolvida pelo método Hartree-Fock, considerando o potencial de confinamento tridimensional do elétron no QD e o potencial de interação coulombiana do par elétron-buraco pesado. Os QDs são calotas esféricas com a presença da *wetting layer*. As equações foram resolvidas em coordenadas cartesianas, onde  $z$  corresponde à direção de crescimento. Foi usado a técnica *split-operator* e o estado fundamental foi resolvido sem nenhuma base de expansão. No cálculo não levamos em consideração o buraco leve por ter massa efetiva mais leve do que o buraco pesado, o que resultará em maior energia de confinamento.



Foram calculadas três estruturas diferentes mantendo o mesmo raio dos QDs de 10 nm:

- (a) uma camada de um único QD com altura de 1,5 nm;
- (b) uma camada de um único QD de altura 3,0 nm e
- (c) duas camadas de QDs acoplados verticalmente, com a altura da primeira de 1,5 nm e a da segunda, de 3,0 nm.



**Fig. 1.14:** Distribuição das funções de onda dos portadores de cargas em estruturas com (a) uma camada e (b) duas camadas empilhadas de QDs de InP/GaAs.

Estrutura	Raio (nm)	Altura (nm)	$E_{lig}$ (meV)	$\langle e HH\rangle$	$\tau_{QD}$ (ns)
1 camada	10	1,5	9,40	0,34	3,61
1 camada	10	3,0	8,40	0,18	12,89
2 camadas	10	1,5 / 3,0	8,53	0,094	47,67

**Tab. 1.2:** Valores obtidos através de cálculos teóricos para sistemas de um QD e dois QDs empilhados.  $E_{lig}$  é a energia de ligação do éxciton,  $\langle e|HH\rangle$  é a superposição das funções de onda do elétron e buraco e  $\tau_{QD}$  é o tempo de recombinação obtido através da eq. 1.8.

Os resultados mostram que, nas duas estruturas de uma camada de *QDs*, a função de onda do elétron se encontra no interior do *QD*, enquanto o buraco está parcialmente distribuído em duas regiões, uma em baixo e outra logo acima do *QD*. No sistema de *QDs* empilhados a função de onda do elétron está completamente localizada no *QD* da segunda camada, que é o maior, e o buraco logo acima deste. A figura 1.14 mostra a distribuição da função de onda do elétron e do buraco em sistema de uma camada de *QD*, figura 1.14(a), e duas camadas empilhadas figura 1.14(b).

Além da distribuição das funções de onda dos portadores foram calculados os valores da energia de ligação dos excitons ( $E_{lig}$ ) e da superposição das funções de onda de elétrons e buracos, cujos valores estão apresentados nas colunas 4 e 5 da tabela 1.2.

A partir da equação 1.8 obtivemos também o tempo de recombinação, mostrado também na última coluna da tabela 1.2, o qual foi calculado considerando a energia de transição igual a 1,4 eV para todos os *QDs*, e usando os seguintes parâmetros do InP:  $E_P = 22$  eV,  $n = 3,6$ ,  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m, e  $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31}$  Kg.

Nas amostras de uma camada observamos uma pequena redução da energia de ligação com o aumento da altura do *QD* mas, quando comparamos com o sistema de duas camadas, observamos que a energia de ligação pouco varia. No entanto, a superposição das funções de onda do elétron e buraco tem uma significativa redução com a altura do *QD* e, principalmente, com o número de camadas de *QDs*. Conseqüentemente, há um aumento no tempo de recombinação. A superposição das funções de onda do elétron-buraco é mais sensível do que a energia de ligação nessas estruturas tipo II.

# Capítulo 2

## Descrição das Amostras e Técnicas Experimentais

Neste capítulo, apresentaremos uma descrição da parte experimental do nosso trabalho. Inicialmente descreveremos a técnica de crescimento das amostras, bem como o preparo e as estruturas das amostras analisadas, em seguida, mostraremos as técnicas experimentais utilizadas nas suas análises.

### 2.1 Epitaxia de Feixe Químico (CBE)

As amostras foram crescidas por sistema de epitaxia por feixe químico (*Chemical Beam Epitaxy – CBE*), no modelo Riber 32 que está ilustrado na figura 2.1, no departamento de Física aplicada do IFGW – Unicamp, pelo Dr. Marcio P. F. de Godoy e Dr. José Roberto Bortoleto (ambos alunos de doutorado do IFGW na época) em colaboração com a professora Dra. Mônica Cotta.

A fim de reduzir as impurezas e os defeitos superficiais e cristalinos utiliza-se um substrato, no caso GaAs, com uma boa qualidade e é inicialmente aquecido em altas temperaturas, aproximadamente 600°C, em uma atmosfera de *arsina* para remover o óxido residual do substrato (desoxidação). Em seguida, a temperatura é diminuída para 540 °C e é depositada uma camada-colchão (*buffer layer*) de GaAs, a fim de minimizar as rugosidades remanescentes e diminuir o grau de impurezas

residuais provenientes do substrato por difusão. Depois são depositados os átomos que formarão a estrutura desejada.

Os hidretos  $AsH_3$  e  $PH_3$  são as fontes de átomos do grupo V e os vapores de organometálicos trimetilíndio (TMI) e trietilgálio (TEG) são fontes do grupo III. Os hidretos são decompostos termicamente em  $As_2$  ou  $P_2$  em um *craqueador*, logo antes de serem injetados na câmara de crescimento. A finalização da quebra dessas moléculas e a liberação dos átomos de  $As$  ou  $P$  ocorrem em contato com a superfície do substrato previamente aquecida.

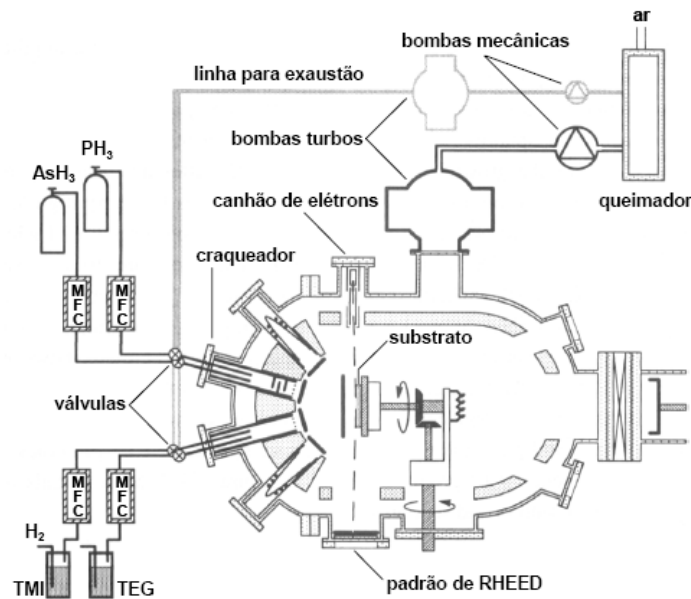


Fig. 2.1: Esquema do sistema CBE utilizado no IFGW – UNICAMP.

Os vapores organometálicos são levados à câmara com auxílio de  $H_2$  ultrapuro. Ao entrar em contato com a superfície do cristal, os organometálicos quebram-se por pirólise liberando os elementos do grupo III. Para que haja eficiência na quebra dos materiais organometálicos, e que os resíduos dessa quebra (carbono e hidrogênio) não influenciem a formação da camada epitaxial, é necessário que a temperatura do

substrato seja mantida entre 450° – 530° C para uma camada epitaxial de *InP*, e 500° – 600° C para o *GaAs*. O crescimento por *CBE* pode ser controlado *in-situ* por padrão de RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction).

## **2.2 Preparo das amostras**

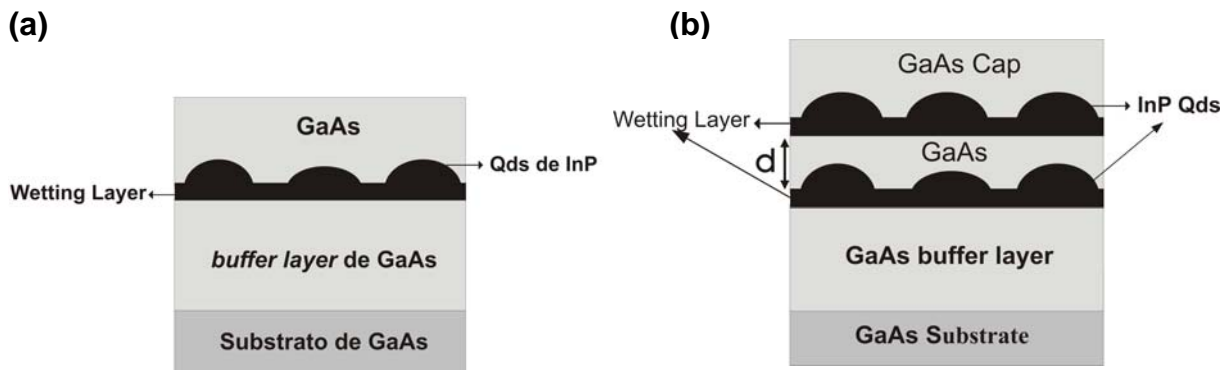
Amostras de uma camada de pontos quânticos de *InP* crescida sobre substrato de *GaAs* foram recentemente estudadas por Godoy [Godoy, Tese, 2006], na qual investigou as propriedades estruturais e ópticas destes pontos quânticos descobertos e cobertos por *GaAs*.

Neste trabalho, investigamos a influência de uma segunda camada de pontos quânticos cobertos, separados por uma camada de *GaAs* da primeira camada, sobre as propriedades ópticas da estrutura. Deste modo, fizemos um estudo comparativo das amostras com duas camadas empilhadas e a amostra com apenas uma camada. Entre as amostras empilhadas analisamos as com diferentes espessura (*d*) da camada de *GaAs* de separação, afim de melhor compreender os processos dinâmicos dos portadores de cargas nestas amostras.

No crescimento da amostra com apenas uma camada de pontos, após o crescimento da *buffer layer* de 360 nm de *GaAs*, são inseridos simultaneamente na câmara os elementos *In* e *P* que, após craqueamento, formam a camada de pontos a uma taxa de crescimento de aproximadamente 0,1 nm/seg (~0,2 ML/s). A temperatura é mantida a aproximadamente 500° C para que não haja dissorção dos átomos de *InP*

que a formaram. O fluxo de *In* e *P* é mantido por 26 segundos. Após a formação da camada de pontos quânticos, são inseridos os elementos *Ga* e *As* por 5 minutos que formam a camada de *GaAs*, crescendo a uma taxa de 0,2 nm/seg, que corresponde a uma espessura de 60 nm, que cobrirá a camada de pontos quânticos.

Na figura 2.2, apresentamos um esquema ilustrativo das amostras de pontos quânticos de *InP* com 1 e 2 camadas, cobertos por uma camada de *GaAs*. Na tabela 2.1 temos as dimensões de cada camada de materiais depositados.



**Fig. 2.2:** Esquema ilustrativo da seção transversal de amostra com QDs de *InP/GaAs* com (a) uma camada e (b) duas camadas.

Nas amostras com duas camadas de pontos quânticos, após a formação da primeira camada de QDs de *InP*, é crescido uma camada de *GaAs* que separará as duas camadas de pontos quânticos, sendo que o tempo que é mantido o fluxo de *Ga* e *As* depende da espessura (*d*) da camada crescida. Para as amostras com *d* igual 3, 7, 9 e 12 nm foram mantidos por 15, 35, 45 e 60 segundos respectivamente, crescendo a uma taxa de 0,2 nm/seg. Depois é injetado novamente *In* e *P* na câmara para o crescimento da segunda camada de pontos quânticos de *InP*, com as mesmas condições que formaram a primeira camada. E por último, é crescido uma camada de

60 nm de GaAs cobrindo os pontos da última camada, da mesma forma que na amostra de 1 camada.

	<i>Buffer layer de GaAs (nm)</i>	<i>1ª Camada de InP (ML)</i>	<i>d de GaAs (nm)</i>	<i>2ª Camada de InP (ML)</i>	<i>Cobertura de GaAs (nm)</i>
CBE 2130	360	5,2	<b>3</b>	5,2	60
CBE 2127	360	5,2	<b>7</b>	5,2	60
CBE 2128	360	5,2	<b>9</b>	5,2	60
CBE 2126	360	5,2	<b>12</b>	5,2	60
CBE 2195	360	5,2	-	-	60

**Tab. 2.1:** Dimensões das camadas depositadas em cada amostra.

## **2.3 Técnicas de Medidas Experimentais**

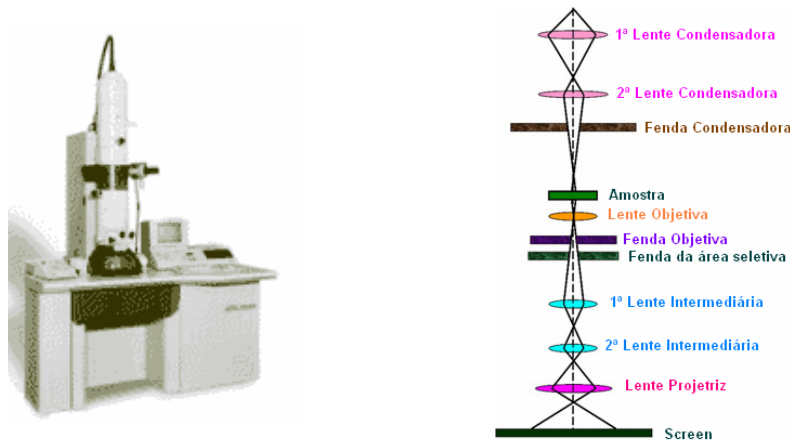
Para análise experimental do nosso trabalho, investigamos as amostras através de medidas de microscopia de transmissão eletrônica (*transmission electron microscopy – TEM*) e técnicas de medidas ópticas. As medidas ópticas foram realizados com técnicas de fotoluminescência no modo contínuo e resolvido no tempo.

### **2.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

Essa técnica de medida foi usada para análise estrutural das amostras com duas camadas empilhadas de pontos quânticos de *InP/GaAs*, observando os campos de tensão de suas secções transversais. As medições foram realizadas por um pós-

doutorando do grupo na época, Dr. João Marcelo J. Lopes, que utilizou o equipamento do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy – TEM*) é uma técnica em que se utiliza a interação de um feixe de elétrons com o material a ser analisado, baseado no princípio de difração. Através desta técnica pode-se obter informações sobre o material analisado com resolução subnanométrica. Tais informações abrangem desde campos de tensão, defeitos e estrutura cristalina até composição química.



**Fig. 2.3:** Microscópio eletrônico de transmissão e esquema do caminho percorrido pelo feixe de elétrons.

O microscópio eletrônico de transmissão, cujo desenho esquemático é mostrado na figura 2.3, consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada. O feixe de elétrons é acelerado por uma diferença de potencial de aproximadamente 200 keV, é direcionado por um sistema primário de lentes magnéticas (condensadoras) para passar através da amostra preparada especialmente para esta medida com espessura de algumas



dezenas de nanômetros. Com um segundo sistema de lentes (objetiva, intermediárias e projetrizes) é possível obter a imagem direta da amostra ou o padrão de difração dos elétrons transmitidos através dela.

O preparo da amostra é uma parte importante no processo de análise de TEM, pois as amostras devem ter espessura de 50 a 500 nm e a superfície deve ser polida e limpa dos dois lados. O polimento é feito em duas partes: um mecânico (ou manual) e outro eletrolítico que o deixará na espessura final.

A formação de imagem de alta resolução de TEM ocorre devido ao caráter ondulatório do elétron, que ao interagir com os átomos do material analisado causa uma mudança de fase. Essa mudança de fase resulta em padrões de interferências que produzem a imagem da estruturas atômicas paralelas ao feixe incidente de elétrons.

No entanto, muitos dos elétrons são espalhados elasticamente pelos núcleos atômicos, este espalhamento depende fortemente da massa atômica e da espessura da amostra. Assim quanto maior a massa atômica ou a espessura da amostra maior é o espalhamento dos elétrons. Dessa forma é possível aumentar o contraste da amostra com diferentes átomos e/ou espessuras colocando uma fenda apropriada no plano focal da lente objetiva. Desse modo, regiões mais escuras, isto é, com menos intensidade, corresponderão na imagem formada às de maior número de átomos e/ou espessura na amostra.

Pode-se também aumentar o contraste na imagem para obter informação das propriedades locais da amostra selecionando-se o feixe direto ou algum dos feixes difratados para formar a imagem. Desta forma obtêm-se imagens de campo claro (BF, do inglês *bright field*) ou campo escuro (DF, do inglês *dark field*), respectivamente. Estas formas de operação do TEM são sensíveis a variações de massa bem como

distorções na rede cristalina, tais como deslocações, campos de tensão e ordenamento atômico.

Assim, analisamos as amostras com duas camadas empilhadas com separação entre as camadas de  $d = 3, 9, 12$  nm através de medidas da secção transversal por *TEM* em campo escuro.

