

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Marcio Roberto Martins

Orientador
Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata

***EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS
PROPRIEDADES ÓPTICAS DE PONTOS
QUÂNTICOS EMITINDO NA FAIXA
ESPECTRAL DE 1,3 A 1,5 μm***

**Bauru
2008**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Marcio Roberto Martins

***EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS
PROPRIEDADES ÓPTICAS DE PONTOS QUÂNTICOS
EMITINDO NA FAIXA ESPECTRAL DE 1,3 A 1,5 μm***

Tese de Doutorado
apresentada como parte
dos requisitos para a
obtenção do título de
Doutor em Ciência e
Tecnologia de Materiais.

Banca Examinadora

**Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata
Faculdade de Ciências – UNESP – Bauru**

**Profa. Dra. Euzi Conceição Fernandes da Silva
Instituto de Física – USP – São Paulo**

**Prof. Dr. Sandro Martini
Universidade São Judas Tadeu – São Paulo**

**Prof. Dr. José Humberto da Silva
Faculdade de Ciências – UNESP – Bauru**

**Profa. Dra. Lígia de Oliveira Ruggiero
Faculdade de Ciências – UNESP – Bauru**

**Bauru
2008**

Dedicatória

À minha esposa Kelly, pelo amor e compreensão e a toda a minha família pelo apoio e incentivo. E a Deus por ter me ajudado em tudo.

AGRADECIMENTOS

No decorrer desses quatro anos da realização do doutorado, muitas pessoas dividiram comigo minhas conquistas e frustrações.

Ao Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata, meu orientador, pelos valiosos ensinamentos e discussões tanto profissionais quanto pessoais. Pela dedicação e auxílio nos momentos mais complicados da elaboração da tese, e ainda pela paciência, confiança e por ter sido sempre um grande amigo,

Ao Prof. Dr. José Brás Barreto de Oliveira, pelas discussões e apoio que muito ajudou no trabalho.

Ao grupo de pesquisa do Instituto de Física da USP – São Paulo, Laboratório de Novos Materiais Semicondutores.

A Prof. Dra. Euzi Conceição Fernandes da Silva, pelo fornecimento de dados experimentais e pelo auxílio na melhoria do trabalho.

Aos Professores do Departamento de Física da UNESP – Bauru.

Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, que colaborou nas medidas experimentais.

Ao grupo de estudantes, amigos, do laboratório vizinho, Douglas, Marcel, Wangner e etc...

Ao pessoal da secretária da Posmat, Ana Lúcia, Djanira e Andressa pela competência e presteza em tudo aquilo que precisei.

Aos amigos Evandro e Viviane pelo incentivo.

Aos técnicos da oficina mecânica e dos laboratórios didáticos.

Aos docentes, irmãs, funcionários e alunos do Colégio CSFA.

Aos professores, grupo administrativo e alunos do Colégio Zuiani.

A minha esposa Kelly, pela dedicação, amor e compreensão.

Aos meus pais Irineu e Nésia, e toda a minha família pelo apoio e incentivo.

A supervisora de ensino Manoela que me orientou e recebeu toda minha documentação.

À Secretaria da Educação do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro.

À Deus que têm muito me ajudado.

Índice

Resumo	7
Abstract	8
Introdução Geral	9
1 – Epitaxia por Feixe Molecular e o Crescimento dos Pontos Quânticos	12
1.1 – Crescimento dos Pontos Quânticos	14
1.2 – Crescimento Coerente Bidimensional	15
2 – Técnica de Fotoluminescência	20
3 – Materiais e Métodos	25
3.1 – Montagem Experimental	25
3.2 – Amostras Analisadas	27

4 – Resultados e Discussões	30
4.1 – Amostras Elaboradas com Diferentes	
Condições de Crescimento	30
4.2 – Influência do Tratamento Térmico nas	
Propriedades Ópticas dos Pontos Quânticos de	
Grandes Dimensões.	71
 5 – Conclusões	 98
 Referências Bibliográficas	 100
 Últimas Publicações	 104

RESUMO

Neste trabalho investigamos pontos quânticos de InAs sobre um substrato de GaAs crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE, Molecular Beam Epitaxy). Esses pontos quânticos emitem radiação no intervalo de 1,3 μm a 1,5 μm (0,95 eV a 0,83 eV), que corresponde à janela óptica onde ocorre a mínima atenuação do sinal em redes de transmissão por fibras ópticas. Realizamos dois tipos de estudo em dois conjuntos de amostras. No primeiro caso analisamos a influência de alguns parâmetros de crescimento nas propriedades ópticas desses pontos quânticos. No segundo caso, analisamos a influência de um tratamento térmico nas propriedades ópticas. Resultados de fotoluminescência (PL – photoluminescence) para o primeiro estudo mostraram uma grande influência da velocidade de crescimento nos espectros de emissão que apresentaram múltiplos picos, muito provavelmente associados com o estado fundamental e seus respectivos estados excitados dos pontos quânticos. Para o segundo estudo os resultados de PL mostraram que a emissão óptica consistia de uma larga banda situada entre 1,3 e 1,5 μm . Entretanto, observou-se que, após tratamento térmico durante 3 horas a uma temperatura de 550 °C, a intensidade da PL aumentou por um fator 3. Além disso, a larga banda observada tornou-se um conjunto de pelo menos 5 picos discretos. O efeito de tratamentos térmicos em poços quânticos é bem conhecido e foi bem explorado na literatura. Em pontos quânticos, os mesmos efeitos também existem, porém, outros de igual importância também se apresentam. Dentre os mais importantes podemos citar a redistribuição dos tamanhos dos pontos quânticos, que podem em alguns casos limites fazer com que o ponto quântico desapareça, e a redistribuição das tensões entre a interface ponto quântico/matriz. Neste trabalho identificamos a origem dos múltiplos picos, bem como observamos as emissões de PL em temperatura ambiente na janela óptica entre 1,3 e 1,5 μm .

ABSTRACT

This study investigated InAs large quantum dot on GaAs substrate grown by the technique of molecular beam epitaxy (MBE). These quantum dots emit in the spectral range of 1.3 μm and 1.5 μm (0.95 eV to 0.83 eV), which corresponds to the window of minimal signal attenuation on transmission networks by optical fiber. We have performed two kinds of study into two different sets of samples. In the first case, we have analyzed the influence of some growth parameters on the optical properties of these quantum dots. In the second one, we have analyzed the influence of a thermal treatment on the optical properties. Results of photoluminescence (PL) on the first study showed a great influence of growth velocity in the PL spectra line shape. For the second study the results of PL on an as grown sample showed that the emission signal was a large optical band in the wave length range of 1.3 μm and 1.5 μm . However, it was observed that after the thermal treatment of 3 hours at a temperature of 550 $^{\circ}\text{C}$, the intensity of these PL emissions increased by a factor 3. Moreover, the observed large band has become a series of at least 5 discrete peaks. The effect of heat treatments in quantum wells is well known and has been well explored in literature. In quantum dot, the same effects are expected; however, other equally important effects are also present. The most important is the size redistribution of the quantum dots, which can in some limit cases, vanish these quantum dot. Our study identified the origin of these multiple peaks, and found emissions of PL at room temperature in the optical window between 1.3 and 1.5 μm .

Introdução Geral

A Física de semicondutores, particularmente aquela envolvida no estudo de sistemas de pontos quânticos (QDs, quantum dots) , constitui atualmente uma das áreas mais ativas da Física da Matéria Condensada. O interesse nesses sistemas está baseado em dois aspectos principais: o científico e o tecnológico^[1]. Quanto ao científico, os pontos quânticos, por apresentarem dimensões nanométricas, possibilitam a observação de fenômenos físicos não totalmente esclarecidos, além do fato de serem considerados como átomos artificiais^[2]. Já do ponto de vista tecnológico, os pontos quânticos representam sistemas interessantes para a fabricação de lasers semicondutores^[3]. Em decorrência do potencial de confinamento tridimensional dos pontos quânticos, lasers que têm como base essa estrutura tendem a necessitar de um menor limiar da densidade de corrente para o seu funcionamento, assim como apresentam uma melhor estabilidade térmica^[4].

Pontos quânticos são geralmente crescidos no modo conhecido como *Stranski-Krastanow* (SK)^[5] onde a formação dos pontos quânticos é determinada pela tensão elástica entre o substrato (GaAs) e o material que formará os pontos (InAs). A formação dos pontos quânticos é uma reação do material para aliviar a tensão à qual está sendo submetido, devido a diferença dos parâmetros de rede do “*bulk*” (volume de determinado material semicondutor que não sofre os efeitos de confinamento) das camadas

epitaxiais (a_{epi}) e do substrato (a_{sub}). Neste modo de crescimento, o tamanho e a densidade dos pontos quânticos dependem essencialmente dos seguintes parâmetros de crescimentos: temperatura do substrato, velocidade do crescimento e razão dos fluxos dos elementos III e V. Lasers com essa estrutura e com emissão na faixa de $1,0\ \mu\text{m}$ é uma realidade há alguns anos. Entretanto, para a tecnologia de transmissão de dados seria interessante ter lasers emitindo na janela óptica de menor dispersão e absorção das fibras ópticas de silicatos, que situa-se entre $1,3\ \mu\text{m}$ e $1,5\ \mu\text{m}$. Uma maneira de fazer com que a emissão dos pontos quânticos se desloque para comprimentos de ondas maiores é aumentar o tamanho dos pontos quânticos. Contudo, um aumento no tamanho implicaria num aumento da tensão entre os pontos quânticos e o substrato, que poderia levar à formação de deslocamentos na interface pontos/matriz reduzindo consideravelmente a eficiência luminosa. Recentemente, foi proposto que uma redução drástica na velocidade de crescimento poderia levar à formação de pontos quânticos maiores sem a formação de deslocamentos na interface^[5]. Assim, poderíamos ter pontos quânticos emitindo nesta janela óptica de grande importância tecnológica. Deste modo, o estudo de tais estruturas torna-se de extrema importância, tanto do ponto de vista de física básica como também do ponto de vista tecnológico.

Neste trabalho realizamos dois tipos de estudos em um conjunto de amostras: no primeiro investigamos a influência dos parâmetros de crescimento nas propriedades ópticas, e no segundo pesquisamos a influência do tratamento térmico sobre as propriedades ópticas de uma das amostras.

Esta tese está organizada da seguinte maneira: no capítulo um apresentaremos uma breve discussão sobre a técnica de crescimento MBE (epitaxia por feixe molecular); na sequência discutiremos o processo de crescimento dos pontos quânticos; no capítulo dois trataremos da técnica de caracterização de fotoluminescência; no capítulo três descreveremos as amostras estudadas, bem como os equipamentos utilizados nas medidas ópticas; os resultados e as discussões sobre os dois conjuntos de amostras estão no capítulo quatro; e por fim, a conclusão se encontra no capítulo cinco.

1 – Epitaxia por Feixe Molecular e o Crescimento dos Pontos Quânticos

Os estudos envolvendo estruturas semicondutoras que apresentam confinamento nas três dimensões do espaço, pontos quânticos, foram elaborados antes mesmo da década de 1980, por meio de técnicas como fotolitografia, eletrografia de alta resolução e crescimento sobre substratos pré-gravados. Porém, os resultados apresentados por estas técnicas mostraram-se insuficientes no aspecto do controle das dimensões estruturais; além, de formarem estruturas com baixa qualidade cristalina. As primeiras tentativas de se produzir QDs envolveram a inserção de materiais semicondutores como ZnS, ZnSe ou CdSe, em uma matriz vítrea^[6]. A dificuldade no controle dos tamanhos e formas das nanoestruturas e o fato delas serem imersas em um meio isolante, não permitiram que esse tipo de técnica se desenvolvesse a ponto de visar qualquer aplicação na confecção de dispositivos eletrônicos ou optoeletrônicos.

A partir de 1980, quando o crescimento dos pontos quânticos começou a ser feito por MBE, um grande avanço em todos os aspectos foi obtido^[7]. Essa técnica consiste em um método de crescimento que envolve a reação de dois ou mais feixes moleculares com a superfície cristalina de um substrato. Cada feixe é mantido a uma determinada temperatura, de maneira a se obter uma razão de fluxos suficiente para estabelecer um crescimento estequiométrico. Os parâmetros de crescimento importantes nesta técnica são: a temperatura dos feixes e do substrato; as taxas de deposição das camadas constituintes do

material e a pressão dos componentes a serem crescidos. Nesse processo de crescimento a câmara interna é mantida sob condições de ultra-alto vácuo, dificultando a incorporação de impurezas não intencionais. As camadas crescidas por esse sistema seguem exatamente a cristalografia da camada imediatamente anterior. O crescimento por MBE propicia o crescimento de camadas monocristalinas com precisão atômica, permitindo a produção de dispositivos que exigem alto rigor em suas propriedades estruturais, como por exemplo, as nanoestruturas semicondutoras que são utilizadas na construção de uma série de dispositivos optoeletrônicos^[8].

Tendo em vista o potencial desse sistema de crescimento, ele é utilizado para a produção de diversos compostos cristalinos, em especial os semicondutores das famílias III-V, II-VI e IV-IV. Nesta tese nos focaremos na família dos elementos III (gálio e índio) e V (arsênio), que formaram pontos quânticos de InAs/GaAs para emissão em baixa energia.

O crescimento das amostras se dá por meio de um feixe molecular, o qual é originado pela sublimação dos elementos químicos em direção ao substrato. Salientamos que as temperaturas tanto do substrato como dos elementos são diferentes. Isso, nos leva a uma interpretação imediata de que as amostras são produzidas longe do equilíbrio térmico. No entanto, a formação do material cristalino é precedida por uma infinidade de trocas energéticas entre os elementos antes de entrarem em equilíbrio termodinâmico com o substrato, e só então, são realmente incorporados na amostra^[9,10].

No decorrer das trocas energéticas, os elementos químicos passam por fenômenos como: adsorção, difusão e incorporação, desadsorção e dissociação. Um átomo ou molécula adsorvido é mantido na amostra apenas

pela interação de Van der Waals, após isto eles podem movimentar-se pela superfície até difundirem e/ou ligarem-se quimicamente, o que corresponde à incorporação. Os fenômenos de desadsorção e a dissociação são contrários da adsorção e da incorporação, respectivamente^[11,12,13].

É importante considerar que crescimentos realizados sob condições experimentais muito diferentes implicam em diferenças relevantes nas trocas energéticas envolvidas, e, desse modo, tendem a resultar em diferenças estruturais significativas nas amostras crescidas.

1.1 – Crescimento dos Pontos Quânticos de InAs sobre GaAs

Como já vimos anteriormente, o sistema MBE possibilita o crescimento de filmes epitaxiais de diversos compostos e famílias atômicas. Nesses crescimentos é importante considerarmos diversas variáveis. Dentre estas, uma muito importante é o parâmetro de rede dos compostos, que está associado com o comprimento da célula convencional, e é utilizado para expressar as distâncias interatômicas e interplanares da estrutura^[10].

Sempre que o filme epitaxial e o substrato possuem a mesma estrutura cristalina e parâmetros de rede naturais muito próximos, o crescimento é coerente, ou seja, o filme crescido adota naturalmente o mesmo parâmetro de rede do substrato. Essa é a principal forma de crescimento isento de tensões.

No caso dos materiais estudados nesta tese, InAs sobre GaAs, que possuem parâmetros de rede 6,058Å e 5,653Å, respectivamente, bem distintos

portanto, a camada de InAs é forçada a assumir o parâmetro de rede do substrato, gerando energia potencial nas ligações químicas da camada epitaxial, o que produz tensões estruturais que tendem a aumentar à medida que novas camadas são crescidas. Uma forma de aliviar essas tensões é a formação de regiões com os parâmetros de rede entre os meios em desacordo, onde cada material adota o seu parâmetro de rede natural. Essas regiões são chamadas de deslocações; e o filme torna-se incoerente. As deslocações degradam as propriedades ópticas do material devido à criação de centros de recombinação não radiativos, os quais influenciam muito no desempenho dos dispositivos optoeletrônicos. Há cerca de uma década e meia, um novo mecanismo de produção baseado na transição morfológica da frente de crescimento de caráter bidimensional (2D) para tridimensional (3D), foi identificado em diversos sistemas, onde as estruturas formadas em 3D diminuem consideravelmente as tensões, sem perda de coerência^[14,15]. Este modo de crescimento é hoje muito utilizado na produção de pontos quânticos auto organizados, que são o objeto de nosso estudo.

1.2 – Crescimento Coerente Bidimensional

O tratamento das deformações elásticas presentes no crescimento coerente de heteroestruturas sob tensão, pode ser exemplificado por uma fina camada bidimensional de um determinado material, que é depositada epitaxialmente sobre um substrato espesso de material diferente. Na ausência de uma interface comum entre os meios, ambos estão livres de deformação, e,

portanto, adotam seus respectivos parâmetros de rede naturais. Se o parâmetro de rede do “*bulk*” da camada epitaxial for maior que o do substrato, como é o caso do crescimento de InAs sobre GaAs, então a camada deve deformar-se no sentido de reduzir seu parâmetro de rede lateral, para que se estabeleça uma interface coerente com o substrato. Como o substrato é muito mais espesso que a camada epitaxial, a tensão média sobre sua superfície tende a ser muito menor que aquela sobre a camada em crescimento, e como a tensão é proporcional à deformação do meio, então, o substrato deforma-se muito menos que a camada epitaxial. Assim, considera-se como uma boa aproximação durante o crescimento, que todo o desacordo (“*misfit*”) de parâmetro de rede entre os dois meios esteja acomodado por deformações na camada epitaxial, ao invés de deformações compartilhadas entre a camada e o substrato. Em razão disso, pode-se assumir que toda a energia devida à deformação (responsável pela coerência) armazena-se na rede cristalina da camada epitaxial^[16,17]. Na Figura 1 apresentamos um esquema da transição de crescimento 2D para 3D, processo que dá origem aos pontos quânticos auto formados, como explicamos a seguir.

Ocorre que com o aumento da camada epitaxial, há uma espessura crítica, na qual às tensões não serão mais acomodadas. Quando isso ocorre, os átomos das camadas recém depositadas se deslocam formando pequenas ilhas que denominamos pontos quânticos, que são amontoados de átomos com parâmetro de rede igual ao do substrato, por isso, considerado coerente, mas com um leve relaxamento em suas bordas.

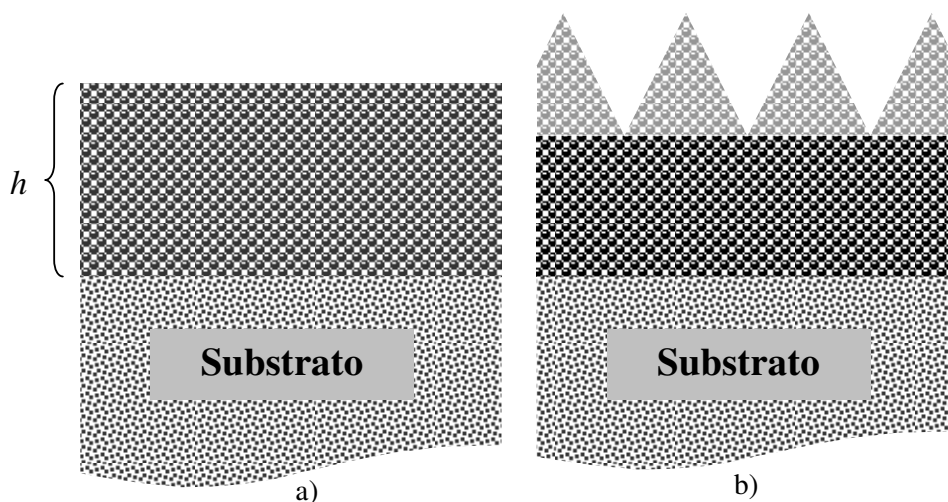


Figura 1 – (a) Exemplo de um filme 2D de espessura h mantido sob tensão e (b) da criação de uma rugosidade hipotética (região mais clara) para alívio da energia elástica do sistema.

As demais camadas epitaxiais recém depositadas que não são utilizadas para formar os pontos quânticos, ficam sob a forma de um filme ultra-fino de aproximadamente uma monocamada de espessura chamado “*wetting-layer*” (camada molhada), logo abaixo dos pontos quânticos. Este nome visa representar a idéia de que esta camada se espalha por toda a superfície da amostra.

À medida que o crescimento prossegue, novos pontos quânticos são formados, e os já existentes crescem elevando drasticamente a rugosidade da superfície. Por isso, o crescimento deixa de ser bidimensional e passa a ocorrer tridimensionalmente. É o chamado regime “*Stranski-Krastanov*”^[5].

Após a espessura crítica, a densidade de pontos quânticos cresce drasticamente até ao valor máximo de 10^{11} cm^{-2} , para pontos quânticos de InAs/GaAs^[5]. Além disso, o crescimento não é homogêneo, e na superfície da

amostra coexistem pontos quânticos com dimensões distintas. De acordo com suas dimensões os pontos quânticos se agrupam em famílias, cada qual com uma distribuição gaussiana de tamanhos em torno de um valor médio que caracteriza essa família.

Mesmo que a formação dos pontos quânticos represente uma redução na tensão mecânica acumulada durante o crescimento, ainda assim, esta configuração não está completamente relaxada, haja visto que, as ilhas tridimensionais possuem o parâmetro de rede do substrato, e não o seu natural. Com a continuidade do crescimento, a densidade e o tamanho dos pontos quânticos, bem como a tensão interfacial, aumentam. Portanto, existe um tamanho máximo para os pontos, a partir do qual a tensão é insuportável. Após este limiar, os pontos quânticos relaxam assumindo seu parâmetro de rede natural, e o crescimento deixa o modo *SK*, dando origem a inúmeros defeitos estruturais que degradam a amostra. Desta forma, qualquer aplicação dos pontos quânticos crescidos por essa técnica de crescimento, deve sempre permanecer no regime *SK*, pois neste é possível controlar a concentração dos pontos e suas dimensões^[18,19].

Durante o crescimento os pontos quânticos auto-organizados sofrem uma reorganização espontânea de parte da camada epitaxial tensa, resultando numa diminuição de sua energia total.

A técnica de crescimento das amostras estudadas nesta tese é praticamente isenta de defeitos, além de oferecer um ótimo confinamento quando comparada com a litografia. No entanto, o controle das características dos pontos quânticos fica limitado devido à auto-formação. A principal

dificuldade a ser vencida, para uma melhor aplicação em dispositivos optoeletrônicos, está relacionada com o controle do tamanho dos QDs^[18,19,20,21].

2 – Técnica de Fotoluminescência

A caracterização pela técnica de PL engloba tanto os processos radiativos intrínsecos, que são aqueles que envolvem os estados eletrônicos do material, como também os processos radiativos extrínsecos relativos a impurezas, as quais afetam a qualidade e o desempenho dos dispositivos que têm como base os materiais semicondutores. Os espectros de PL são equivalentes a uma impressão digital da amostra, por meio dos quais, é possível obter informações sobre a estrutura eletrônica, a qualidade cristalina e os processos de captura e recombinação de portadores foto gerados.

O experimento de PL consiste em medir a intensidade da radiação emitida pela amostra em função da sua energia, após ser excitada opticamente. Quando um fóton incidente sobre a amostra é absorvido, e se este possuir energia maior que o limiar de absorção, gera-se um par elétron-buraco (E-H). Esse par elétron-buraco originado do potencial Coulombiano, que faz os elétrons e buracos interagirem entre si, dá origem a estados excitônicos do tipo hidrogenóides, ou seja, o éxciton.

Como já mencionado, a emissão intrínseca está associada a processos que envolvem o material semicondutor propriamente dito. Neste tipo de emissão a energia do fóton emitido pela recombinação, é dada pela diferença entre a energia de “gap” do material (E_g) e a energia de ligação do éxciton (E_x), de acordo com a equação abaixo:

$$h\nu = E_g - E_x \quad (1)$$

esta equação descreve a recombinação radiativa de um semiconductor de “gap” direto, onde não há participação de fônons.

Porém, para um semiconductor de “gap” indireto, é necessária a participação de fônons para garantir a conservação do momento. Neste caso, a energia do fóton é:

$$h\nu = E_g - E_x \pm E_p \quad (2)$$

onde, E_p é a energia do fônon envolvido e os sinais positivo e negativo indicam a emissão ou a absorção deste, respectivamente^[22].

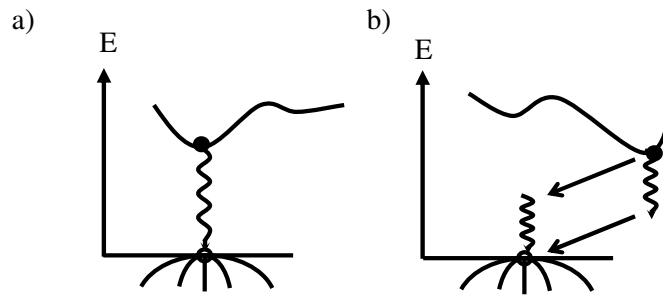


Figura 2 – Representação esquemática da recombinação de um elétron da banda de condução para um buraco da banda de valência, também denominada recombinação banda-banda; a) para materiais de “gap” direto e b) para materiais de “gap” indireto.

No caso de um semiconductor de “gap” direto, como mostra a Figura 2a, a conservação do momento é garantida nas recombinações onde os elétrons e buracos possuem o mesmo vetor de onda k .

Na realidade, a existência de éxcitons livres limita-se aos materiais não dopados e altamente puros, ocorrendo mais facilmente em baixas temperaturas. O éxciton apresenta uma característica que é fundamental para sua

identificação em um espectro de PL, ou seja, a sua linha de emissão espectral é bastante estreita.

No caso da emissão extrínseca, sejam as impurezas doadoras ou aceitadoras, os éxcitons podem se ligar a elas resultando no chamado éxciton ligado. A probabilidade de recombinação do éxciton ligado é menor em comparação à do éxciton livre, porém, também resulta numa estreita linha espectral. Os éxcitons podem ligar-se tanto a impurezas neutras quanto impurezas ionizadas, formando os chamados complexos excitônicos.

Os casos mais simples de éxcitons ligados podem ser representados como: (D^0, X) éxciton ligado a um doador neutro; (A^0, X) éxciton ligado a um aceitador neutro; (D^+, X) éxciton ligado a um doador ionizado, e (A^-, X) éxciton ligado a um aceitador ionizado. Cada complexo excitônico possui uma condição energética diferente, ou seja, em cada recombinação a energia do fóton emitido é diferente. Emissões associadas aos éxcitons livres ou ligados podem ser observadas simultaneamente num mesmo espectro de emissão de uma amostra semicondutora^[22,23].

Uma amostra semicondutora pode ser composta por materiais de diferentes “*gaps*”, no qual, pelo menos um atuará como barreira de potencial em uma ou mais direções, criando uma restrição no movimento dos portadores. A altura da barreira é estabelecida pela descontinuidade entre as bandas de valência ou as bandas de condução dos dois materiais. Esses tipos de confinamento resultam na quantização da energia e na discretização da densidade de estados para elétrons e buracos, o que na verdade, são as características de maior interesse para a tecnologia de semicondutores. Nesse contexto, os pontos quânticos representam a redução definitiva da

dimensionalidade do meio cristalino, uma vez que o movimento de portadores é restringido nas três direções espaciais, implicando na quantização total dos estados de energia. Em geral a determinação desses estados de energia se vale da chamada aproximação da massa efetiva, onde os estados eletrônicos em um semiconductor podem ser obtidos a partir da solução da equação de Schrödinger na seguinte forma;

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(r) \right) \Psi_{\vec{n}, \vec{k}} = E_{\vec{n}, \vec{k}} \Psi_{\vec{n}, \vec{k}} \quad (3)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética do portador e $V(r)$ o potencial de confinamento dos portadores.

Para simplificar, consideramos um potencial de altura infinita em todas as direções. Assim, a função potencial para o confinamento em um ponto quântico cúbico pode ser escrita da seguinte forma: $V(r)=V(x)+V(y)+V(z)$. Nesse caso os autovalores de energia serão:

$$E(k) = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\left(\frac{n_x \pi}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \right] \quad (4)$$

onde, n_x, n_y e $n_z=1,2,3\dots$ e $k_x=n_x\pi/L_x$; $k_y=n_y\pi/L_y$ e $k_z=n_z\pi/L_z$. Os estados de energia são completamente discretos e a densidade de estados é uma série de funções do tipo delta.

A densidade de estados discreta, inerente ao confinamento nas três direções espaciais, é uma das características mais importantes das estruturas de pontos quânticos, e suas implicações nos processos de recombinação de

pares elétron-buraco criam propriedades ópticas de grande interesse para a aplicação em dispositivos^[20].

3 – Materiais e Métodos

3.1 – Montagem Experimental

As amostras investigadas foram crescidas no LNMS (Laboratório de Novos Materiais Semicondutores, IF - USP) por MBE, enquanto que os experimentos foram realizados no LCO (Laboratório de Caracterização Óptica) do Departamento de Física da UNESP-Bauru. O LCO é um laboratório que possui as seguintes técnicas de caracterização: espectroscopia de fotoluminescência, espectroscopia de excitação da fotoluminescência e espectroscopia Raman. As técnicas experimentais do LCO são baseadas num monocromador triplo T64000 da Jobim-Yvon. A detecção do sinal da amostra pode ser feita ou através de uma câmara CCD, ou através de um tubo fotomultiplicador de GaAs ou de InGaAs, acoplado a um contador de fótons. Também é possível analisar o sinal através de um detector de Ge acoplado a um sistema de detecção síncrona. Para a excitação óptica da amostra usamos um laser de Argônio de 6 W de potência com todas as linhas. Para medidas em que é necessário variar o comprimento de onda de excitação, usa-se um laser de Ti-As (titânio safira) que pode trabalhar na região espectral de 700-1100 nm. Para medidas em baixa temperatura, a amostra é colocada num criostato tipo dedo frio com sistema de circuito fechado de He. Um sistema de aquecimento possibilita trabalharmos entre a temperatura de 8 K a 300 K. Na seqüência mostramos um esquema do aparato experimental de fotoluminescência usado em nossas medidas.