### 2.3.2 Fotoluminescência no modo contínuo (*continuous wave – PL-CW*)

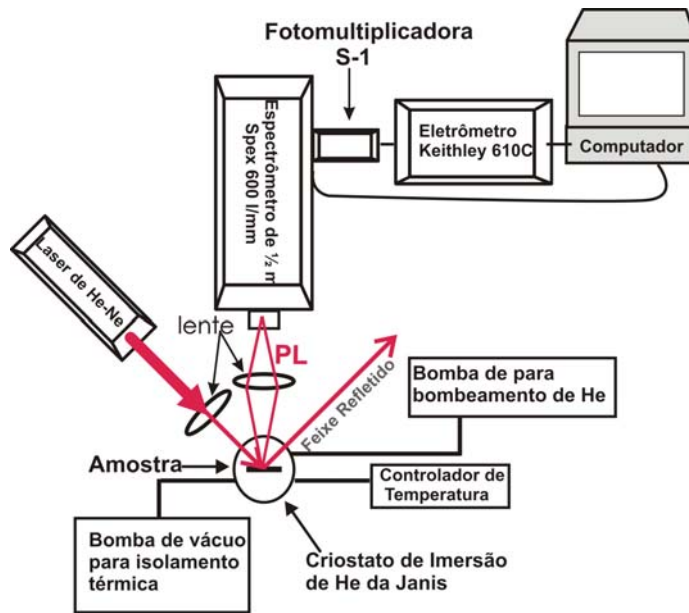
A fotoluminescência (*photoluminescence – PL*) é uma técnica experimental que consiste em excitar os portadores de cargas dos semicondutores através de uma fonte de luz. Após ser excitado, estes portadores retornam ao seu estado fundamental emitindo fótons, denominados de luminescência, que trazem importantes informações sobre a estrutura de banda, energia de *gap* e da interação coulombiana dos portadores de cargas.

Na técnica de medida de *PL* no modo contínuo (*continuous wave – CW*) utilizamos uma montagem esquematizada na figura 2.4. Utilizamos um laser de *He-Ne*, linha 632,8 nm, como fonte de excitação de um feixe contínuo. Este laser proporciona uma penetração de 295 nm em um *bulk* de *GaAs*, o material mais abundante em nossas amostras, o que garante que o laser excitará as duas camadas de *QDs*. O feixe de laser é focalizado, com auxílio de uma lente convergente, na amostra que se encontra em um criostato de imersão de *He* (Janis). Utilizamos a bomba de vácuo turbo da Edward para fazer o vácuo de isolamento térmica do criostato.

Inicialmente colocamos nitrogênio líquido para resfriar o criostato. Esse procedimento é feito no dia anterior ao dia da medida de  $PL$  para o criostato entrar em equilíbrio térmico a baixa temperatura, próximo à do  $N_2$  líquido. Após colocar o hélio líquido no reservatório do criostato, bombeamos o gás de hélio do reservatório da amostra para atingir a temperatura do  $He^4$  superfluido,  $\sim 2$  K. À pressão atmosférica, o  $He^4$  fica borbulhando a 4,2 K e as bolhas interferem na medida. No estado superfluido, o hélio líquido fica completamente transparente. Para medidas a temperaturas maiores, o  $He$  gás é aquecido antes de entrar no reservatório da amostra. A temperatura é controlada por um controlador da Lake Shore.

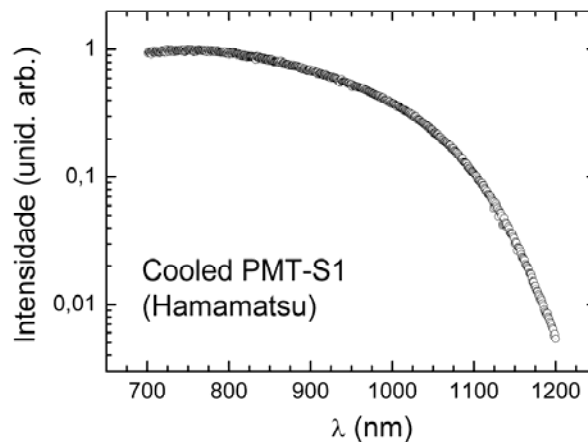
O sinal de  $PL$  emitido pela amostra é focalizado por uma lente convergente em um espectrômetro duplo de 0,75 m da *Spex* com grade de difração de 1200 l/mm, com *blazer* em  $0,75\mu\text{m}$ . A abertura das fendas (entrada, intermediária e saída) foi mantida em 300, 600 e 300  $\mu\text{m}$  cuja resolução é  $\sim 4,5$  Å/mm. Em seguida, o sinal é detectado por uma fotomultiplicadora S-1 da RCA, resfriada a  $-80$  °C para diminuir o efeito térmico, e o sinal é amplificado por um eletrômetro analógico da *Keithley instruments*, modelo 610C. O sinal do eletrômetro é armazenado no microcomputador tipo PC juntamente com o comprimento de onda do espectrômetro, que é controlado pelo microcomputador.

Inicialmente, realizamos as medidas à temperatura de 2K, e depois, esta foi gradativamente aumentada, com auxílio de um controlador de temperatura, até aproximadamente 120K, na qual a intensidade da luminescência emitida pelas amostras diminui drasticamente.



**Fig. 2.4:** Esquema da montagem utilizada na experiência de *PL* em modo contínuo.

A fotomultiplicadora S-1 é composta de um fotocátodo de Ag-O-Cs, cuja sensibilidade típica de detecção varia da região do visível até o infravermelho próximo (de 300 a 1100 nm). Veja o sinal da resposta espectral na figura 2.5, medido no próprio laboratório, na região espectral do nosso interesse.



**Fig. 2.5:** Resposta espectral da fotomultiplicadora S-1 utilizada no nosso trabalho.

### **2.3.2 Fotoluminescência resolvida no tempo (PL-RT)**

A técnica de medida de *PL-RT* nos permite obter a intensidade de *PL* em função do comprimento de onda e o decaimento temporal de *PL* simultaneamente. Através dessa técnica extraímos informações sobre o tempo de vida dos éxcitons.

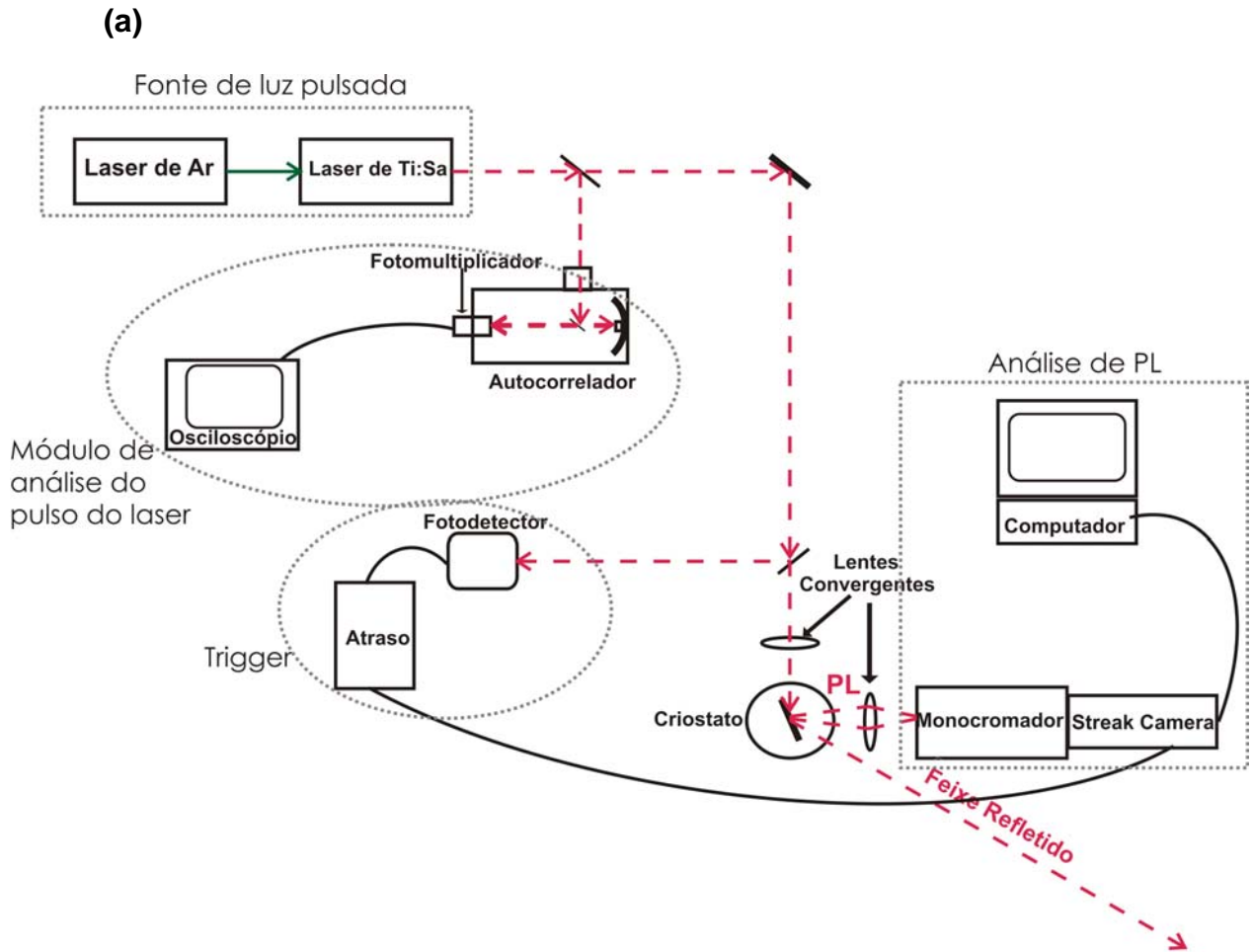
A montagem de *PL-RT*, a qual está ilustrada na figura 2.6 (a), é parecida com a montagem de *PL-CW*, mas com algumas diferenças. Para realização dessa experiência é necessário utilizamos um laser pulsado como fonte de excitação, cujo período de repetição do pulso seja maior que o tempo de vida dos portadores que queremos medir. O feixe de laser pulsado é dividido por um espelho semi-refletor em dois feixes, sendo um desses feixes direcionado para um auto-correlador onde, e com auxílio de um osciloscópio, podemos analisar o pulso do laser. O outro feixe do laser é novamente dividido em dois outros feixes por um semi-espelho. O primeiro feixe é direcionado para um fotodetector que, juntamente com um sistema de atraso, dá o *trigger* da medida, ou seja, informa o atraso do tempo para análise do sinal da amostra com relação ao pulso do laser. O segundo feixe é focalizado na amostra com auxílio de uma lente convergente que se encontra na frente de um criostato de *He* de imersão, similar a montagem utilizada nas medidas de *PL-CW*.

Para análise temporal utilizamos um sistema conhecido como *streak camera*, da Hamamatsu com fotocatodo de *GaAs*, que é acoplada à saída de um monocromador. O funcionamento da *streak camera* está mostrado no diagrama da figura 2.6(b). A cada pulso de *PL* que chega ao fotocatodo, um certo número de elétrons são fotogerados proporcionalmente à intensidade da radiação incidente. Esses elétrons são acelerados

na direção dos MCP's (*micro channel plate*) e passa entre um par de eletrodos com uma alta tensão elétrica aplicada que decai linearmente com o tempo. Como a tensão varia com o tempo, os elétrons sofrerão deflexões de sua trajetória com ângulos diferentes de modo que, se sincronizarmos a redução da tensão com o pulso do laser incidente, podemos ter uma correlação dos ângulos de deflexão dos elétrons com o momento em que os eles chegam aos MCP's, o que nos dá diferentes tempos na direção vertical da figura.

Os elétrons que chegam a MCP's são multiplicados, como em uma fotomultiplicadora, e a única diferença é que nos MCP's são micro-canais que multiplicam elétrons. Os elétrons que saem dos MCP's chocam com uma tela fosforescente, de maneira que a direção vertical da tela é proporcional ao tempo de chegada dos fótons ao fotocatodo e na direção horizontal ao comprimento de onda ( $\lambda$ ). A imagem fosforescente é detectada por uma câmara CCD e integrada para cada pulso de laser, isto é, para cada pulso do *trigger*.

Nas medidas utilizamos um laser pulsado de titânio-safira (*Ti-Sa*), modelo Tsunami da Spectra Physics, de 2 ps com frequência de repetição dos pulsos de 82 Hz, que equivale a um período de  $\sim 12,2$  ns, e comprimento de onda de 800 nm. O sinal é detectado por um monocromador  $\frac{1}{4}$  m, com a grade de 300 l/mm, acoplado com um sistema de *streak camera* de catodo de *GaAs* da Hamamatsu, modelo C4334, com resolução temporal de aproximadamente 30 ps. As medidas foram realizadas no mesmo criostato usado nas medidas de *PL-CW*, com a temperatura variando de 2 a 120K.



(b)

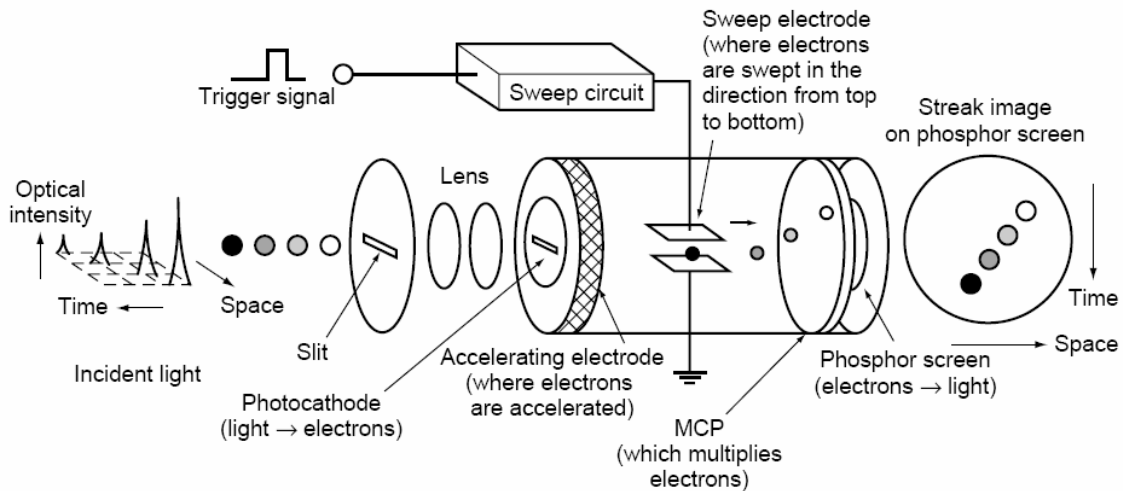


Fig. 2.6: Esquema de (a) montagem da experiência de PL-RT e (b) um sistema de *streak camera* e o caminho do sinal convertido em elétrons.





# Capítulo 3

## Resultados e Discussões

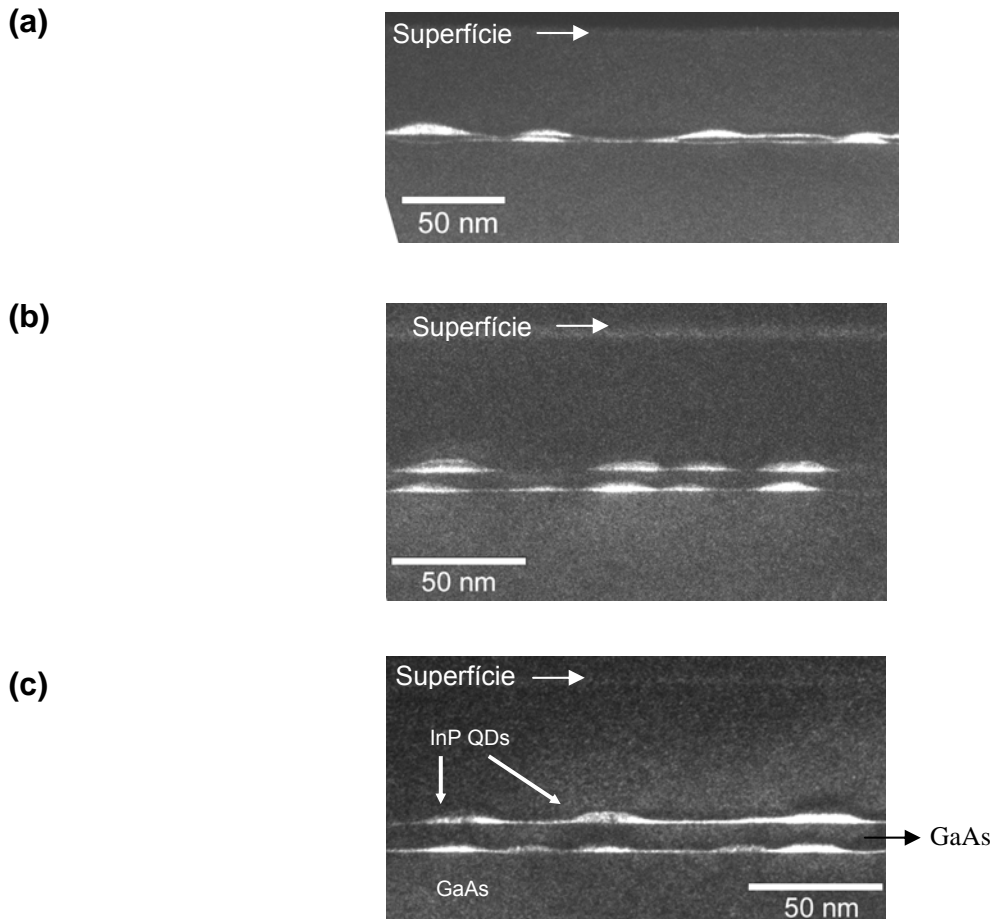
Neste capítulo, apresentaremos os resultados das medidas estruturais e ópticas realizadas em amostras de QDs de InP/GaAs, com uma camada e com dupla camada de QDs. As análises estruturais foram realizadas através da técnica de microscopia de transmissão eletrônica (*TEM*), e as medidas ópticas por técnicas de fotoluminescência de modo contínuo (*PL-CW*) e fotoluminescência resolvida no tempo (*PL-RT*).