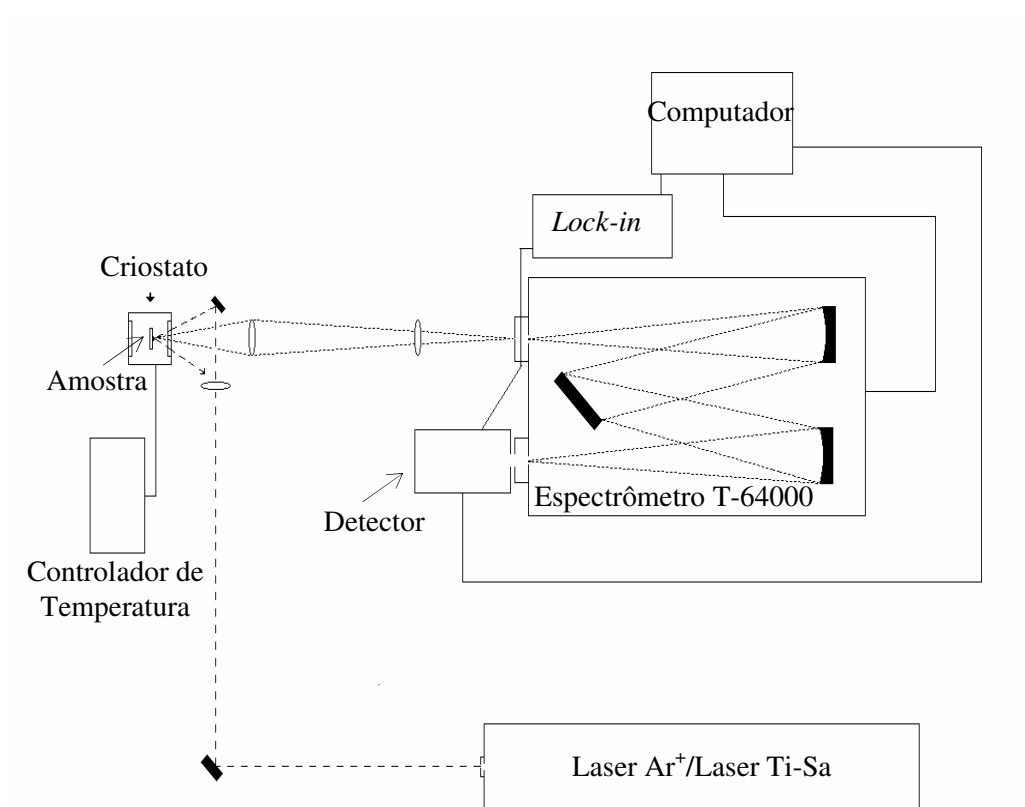


Figura 3 – Montagem experimental para as medidas de PL. Na obtenção das curvas de PL utilizamos o Laser de Ar⁺, com a linha 514,5 nm.

3.2 – Amostras Analisadas

Neste trabalho, analisamos um conjunto de cinco amostras divididas em dois grupos. O primeiro grupo tem três amostras (#2514, #2516, #2517), cujas estruturas consistem numa camada de GaAs de espessura de 2000 Å sobre o substrato de GaAs(100), seguido do crescimento de 2,4 ML (monocamadas) de InAs responsável pela formação dos pontos quânticos. A seguir, foi crescida uma camada de 3000 Å de GaAs (“cap layer”).

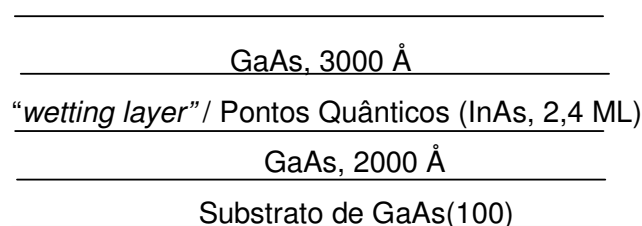


Figura 4 – Ilustração esquemática da sequência de crescimento das amostras #2514, #2516 e #2517.

Para cada uma das três amostras foram variados os seguintes parâmetros de crescimento: temperatura da última camada de GaAs (T_{cap}), temperatura de deposição da camada de InAs (T_{dot}) e a velocidade de deposição da camada de InAs (v_{dot}), como especificado na Tabela 1.

Amostra	T_{cap} (°C)	T_{dot} (°C)	V_{dot} (ML/s)
2514	515	515	0,1
2516	515	515	0,009
2517	462	515	0,009

Tabela 1 – Valores dos parâmetros de crescimento para as amostras #2517, #2516 e #2514, onde são mostradas: a temperatura da última camada de GaAs (T_{cap}), a temperatura de deposição da camada de InAs (T_{dot}) e a velocidade de deposição da camada de InAs (V_{dot}).

A amostra #2514 apresenta um parâmetro de crescimento padrão, ou seja, taxa de crescimento 0,1 ML/s; para a amostra #2516 tanto a temperatura da última camada de GaAs (“cap layer”) quanto a temperatura da camada de InAs foram mantidas, diminuindo-se a taxa de deposição para 0,009 ML/s. Para a amostra #2517 a taxa crescimento foi mantida a mesma da amostra #2516, contudo, a temperatura da última camada de GaAs foi reduzida para 462 °C.

O segundo grupo consiste de duas amostras: #2234a e #2234b. Essas amostras possuem características de crescimento idênticas, porém, a amostra #2234b foi submetida a um tratamento térmico, na própria câmara de crescimento, durante 3 horas a uma temperatura de 550 °C. Nestas amostras cresceu-se uma camada de GaAs de espessura de 2000 Å sobre o substrato de GaAs(100), seguido de 4 ML (monocamadas) de InAs a uma taxa de crescimento de 0,003 ML/s. A seguir, foi crescida uma camada de 500 Å de GaAs. A temperatura de crescimento foi a mesma para todas as camadas depositadas, $T = 510$ °C.

GaAs, 500 Å
“wetting layer” / Pontos Quânticos (InAs, 4 ML)
GaAs, 2000 Å
Substrato de GaAs(100)

Figura 5 – Ilustração esquemática da estrutura de crescimento das amostras #2234a e #2234b.

Embora as ilustrações esquemáticas do crescimento dos pontos quânticos auto organizados são relativamente simples, o processo de crescimento é extremamente complexo, devido a um grande número de interações atômicas. Portanto, é possível a formação de uma ou mais famílias de pontos quânticos numa mesma amostra. Uma família é caracterizada por um conjunto de QDs, que apresentam dimensões semelhantes em torno de uma distribuição de pontos predominantes.

4 – Resultados e Discussões

Após investigar um amplo conjunto de amostras, separamos cinco que apresentaram excelentes características ópticas e compõem o conjunto descrito na secção 3.2.

Distinguimos nossos estudos em duas frentes: uma em relação às características de crescimento das amostras e a outra em relação aos efeitos do tratamento térmico sobre uma das amostras.

4.1 – Amostras Elaboradas com Diferentes Condições de Crescimento

Na elaboração dessas amostras variaram-se os seguintes parâmetros de crescimento: temperatura da última camada de GaAs (T_{cap}), temperatura de deposição da camada de InAs (T_{dot}), e velocidade de deposição da camada de InAs (v_{dot}), como vimos na Tabela 1.

Na Figura 6 apresentamos os espectros de PL na temperatura de 9 K para as amostras #2514, #2516 e #2517. Observamos que os espectros de PL apresentados pelas duas últimas amostras são muito semelhantes no que tange a energia de emissão, no entanto, a amostra #2517 apresenta uma melhor definição dos picos, e também um pico em baixa energia, P0. Já para a amostra #2514 a qual foi crescida com uma velocidade de crescimento muito

maior em relação às demais amostras, observamos um deslocamento relativamente grande na energia de emissão.

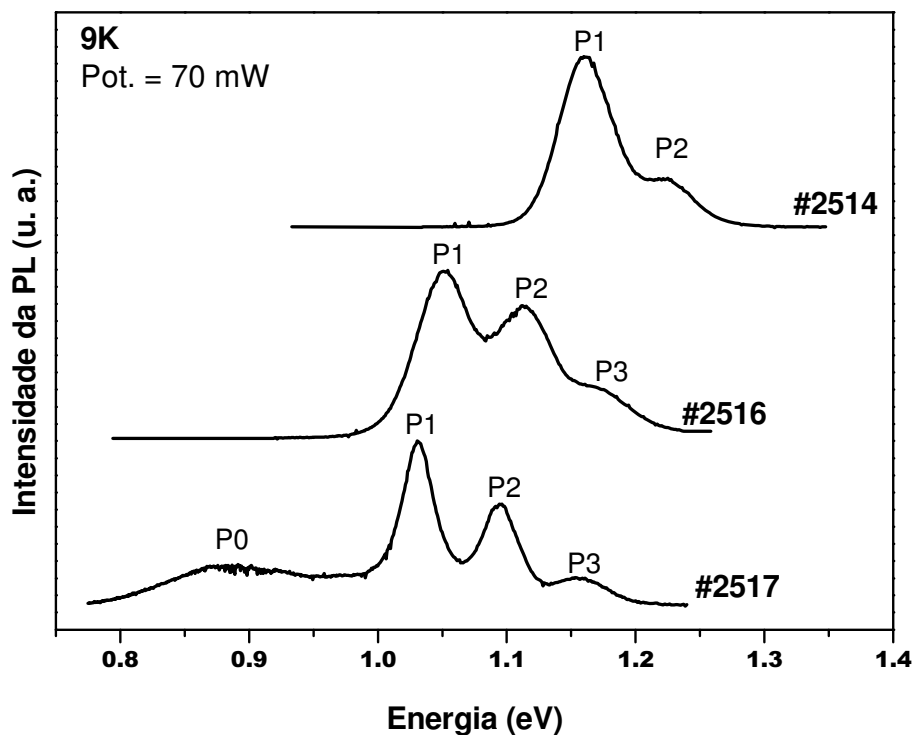


Figura 6 – Gráficos de PL em 9 K para as amostras #2517, #2516 e #2514. Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização. Potência de excitação 70 mW.

A análise dos espectros da Figura 6 será feita em detalhes a seguir, porém, é preciso lembrar que a aplicação de pontos quânticos em dispositivos optoeletrônicos está atrelada à possibilidade desses sistemas trabalharem em temperatura ambiente. Assim, a observação da emissão de PL para os pontos quânticos em altas temperaturas é uma condição imprescindível para a utilização destes, condição esta que visualizamos em nossas amostras.

Na Figura 7 apresentamos os espectros de PL em temperaturas próximas a do ambiente.

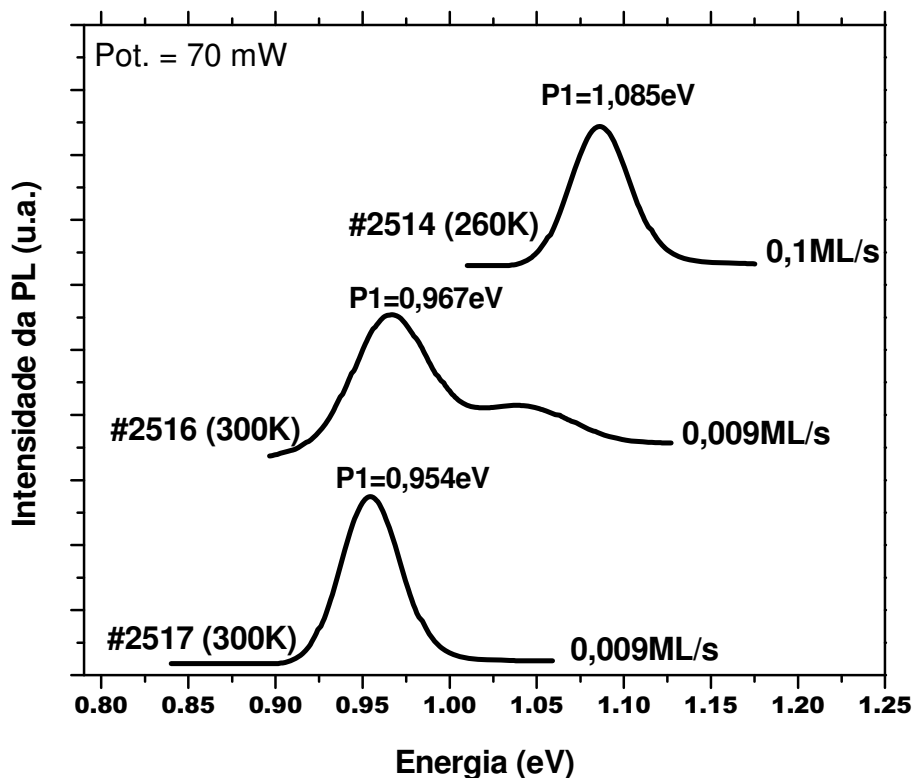


Figura 7 – Espectros de PL para as amostras indicadas, assim como suas velocidades de crescimento. As temperaturas em que os espectros foram obtidos estão no gráfico. Os espectros foram deslocados verticalmente e normalizados para melhor visualização. Potência de excitação 70mW.

Como já descrevemos na parte sobre a caracterização das amostras, alguns parâmetros durante o crescimento foram variados. Esses parâmetros influenciam muito nas propriedades ópticas dos pontos quânticos. A forma direta para a obtenção de um deslocamento do espectro para as mais baixas energias (“*redshift*”) nas emissões ópticas baseia-se no crescimento de pontos quânticos de tamanhos maiores. Embora alguns autores sugerem que é

relativamente difícil conseguir a formação de grandes pontos quânticos emitindo no intervalo entre 0,83 e 0,95 eV para o sistema em estudo, Nakata e colaboradores^[7] obtiveram pontos quânticos relativamente grandes, com emissões em torno de 0,95 eV (1,3 μm). O procedimento utilizado foi reduzir abruptamente a velocidade de crescimento dos pontos quânticos (InAs). Joyce e colaboradores^[24] também apresentaram bons resultados utilizando esse mecanismo de crescimento.

A diminuição da velocidade de crescimento produz um aumento na difusão de material sobre a superfície, e concomitantemente um decréscimo da densidade de ilhas. Entretanto, a probabilidade de incorporação do material em uma ilha pré-existente aumenta em detrimento à nucleação de novas estruturas. Desta forma, para uma quantidade fixa de material depositado em cada amostra, a disponibilidade de InAs em cada ilha deve ser necessariamente maior, à medida que a taxa de crescimento se reduz. A maior dúvida em relação ao comportamento do sistema nesse experimento é saber em que medida a maior quantidade de material disponibilizada pode, de fato, ser incorporada nos pontos quânticos, a fim de produzir ilhas maiores sem a perda da coerência^[21].

Podemos destacar que as amostras #2517 e #2516 crescidas com baixa velocidade de deposição da camada de InAs (v_{dot}) igual a 0,009 ML/s, apresentaram menores valores de energias de emissão, comparadas às da amostra #2514, onde a velocidade de deposição de InAs (v_{dot}) foi de 0,1 ML/s, taxa padrão do crescimento de pontos quânticos segundo a literatura.