### 3.1 Análise estrutural

A análise estrutural foi realizada em três amostras com dupla camada empilhada de QDs de InP/GaAs, cada uma com diferente espessura ( $d$ ) da camada de GaAs separando as duas camadas de QDs de InP. Os códigos de crescimento das amostras são CBE 2130, CBE 2128 e CBE 2126, as quais possuem espessuras nominais  $d = 3, 9$  e  $12$  nm, respectivamente (ver tabela 3.1).

A figura 3.1 mostra imagens de *TEM* da secção transversal das amostras, em campo escuro e condição de imagem dos planos (002). Podemos observar um contraste de campos de tensão dos sistemas que nos permite identificar os diferentes materiais que formam as estruturas. A região clara indica a presença de InP e a escura

a de GaAs. A parte superior bem mais escura é devido à resina utilizada para colar a amostra no suporte.



**Fig. 3.1:** Imagem de *TEM* da secção transversal de amostras de camadas empilhadas de *InP/GaAs*, para *d* igual: (a) 3 nm; (b) 9 nm e (c) 12 nm.

A tabela 3.1 mostra os valores de alguns parâmetros encontrados através das imagens de *TEM* mostradas na figura 3.1. Os valores da altura e da base referem-se aos valores obtidos para um dos *QDs* de cada camada, sendo que o *QD* da segunda camada está logo acima do *QD* medido da primeira camada. O parâmetro “*d* de GaAs” refere-se ao espaçamento entre as duas camadas obtidos da imagem de *TEM*.

<b>Amostra</b>	<b>1ª Camada</b>		<b>2ª Camada</b>		<b>Wetting Layer</b>	<b>d de GaAs</b>
	Altura	Base	Altura	Base		
<b>CBE 2130</b>	<b>2,8 +/- 0,3</b>	<b>24 +/- 2</b>	<b>4 +/- 1</b>	<b>30 +/- 7</b>	<b>~1,3</b>	<b>2,1 +/- 0,5</b>
<b>CBE 2128</b>	<b>3,3 +/- 0,4</b>	<b>22 +/- 4</b>	<b>4,4 +/- 0,5</b>	<b>28 +/- 5</b>	<b>~1,3</b>	<b>7,1 +/- 0,4</b>
<b>CBE 2126</b>	<b>3,4 +/- 0,7</b>	<b>21 +/- 3</b>	<b>4,3 +/- 0,6</b>	<b>28 +/- 2</b>	<b>~1,3</b>	<b>10,7 +/- 0,5</b>

**Tab. 3.1:** Parâmetros obtidos através de medidas de *TEM*, os valores são dados em nm. A altura foi medida incluindo a WL.

Os valores encontrados, através da imagem de *TEM*, da espessura do espaçador de *GaAs* são menores, mas estão próximos dos valores nominais e trazem informações de proporcionalidade da estrutura.

Em todas as amostras observamos, na fig. 3.1, uma fina camada que antecede os *QDs*. Esta camada é denominada de *wetting layer (WL)* e está sempre presente nas estruturas de *QDs* crescidas pelo modo de Stranskii-Krastanov (veja no capítulo 2). Obtivemos um valor aproximado da espessura da *WL* de 1,3 nm para todas as amostras.

Podemos observar em todas as imagens da figura 3.1 que os *QDs* possuem um formato de uma calota achatada, na qual o diâmetro da base é cerca de uma ordem de grandeza maior que a altura. Esse resultado é de extrema importância, pois pequenas variações na altura poderão influenciar nas propriedades ópticas do *QD* devido ao efeito de confinamento quântico, enquanto que as variações no diâmetro da base são menos significativas.

Na figura 3.1(a) temos a imagem de *TEM* para a amostra com  $d = 3$  nm, amostra CBE 2130 da tabela 3.1. Descontando a espessura da *wetting layer* temos que a altura dos *QDs* da primeira camada está bem próximo do valor de  $d$ . Isso resulta em um alto

campo de tensão na rede que influencia na formação dos *QDs* da segunda camada. Devido ao forte campo de tensão nessa amostra e as imagens de *TEM* serem baseadas em contraste de tensão, fica difícil identificar a região de separação entre os *QDs* das duas camadas.

Nas amostras com  $d = 9$  nm e 12 nm, figuras 3.1(b) e 3.1(c), respectivamente, o campo de tensão nas estruturas é reduzido, o que nos permite, observar claramente os *QDs* da primeira e os da segunda camada. Nessas amostras também podemos notar o alinhamento vertical dos *QDs*. Além disso, observamos que os *QDs* formados na segunda camada possuem tamanhos levemente maiores que os da primeira camada.

Note que não há formação de *QD* na segunda camada logo acima de um *QD* de tamanho pequeno da primeira camada, que é o caso do segundo *QD* da esquerda da amostra  $d = 9$  nm na figura 3.1(b). Esses resultados também foram observados em estruturas de *QDs* empilhados de outros materiais [Zundel,1997; Chang,2003]. O alinhamento vertical e o aumento de tamanho dos *QDs* da segunda camada estão relacionados, como mencionado no capítulo 1 seção 1.7, com a tensão criada na rede pelo *QDs* da primeira camada, tornando mais favorável a formação de *QD* logo acima de um *QD* da primeira camada. Essa tensão depende da espessura de *GaAs* que separa as duas camadas e do tamanho do *QD* da primeira camada. Os *QDs* pequenos da primeira camada não criam tensão suficiente para proporcionar a formação de *QD* logo acima.

Nas nossas amostras, como previsto, o alinhamento vertical é ainda observado para a amostra com maior espessura  $d = 12$  nm, que é menor que 40 nm.

Apesar das imagens da figura 3.1 serem uma região pequena, onde mostram poucos *QDs*, elas são úteis para a compreensão da estrutura e complementam as análises ópticas.

## **3.2 Análises ópticas**

Para análise das propriedades óptica das nossas amostras, realizamos medidas de fotoluminescência em modo contínuo (*PL-CW*) e resolvido no tempo (*PL-RT*) com temperatura das amostras variando de 2 K a 120K.

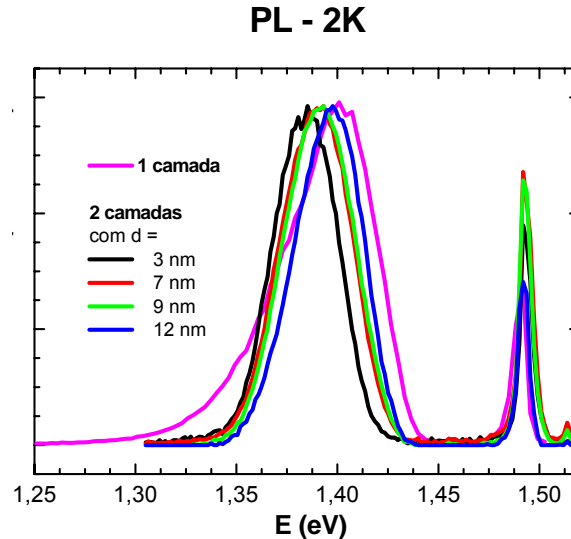
Através de medidas de *PL*, a baixas temperaturas, analisamos a intensidade de *PL*, energia de transição (*PL-CW*) e tempo de recombinação (*PL-RT*) dos portadores, que auxiliam-nos a compreender o processo de recombinação dos portadores de cargas nesses sistemas.

Medidas em função da temperatura da amostra nos mostram como variam a energia de transição, a intensidade de *PL* e o tempo de recombinação dos portadores de cargas com a temperatura, o que nos auxiliam na compreensão da dinâmica dos portadores quando esses são excitados termicamente.

### **3.2.1 Medidas de *PL-CW* a baixa temperatura**

Os detalhes da técnica de *PL-CW* estão descritos no capítulo 2. A figura 3.2 mostra os espectros normalizados de *PL* de todas as amostras analisadas à temperatura de 2 K. Em todos os espectros observamos três bandas de emissão óptica,

sendo a primeira, de menor energia e a mais larga, atribuída à emissão dos QDs de *InP*. A segunda e a terceira, as de altas energias, são atribuídas à recombinação doador-aceitador (D-A) e éxcitons ligados da camada de *GaAs*, respectivamente.

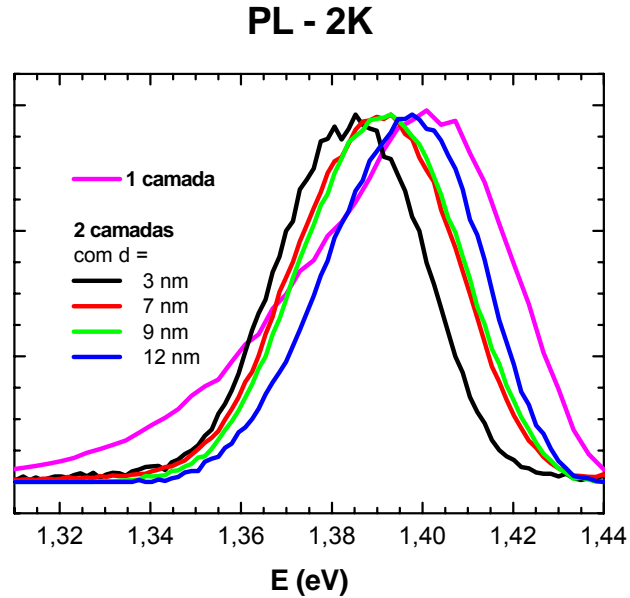


**Fig. 3.2:** Espectros de *PL* normalizados das amostras de camadas empilhadas com  $d = 3, 7, 9$  e  $12$  nm e da amostra de uma camada, medidas a temperatura de 2 K.

Analisando com mais detalhe a emissão de *PL* dos QDs (veja a figura 3.2 ampliada na figura 3.3) podemos observar três notáveis diferenças entre as amostras: (i) a banda de emissão da amostra de uma camada é mais larga e assimétrica em relação às amostras de camadas empilhadas; (ii) a redução da energia do pico de *PL* quando passa da amostra de uma camada para as amostras empilhadas; e (iii) a redução da energia do pico com a aproximação das duas camadas de QDs nas amostras empilhadas.

A simetria da banda de emissão pode ser analisada pela meia largura de linha na região de baixa energia ( $\Gamma_{low}$ ) e alta ( $\Gamma_{high}$ ) dos espectros da figura 3.3. Os valores de  $\Gamma_{low}$  e  $\Gamma_{high}$  estão apresentados na tabela 3.2. Observamos que as amostras de

camadas empilhadas possuem valores de largura de linha na região de baixa e de alta energia muito próximos entre si. No entanto, a amostra de uma camada apresenta diferença significativa entre esses dois parâmetros, mostrando uma maior variação de tamanhos QDs emitindo luminescência, principalmente, na região de baixa energia.



**Fig. 3.3:** Amplificação dos espectros de *PL* da fig. 3.2 na região de emissão dos QDs.

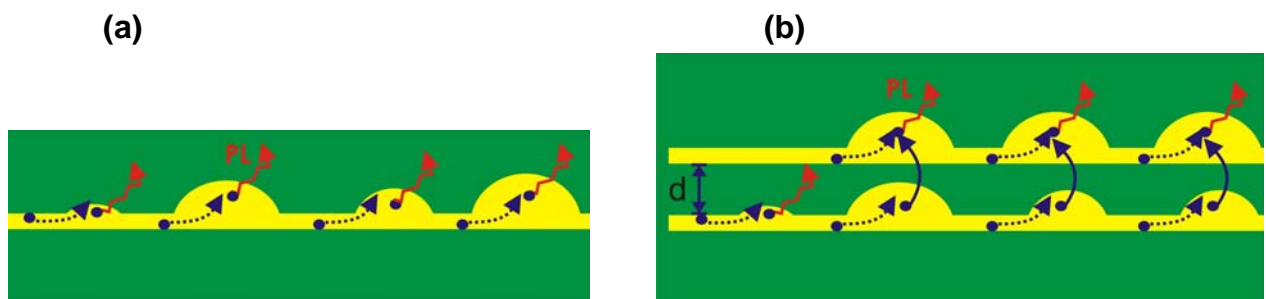
<b>Amostra</b>	<b><math>d = 3</math> nm</b>	<b><math>d = 7</math> nm</b>	<b><math>d = 9</math> nm</b>	<b><math>d = 12</math> nm</b>	<b>1 camada</b>
$\Gamma_{\text{low}}$ (meV)	20	23	22	21	33
$\Gamma_{\text{high}}$ (meV)	19	21	19	18	23

**Tab. 3.2:** Valor aproximado da meia largura da banda de emissão óptica na região de baixa energia e de alta energia do espectro de *PL* a 2 K da fig. 3.3.

A menor largura da banda de emissão de *PL* nas amostras de camadas empilhadas mostra uma maior uniformidade de tamanhos de QDs. Isso está de acordo com a dinâmica de crescimento discutida no capítulo 1, onde o campo de tensão criado pelos QDs da primeira camada favorece a nucleação rápida dos QDs da segunda camada, formando simultaneamente a maioria dos QDs da segunda camada,

resultando em QDs mais uniformes. Esse resultado está também de acordo com os resultados obtidos anteriormente em estruturas de QDs de outros materiais [Ledentsov,96; Solomon,96; Sugiyama,96; Zundel,97].

A redução da energia do pico de *PL* para a região de menor energia quando se passa de um sistema de uma camada para duas camadas, bem como a diminuição de *d*, sugere um possível efeito de *acoplamento quântico* entre os QDs alinhados das duas camadas, que no nosso caso, ocorreria somente na banda de condução. Efeito de *tunelamento* também pode contribuir na redução de energia de transição com a aproximação das camadas de QDs, pois como o QD da segunda camada tende a ter maior tamanho, ou seja menor energia, o elétron poderia tunelar pela fina barreira de GaAs, ocupando o QD de menor energia. Isso se o tempo de tunelamento for menor que o tempo de recombinação dos QDs de menores tamanhos (maior energia), suprimindo emissões de QDs pequenos e favorecendo a ocupação dos QDs relativamente maiores, fazendo com que a emissão de *PL* ocorra em mais baixa energia.



**Fig: 3.4:** Diagrama do processo de recombinação a 2 K para amostra com: **(a)** uma camada de QDs; **(b)** duas camadas de QDs.

A figura 3.4 ilustra o processo de recombinação a 2K para uma estrutura contendo uma camada de QDs e outra com duas camadas empilhadas. Na estrutura de



uma camada, como mostra a figura 3.4(a), todos os *QDs* têm a mesma probabilidade de ocupação e também de emissão. Os elétrons que estão na *WL* são igualmente *capturados* pelos *QDs* de diferentes tamanhos. No caso de *QDs* empilhados, figura 3.4 (b), também os elétrons da *WL* de ambas as camadas são igualmente capturados pelos *QDs* das duas camadas. Porém, os elétrons ocupando os *QDs* da primeira camada, considerando que são menores do que os da segunda camada, têm maior probabilidade de tunelarem para os *QDs* da segunda camada. Nesse caso, a emissão óptica é dominada pelos *QDs* da segunda camada que, na média, têm energia menor (tamanho maior) do que os da primeira camada.

Como o acoplamento e o tunelamento do elétron dependem da espessura  $d$  de *GaAs*, ao aumentarmos a separação entre os *QDs* das duas camadas ambos os efeitos diminuí, aumentando a energia do pico de emissão de *PL*. Portanto, não podemos distinguir, nestes casos, qual é o efeito dominante.

### **3.2.2 Medidas de *PL-CW* em função da temperatura**

A seguir, mostraremos os resultados obtidos através medidas de *PL* com baixa intensidade de excitação, em modo contínuo, e variando a temperatura das amostras de 2 K a ~ 120 K. Através dessas medidas podemos observar o comportamento da dinâmica dos elétrons no sistema quando estes ganham energia térmica.