Ainda na Figura-7, observamos que espectro de PL para a amostra #2514 foi obtido na temperatura de 260 K, pois em 300 K não obtivemos sinal.

Mesmo que pudéssemos obter um espectro de PL na temperatura de 300 K, a energia de emissão para essa amostra continuaria muito acima do intervalo entre 0,83 e 0,95 eV.

Quanto à variação da temperatura de crescimento, vemos que apenas a amostra #2517 apresenta uma diminuição na temperatura de crescimento da última camada de GaAs. Essa queda melhorou a definição dos picos e aumentou a intensidade de PL. Além disso, para essa amostra obtivemos 0,954 eV para a energia de emissão, sendo a mais próxima dentre as três amostras, do intervalo (0,83 – 0,95 eV) de mínima atenuação do sinal em fibras ópticas. Provavelmente a T_{cap} menor dificultou a ligação de átomos de Ga com as ilhas de InAs, pois quando do crescimento da “*cap layer*” os pontos quânticos podem ter sua concentração média de In reduzida para cerca de 30%, tornando-se uma ilha de $In_{0,3}Ga_{0,7}As$ ^[25,26].

Com relação a velocidade de crescimento dos pontos quânticos (v_{dot}), vemos que a amostra #2514 foi crescida com uma v_{dot} da ordem de dez vezes maior que as amostras #2516 e #2517. Portanto, é obvio que as características ópticas das amostras #2516 e #2517 devem ser muito semelhantes, o que realmente acontece. Ambas as amostras em 300 K apresentam energia de emissão quase que idênticas, sendo 0,954 eV para #2517 e 0,967 eV para a amostra #2516. Já a amostra #2514 apresentou uma energia de emissão em alta temperatura da ordem de 1,085 eV.

Enfim, concluímos que o parâmetro de crescimento que mais influenciou nas características ópticas das amostras foi a v_{dot} . Vimos que as amostras crescidas com menor v_{dot} apresentaram energias de emissão menores. A baixa v_{dot} propicia a formação de pontos quânticos maiores, com energia de transição

fundamental (primeiro nível de elétrons e buracos pesados; $E_1 - HH_1$) menores, muito próximas da janela óptica, 0,83 a 0,95 eV, de menor atenuação em fibras ópticas. A T_{cap} também influenciou nas características ópticas das amostras, principalmente no que tange a forma de linha e a intensidade dos picos.

Uma análise mais criteriosa sobre as relações entre os parâmetros de crescimento e as propriedades ópticas podemos encontrar na referência[21].

Na seqüência, estudaremos a origem das múltiplas emissões de fotoluminescência. Para tanto, três hipóteses devem ser analisadas: a) os múltiplos picos teriam origem em famílias de diferentes tamanhos dos pontos quânticos; b) os múltiplos picos seriam devidos à emissão de réplica de fônon^[27,28,29]; c) os múltiplos picos estariam relacionados com os estados excitados do ponto quântico. Quanto a essa última hipótese devemos dizer que os estados excitados podem ser observados principalmente sob duas condições. A mais comum ocorre quando os portadores preenchem tanto o nível fundamental quanto os excitados (*state filling effect*), devido a excitação da amostra com uma potência muito elevada^[28]. A segunda forma, conhecida como "*phonon bottleneck effect*"^[30,31,32] tem origem no potencial de confinamento tridimensional deste sistema, que reduz consideravelmente a probabilidade de espalhamento elétron-fônon, aumentando assim o tempo da termalização dos portadores. Este tempo de vida torna-se comparável com o tempo de vida da transição radiativa, possibilitando desta forma a detecção dos níveis excitados (em $k=0$).

Apesar dos três efeitos mencionados acima poderem conduzir a um mesmo resultado quanto à presença de diversas emissões no espectro de PL,

eles podem ser diferenciados através de experimentos de PL em razão de cada um possuir uma natureza distinta.

Se o efeito de “*phonon bottleneck*” for dominante, a detecção de estados excitados não dependerá da população de éxcitons, e não se extinguirá quando a potência de excitação da amostra for reduzida por mais que uma ordem de grandeza. Além disso, Chang^[33] mostrou que em pontos quânticos o preenchimento dos estados excitados de energia não requer que os níveis inferiores estejam completamente saturados.

Finalmente, a presença de mais de uma família de pontos quânticos na amostra pode ser identificada como fonte de múltiplas emissões, se o aumento do número de éxcitons produzidos por uma elevação da potência por várias ordens de grandeza não alterar a amplitude relativa dos picos de emissão observados. Uma vez que, neste caso, essas amplitudes refletem a abundância relativa de pontos quânticos em cada família.

Porém, após a análise das imagens de microscopia de força atômica (AFM), extraídas da referência [21], de amostras crescidas em condições idênticas às aqui estudadas, Figura 8, e com espessura da “*wetting layer*” de InAs de 2,5 MLs, acreditamos que nossas amostras apresentam apenas uma família predominante de pontos quânticos. Assim, descartamos a possibilidade dos múltiplos-picos estarem relacionados com a emissão de diversas famílias de QDs.

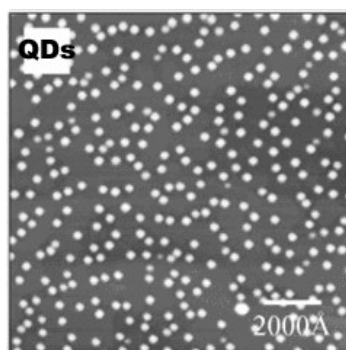


Figura 8 – Imagem de microscopia de força atômica (AFM), extraída da referência [21]. A espessura da camada de InAs é de 2.50 MLs.

Objetivando identificar a natureza dos múltiplos picos de emissões, investigaremos paralelamente as amostras #2517 e #2516, tendo em vista que as mesmas apresentam características de crescimento muito semelhantes. Já a amostra #2514 será analisada posteriormente, pois apresenta diferentes parâmetros de crescimento.

Na Figura 9a apresentamos as medidas de PL em baixa temperatura para a amostra #2517, em função da densidade de potência de excitação numa faixa de variação de três ordens de grandeza. Em baixa potência observamos apenas os picos P0 e P1. O pico P0 possivelmente está relacionado à emissão radiativa de uma família que apresenta uma distribuição muito heterogênea na altura e no raio dos pontos quânticos, por isso é que notamos um largo pico e com intensidade de PL relativamente baixa. O deslocamento para altas energias do espectro de PL (*“blueshift”*) observado com o aumento da potência, pode estar relacionado com o efeito da crescente saturação de estados de mais baixa energia.

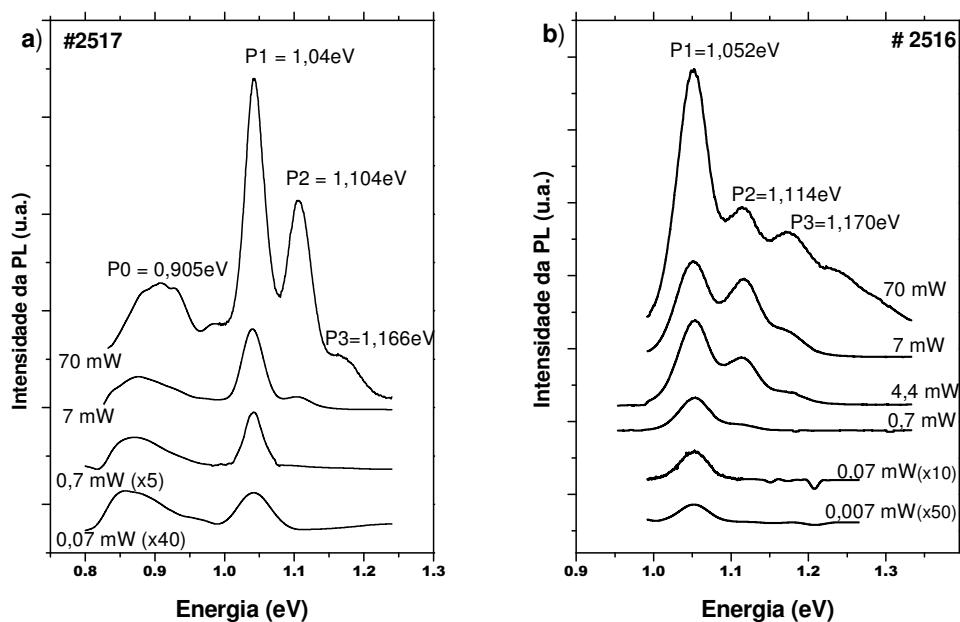


Figura 9 – Espectros de PL em função da potência de excitação para as amostras #2517(a) e #2516(b). As medidas foram obtidas na temperatura de 9 K.

Analisando as demais emissões da amostra, notamos que em baixíssima potência (0,07 mW) o espectro apresenta um pico P1 que está centrado em 1,04 eV. Acreditamos que esse pico trata-se do estado fundamental de uma família de pontos quânticos. Com a elevação da potência observamos que a intensidade do pico P1 sofre um grande aumento, e também notamos o aparecimento seqüencial de outros picos, os quais podem estar associados à estados excitados. No espectro medido com a potência de 7 mW observamos o surgimento de um segundo pico P2, com emissão em 1,104 eV. Aumentando ainda mais a potência para 70 mW, o pico P2 fica bem definido e surge um terceiro pico, P3, emitindo em 1,166 eV.

Ainda na Figura 9a, observamos no espectro de máxima potência um pico com energia próxima de 0,98 eV. Este pico pode estar relacionado com o

primeiro estado excitado da família de pontos quânticos representada pelo pico P0, tendo em vista que só apresenta sinal em alta potência.

Na Figura 9b estão os espectros de PL em função da potência de excitação para a amostra #2516. A variação da potência percorreu um intervalo de quatro ordens de grandeza.

Em baixíssima potência, 7 μW , apenas o pico P1 apresenta sinal de PL, pico este centrado em 1,052 eV. Após elevarmos a potência em duas ordens de grandeza, ou seja 4,4 mW, observamos um segundo pico, P2, centrado em 1,116 eV. O surgimento seqüencial de novos picos a medida que se eleva a potência, nos revela que estes picos podem estar associados a estados excitados, como na amostra #2517. Um novo pico, P3, é visualizado no espectro com potência 70 mW.

Notando a sucessão de picos que acreditamos estar associados aos estados excitados surgindo sequencialmente, é possível creditar este fenômeno à gradual saturação dos níveis menos energéticos, e ao fato de que os portadores fotoexcitados com o aumento de potência passam a popular níveis energéticos elevados. Diversos autores^[1,19,33,34] discutem o comportamento da intensidade da PL em função da potência de excitação para os pontos quânticos, e propõem que é possível observar emissões advindas de estados excitados antes mesmo da saturação do estado fundamental, ou seja, o preenchimento de estados de energia elevados antes que os níveis inferiores estejam saturados. Esse fenômeno está relacionado com a dificuldade de interação dos portadores com a rede, via fônons e outras transições não radiativas, aumentando dessa forma o tempo de termalização desses portadores. Isso favorece a recombinação radiativa a partir de estados

energéticos mais elevados. Na Figura 10 mostramos esses dados para as amostras: a) #2517 e b) #2516.

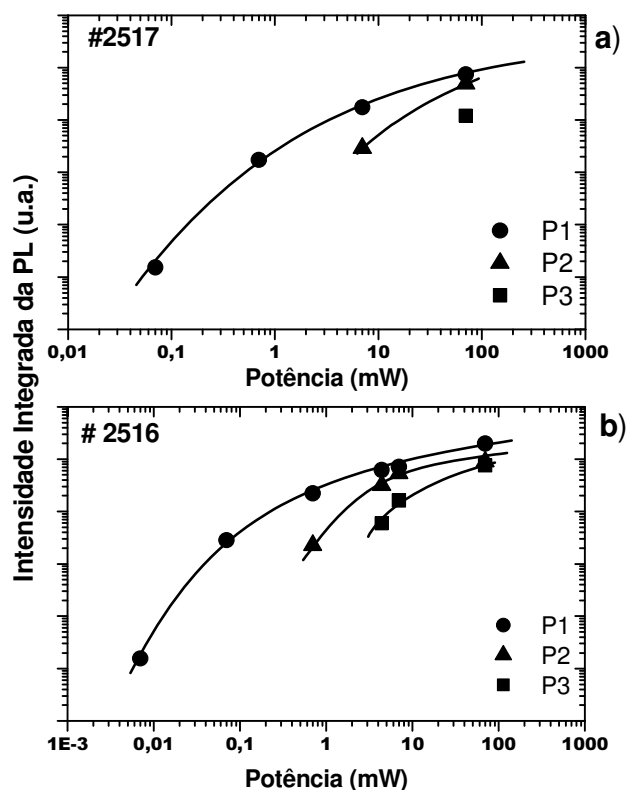


Figura 10 – Intensidade integrada da PL em função da potência de excitação. (a) Amostra #2517, os pontos experimentais referem-se aos picos P1, P2 e P3. O comportamento dos pontos experimentais para o pico P1 mostra uma tendência de saturação do nível energético. (b) Amostra #2516, os pontos experimentais referem-se aos picos P1, P2 e P3 e o comportamento dos pontos mostra uma tendência de saturação. A linha que liga os pontos serve apenas de guia para os olhos. As medidas foram realizadas na temperatura de 9 K.

Os comportamentos da intensidade integrada de PL em função da potência de excitação são mostrados nas Figuras 10(a) e 10(b), para as amostras #2517 e #2516 respectivamente. Observamos o aparecimento concomitante dos picos P2 e P3 antes da saturação de P1, que acreditamos tratar-se do estado fundamental. A tendência de saturação claramente observada para os picos P1 e P2, da amostra #2516, e apenas P1 da amostra

#2517, favorece nossa tese sobre a presença de emissões relacionadas com estados excitados para essas amostras, tendo em vista que a intensidade integrada da PL tende para valores semelhantes. Já para os picos onde temos três ou menos pontos experimentais, não foi possível observar claramente tal tendência.

Na Tabela 2, mostramos os valores das energias dos picos de PL na temperatura de 9 K para as amostras #2517 e #2516.

Picos	#2517	#2516
P0 (eV)	0,871	-
P1 (eV)	1,040	1,052
P2 (eV)	1,104	1,116
P3 (eV)	1,166	1,175

Tabela 2 – Valores das energias de PL para os picos das amostras #2517 e #2516, na temperatura de 9 K.

Para analisar esses dados vamos calcular a diferença entre as energias dos picos. Na Tabela 3 apresentamos essa diferença em energia entre os picos adjacentes de PL. Podemos observar que, com exceção de EP1-EP0, esta diferença é praticamente constante entre os picos, num valor de aproximadamente 60 meV. Estes resultados experimentais favorecem nossas análises sobre a emissão relativa a estados excitados, pois, nos pontos quânticos em oposição aos poços quânticos^[35], a diferença em energia dos estados excitados é constante^[36]. Além disso, é esperado que pontos quânticos de InAs em matriz de GaAs, com tamanho e altura comparável aos das nossas amostras, tenham separação entre os níveis eletrônicos do estado fundamental

e dos estados excitados entre 60 e 80 meV^[28] em acordo com os nossos resultados. Já a diferença entre o pico P0 e P1 é da ordem de 99 meV, valor divergente das demais diferenças, o que indica que o pico P0 pertence a uma segunda família de pontos quânticos e assim o pico P1 seria o estado fundamental da principal família que estudamos.

Amostra	2517	2516
EP1-EP0 (meV)	99	-
EP2-EP1 (meV)	64	59
EP3-EP2 (meV)	62	64

Tabela 3 – Valores da diferença em energia entre os picos adjacentes de PL, amostras #2517 e #2516. Espectros na temperatura de 9 K.

A forma de linha de emissão dos picos, corroboram esta conclusão, pois, podemos observar pela Figura 10, que a forma de linha de P0 é totalmente diferente das formas de linha de P1, P2 e P3.

Em nossos experimentos realizamos medidas de PL em função da temperatura para todas as amostras. Esse estudo é extremamente importante, pois, além de fornecer dados para a interpretação dos processos ópticos em nossas amostras, visa verificar a possibilidade de aplicação das mesmas em dispositivos optoeletrônicos, os quais operam na temperatura de aproximadamente 300 K. Desta forma, estudar os processos de recombinação radiativos em função da temperatura é de suma importância.

Nas Figuras 11(a) e (b) apresentamos os espectros de PL em função da temperatura para as amostras #2517 e #2516, respectivamente, obtidos entre

9 K e 300 K. Todas as medidas foram realizadas numa potência de excitação de aproximadamente 70 mW. Para a amostra #2517, notamos no espectro de temperatura a 9 K os picos P0, P1, P2 e P3. O pico P0 corresponde a uma família diferenciada de pontos quânticos, enquanto que o pico P1 trata-se do estado fundamental dos pontos quânticos. Os picos P2 e P3 são sucessivamente associados ao primeiro e segundo estados excitados.

À medida que a temperatura aumentou no intervalo em questão, ocorreu um “*redshift*” de aproximadamente 88 meV para todos os picos. A diminuição da energia dos picos com a elevação da temperatura pode ser interpretado como uma consequência do efeito de diminuição do “*gap*” com o aumento da temperatura, também presente em poços quânticos e semicondutores maciços (“*bulk*”). É observado também que a partir de 80 K ocorre uma queda acentuada da intensidade dos picos, principalmente dos estados excitados. Esse comportamento indica a presença de mecanismos de fuga de portadores a partir dos estados confinados dos pontos quânticos. No entanto, os picos P0 e P1 são os menos afetados, devido a uma maior energia de confinamento comparada com os picos dos estados excitados, como veremos posteriormente.

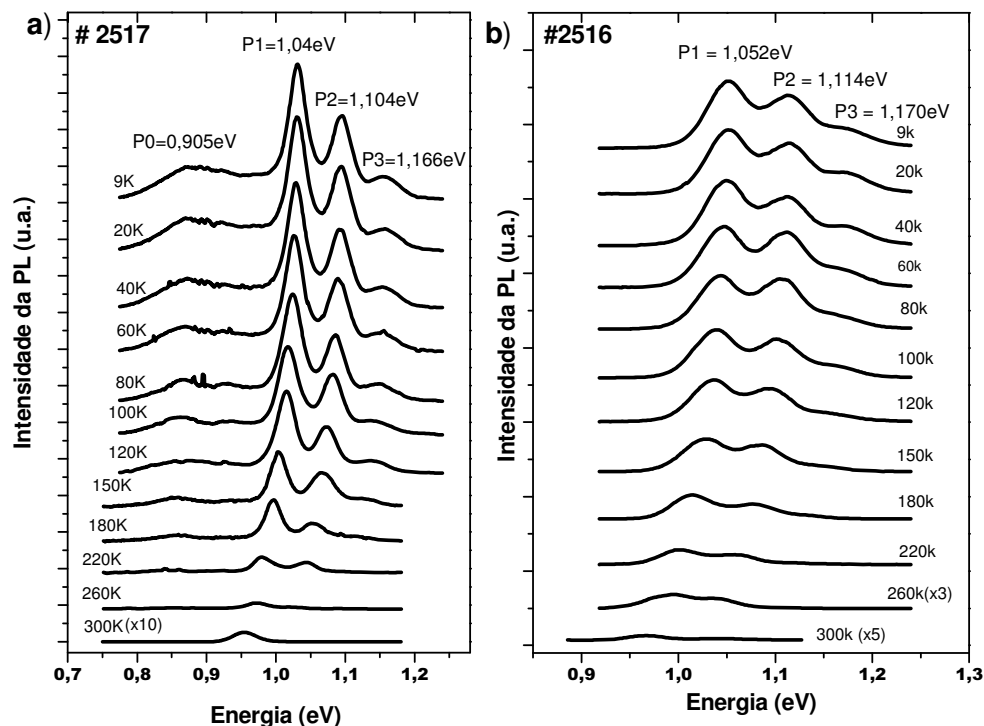


Figura 11 – Espectros de PL em função da temperatura para as amostras (a) #2517 e (b) #2516. O intervalo de temperatura variou entre 9 K e 300 K. Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização. Potência de excitação 70mW.

Observamos ainda, que até aproximadamente 80 K os espectros de PL dos pontos quânticos são praticamente constantes. Essa estabilidade térmica da estrutura de pontos quânticos está associada com a discretização dos estados de energia na três direções de quantização^[19]. Essa forma de confinamento impõe sérias limitações aos processos de transferência de energia (espalhamento elétron-elétron, interações com fônons, etc.) necessários para fuga de portadores. Na verdade os processos de termalização e fuga de portadores dos pontos quânticos ainda não foram bem explicados. Existem modelos que atribuem a degradação do espectro de PL

acima de 100 K a níveis de impureza na interface com o GaAs. Mesmo assim, quando os pontos quânticos são comparados com outras estruturas como poços quânticos, fios quânticos e material “*bulk*”, no que tange ao confinamento, os primeiros apresentam desempenho superior no que diz respeito aos processos radiativos em altas temperaturas, devido a estabilidade térmica dessa estrutura que está associada com a discretização citada anteriormente.

Na Figura 11(b) apresentamos os espectros de PL em função da temperatura para a amostra #2516. Notamos no espectro de temperatura a 9 K os picos P1, P2 e P3. O pico P1 trata-se do estado fundamental de energia dos pontos quânticos, e os picos P2 e P3 são sucessivamente os picos de primeiro e segundo estados excitados. O “*redshift*” observado foi de 86 meV para todos os picos. Notamos que a partir de 80 K ocorre uma queda gradativa da intensidade dos picos, principalmente dos estados excitados, num comportamento análogo à amostra #2517.

Analisaremos agora o comportamento da energia de emissão de PL em função da temperatura. Na Figura 12 apresentamos esses dados experimentais para as amostras #2517(a) e #2516(b), bem como as respectivas curvas teóricas ajustadas pela equação de Varshni^[37] para o “*bulk*” do InAs (curva tracejada) e do GaAs (curva cheia).

O modelo de Varshni leva em consideração que a diminuição do “*gap*” em função da temperatura esta associada com a variação do volume da célula unitária, também em função da temperatura. A equação que descreve esse efeito é dada por:

$$E(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (5)$$

sendo E_0 o valor de energia de “gap” em baixa temperatura ($T=0$), e as constantes α e β são parâmetros dependentes do material. Para o GaAs $\alpha = 5,4 \times 10^{-4}$ eV/K² e $\beta = 204$ K e para o InAs $\alpha = 4,58 \times 10^{-4}$ eV/K² e $\beta = 243$ K^[38]. Nos gráficos da Figura 12 as curvas tracejadas superiores são traçadas usando a equação de Varshni (5) com os parâmetros do binário InAs e as curvas inferiores são traçadas usando os parâmetros do binário GaAs.

Para a amostra #2517 observa-se que para todos os picos em baixa temperatura a curva experimental aproxima-se mais dos dados teóricos se usarmos os parâmetros do binário InAs. Já para altas temperaturas essa aproximação se dá para a curva construída com os parâmetros do binário GaAs. Como a função de onda dos portadores no ponto quântico se “espalha” também para a camada do GaAs, a variação da energia de PL está, em princípio, sondando tanto o volume do ponto quântico (InAs) como também da barreira (GaAs), e pelo fato de termos mais matéria GaAs que InAs, sua variação sobrepõe a variação do InAs. Desta forma, a energia do pico de PL seguirá principalmente a variação do volume da célula de GaAs. Em baixas temperaturas a função de onda dos portadores se concentra mais na região dos pontos quânticos, e é por isso, que nessa temperatura a influência do InAs é maior que do GaAs. Assim, a curva se ajusta melhor usando seus parâmetros, como observado em nossos resultados.

Podemos observar que as variações da energia de PL em função da temperatura tanto para a amostra #2517, quanto para a amostra #2516, podem ser explicados pela discussão acima, pois ambas apresentam comportamento semelhante.

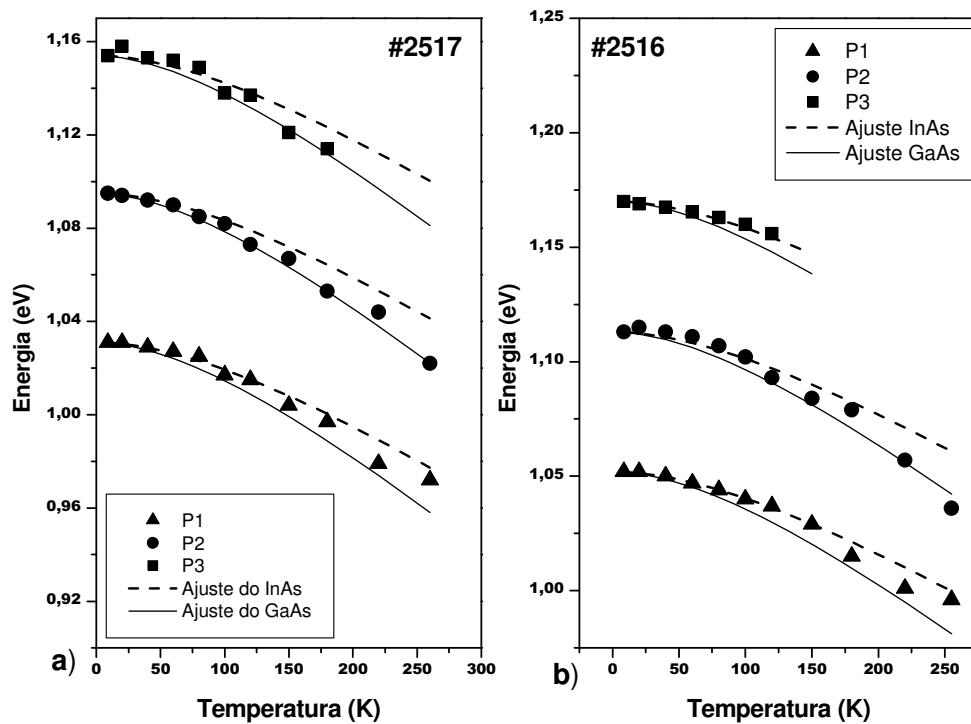


Figura 12 – Gráficos da energia do pico de PL em função da temperatura e respectivas curvas empíricas para as amostras #2517(a) e #2516(b). As curvas foram realizadas por meio da equação de Varshni (Eq. 5). Potência de excitação 70mW.

Com relação ao pico P3 da amostra #2516, que apresenta os estados de energia mais delocalizados, só foi possível apresentar sua energia em função da temperatura até aproximadamente 120 K, devido a diminuição do sinal de PL com o aumento da temperatura. Se obtivéssemos os valores de energia para as mais altas temperaturas provavelmente o comportamento seguido seria do ajuste do binário GaAs.

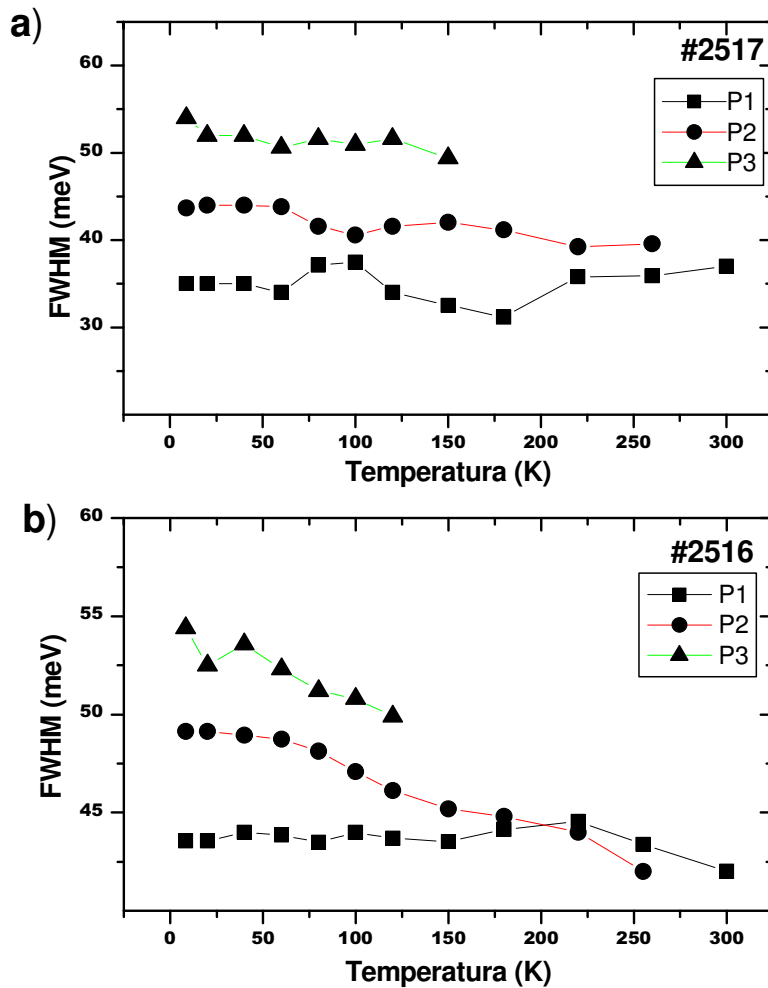


Figura 13 – Curvas das larguras de linha à meia altura (FWHM) dos espectros de PL em função da temperatura, para as amostras #2517(a) e #2516 (b). Na legenda das figuras identificamos cada um dos picos. A linha que liga os pontos serve apenas de guia para os olhos.

Na Figura 13, apresentamos os resultados da variação com a temperatura da largura de linha à meia altura do espectro de fotoluminescência (FWHM – *full width at half maximum*), para as amostras #2517(a) e #2516(b).

Para a amostra #2517, notamos que o comportamento das larguras de linha mantém-se aproximadamente constante, sendo que para cada um dos

picos o máximo de variação é de 6 meV. Constatamos que a largura de linha aumenta à medida que o nível energético se eleva. Assim, os picos P2 e P3 apresentam em todo o intervalo larguras de linha maior que P1.