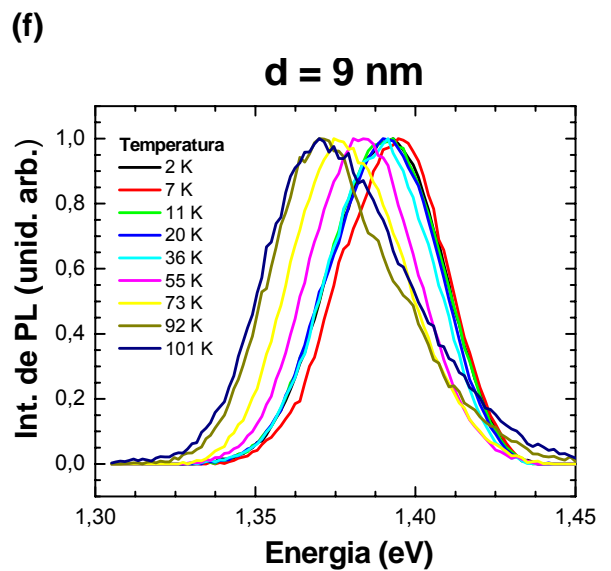
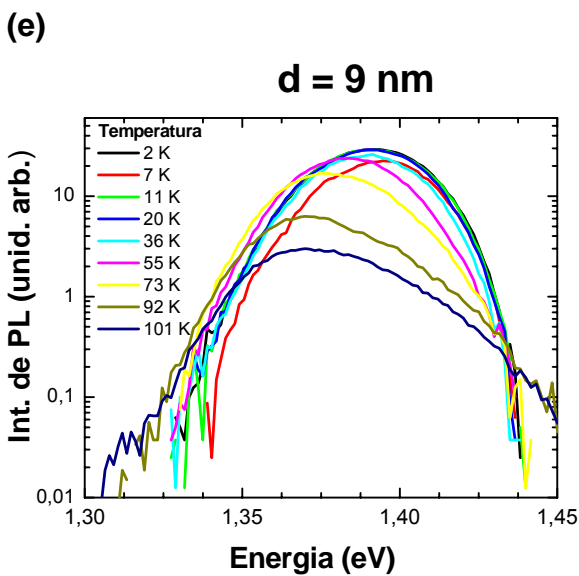
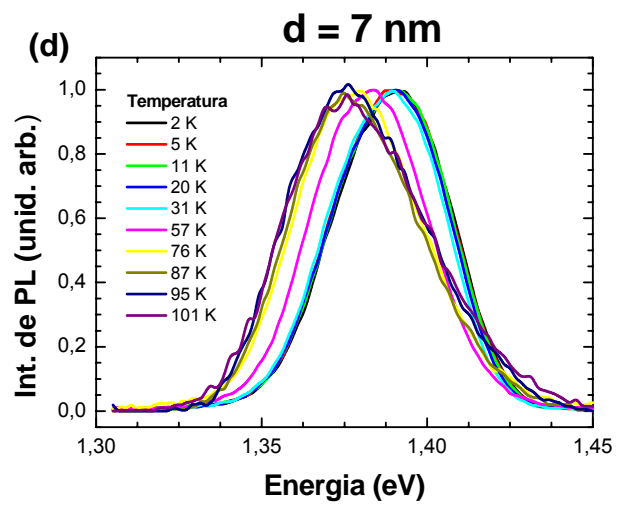
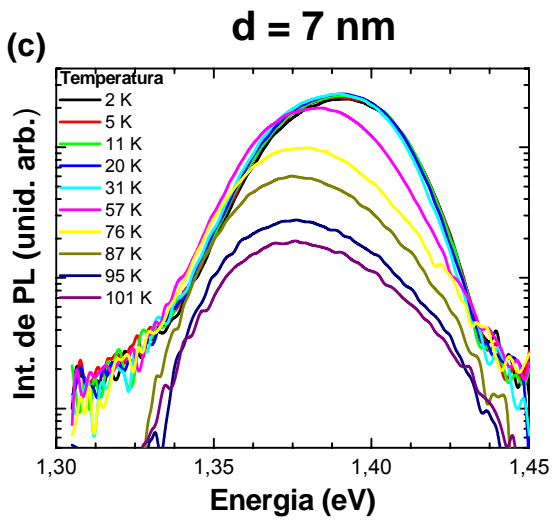
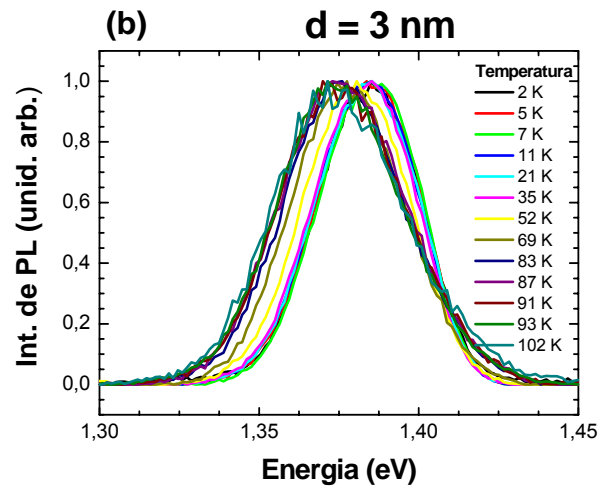
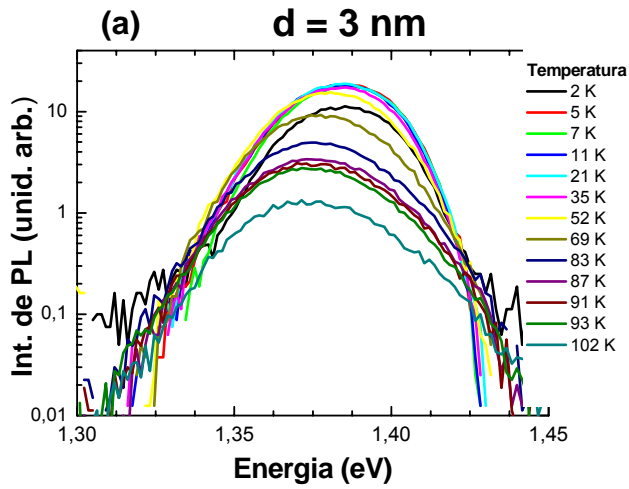
As figuras 3.5 e 3.6 mostram os espectros de *PL* para as amostras com dupla camadas empilhadas de *QDs*, com  $d$  igual a 3, 7, 9, 12 nm, e para a amostra de uma

camada, todas com a intensidade absoluta de *PL* em escala logarítmica (figura da esquerda) e a intensidade de *PL* normalizada em escala linear (figura da direita).

Em todas as amostras, podemos observar dois fenômenos que ocorrem com o aumento da temperatura: i) o *deslocamento do pico de PL para a região de menor energia (redução da energia de transição)* e ii) *a redução da intensidade de PL*.

Notamos que nos espectros de *PL* dessas amostras (figuras 3.5 e 3.6 na escala logarítmica) ocorre um acréscimo de intensidade de *PL* quando a temperatura aumenta de 2 K para ~ 10K. Em seguida, essa intensidade permanece praticamente constante até aproximadamente 30 K. Depois ela decai gradualmente até perder a nitidez do sinal de *PL* em aproximadamente 110K (*não mostrado no gráfico para não dificultar a visualização dos demais*). Esse pequeno aumento na intensidade de *PL* a baixas temperaturas é um assunto ainda em discussão.

Quando analisamos o comportamento da *energia do pico* de *PL* com a temperatura (figuras 3.5 e 3.6 na *escala linear*), notamos que ela permanece constante até aproximadamente 30 K, depois há um decréscimo da energia. A variação da energia de transição com o aumento de temperatura na amostra de uma camada, figura 3.6(b), é bem maior do que a de amostras de camadas empilhadas.



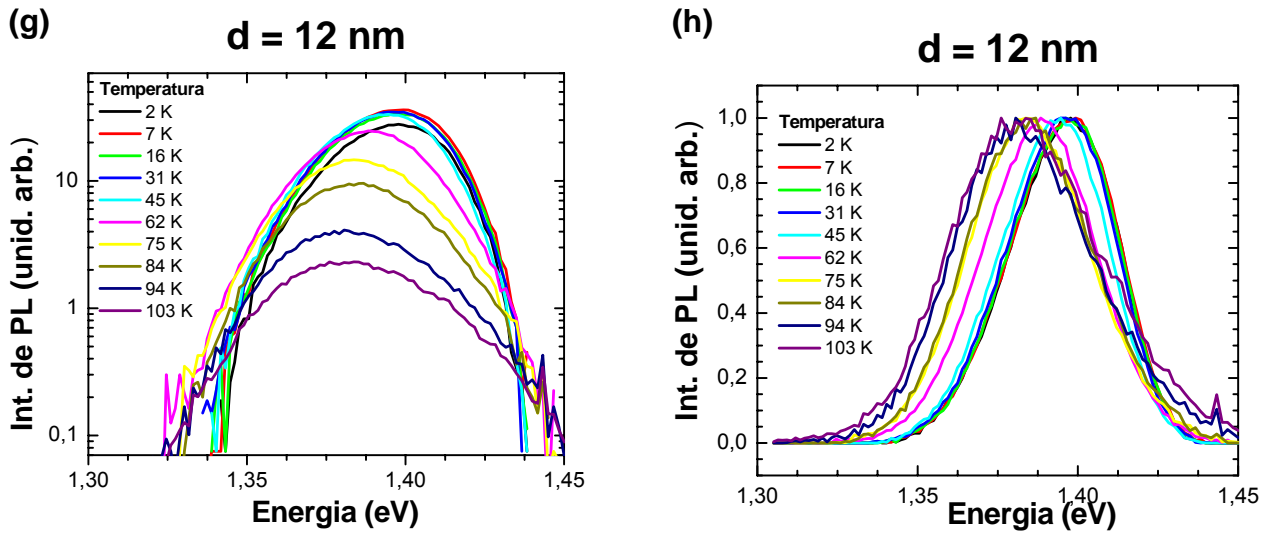


Fig. 3.5: Espectro de *PL* em função da temperatura em escala logarítmica, à esquerda, e linear normalizada, a direita, para amostras de camadas empilhadas com  $d = 3$  nm (a) e (b); 7 nm (c) e (d); 9 nm (e) e (f), e 12 nm (g) e (h).

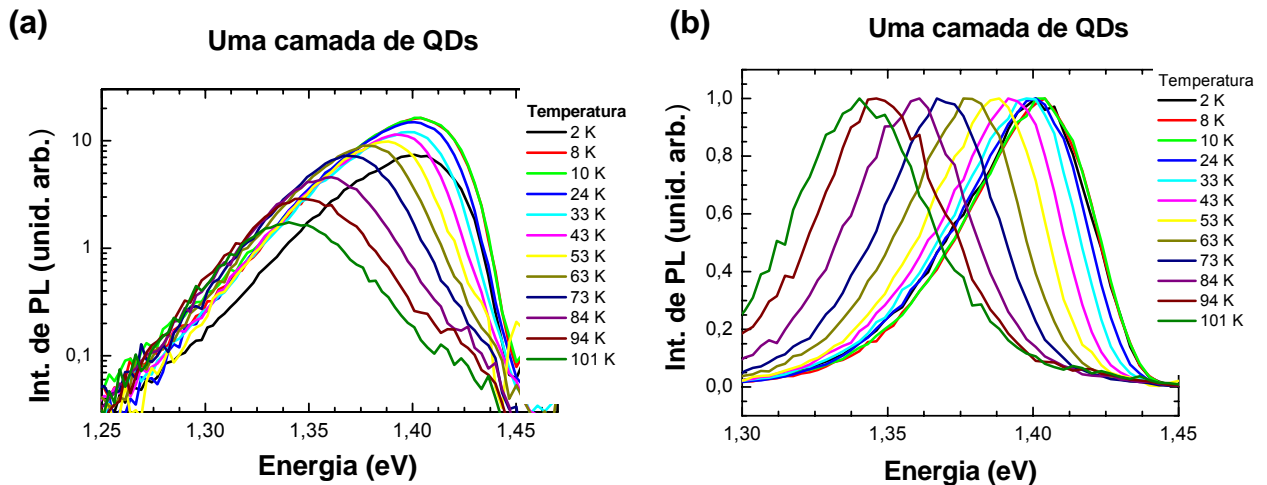


Fig. 3.6: Espectro de *PL* em função da temperatura em escala logarítmica, à esquerda, e linear normalizada, a direita, para amostra de uma camadas (a) e (b), respectivamente.

Na figura 3.7(a) apresentamos a energia do pico da banda de emissão em função da temperatura de todas as amostras. Para melhor compararmos o comportamento da energia de transição com a temperatura nas amostras de *QDs* com a variação da energia de *gap* dos *bulks*, fizemos um gráfico da variação da energia de transição ( $\Delta E_{trans}$ ) em função da temperatura,  $\Delta E_{trans} = E_{trans}(T) - E_{trans}(2K)$ , onde  $E_{trans}(2K)$

é a energia do pico de PL a 2 K. Nessa figura mostramos também a variação da energia de *gap* com a temperatura do *bulk* dos materiais *GaAs* e *InP*, que são muito parecidas. Essa variação da energia do *gap* está relacionada à variação dos parâmetros de rede com a temperatura e foi calculada pela equação de Varshini [Varshini,1967]:

$$E_g = E_g(0) - S_v k \theta_v \left| \frac{T^2}{\theta_v^2 + \theta_v T} \right| ; \quad (\text{eq. 3.1})$$

onde  $E_g(0)$  é a energia de *gap* a zero K,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $S_v$  e  $\theta_v$  são os parâmetros de ajuste que dependem do material. Os valores destes parâmetros estão listados na tabela 3.3 [Beaudoin,97]:

	GaAs	InP
$E_g(0)$ (eV)	1,5191	1,4236
$S_v$	6,3	5,35
$\theta_v$ (K)	199,4	228,0

Tab. 3.3: Parâmetros de ajuste para a equação 3.1 para o *bulk* de *GaAs* e *InP*.

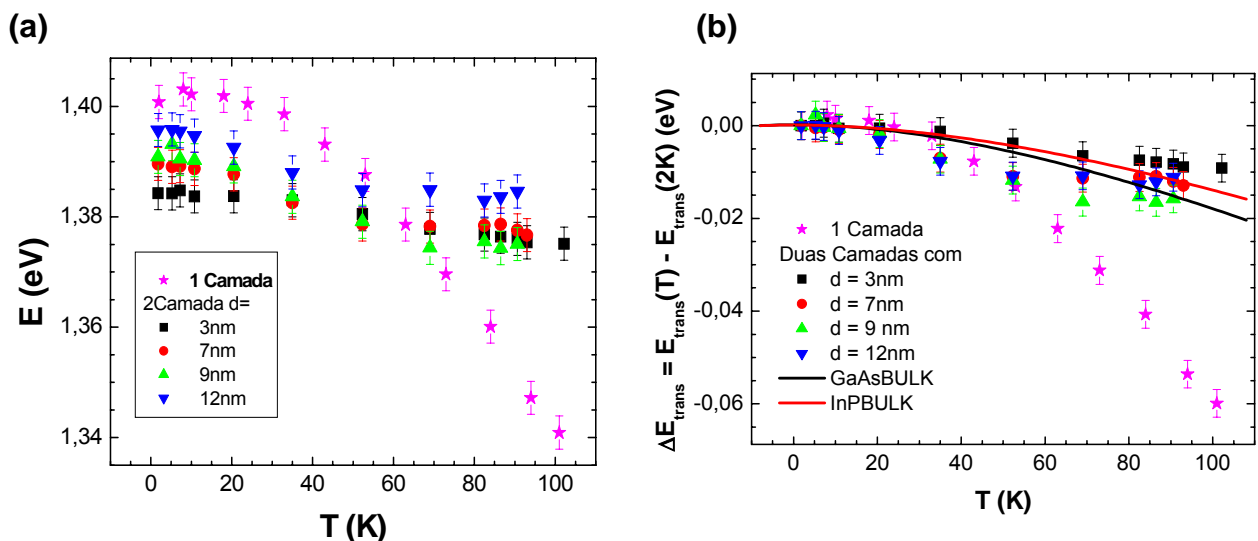


Fig. 3.7: (a) Energia de transição em função da temperatura; (b) Variação da energia de transição em função da temperatura; para todas as amostras analisadas.

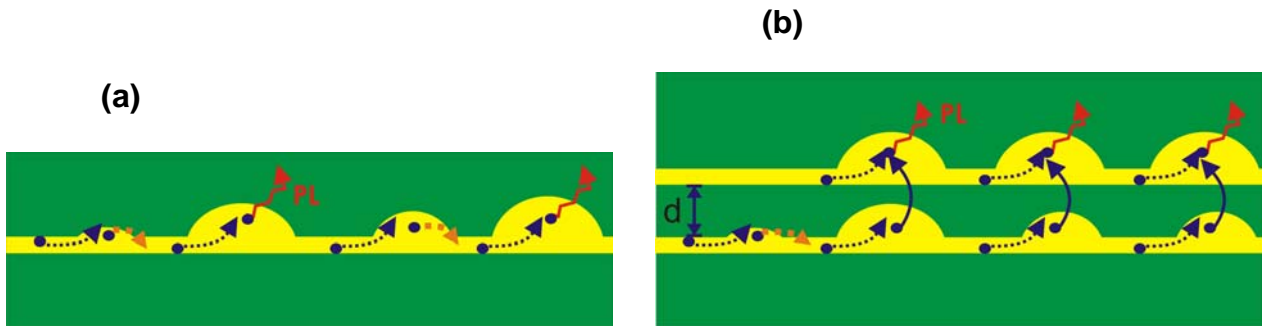
Podemos notar na figura 3.7 que a energia de transição da amostra de uma camada varia bem mais com a temperatura do que a das amostras com camadas empilhadas. Para as amostras de camadas empilhadas a energia do pico de *PL* tendem a acompanhar a variação da energia de *gap* do *bulk* de *InP* e *GaAs* com a temperatura.