Os resultados mostram que a FWHM permanece quase constante em todo o intervalo de temperatura, o que representa uma consequência da insensibilidade da distribuição de portadores com a energia térmica, devido a uma característica particular do potencial de confinamento de pontos quânticos crescidos no regime de baixa taxa de crescimento.

Os estudos sobre as larguras de linha à meia altura podem contribuir para a investigação sobre a homogeneidade das dimensões dos pontos quânticos. Normalmente, observa-se uma diminuição da largura de linha quando a temperatura aumenta até aproximadamente 100 K ^[39,40,41]. Se considerarmos que a largura do pico de PL é uma soma de várias contribuições devidas a tamanhos diferentes de pontos quânticos, este decréscimo no valor da largura de linha é explicado pela termalização dos portadores para o estado fundamental do ponto quântico de tamanho dominante. Se a diminuição dessa largura foi pouco observada em nossas amostras, isto significa, que esta termalização pouco existiu indicando que estes pontos quânticos apresentam uma grande uniformidade de tamanho.

Para a amostra #2516 Figura 12(b), o comportamento da largura de linha também é praticamente constante em todo intervalo de temperatura. O pico P1, estado fundamental, apresenta larguras de linha sempre menores ou iguais às do pico P2, primeiro estado excitado. O pico referente ao segundo estado excitado, P3, apresenta maiores larguras de linha. Com o aumento da temperatura até aproximadamente 100 K os portadores tendem a migrar para

os pontos predominantes dessa família, o que pode produzir uma pequena queda na largura de linha. Após essa temperatura, passa a ocorrer recombinação não radiativa de portadores por diversas vias como: espalhamento elétron-elétron e interações com fônons, etc.

O comportamento monótono dos nossos dados experimentais para a largura de linha demonstra a baixa sensibilidade da distribuição de portadores à temperatura. Esse fenômeno é uma característica particular do potencial de confinamento de pontos quânticos, além de confirmar mais uma vez que os pontos quânticos estudados apresentam homogeneidade de dimensões.

Discutiremos agora, o mecanismo de fuga de portadores dos pontos quânticos. Para isso, analisamos a variação da intensidade integrada de PL com o inverso da temperatura. A curva que descreve esse comportamento pode ser escrita como:

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + Ce^{(-E_a/kT)}} \quad (6)$$

onde I_0 é a intensidade da PL na temperatura $T=0$ (aqui nós assumimos como sendo a intensidade na mais baixa temperatura que podemos medir, que é $T = 9$ K), C é uma constante relacionada ao nível de Fermi e E_a é a energia de ativação térmica. Esta equação é baseada na taxa de captura pelos pontos quânticos de portadores foto-criados pelo laser de excitação, e a taxa de emissão térmica destes portadores pelos mesmos pontos quânticos. Assim, em baixa temperatura a taxa de captura de portadores foto-criados é bem maior que a taxa de emissão térmica, apresentando alta intensidade de PL. Quando a temperatura aumenta, a taxa de emissão térmica aumenta e a intensidade de PL diminui.

Como veremos posteriormente, esta curva ajusta-se bem aos pontos experimentais nas duas extremidades, isto é, para o caso de altas e baixas temperaturas. Para temperaturas intermediárias existe uma discrepância entre os valores experimentais e o ajuste realizado pela equação (6). Assim, realizamos um novo ajuste por meio da equação (7), que descreve muito bem os dados experimentais da intensidade integrada da PL em função das temperaturas intermediárias, intervalo este que está associado à ativação térmica dos portadores menos confinados^[42], isto é, no nosso caso para buracos. A equação (7) é descrita a seguir:

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + Ce^{(-E_a / kT)} + Be^{(-E_1 / kT)}} \quad (7)$$

As variáveis são as mesmas da equação (6), apenas E_1 é a energia de ativação térmica para os portadores menos confinados. A constante B , também como a constante C , está relacionada com o nível de Fermi^[43,44]. Através de um gráfico de Arrhenius podemos determinar as energias de ativação térmica E_a dos elétrons.

Na Figura 14 mostramos estas energias para todos os picos observados nas amostras #2517(a) e #2516(b). As energias de ativação obtidas do gráfico de Arrhenius refletem bem a dinâmica de portadores em função da temperatura. Observamos que o pico satélite de menor intensidade de PL e maior energia é o primeiro a sumir com o aumento de temperatura, este possui a menor energia de ativação térmica. Já os outros picos com E_a maiores praticamente sobrevivem até a temperatura ambiente.

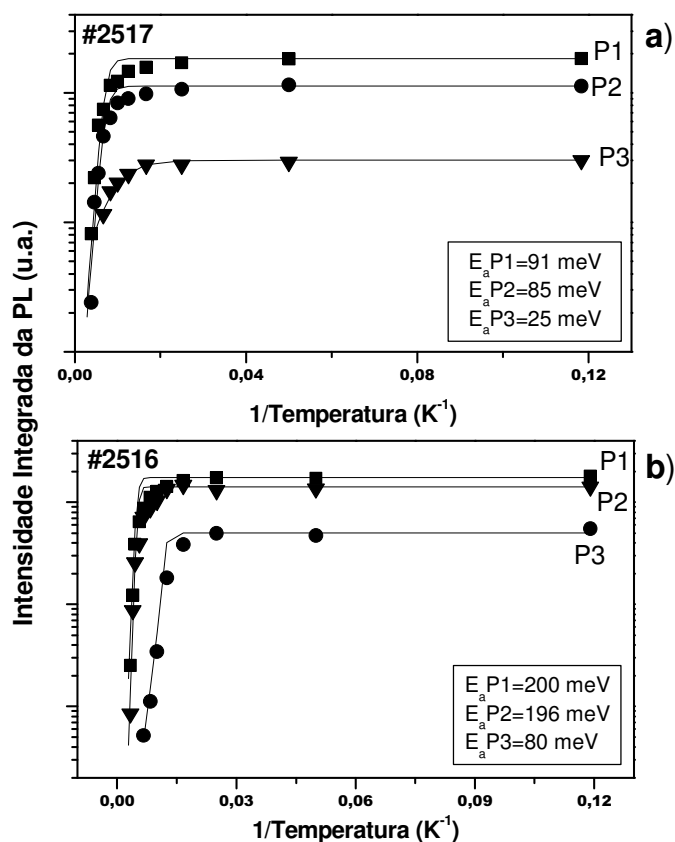


Figura 14 – Gráficos da intensidade integrada de PL em função do inverso da temperatura para as amostras #2517(a) e 2516 (b). No gráfico identificamos os pontos referentes aos Picos P1, P2 e P3. Os ajustes teóricos foram realizados pela equação (6) de Arrhenius, e pela mesma obtivemos as energias de ativação expressas nas legendas das figuras.

Observamos que os valores das energias de ativação para os picos P1 e P2 da amostra #2516 são aproximadamente 100 meV maiores que os da amostra #2517. Como essas amostras apresentam características de crescimento e ópticas semelhantes, as energias de ativação também deveriam ser. No entanto, acreditamos que na amostra #2517 os portadores, associados aos picos P1 e P2 principalmente, quando ativados são capturados pelos pontos quânticos de tamanhos maiores da família que origina o pico P0, onde

são ativados para a barreira de GaAs ou para a “*wetting layer*”, não recombinao radiativamente. O pico P0 apresenta uma energia de emissão 100 meV menor que P1.

Notamos ainda na Figura 14, que os picos P1 e P2 para ambas as amostras permanecem praticamente inalterados em sua forma e sua relação de intensidade, apresentando dessa forma valores muito próximos para a energia de ativação térmica, E_a .

Ainda analisando a Figura 14(a) podemos observar que os dados experimentais referentes ao pico P3 da amostra #2517 é o único para o qual o ajuste teórico coincide precisamente com os dados experimentais para temperaturas intermediárias ($0,01 \text{ K}^{-1} < 1/T < 0,02 \text{ K}^{-1}$). Por esse motivo, através da equação (7) realizamos os ajustes para as temperaturas intermediárias dos demais picos, P1 e P2 da amostra #2517 e picos P1, P2 e P3 para a amostra #2516.

Os picos P1 e P2 nas respectivas amostras, apresentam energias de ativação semelhantes. Esse fator é visivelmente observado na variação da PL com a temperatura, pois ambos os picos são semelhantes e apresentam emissão de PL até altas temperaturas. Muito próximo de 300 K ainda notamos a emissão de P1, estado fundamental, enquanto que P2 vai se esvaecendo. Nossas análises são coerentes com os altos valores das energias de ativação obtidos para os picos P1 e P2, pois ambos são relativamente intensos mesmo próximos a temperatura ambiente.

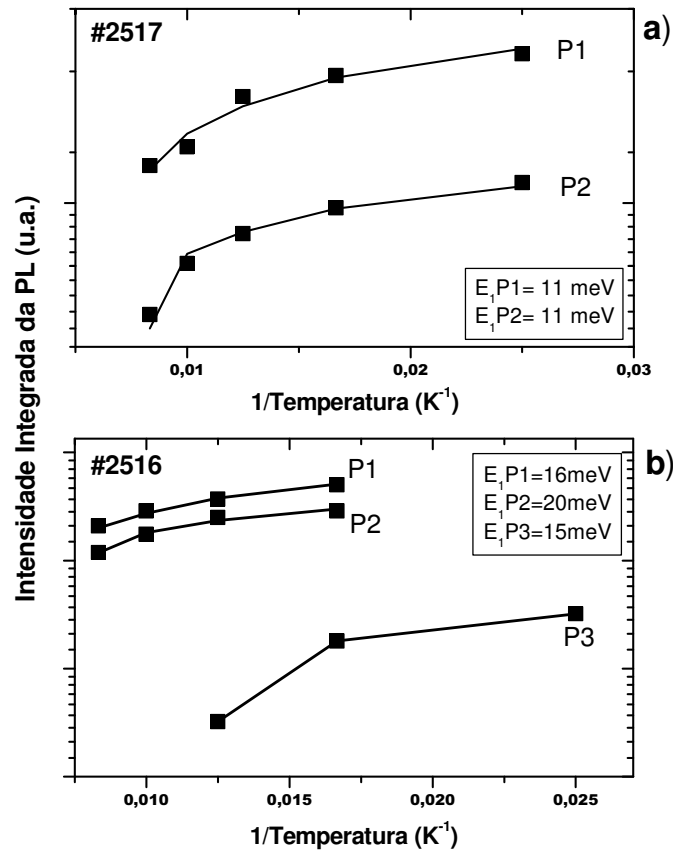


Figura 15 – Curvas da intensidade integrada de PL em função do inverso da temperatura para as amostras #2517 (a) e #2516 (b). Ajuste realizado por meio da equação (7), apenas para as temperaturas intermediárias. Na legenda da figura estão os valores das energias de ativação para os buracos.

Após investigar os valores obtidos para as energias de ativação contidas nas Figuras 14 e 15, podemos afirmar que as energias obtidas por meio da equação (6), Figura 14, é uma contribuição das energias de ativação térmica tanto para elétrons como para buracos, mesmo para os dados do pico P3 da amostra #2517, que foi bem ajustado pela equação (6). No entanto, os pontos experimentais referentes ao pico P3 chegam apenas até 150 K, tendo assim uma maior contribuição de buracos ativados termicamente em relação a elétrons.

Na Figura 15(a) e (b) efetuamos os ajustes através da equação (7) para as temperaturas intermediárias referentes aos dados das amostras #2517 e #2516. Calculamos para todos os picos, exceto o pico P3 da amostra #2517 onde a equação (6) descreve bem os dados experimentais.

Para a amostra #2517 obtivemos valores para as energias de ativação térmica para os portadores menos confinados da ordem de 11 meV. Então consideramos que este valor representa a energia de ativação térmica dos buracos.

Já para a amostra #2516 encontramos valores para as energias de ativação térmica dos buracos iguais a: 16 meV para P1, 20 meV para P2 e 15 meV para P3.

Sabemos que a energia de ativação térmica dos buracos é um percentual da energia de ativação térmica dos elétrons. Esse percentual depende da estrutura estudada^[45]. Além disso, acreditamos que as energias de ativação térmica dos buracos estão relacionadas com os buracos leves LH₁, pelo fato de que para as duas amostras obtivemos valores semelhantes e relativamente baixos.

Enfim, é possível afirmar que nas temperaturas intermediárias a dinâmica da diminuição da intensidade de PL dos picos em função da temperatura é dominada pelos buracos, enquanto que para altas temperaturas tanto os elétrons quanto os buracos contribuem para esse fenômeno.

Considerando que os portadores ao serem emitidos termicamente de um nível do ponto quântico vão para a barreira, eles devem relaxar ou para o GaAs ou para a “*wetting layer*” de InAs. Se somarmos a energia de transição de PL e a energia de ativação térmica de elétron mais a de buraco, a energia obtida

deve ter um valor próximo dos valores das transições de PL encontradas na literatura, que são 1,5 eV para a camada de GaAs e 1,4 eV para a “*wetting layer*”. Na Tabela 4 mostramos o resultado desta soma, exceto para o pico P3 da amostra #2517, para o qual apenas foi possível calcular a energia de ativação térmica relativa a buracos.

Soma das energias	#2517 (eV)	#2516 (eV)
$P1 + E_a + E_1$	1,142	1,268
$P2 + E_a + E_1$	1,200	1,330
$P3 + E_a + E_1$	1,191	1,265

Tabela 4 – Somatório dos valores das energias: transição de PL, ativação térmica de elétron e ativação térmica de buraco; referentes às amostras #2517 e #2516. Os valores dessas somas são comparados com as energias de transição de PL encontradas na literatura, 1,5 eV e 1,4 eV para a camada de GaAs e para a “*wetting layer*”, respectivamente. Os espectros foram obtidos a temperatura de 9 K.

Para ambas as amostras, observamos que valores experimentais da soma das energias são sempre menores que os valores esperados, e o pico que mais se aproxima da energia da “*wetting layer*” é o P2 da amostra #2516. Como em nossos cálculos obtivemos apenas a energia de ativação para LH_1 essa diferença de energia deve estar relacionada com diferença entre buracos pesados e buracos leves.

Na sequência apresentaremos os dados referente a amostra #2514. Essa amostra foi estudada em separado devido às suas características de crescimento diferenciadas, com relação às amostras #2517 e #2516, principalmente no que tange à taxa de crescimento.

Na Figura 16 apresentamos as medidas de PL em baixa temperatura em função da potência de excitação numa faixa de variação de quatro ordens de grandeza.

Em baixíssima potência 7 μW é observado apenas o pico P1, em 1,167 eV. Com o aumento da potência passamos a observar um segundo pico P2, centrado em 1,225 eV. O pico P3, centrado em 1,284 eV, só aparece com a máxima potência aplicada de 70 mW. O surgimento de novos picos, com o aumento da potência, nos revela a observação de espectros referentes a estados excitados também para esta amostra. Para comprovar nossa hipótese faremos uma análise semelhante às das amostras #2517 e #2516.

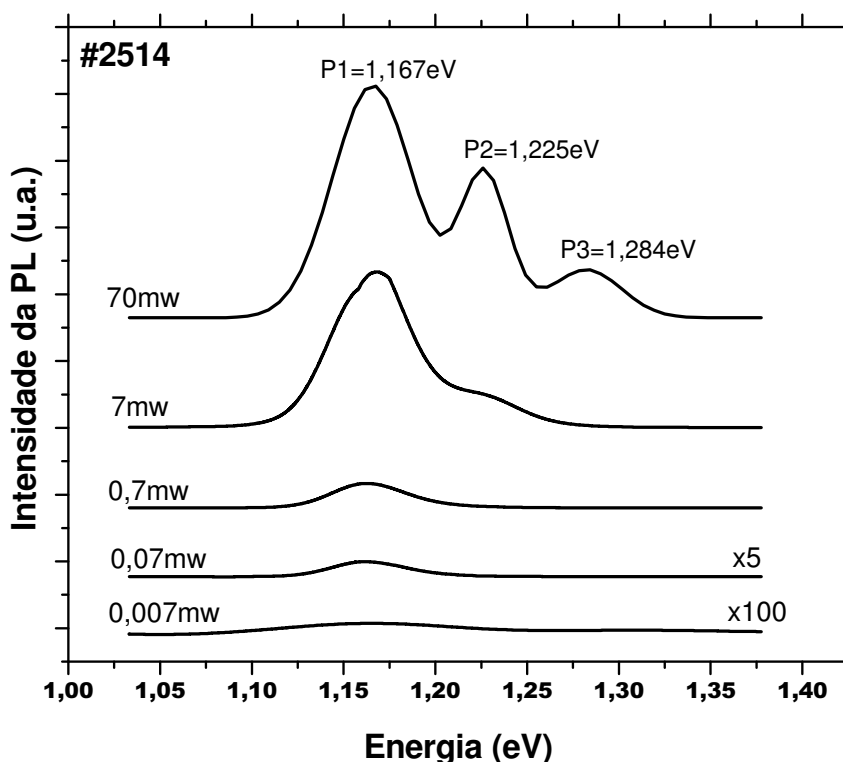


Figura 16 – Espectros de PL em função da potência de excitação para a amostra #2514. As medidas foram obtidas a temperatura de 9 K.

De acordo com nossos estudos relacionados com as amostras #2517 e #2516, acreditamos que o pico P1 nessa amostra também trata-se da emissão do estado fundamental do ponto quântico, enquanto que P2 e P3 são respectivamente o primeiro e segundo estados excitados. Na Figura 17 traçamos a intensidade da PL integrada em função da potência de excitação.

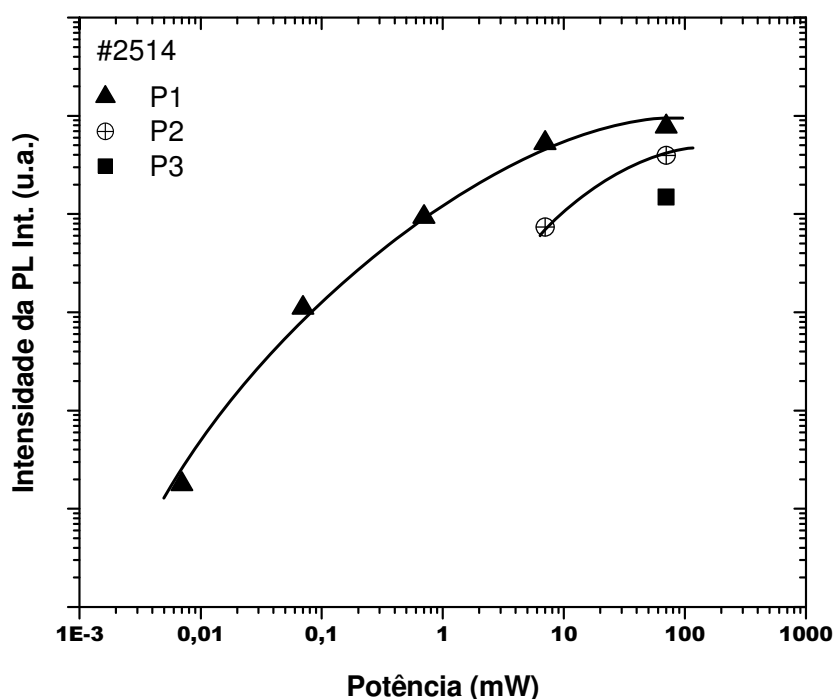


Figura 17 – Intensidade integrada da PL em função da potência de excitação para a amostra #2514. Os pontos experimentais referem-se aos picos P1, P2 e P3. Os pontos mostram uma tendência de saturação das intensidades de PL. A linha que liga os pontos serve apenas de guia para os olhos. As medidas foram realizadas a temperatura de 9 K.

O pico P1 apresenta uma tendência de saturação da intensidade de PL à medida que a potência se eleva. Os demais picos apenas apresentam

intensidade de PL em altas potências o que impossibilitou-nos a realização de uma análise do comportamento.

Na Tabela 5 mostramos os valores extraídos dos picos de PL para amostra #2514.

Picos	#2514
P1 (eV)	1,167
P2 (eV)	1,225
P3 (eV)	1,284

Tabela 5 – Energia dos picos P1, P2 e P3 da amostra #2514 a temperatura de 9 K.

Na Tabela 6 apresentamos a diferença em energia entre os picos adjacentes de PL. Claramente notamos que a diferença entre os picos é a mesma, como esperado^[36]. Os resultados obtidos em torno de 60 meV são coerentes com os dados extraídos da referência [28], o que fortalece as afirmações anteriores sobre a interpretação dos picos P2 e P3, os quais associamos aos estados excitados dos pontos quânticos.

Amostra	2514
EP2-EP1 (meV)	58
EP3-EP2 (meV)	59

Tabela 6 – Valores da diferença em energia entre os picos adjacentes de PL, amostra #2514. Espectros a temperatura de 9 K.

Na Figura 18 apresentamos a variação dos espectros de PL em função da temperatura para amostra #2514, os espectros variam de 9 K até 300 K. Todas as medidas foram realizadas numa potência de excitação de aproximadamente 20 mW. Notamos no espectro de temperatura a 9 K a presença dos picos P1 e P2. Novamente o pico P1 trata-se do estado fundamental do ponto quântico, e o pico P2 trata-se do primeiro estado excitado. À medida que a temperatura aumenta ocorre um “*redshift*” de aproximadamente 80 meV para o pico P1. Esse fenômeno, como já explicado anteriormente, está relacionado com a diminuição do “*gap*” e fuga de portadores.

Também é visto para este conjunto de medidas que até aproximadamente 80 K os espectros de PL dos pontos quânticos são praticamente constantes em energia e intensidade.

Na Figura 19 apresentamos a variação da energia do pico de PL em função da temperatura para a amostra #2514. No gráfico vemos as curvas experimentais, bem como as respectivas curvas teóricas baseadas no modelo de Varshni, equação (5).

O comportamento dos dados referentes ao pico P1 segue o ajuste teórico relacionado com o binário InAs até aproximadamente 80 K, após isso tende a aproximar-se do ajuste realizado com os dados do binário GaAs. Com relação ao pico P2 observamos comportamento semelhante. No entanto, após 50 K os dados experimentais seguem o ajuste realizado com os dados do “*gap*” do GaAs.

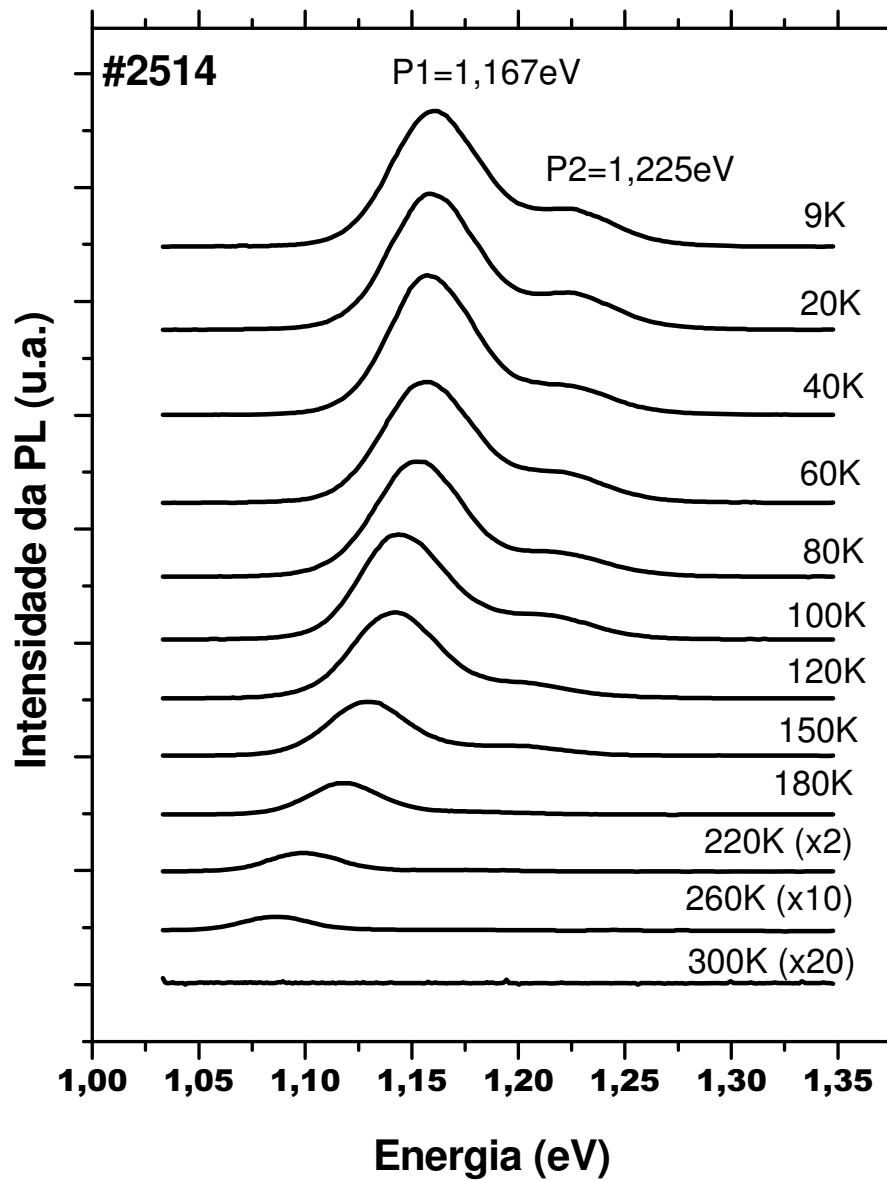


Figura 18 – Espectros de PL em função da temperatura para a amostra #2514. O intervalo de temperatura variou entre 9 K e 300 K. Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização. Potência de excitação 20 mW.

Esse fenômeno já apresentado na discussão da amostra #2517 está relacionado com a função de onda dos portadores no ponto quântico, pois em

baixas temperaturas ela é concentrada no próprio ponto, seguindo o ajuste a partir dos parâmetros do InAs. Para altas temperaturas a função de onda invade também a camada de GaAs e portanto observamos os dados experimentais seguindo a curva relacionada com os dados do GaAs.

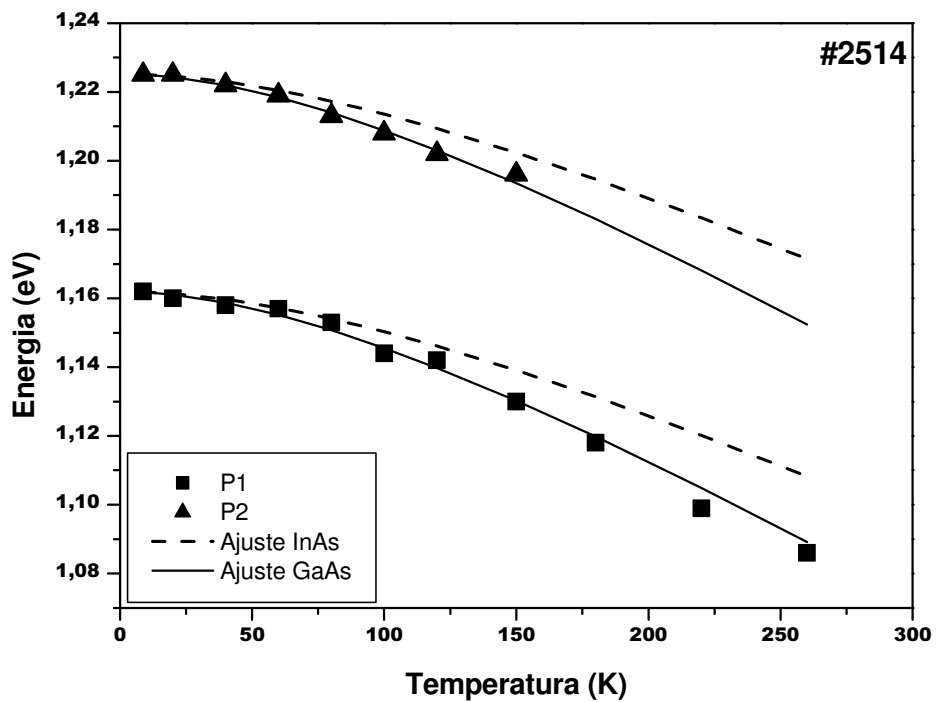


Figura 19 – Energia de emissão de PL em função da temperatura para a amostra #2514 e respectivas curvas elaboradas por meio do modelo de Varshni (Eq. 5).

Na Figura 20, apresentamos os resultados da variação com a temperatura da largura de linha do espectro de fotoluminescência à meia altura para a amostra #2514. Notamos que a variação das larguras de linha mantém-se aproximadamente constante para cada um dos picos estudados, variando apenas entre 39 e 50 meV para P1 e 35 a 37 meV para P2.