O deslocamento significativo da energia do pico de *PL* para a região de baixa energia com o aumento da temperatura é um típico comportamento de sistemas com apenas uma camada de *QDs*, e é atribuído aos efeitos bem conhecidos de excitação térmica e transferência dos portadores de cargas [Heitz,1998; Kang,2001; Hatarni, 2003; Chang,2003, e outros].

Na figura 3.8(a), apresentamos o diagrama da dinâmica dos elétrons a altas temperaturas para uma estrutura de uma camada de *QDs*. Com o aumento da temperatura, os elétrons fracamente localizados nos *QDs* pequenos são termicamente excitados para *wetting layer (WL)* e podem se transferir para outras regiões da *WL* e serem eventualmente capturados por outros *QDs*. Se um elétron encontra-se em um *QD* de nível de energia mais baixo (*QD* maiores), a probabilidade de ser excitado termicamente é menor e assim permanecerá confinado até se recombinar com o buraco. Desse modo, a excitação térmica tende sempre a favorecer a recombinação dos portadores de cargas nos *QDs* de menor energia com o aumento da temperatura, deslocando a energia do pico de emissão óptica para menor energia.

No entanto, esse deslocamento significativo para baixa energia não é observado nas amostras com camadas empilhadas. Esse fato indica que outros efeitos, como o tunelamento de elétron, devem redistribuir os elétrons nos *QDs* de diferentes tamanhos. Para o caso do efeito de tunelamento, ele é independente da temperatura.

A figura 3.8(b) mostra um diagrama dos processos de transferência de portadores, tunelamento e recombinação quando aumenta a temperatura nas estruturas de duas camadas de *QDs*. O elétron que se encontra em um *QD* pequeno é excitado termicamente para a *WL* e em seguida, é capturado por um *QD* maior, mas acaba tunelando para um *QD* da segunda camada, que na média é maior, e se recombina. Como a segunda camada tem *QDs* de tamanhos mais uniformes e esta domina a emissão óptica, a dinâmica de portadores pouco altera com o aumento da temperatura e a energia de emissão segue praticamente a variação da energia do *gap*.



**Fig. 3.8:** Dinâmica do processo de recombinação em função da temperatura para amostra com: **(a)** uma camada de *QDs*; **(b)** duas camadas de *QDs*.

A redução da intensidade de *PL* com aumento de temperatura, observada nas figuras 3.5 e 3.6, está relacionada com a excitação térmica dos portadores para estados de maiores energias, como já discutimos no capítulo 1. Através desses dados podemos determinar a energia de ativação térmica, ajustando a equação 1.7 com os dados experimentais. Essa equação pode ser reescrita como:

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{1 + A_1 e^{-E_{A1}/kT} + A_2 e^{-E_{A2}/kT}} ; \quad (\text{eq. 3.2})$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann, os termos  $A_1$  e  $A_2$  são parâmetros de ajuste da equação e estão relacionados aos tempos de recombinação e da taxa de excitação

térmica dos portadores,  $E_{A1}$  e  $E_{A2}$  são as energias de ativação térmica de dois canais de excitação.

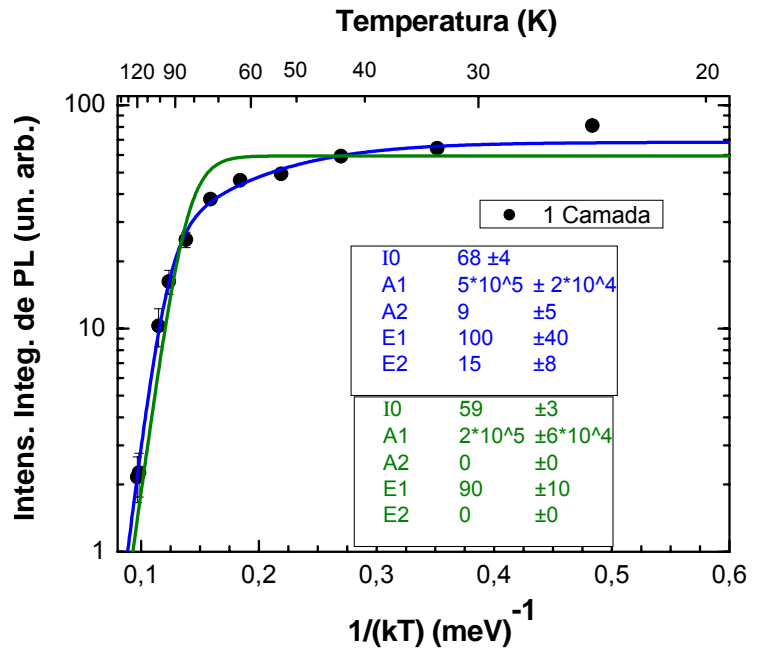
No caso de *QDs* de *InP/GaAs* a energia de ligação do buraco é bem menor que a energia para arrancar o elétron do *QD*, pois o buraco precisa apenas de energia para romper a atração colombiana, enquanto o elétron precisa também de energia para vencer o confinamento do *QD*.

A figura 3.9 mostra o gráfico de intensidade integrada de *PL* em função de  $1/kT$  com curvas teóricas dadas pela equação 3.2 para a amostra de uma camada: uma curva teórica, considerando somente uma exponencial no denominador (curva verde), e outra, com duas exponenciais (curva azul). Notamos que a equação 3.2 com uma exponencial não tem uma boa concordância com os dados experimentais, enquanto que para duas exponenciais, isto é, dois canais de excitação, têm melhor concordância. Os valores de  $E_{A1}$  nos dois ajustes têm valores próximos e o  $E_{A2}$  tem um valor bem menor do que  $E_{A1}$ .

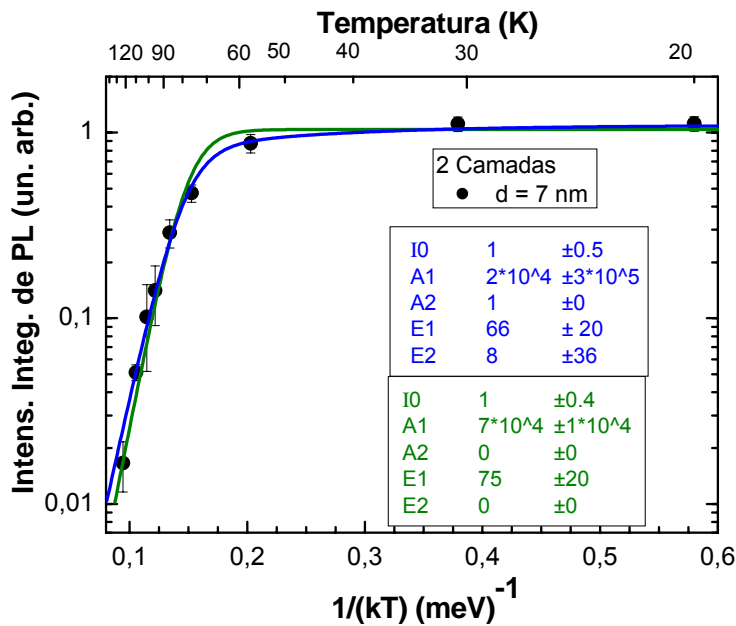
Os resultados dos ajustes mostram, portanto, que a equação com duas exponenciais descreve melhor os nossos dados experimentais. Os valores obtidos de energia de ativação térmica são  $E_{A1} = 100 \pm 40$  meV e  $E_{A2} = 15 \pm 8$  meV. O valor de  $E_{A2}$ , que é menor, está bem próximo dos valores obtidos teoricamente para a energia de ligação do éxciton (veja a tabela 1.1 do capítulo 1) que é também a energia de ligação ou excitação do buraco. A energia de ativação maior deve, portanto, estar relacionada com a excitação térmica do elétron, que será discutida mais adiante.



**Fig. 3.9:** Intensidade integrada de *PL* versus  $1/kT$  para a amostra de uma camada e o ajuste a equação 3.2 com uma ou duas energia de ativação.



Os mesmos ajustes foram feitos para as amostras de duas camadas empilhadas utilizando a equação com uma e duas energias de ativação para comparação. Porém, notamos que ambos os ajustes resultam no mesmo valor de  $E_{A1}$  e para o ajuste de duas exponenciais a *incerteza* na determinação do valor de  $E_{A2}$  é bastante grande. Como o ajuste da eq. 3.2 com uma exponencial descreve relativamente bem os dados experimentais optamos por utilizar essa equação para analisar os dados de QDs empilhados. Na figura 3.10 mostramos o ajuste dos dados da amostra com  $d = 7$  nm. A energia de ativação obtida é  $E_{A1} = 75 \pm 20$  meV. Tal valor é maior do que a energia de ligação do éxciton ou do buraco e, assim, consideramo-lo como sendo a energia de ativação térmica do elétron.



**Fig. 3.10:** Intensidade integrada de *PL* versus  $1/kT$  para a amostra de duas camadas com  $d = 7$  nm e o ajuste da eq. 3.2 com uma e duas exponenciais no denominador. No ajuste da equação com duas exponenciais tivemos que fixar o valor de  $A_2$  para forçar a convergência. Portanto,  $A_2$  é um valor artificial.

A figura 3.11 mostra a intensidade integrada de *PL* versus  $1/kT$  para todas as amostras analisadas. Observe o mesmo comportamento das curvas nas amostras de *QDs* empilhados e que também possuem comportamento muito similar à curva da amostra de uma camada de *QDs*, exceto na região de baixa temperatura. Os ajustes de curvas desses dados experimentais dão, praticamente, o mesmo valor de energia de ativação obtida para a amostra com  $d = 7$  nm mostrados na Fig. 3.9 e por isso, não apresentamos aqui as curvas dos ajustes das outras amostras de *QDs* empilhados.

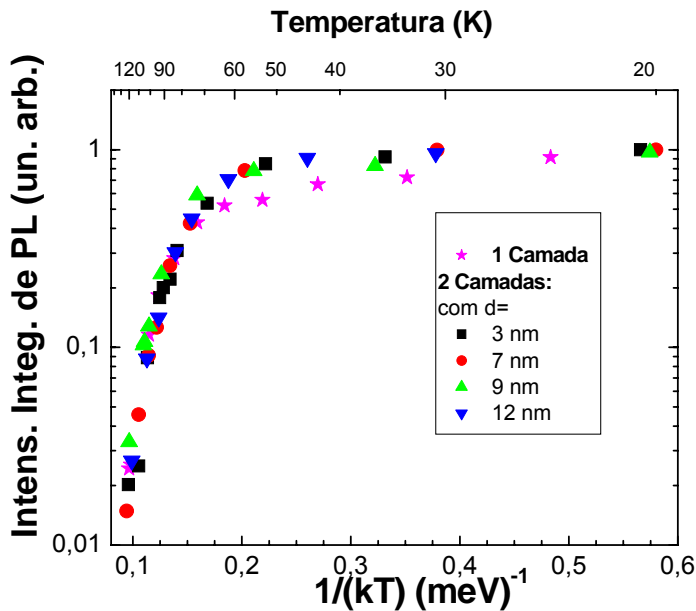
A dúvida que fica, no entanto, é porque as amostras de duas camadas de *QDs* não apresentam o sinal de ativação térmica de baixa energia, correspondente à ativação térmica do buraco, como foi observado na amostra de uma camada de *QDs*. Uma possível explicação pode estar nos parâmetros  $A_1$  e  $A_2$ . O ajuste de apenas uma energia de ativação ocorre devido o valor  $A_1$ , da Eq. 3.2, ser bem maior que o valor de  $A_2$ . As expressões de  $A_1$  e  $A_2$  são (eq. 1.8, veja também fig. 1.7):

$$A_1 = \left( \frac{\tau_R}{\tau_{Ae}} \right) \quad \text{e} \quad A_2 = \left( \frac{\tau_R}{\tau_{Ab}} \right) \quad ; \quad (\text{eq. 3.3})$$

Isso implica que, pelos resultados descritos acima, a razão  $\frac{A_1}{A_2} =$

$$\left( \frac{\tau_{Ab}}{\tau_{Ae}} \right) (2 \text{ camadas}) \gg \left( \frac{\tau_{Ab}}{\tau_{Ae}} \right) (1 \text{ camada}),$$

Nos ajustes de  $A_2$  das amostras com duas camadas há uma incerteza muito grande e, portanto, não podemos utilizar esse valor para comparar com o da amostra de uma camada. De qualquer forma, é possível que a taxa de excitação térmica do buraco comparada com a do elétron seja pouco efetiva na amostra de duas camadas de *QDs* do que na de uma camada. Na realidade, excitação térmica dos elétrons é mais efetiva do que a do buraco já na amostra de uma camada. Para a melhor compreensão desses resultados é necessário um estudo mais detalhado realizando medidas complementares.



**Fig. 3.11:** Intensidade integrada de PL em função do inverso de  $kT$ .

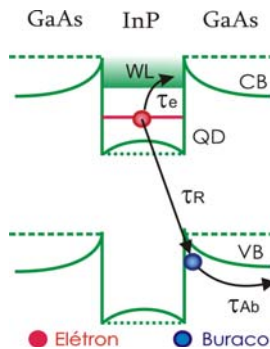
Voltando À discussão sobre a energia de ativação  $E_{A1}$ , analisamos algumas energias envolvidas no sistema, como a de transição dos QDs, da WL e da energia do *gap* de GaAs, mostradas na tabela 3.4. Baseado nos dados da figura 3.10, de  $I_{PL}$  vs. inverso da temperatura, a intensidade de PL se torna nula efetivamente a temperatura  $\sim 100$ K. Na figura 3.6, de  $E_{Trans}$  versus temperatura, a essa temperatura a energia de transição dos QDs da amostra de uma camada é  $\sim 1,344$  eV, que é bem menor do que a energia média da transição dos QDs das amostras de duas camadas, que na média é  $\sim 1,380$  eV. A energia de transição da WL é  $\sim 1,460$ eV à temperatura de 2 K, como observado por Godoy [Godoy,tese doutorado, PRB]. Estimamos a energia de transição da WL a 100 K usando equação 3.1, para variação da energia do *gap* do InP. Incluímos também na tabela 3.4 a energia do *gap* do GaAs a 100K ( $\sim 1,502$ eV), que também foi estimada através da equação 3.1 sabendo que a 2 K esta energia é 1,52 eV.

Amostra a 100K	$h\nu_{QD}$ (eV)	$h\nu_{WL}$ (eV)	$h\nu_{WL} - h\nu_{QD}$ (meV)	$E_{gap}$ (GaAs) (eV)	$E_{GaAs} - h\nu_{QD}$ (meV)
<b>2 camadas com d =</b>					
<b>3 nm</b>	1,374	1,444	70	1,502	128
<b>7 nm</b>	1,376	“	68	“	126
<b>9 nm</b>	1,377	“	67	“	125
<b>12 nm</b>	1,384	“	60	“	118
<b>1 camada</b>	1,341	“	103	“	161

**Tab.3.4:** Energia de emissão dos QDs e da WL, e a  $E_{gap}$  (GaAs) à temperatura de 100K.

Quando analisamos a energia dos QDs que emitem a  $\sim 100$  K e a energia de emissão da PL pela *wetting layer* a essa temperatura, observamos que as diferenças entre esses valores estão próximos aos valores obtidos para energia de ativação

térmica do elétron,  $E_{A1}$ . Note que  $E_{A1}$  é menor do que a energia da barreira de *GaAs*, coluna 6 da tabela 3.4. Isso sugere que o aumento da temperatura faz com que os elétrons distribuídos no *QDs* sejam excitados termicamente para a *WL* e, em seguida, são capturados por centros não radiativos ou reexcitados para a barreira de *GaAs*, reduzindo a intensidade integrada de *PL*. A figura 3.12 mostra um diagrama ilustrativo de ativação térmica do elétron para a *WL* e do buraco para a camada de *GaAs* em nossas amostras.



**Fig.3.12:** Diagrama ilustrativo da ativação térmica do elétron e do buraco em um QD de InP/GaAs.

Nos sistemas de *QDs* com alinhamento das bandas tipo-I são observadas energias de ativação térmica da ordem de centena de meV, por exemplo 80-100 meV para sistemas de *QDs* empilhados de *InAs/GaAs* [Colocci,1999] onde os autores associam essas energias como sendo a excitação térmica dos portadores dos *QDs* para a barreira de *GaAs*.

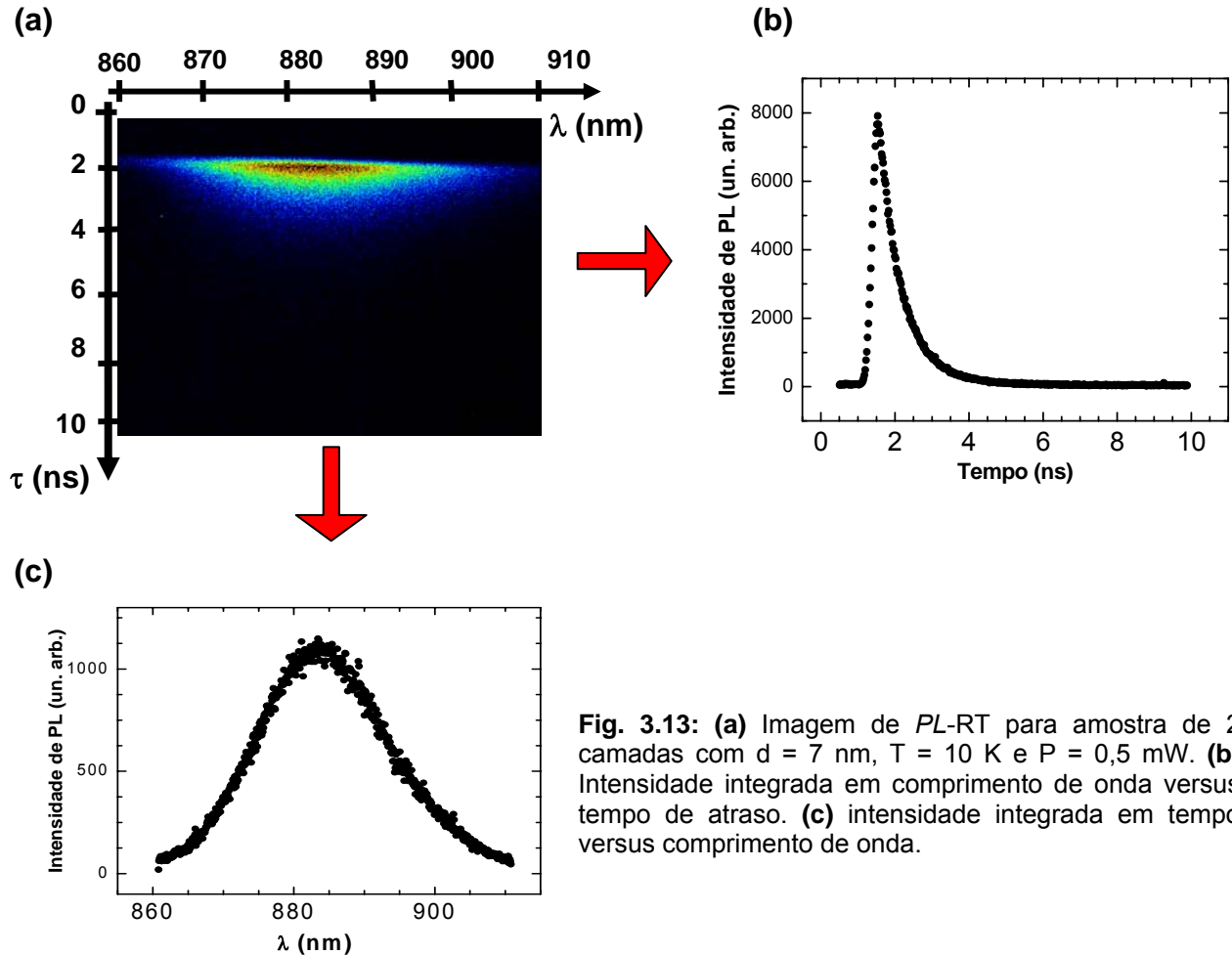
Em outros sistemas de *QDs* com alinhamento da bandas tipo-II também observam alta energia de ativação térmica, como 83 meV para os *QDs* de *Ge/Si* [Chang,2003] e 130 meV para os *QDs* de *GaSb/GaAs* [Susuki,1999]. Isso mostra que mesmo em sistemas de *QDs* com alinhamento das bandas tipo-II, onde um dos portadores do *QD* é fracamente ligado por atração coulombiana, o que domina é a

excitação térmica do portador que está fortemente confinado. A recaptura do portador levemente ligado, surpreendentemente, parece ser eficiente nesses sistemas. Essa é, portanto, uma questão ainda aberta que deve ser investigada com detalhe.

### 3.2.3 Medidas de PL-RT a baixa temperatura

As medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (*PL-RT*) foram realizadas através do sistema de *streak camera*, descrito no capítulo 3, utilizando um laser de titânio-safira com linha de emissão em 800 nm como fonte de excitação. Através das medidas de *PL-RT* pelo sistema de *streak camera* podemos obter simultaneamente a intensidade de *PL* em função do comprimento de onda e do tempo. A figura 3.13 (a) mostra a imagem típica obtida, neste sistema, para a amostra de *QDs* de camadas empilhadas com  $d = 7$  nm, a temperatura de 10K e uma potência de excitação do laser de 0,5 mW. O eixo horizontal representa o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da luminescência, o eixo vertical o tempo ( $t$ ) e as cores indicam a intensidade ( $I$ ) de *PL*.

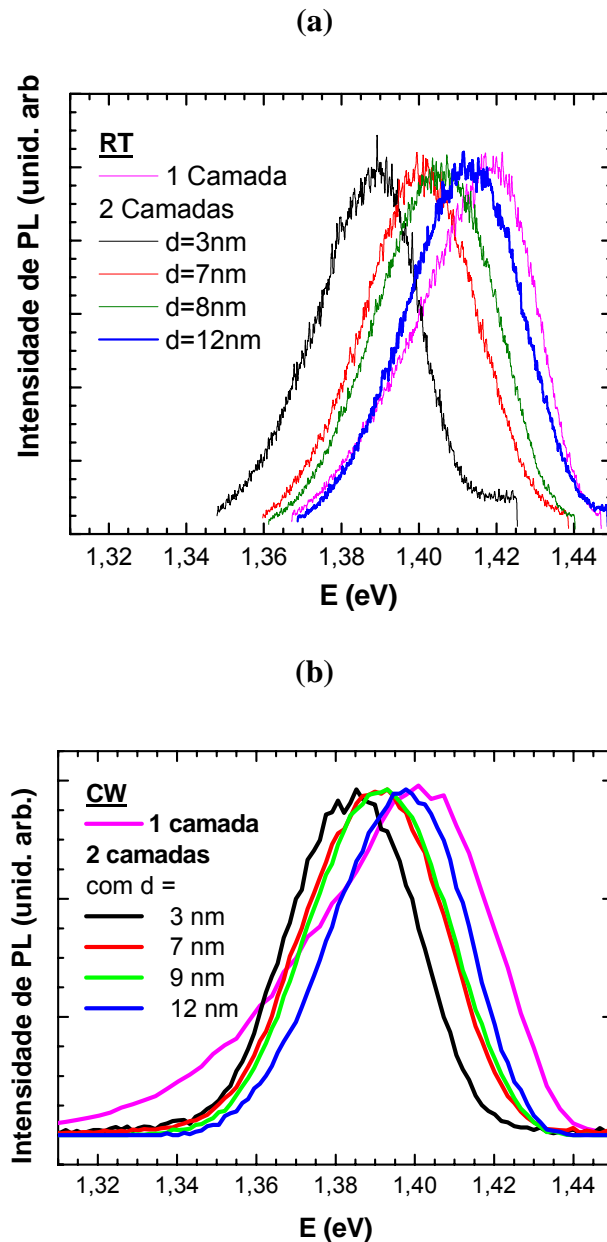
Também podemos analisar separadamente a dependência da intensidade de *PL* em função do tempo, figura 3.13 (b), ou do comprimento de onda, figura 3.13 (c), com a vantagem de podermos analisar o comportamento dessas grandezas sob uma única medida. O gráfico da figuras 3.13 (b) é obtido para o comprimento de onda integrado de 860,8 nm á 910,9 nm, ou seja, é uma média do decaimento temporal neste intervalo de comprimento de onda. E o gráfico da figura 3.13 (c) é obtido para um tempo de integração de 10ns.



**Fig. 3.13:** (a) Imagem de *PL-RT* para amostra de 2 camadas com  $d = 7$  nm,  $T = 10$  K e  $P = 0,5$  mW. (b) Intensidade integrada em comprimento de onda versus tempo de atraso. (c) intensidade integrada em tempo versus comprimento de onda.

Inicialmente comparamos os espectros de *PL* integrado no tempo dos *QDs* obtidos através de *PL-RT* com os espectros obtidos por *PL-CW* (veja a figura 3.14). Apresentamos os espectros de *PL* obtidos por *RT* integrado em 10ns para todas as amostras. Em todas as amostras foi observado o deslocamento para a região de maior energia para o espectro de *PL-RT* em relação ao de *PL-CW*. Além disso, notamos que o espectro da amostra de uma camada é mais simétrico para a medida de *PL-RT*. Esses resultados sugerem que a excitação pulsada favorece a população dos *QDs* de menor tamanho, enquanto que na excitação por laser de feixe contínuo a recombinação

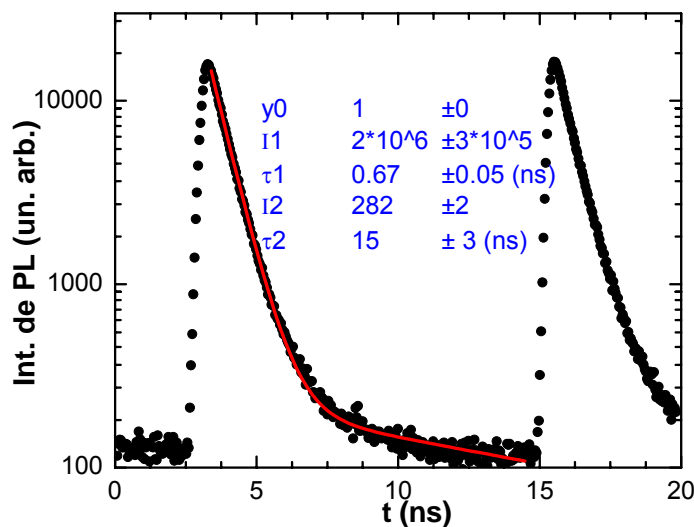
dos QDs maiores é dominante, principalmente, na amostra de uma camada, que apresenta QDs grandes opticamente ativos. A dinâmica de portadores entre excitações pulsadas e contínuas é um assunto bastante complexo quando se trata de sistemas como QDs auto-organizados e, para entendermos melhor essa diferença na energia das bandas de emissão óptica, é necessário um estudo mais detalhado.



**Fig. 3.14:** Espectro de PL normalizado obtidas por (a) PL-RT e (b) PL-CW das amostras de camadas empilhadas com  $d = 3, 7, 9$  e  $12$  nm e da amostra de uma camada, medidas à temperatura de 2 K.



Agora vamos analisar mais detalhadamente a variação da intensidade de *PL* com o tempo de atraso nas nossas amostras. A figura 3.15 mostra o gráfico mono-logaritmo da intensidade de *PL* versus tempo de atraso da amostra de camadas empilhadas com  $d = 7$  nm, integrando em comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 862,8 nm a 911,9 nm. Podemos observar dois picos que correspondem aos dois pulsos do laser que tem um período de repetição de aproximadamente 12 ns. Em cada pulso tem-se, inicialmente, um súbito aumento da intensidade com o tempo, seguido de um decaimento exponencial. A subida da intensidade mostra a relaxação rápida dos portadores para os *QDs* após a excitação com pulso de laser, devido à interação com fônons. Este é um canal eficiente de relaxação, cujo tempo de interação é estimado ser de alguns picos-segundos.



**Fig. 3.15:** Intensidade de PL integrado no comprimento de onda em função do tempo de atraso da amostra de 2 camadas de *QDs* com  $d = 7$  nm, medida a  $T = 2$  K e  $P = 0,5$  mW. A figura mostra os decaimentos correspondentes aos dois pulsos do laser.

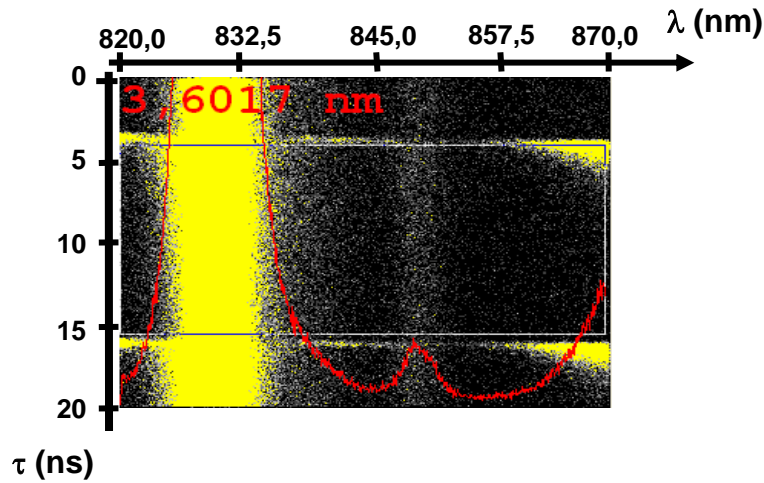
Analisando o decaimento temporal de PL, observamos que este é um decaimento bi-exponencial, (com duas exponenciais da eqs. 1.13),

$$I = I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2} ; \quad (\text{eq. 3.4})$$

onde estão envolvidos dois tempos de vida. O tempo de *decaimento curto*, que corresponde à *PL* intensa, está relacionado ao tempo de vida dos portadores nos *QDs*. O tempo de *decaimento longo* e de fraca intensidade de *PL* está relacionado a réplicas de fônons ópticos da recombinação doador-aceitador (D-A) da camada de *GaAs*.

A recombinação D-A tem uma banda de emissão com intensidade relativamente forte (veja espectro de *PL* da figura 3.2), cuja posição do pico é 1,495 eV. A réplica de fônon óptico longitudinal (energia de vibração de 36 meV em *GaAs*) dessa recombinação é geralmente observada em compostos como *GaAs*. Duas dessas réplicas coincidem com a banda de emissão dos *QDs*, produzindo um segundo decaimento temporal do espectro.

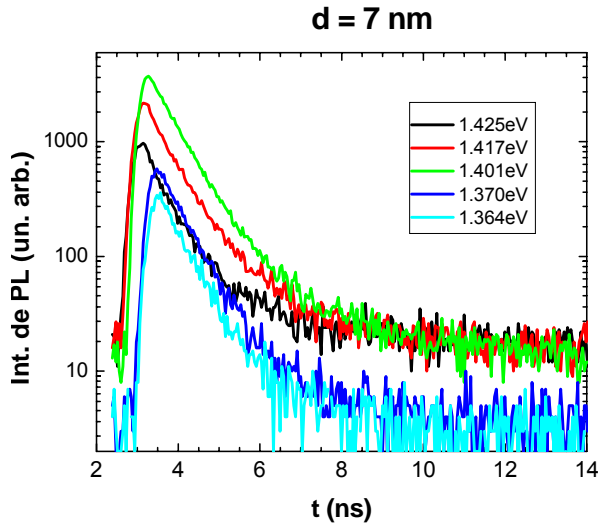
A figura 3.16 mostra a *imagem* de *PL-RT* correspondente à região de emissão óptica do doador-aceitador para a amostra de duas camadas com  $d = 9$  nm. A figura mostra também o espectro de *PL* integrado no tempo (curva vermelha). A emissão intensa em  $\lambda \sim 830$  nm é exatamente à recombinação D-A da barreira de *GaAs*. Logo a direita, temos um pico menos intenso que é a primeira réplica devido à interação com fônon óptico longitudinal. No canto direito, temos o início da emissão dos *QDs*. Obtivemos, através de ajuste exponencial da intensidade de *PL* versus tempo de atraso, um tempo de decaimento de *PL* para a recombinação D-A do *GaAs*  $\geq 26$  ns, um tempo maior do que o da repetição dos pulsos de laser.



**Fig. 3.16:** Imagem de *PL-RT* obtida por *streak camera* para a amostra com duas camadas com  $d = 9$  nm na região de emissão óptica do doador-aceitador do GaAs. Incluímos também o espectro de *PL* integrado em tempo.

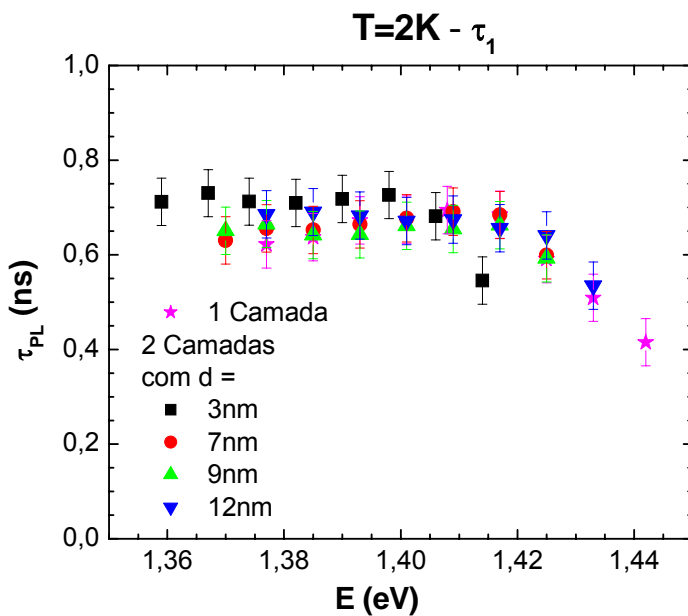
Sabendo, então, que a emissão referente ao tempo de decaimento longo é devido à réplica de fônons da recombinação D-A do GaAs, podemos ajustando da equação 3.4 ao decaimento temporal de *PL* para estimar tempo de vida dos portadores de cargas nos *QDs*, com o espectro integrado em toda energia de *PL* dos *QDs*. Surpreendentemente, obtivemos o tempo de vida praticamente iguais, aproximadamente a  $0,67 \pm 0,05$  ns, tanto para a amostra de uma camada, como também para as amostras empilhadas com diferentes  $d$ 's.

Em vez de analisarmos o tempo de decaimento integrando em todas as emissões dos *QDs*, podemos correlacionar o tempo de vida com a energia de emissão do espectro e assim analisar o tempo de vida do éxciton para diferentes tamanhos de *QDs*. A figura 3.17 mostra a intensidade de *PL* (na escala log.), em função do tempo, para algumas energias de emissão de *PL* para a amostra de *QDs* empilhados com  $d = 7$  nm. Podemos observar que tanto o decaimento temporal referente à emissão dos *QDs*, bem como a do D-A, pouco variam com a energia de emissão, mas em ambos há uma variação da intensidade de emissão devido à distribuição da emissão de *PL* com  $\lambda$ .



**Fig. 3.17:** Intensidade integrada de PL em função do tempo da amostra de 2 camadas com  $d = 7\text{nm}$  medida a  $T = 2\text{ K}$  e  $P = 0,5\text{ mW}$ , para algumas energias de emissão.

A figura 3.18 resume o resultado da análise do decaimento temporal de PL nos QDs para diferentes energias de emissão de todas as amostras. Podemos observar que o tempo de decaimento pouco varia entre as amostras, mantendo constante em quase todo o espectro, exceto na região bem maior de energia de emissão. Essa redução do tempo de decaimento de PL corresponde à emissão dos QDs de menores tamanhos. Isso pode estar relacionado com a transferência dos portadores de cargas para os QDs de menor energia, mesmo a baixa temperatura.



**Fig. 3.18:** Tempo de decaimento de PL de todas as amostras em função da energia de emissão.

Surpreendentemente, os valores obtidos de tempo de decaimento de PL nos nossos QDs a 2 K são bem menores do que o valor esperado teoricamente para o tempo de recombinação do exciton. Em sistemas de QDs com alinhamento de banda do tipo-II, o tempo de recombinação dos portadores varia de alguns ns a dezenas de ns, dependendo do tamanho do QD e do número de camadas (veja tabela 1.2 da seção 1.11). O decaimento rápido de PL pode ser devido à transferência dos portadores de cargas para outros *centros de capturas*. Um fator que pode contribuir para obter esse tempo curto, que ainda necessita de uma investigação detalhada, é a distribuição da função de onda do buraco no nosso sistema que se estende a dezenas de nanômetros na camada de GaAs. Essa distribuição de função de onda pode contribuir com uma maior superposição entre a função de onda do buraco e os centros de capturas, aumentando assim a chance de captura. Como o tempo de decaimento de PL,  $\tau_{PL}$ , está relacionado com  $\tau_R$  (tempo de recombinação) e  $\tau_{nR}$  (tempo de captura por outros centros) através da relação

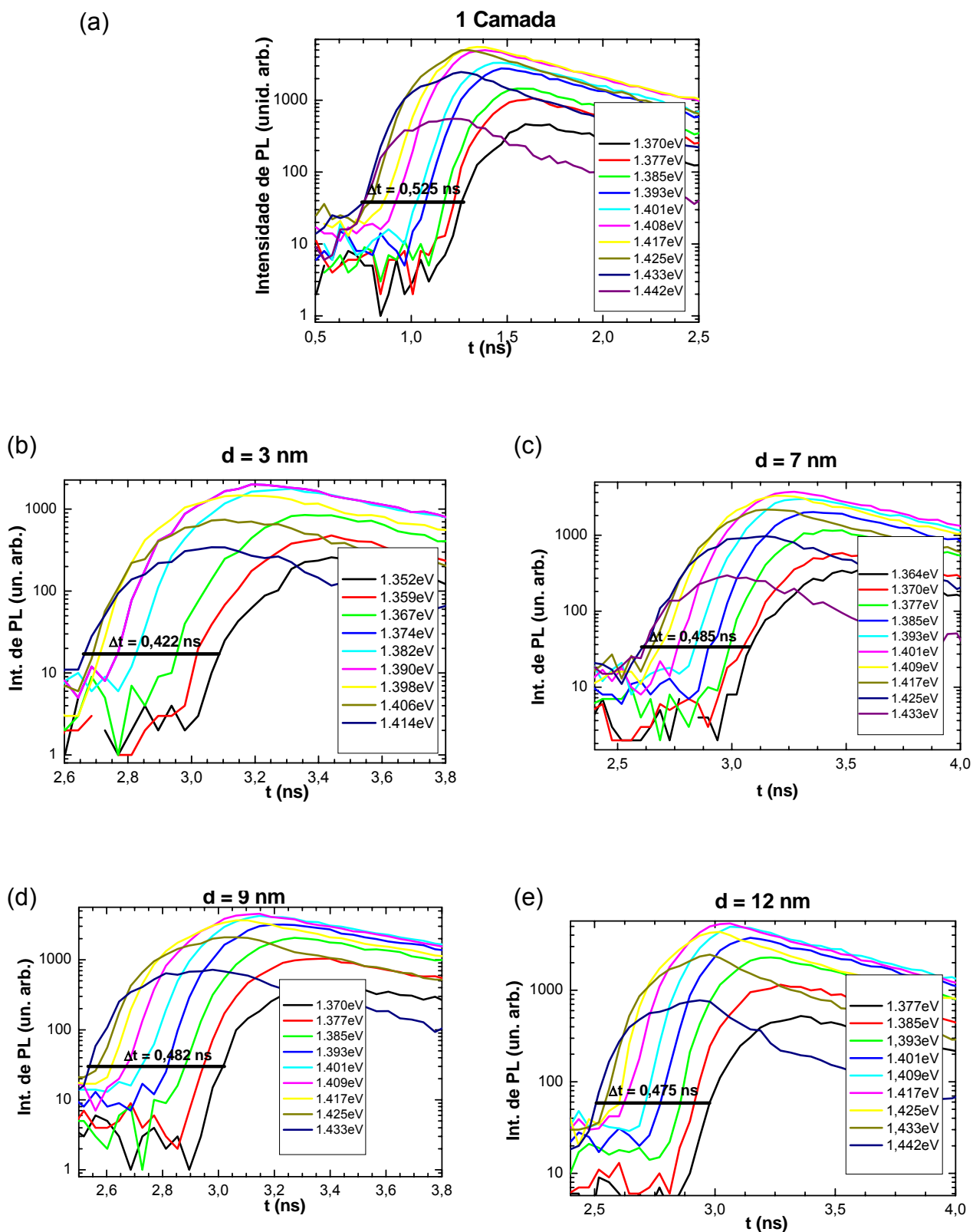
$$\frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{nR}} ; \quad (\text{eq.3.5})$$

e, se no nosso caso,  $\tau_{nR} \ll \tau_R$  então  $\tau_{PL}$  será dominado pelo  $\tau_{nR}$ .

Trabalhos realizados em outros QDs tipo-II como GaSb/GaAs [Sun,1996; Acame,1998] têm mostrado um tempo de decaimento de PL  $\sim 5$ ns ou maiores, que é um tempo relativamente longo e consistente com interfaces do tipo-II. No entanto, nesses trabalhos os autores usaram barreiras de AlGaAs [Sun,1996; Hatami,1998] para confinar os elétrons ao longo da direção de crescimento, como um poço quântico.

Assim, o confinamento dos portadores que se encontram na barreira do QD pode reduzir a superposição das funções de onda entre os elétrons e os centros de capturas.

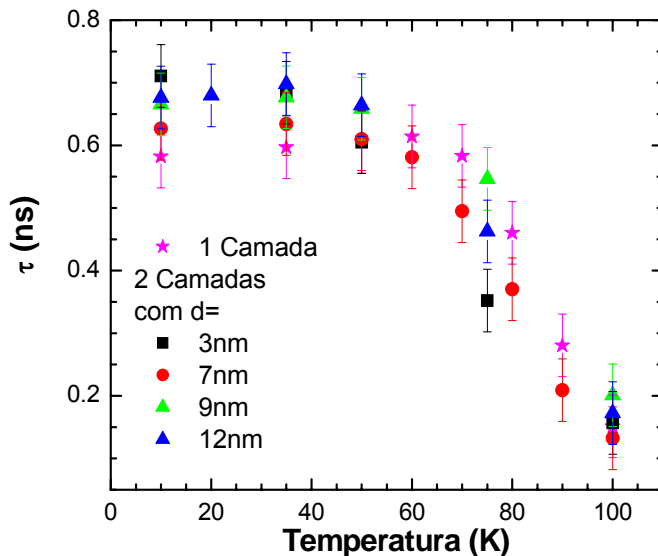
Além do tempo de decaimento de *PL* podemos analisar o tempo de relaxação dos portadores para *QDs* através da subida da intensidade de *PL*. A figura 3.19 mostra a figura ampliada da intensidade de *PL* em função do tempo nos instantes próximos da excitação dos portadores para todas as amostras analisadas a baixa temperatura. Observamos um sistemático atraso na emissão dos *QDs* com a diminuição da energia de emissão. Esse atraso chega a  $\sim 0,5\text{ns}$  entre a emissão de menor energia e de maior energia, para todas as amostras. De alguma forma, em nossas estruturas há favorecimento da relaxação dos portadores para *QDs* menores do que os maiores. O tempo da subida (correspondente a aproximadamente ao tempo de subida de *PL* até atingir o máximo), no entanto, aparentemente não varia com a energia de emissão, que, a princípio, está relacionado com o tempo de captura,  $\tau_C$ . O efeito inclusive independe da amostra ter uma ou duas camadas de *QDs*.



**Fig. 3.19:** Intensidade de *PL* em função do tempo para a amostra de (a) uma camada; e para as amostras de duas camadas com  $d$  igual a (b) 3 nm, (c) 7 nm, (d) 9 nm e (e) 12nm.

### 3.2.4 Medidas de PL-RT em função da temperatura

A fim de analisar o efeito de temperatura sobre a dinâmica dos portadores, realizamos medidas de PL-RT, para todas as amostras, variando a temperatura de 10K a 100K. A figura 3.20 mostra o tempo de decaimento de *PL* integrado em todo espectro de emissão em função da temperatura para todas as amostras analisadas. Observamos um comportamento de  $\tau_{PL}$  vs. temperatura bastante similar para todas as amostras. O tempo de decaimento de *PL* é praticamente constante até a temperatura de aproximadamente 60 K para todas as amostras. Para temperaturas maiores, esse tempo é reduzido drasticamente.



**Fig. 3.20:** Tempo de decaimento de *PL* em função da temperatura.

O comportamento de  $\tau_{PL}$  com a temperatura pode ser descrita pela equação

1.15. Reescrevendo em outra forma

$$\tau = \frac{\tau_{PL}}{1 + A_1 e^{-E_{A1}/kT} + A_2 e^{-E_{A2}/kT}} ; \quad (\text{eq. 3.6})$$

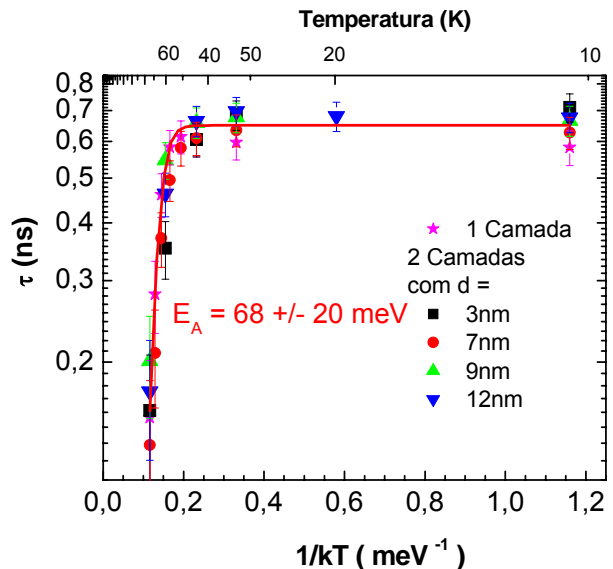


onde

$$A_1 = \left( \frac{\tau_{PL}}{\tau_{A1}} \right) \quad \text{e} \quad A_2 = \left( \frac{\tau_{PL}}{\tau_{A2}} \right) \quad ; \quad (\text{eq. 3.7})$$

Assim, da mesma forma que obtivemos a energia de ativação térmica com a variação da intensidade integrada de *PL-CW* com a temperatura, podemos encontrá-la pela variação do tempo de vida dos portadores com a temperatura.

A figura 3.21 mostra o gráfico *monolog* do tempo de vida dos portadores em função de  $(1/kT)$  e as curvas teóricas ajustando os parâmetros como  $A_1$  e  $E_{A1}$ . Nesses ajustes, conseguimos determinar apenas uma energia de ativação da equação 3.4 em cada amostra, na qual algumas são mostradas na figura 3.20. Diferentemente dos dados de *PL-CW* vs. temperatura, os dados de *PL-RT* para a amostra de uma camada de *QDs* não apresenta nenhum sinal referente a energia de ativação térmica baixa, correspondente à dissociação térmica do buraco.

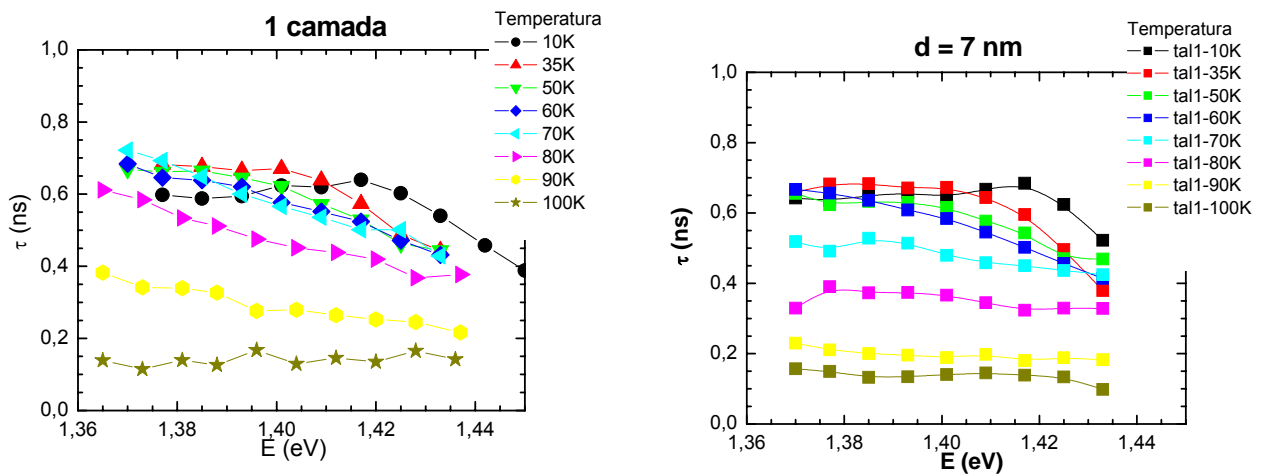


**Fig.3.21:** Tempo de decaimento de PL em função do inverso de  $kT$  para as amostras analisadas com  $P = 0,5 \text{ mW}$ . A curva contínua é a curva teórica ajustada dada pela eq. 3.7.

Os valores de  $E_{A1}$  obtidos da figura 3.21 variam de 48 a 88 meV e a imprecisão para determinar cada valor é grande por ter poucos pontos experimentais. Como os

dados experimentais têm comportamento muito parecido entre as amostras, uma curva média de todos os pontos de todas as amostras dá um valor da energia de ativação de  $\sim 68 \pm 20$  meV. Esse valor está de acordo com os dados obtidos para *PL-CW*, mostrado nas figuras 3.8 e 3.9, onde atribuímos a excitação térmica dos elétrons dos *QDs* para *WL*. Este resultado sugere que, assim como nos resultados da intensidade integrada de *PL-CW*, o tempo de vida dos portadores de cargas também é limitado a alta temperatura pela excitação térmica para a *WL*.

A figura 3.22 mostra o tempo de decaimento da *PL* em função da energia de emissão para diferentes temperaturas de amostra de uma camada (figura 3.22(a)) e a amostra de duas camadas de *QDs* com  $d = 7$  nm (figura 3.22(b)).



**Fig. 3.22:** tempo de vida do éxciton, em função da energia de emissão, para a amostra de uma camada e a amostra empilhada com  $d = 7$  nm, para diferentes temperaturas.

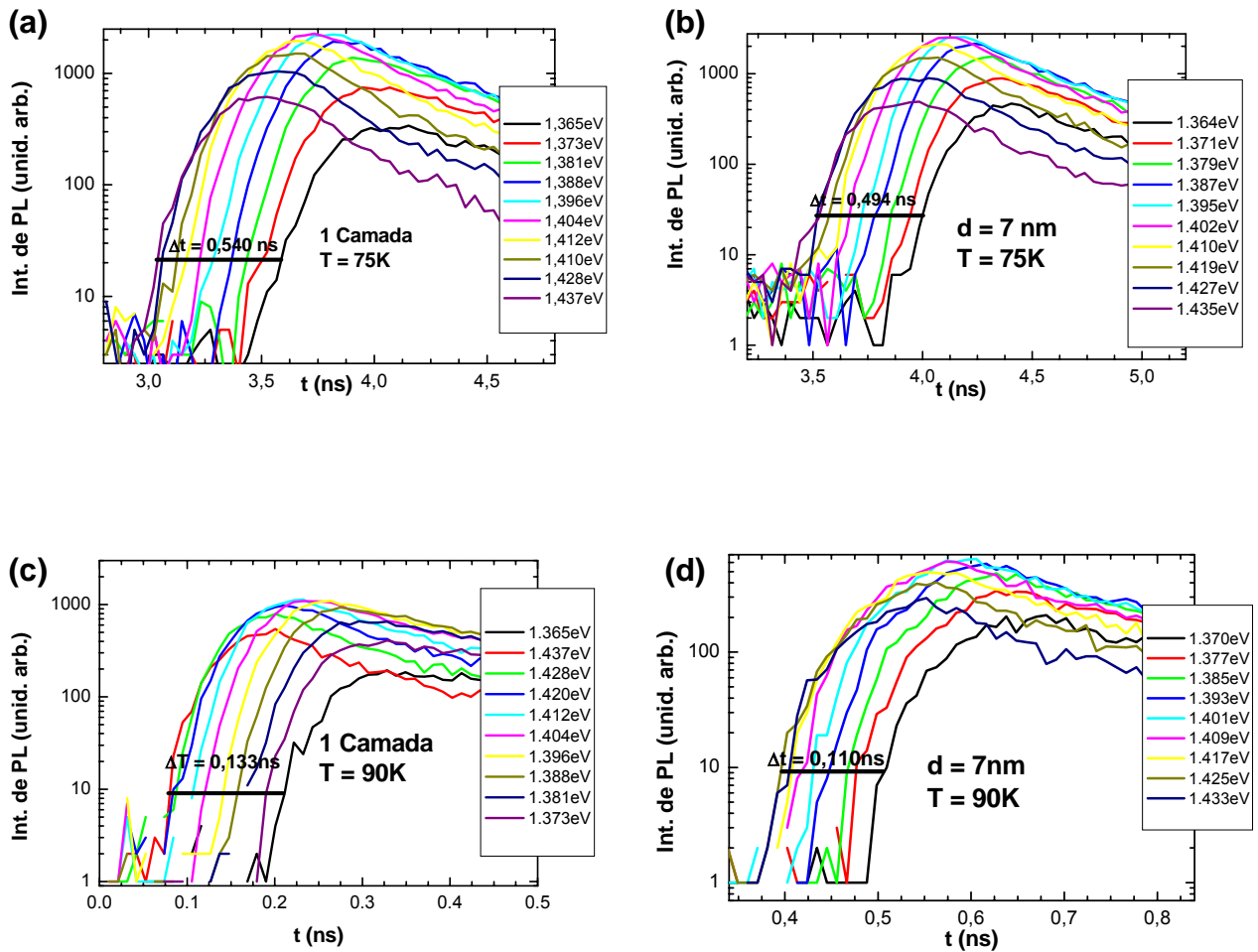
Na amostra de uma camada, observamos que os valores de  $\tau_{PL}$ , que eram praticamente constantes na região de baixa energia a 2K, com o aumento da temperatura, têm uma leve tendência de diminuição com o aumento de energia de transição. Para temperaturas de 60 a 90 K, o  $\tau_{PL}$  reduz quase linearmente com o aumento da energia de emissão, e a 100 K torna-se aproximadamente constante com a

energia. Essa redução sistemática do  $\tau_{PL}$  com a energia, para a temperatura de 60 a 90K, está relacionada com o efeito de migração de portadores para a região de menor energia, isto é, *QDs* maiores. A 100 K todos os *QDs* seguem a distribuição de portadores regida pela ocupação térmica, onde os portadores podem migrar entre quaisquer *QDs*, sem restrição de tamanho, contrário ao caso do processo a temperatura mais baixa, onde ocorre favorecimento da ocupação dos *QDs* maiores.

Na amostra de duas camadas a redução de  $\tau_{PL}$  com o aumento da energia de emissão, só ocorre a temperaturas abaixo de 70 K. E, acima desta temperatura,  $\tau_{PL}$  permanece praticamente constante, mostrando uma menor migração dos portadores de cargas devido à excitação térmica. Isto está consistente com o comportamento da energia de transição em função da temperatura, obtidos por *PL-CW* (figura 3.9), das amostras com duas camadas de *QDs*. Pois nestas amostras a energia de transição praticamente segue a variação do *gap*, devido a maior uniformidade de tamanhos de *QDs* opticamente ativos. Enquanto que na amostra de uma camada de *QDs*, a variação da energia de transição é bem maior do que a do *gap*, indicando uma maior migração dos portadores devido à excitação térmica.

Com relação ao tempo de subida de *PL*, observamos o mesmo comportamento em função da temperatura para todas as amostras. Na figura 3.23 apresentamos resultados para amostra de uma camada e de uma amostra de duas camadas para  $d = 7$  nm. Para temperaturas até  $\sim 75$ K, o atraso no tempo da subida de emissão óptica com a redução da energia de transição, discutido na seção anterior, permanece o mesmo. Acima dessa temperatura tem uma diminuição drástica desse tempo de atraso que chega a  $\sim 0,1$  ns, entre duas energias extremas, a 90 K (figura 3.23(c) e (d)),

indicando que a transferência (relaxação) de portadores para QDs maiores se torna mais eficiente a altas temperaturas. No momento não temos uma descrição do mecanismo que leva a esses resultados e é um assunto que está sendo ainda discutido no grupo.



**Fig. 3.23:** Intensidade de PL em função do tempo a 75 K para a amostra de uma camada (a) e de duas camadas com  $d = 7$  nm (b), e a 90 K para a amostra de uma camada (c) e para duas camadas com  $d$  igual a 3 nm (d) 7 nm.

## Conclusões

Em nosso projeto de mestrado estudamos pontos quânticos de camadas empilhadas de *InP/GaAs* de duas camadas com diferentes espessuras  $d$  da camada espaçadora de *GaAs*. Esse sistema de *QDs* tem um alinhamento de banda do tipo-II, onde somente o elétron fica confinado no *QD* de *InP*, enquanto o buraco fica localizado em volta do *QD*, na camada de *GaAs*.

O empilhamento das camadas de pontos quânticos cria um campo de tensão na camada de espaçamento, que possibilitou o alinhamento vertical e a uniformidade dos tamanhos dos *QDs*, além de um aumento no tamanho dos *QDs* da segunda camada, observado por medidas de *TEM*.

Devido ao alinhamento vertical e aos pequenos valores de  $d$ , de 3 a 12 nm, a redução do pico de *PL* com a diminuição de  $d$  é uma evidência dos efeitos de acoplamento quântico e tunelamento entre *QDs* verticais. Ambos os efeitos levam a redução da energia quando diminui a separação entre *QDs*, e não podemos identificar qual é o efeito dominante. No caso do efeito de tunelamento, acreditamos que seja dos *QDs* da primeira camada para os da segunda camada, já que esta apresenta tamanhos maiores, segundo os dados de *TEM*.

É conhecido que a interdifusão de materiais nas interfaces dos *QDs* aumenta a energia de transição e, em amostras com camadas empilhadas, esse efeito aumenta com a aproximação das camadas de *QDs*. Mas não observamos esse efeito em nossas amostras, possivelmente, por estar mascarado devido ao efeito de acoplamento e tunelamento serem dominante, mesmo para  $d = 12$  nm.

Com relação às medidas de *PL-RT*, a baixas temperaturas, observamos que a excitação por um laser pulsado favorece a emissão dos *QDs* de menores tamanhos, deslocando a banda de emissão para região de maior energia em relação às medidas de *PL-CW*. O tempo de decaimento de *PL*, ou seja, o tempo de vida dos éxcitons, observado para os *QDs* é de  $\sim 0,6$  ns em todas as amostras. É um tempo de decaimento muito curto em relação ao previsto teoricamente e obtidos para outros *QDs* tipo-II, e deveria ser da ordem de dezenas de ns, dependendo da estrutura. Isso é um indicativo da presença de outros canais de relaxação dos portadores de cargas no *ensemble* de *QDs* que estatisticamente reduz o tempo de vida dos portadores. Esses canais podem ser centros de captura como impurezas ou defeitos.

Observamos que, mesmo a baixa temperatura, há uma transferência de portadores dos *QDs* muito pequenos para os maiores, resultando em um tempo de vida menor na região restrita à maior energia, observado tanto na amostra de uma camada de *QDs* como nas de *QDs* empilhados. Observamos, também, que a relaxação de portadores para *QDs* depende dos tamanhos, onde a relaxação para *QDs* grandes tem um atraso de  $\sim 0,5$  ns comparado com a de *QDs* pequenos. Este efeito não é compreendido até o momento.

Com o aumento da temperatura, aumenta-se a transferência dos elétrons para a *wetting layer*, devido a excitação térmica, onde poderão perder energia, por interações com fônons, e ser capturados por *QDs* de maior tamanho, resultando na diminuição da energia média de emissão óptica.

Nas amostras de *QDs* empilhados, observamos que a redução da energia de emissão nas medidas de *PL-CW* com o aumento da temperatura é bem menor do que

da amostra de uma camada, devido à maior uniformidade de tamanhos de *QDs* ativos opticamente.

A transferência do elétron entre *QDs*, com o aumento da temperatura, também é observada quando analisamos a variação do tempo de decaimento de *PL* em função da energia de emissão para diferentes temperaturas. Isso está de acordo com a variação da energia da banda de emissão de *QDs* com a temperatura nos dados de *PL-CW* na amostra de uma camada. A redução do tempo de decaimento da *PL* com o aumento da temperatura também está consistente com a redução da intensidade integrada de *PL-CW* com a temperatura. Isto é atribuída à excitação dos elétrons dos *QDs* para *WL*. Por outro lado, a ineficiente excitação térmica dos buracos, apesar de ter energia de ligação pequena, pode ter uma relação com a estrutura tipo II, mas é uma questão ainda aberta e necessita de uma investigação detalhada.

Através das medidas de propriedades estruturais e ópticas de *QDs* empilhados e também de uma camada, obtivemos informações importantes sobre sistemas tipo-II e a nossa contribuição pode ajudar na investigação de estruturas envolvendo *QDs* de *InP/GaAs*. No entanto, muitas questões ficaram ainda abertas e necessita de uma investigação mais detalhada. Mencionamos aqui alguns pontos importantes que devem ser estudados:

1. A origem do rápido decaimento da *PL* em nossas amostras;
2. Dinâmica de relaxação de portadores para *QDs*;
3. A energia do alinhamento das bandas na interface do *InP/GaAs*, que não foi discutida neste trabalho, porém é um ponto polêmico.

## Referência

- ❖ Bastard G. – *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Paris: Les Editions de Physique (1992).
- ❖ Beaudoin, M.; DeVries, A. J. G.; Johnson, S. R.; Laman, H.; Tiedjec, T. – *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3540 (1997).
- ❖ W.-H. Chang, W.-Y. Chen, A.-T. Chou, T.-M. Hsu, P.-S. Chen, Z. Pei and L.-S. Lai – *J. Appl. Phys.*, **93**, 4999 (2003).
- ❖ Colocci, M.; Vinattieri, A.; Lippi, L.; Bogani, F.; Rosa-Clot, M.; Taddei, S.; Bosacchi, A.; Franchi, S.; Frigeri, P. – *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 564 (1999).
- ❖ De Godoy, Marcio P. Franco – Propriedade de pontos quânticos de InP/GaAs- tese doutorado – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (2006).
- ❖ De Godoy, M. P. F. de; Gomes, P. F.; Nakaema, M. K. K.; Iikawa, F.; Brasil, M. J. S. P.; Caetano, R. A.; Madureira, J. R.; Bortoleto, J. R. R.; Cotta, M. A.; Ribeiro, E.; Marques, G. E.; Bittencourt, A. C. R. *Phys. Rev. B*, **73**, 033309 (2006).
- ❖ Eagleshan, D. J.; Cerullo, M. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1943 (1990).
- ❖ Gurioli, M.; Vinattieri, A.; Zamfirescu, M.; Colocci, M.; Sanguinetti, S.; Nötzel, R. – *Phys. Rev. B*, **73**, 085302 (2003).
- ❖ Hatami, F.; Grundmann, M.; Ledentsov, N. N.; Heinrichsdorff, F.; Heitz, R.; Böhrer, J.; Bimberg, D.; Ruvimov, S. S.; Werner, P.; Ustinov, V. M.; Kop'ev, P. S.; Alferov, Zh. I. – *Phys. Rev. B*, **57**, 4635 (1998).
- ❖ Hatami, F.; Masselink, W. T.; Schrottke, L.; Tomm, J. W.; Talalaev, V.; Kristukat, C.; Gon'el, A. R. – *Phys. Rev. B*, **67**, 085306 (2003).
- ❖ Justino R. Madureira; de Godoy, M. P. F.; Brasil, M. J. S. P.; Iikawa, Fernando; – *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 212105 (2007).
- ❖ 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).



- 
- ❖ Ledentsov, N. N.; Shchukin, V. A.; Grundmann, M.; Kirstaedter, N.; Böhrer, J.; Schmidt, O., Bimberg, D.; Ustinov, V. M.; Egorov, A. Yu.; Zhokov, A. E.; Kop'ev, P. S.; Zaitsev, V.; Gordeev, N. Yu.; Alferov, Zh. I.; Borovkov, A. I.; Kosogov, A. O.; Ruvmov, S. S.; Werner, P.; Gösele, U.; Heydenreich, – *Phys. Rev. B*, **54**, 8743 (1996).
  - ❖ Lipinski, M. O.; Schuler, H.; Schmidt, O. G.; Eberl, K.; Jin-Phillipp, N. Y. – *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1789 (2000).
  - ❖ Motlan; Goldys, E. M. – *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2976 (2001).
  - ❖ Paillard, N.; Marie, X.; Vanelle, E.; Amand, T.; Kalevich, V. K.; Kovsh, A. R.; Zhukov, A. E.; Ustinov, V. M. – *Appl. Phys. Lett.*, V. 76, 76 (2000).
  - ❖ Schmidt, O. G. and Eberl, K. – *Phys. Rev. B*, **61**, 13721 (2000).
  - ❖ Solomon, G. S.; Trezza, J. A.; Marchall, A. F.; Harris Jr., J. S. – *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 952 (1996).
  - ❖ Sugiyama, Yoshihiro; Nakata, Yoshiaki; Imamura, Kenichi; Muto, Shunichi; Yokoyama, Naoki. – *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1320 (1996).
  - ❖ Sugiyama, Y.; Nakata, Y.; Futatsugi, T.; Sugawara, M.; Awano, Y.; Yokoyama, N.; – *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L158 (1996).
  - ❖ Sun, C.-K.; Wang, G.; Bowers, J. E.; Brar, B.; Blank, H.-R.; Kroemer, H.; Pilkuhn, M. H. *Lett.*, **68**, 1543 (1996).
  - ❖ Susuki, K.; Hogg, R. A.; Arakawa, Y. – *J. Appl. Phys.*, **85**, 8349 (1999).
  - ❖ Heitz – *Phys. Rev. B*, **57**, 9050 (1998).
  - ❖ Tae-Won Kanga, Jae-Eung Oh – *J. of Crys. Grow.*, **227**, 1039 (2001).
  - ❖ Tadic, M.; Peeters, F.M.; Partoens, B.; Janssens, K.L. – *Phys. E*, **13**, 237 (2002).
  - ❖ Varshni, Y.P.; *Physica (Amsterdam)* **34**, 149 (1967).
  - ❖ Xie, Q.; Madhkar, A.; Chen, P.; Kobayashi, N.; *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2542 (1995).
  - ❖ Zundel, M. K.; Specht, P.; Eberl, K.; Jin-Phillipp, N. Y.; Phillipp, F. – *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2972 (1997).