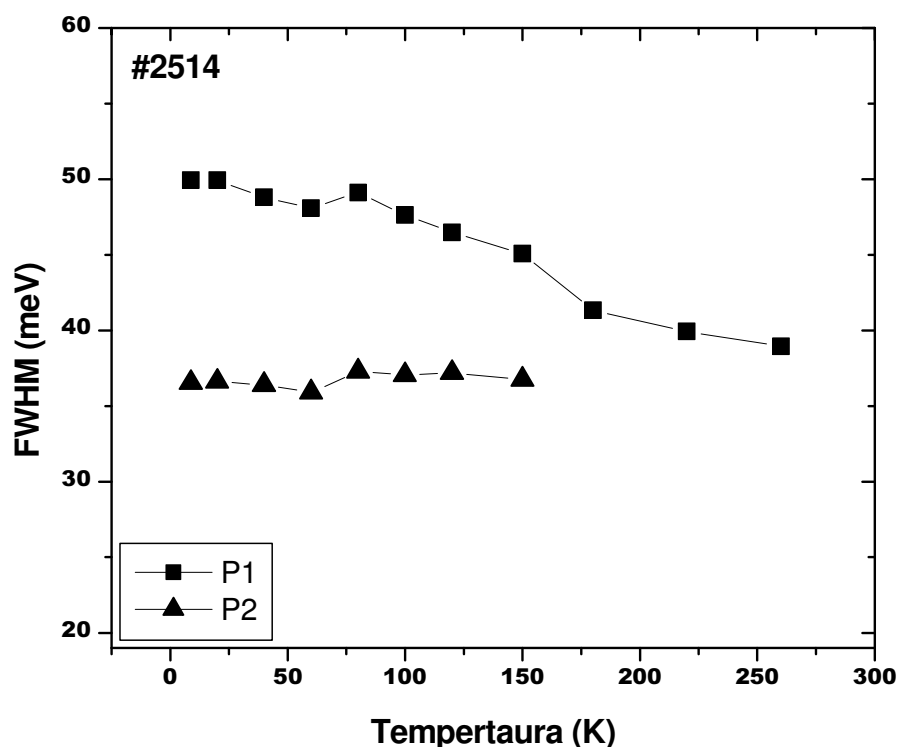


Figura 20 – Larguras de linha à meia altura (FWHM) dos espectros de PL em função da temperatura, amostra #2514. Na legenda da figura identificamos cada um dos picos. A linha que liga os pontos serve apenas de guia para os olhos.

Observando o comportamento das larguras do pico P1, emissão do estado fundamental, notamos uma pequena oscilação até próximo de 80 K, após essa temperatura ocorre uma queda de aproximadamente 12 meV. O esperado para poços quânticos é que a largura de linha aumente com a temperatura, portanto, temos um resultado anômalo o qual já foi discutido por diversos autores^[46,47,48,49]. Para estudar esse fenômeno é necessário estudar os pontos quânticos como um todo, ou seja, o resultado da combinação de todos os pontos incluídos na emissão, pois existe nesse processo uma intensa transferência de portadores.

Uma das explicações para esse comportamento anômalo é que entre os pontos quânticos pode ocorrer um tunelamento de portadores^[48], porém esta explicação pode ser comprometida se os pontos quânticos forem relativamente distantes uns dos outros.

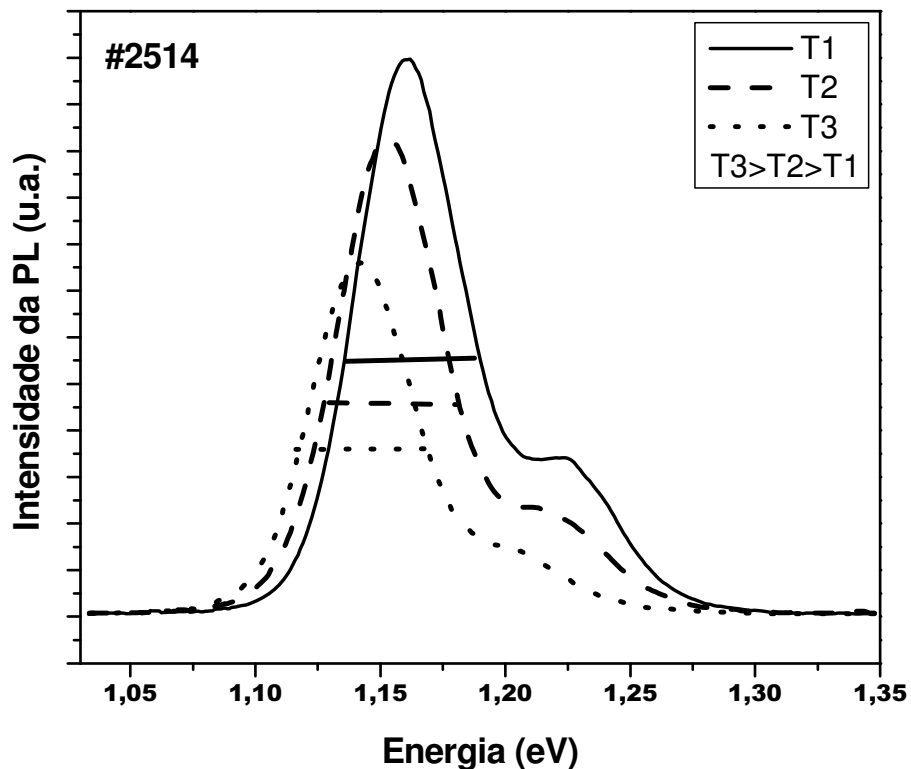


Figura 21 – Espectros de PL para a amostra #2514 em três diferentes valores de temperatura. A figura mostra que ocorre um estreitamento do lado direito do pico (altas energias) à medida que aumentamos a temperatura. Os segmentos de reta no centro dos picos tem como finalidade mostrar a largura de linha à meia altura dos picos. Potência de excitação 20 mW.

É possível também explicar esse fenômeno por emissão termoiônica, onde os éxcitons confinados em pontos quânticos de níveis mais rasos (mais próximos das barreiras) são ativados para a *wetting layer*, podendo ser capturados por pontos quânticos de estados energéticos mais profundos^[48].

Na Figura 21 onde apresentamos alguns espectros da amostra #2514 observamos que ocorre um estreitamento do lado direito do pico (altas energias) a medida que aumentamos a temperatura, enquanto que do lado esquerdo (baixas energias) esse mesmo fenômeno é muito menos acentuado. Isso se explica pelo fato dos portadores, ao receberem energia térmica migram dos pontos quânticos menores para pontos quânticos maiores da mesma família geradora desse pico. Os pontos quânticos menores, responsáveis pelas emissões de altas energias, possuem energia de aprisionamento menor para os portadores, assim, esses portadores conseguem migrar quando recebem energia térmica para os pontos maiores, onde a possibilidade de escape é menor. Desta maneira ocorre um estreitamento no pico, ou seja, largura de linha menor e um deslocamento do centro do pico para baixas energias^[48].

O comportamento anômalo na largura de linha que observamos é explicado pelo processo de difusão de portadores ora descrito, isso ocorre para ambos os picos estudados na amostra #2514, tanto na largura de linha como na energia de emissão. Para o pico P2 conseguimos extrair os valores até próximo de 150 K, e não observamos anomalia em questão. Porém, como vimos na Figura 20, a variação das larguras de linha são pequenas. Isto significa, a priori, que esta termalização pouco existiu indicando que nossos pontos quânticos apresenta uma grande uniformidade de tamanho.

Na sequência apresentamos na Figura 22 os resultados experimentais referentes a variação da intensidade integrada de PL com o inverso da temperatura para amostra #2514. A curva da intensidade de PL em função da temperatura é descrita pela equação de Arrhenius (Eq. 6), pela qual podemos determinar a energia de ativação térmica E_a para os elétrons.

Os ajustes realizados estão relacionados com a razão de captura pelos pontos quânticos de portadores foto-criados e a razão de emissão térmica destes portadores por estes mesmos pontos quânticos.

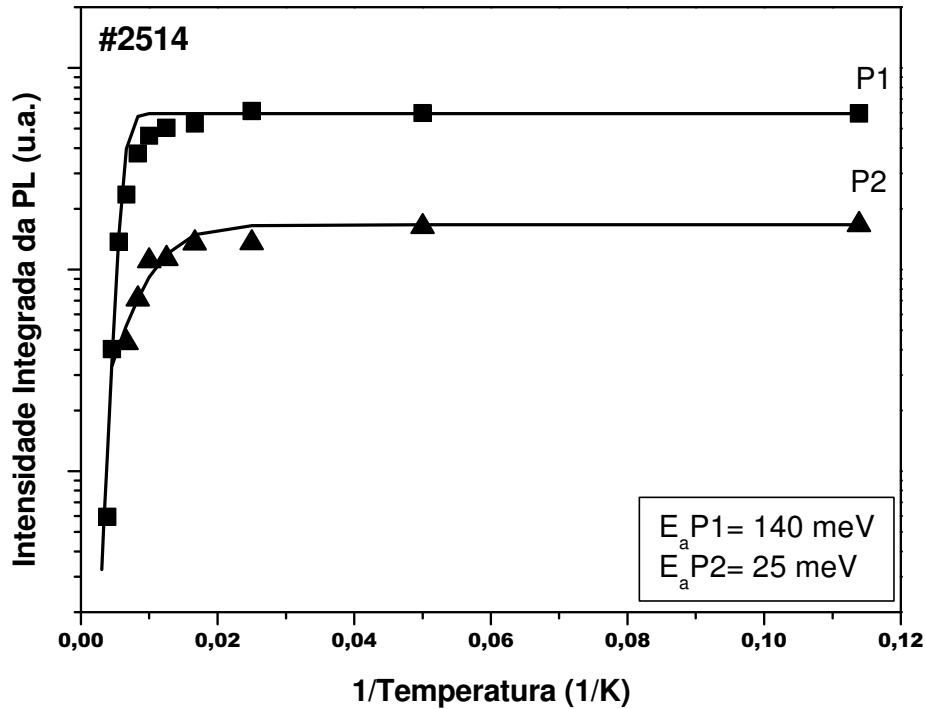


Figura 22 – Curvas da intensidade integrada de PL em função do inverso da temperatura para a amostra #2514. No gráfico identificamos os pontos referentes aos picos P1 e P2. Os ajustes teóricos foram realizados pela equação de Arrhenius (Eq. 6), e pela mesma obtivemos as energias de ativação expressas na legenda da figura.

Podemos observar que esta curva ajusta-se bem aos pontos experimentais nas duas extremidades, isto é, altas e baixas temperaturas. Para temperaturas intermediárias existe uma discrepância entre o valores experimentais e o ajuste, este fenômeno está associado à ativação térmica dos portadores menos confinados^[42].

Para altas temperaturas calculamos a energia de ativação térmica para os elétrons e os valores estão expressos na legenda da Figura 22.

Na Figura 18 visualizamos que no comportamento da PL em função da temperatura para esta amostra, o pico de menor intensidade e maior energia é o primeiro a se esvaír com o aumento de temperatura, pelo fato de possuir a menor energia de ativação térmica. Já o pico P1 que possui energia de ativação cinco vezes maior que P2 é conservado até próximo da temperatura ambiente.

Para investigarmos o comportamento dos dados experimentais para as temperaturas intermediárias, utilizamos a equação (7) que nos permite calcular a energia de ativação térmica dos portadores menos confinados (buracos), levando em consideração a energia de ativação térmica dos elétrons. Na Figura 23 apresentamos o ajuste efetuado a partir da equação (7).

Realizamos o ajuste para as temperaturas intermediárias para o pico P1, e nossos cálculos mostraram que o valor da energia de ativação térmica para os buracos é de 17 meV.

Já os dados do pico P2 que foi precisamente descrito pelo ajuste teórico mesmo nas temperaturas intermediárias, apresentou uma energia de ativação de 25 meV, e a maior temperatura da medida foi de 150 K. Considerando as análises realizadas para as amostras #2517 e #2516, podemos afirmar que as energias de ativação térmica encontradas apresentam valores próximos e estão relacionadas com a ativação dos buracos leves LH_1 .

Assim, a queda da intensidade da PL em função da temperatura para essa amostra é um somatório de contribuições tanto de buracos quanto de elétrons.

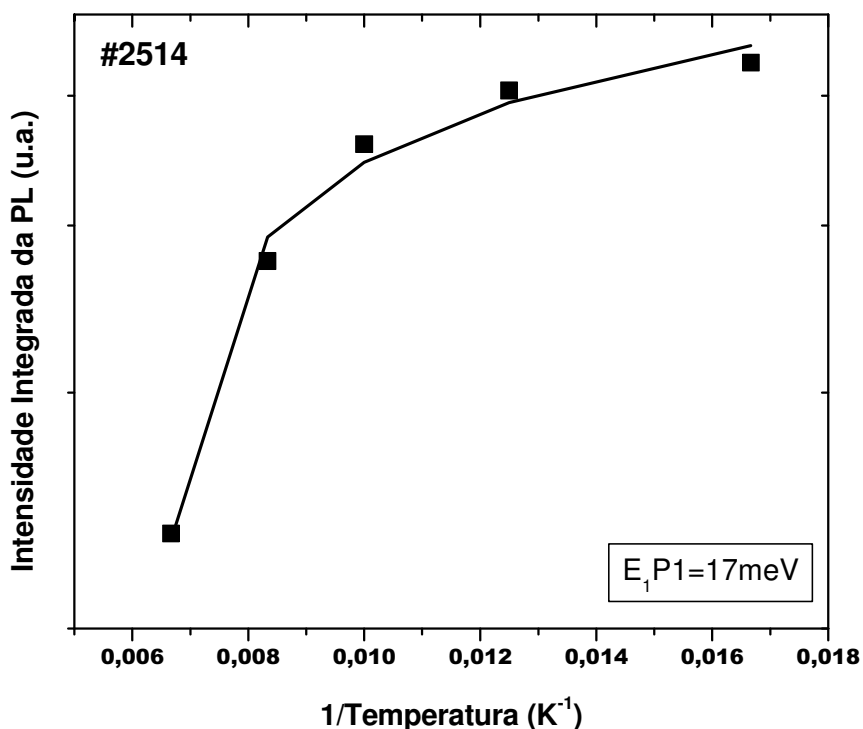


Figura 23 – Curvas da intensidade integrada de PL em função do inverso da temperatura para a amostra #2514. Ajuste realizado por meio da equação (7), apenas para as temperaturas intermediárias referente ao pico P1.

Para esta amostra também realizamos um somatório das energias de: transição de PL, ativação térmica do elétron e ativação térmica do buraco. O resultado obtido é mostrado na Tabela 7. Nossos resultados aproximam-se do valor da transição da “wetting layer”, principalmente para o pico P1.

Após investigarmos os dados extraídos dos experimentos para as três amostras #2517, #2516 e #2514, onde variamos tanto a potência de excitação, quanto a temperatura da amostra, podemos considerar que o aparecimento de múltiplos picos, estão relacionados com os estados excitados, pois, nestas amostras existem apenas uma família predominante. Além disso, os estados

excitados provavelmente estão relacionados com o efeito de “*phonon bottleneck*” devido a observação de estados excitados antes da saturação do estado fundamental.

Soma das energias	#2514 (eV)
$P1 + E_a + E_i$	1,324
$P2 + E_a$	1,250

Tabela 7 – Somatório dos valores das energias: transição de PL, ativação térmica de elétron e ativação térmica do buraco; referentes à amostra #2514. Os valores dessa soma são comparados com a energia de transição de PL teórica, 1,5 eV e 1,4 eV, para a barreira e para a “*wetting layer*”, respectivamente. Os espectros foram obtidos à temperatura de 9 K.

Também, podemos relacionar as propriedades ópticas observadas com as características de crescimento. Quanto a FWHM referente ao estado fundamental dos pontos quânticos, vemos que para a amostra #2517 extraímos os menores valores, da ordem de 34 meV tanto para baixas quanto altas temperaturas. A amostra #2516 apresentou FWHM constante em todo intervalo de temperatura, valor este da ordem de 45 meV. Já a amostra #2514 apresentou uma queda na FWHM de aproximadamente 12 meV, com largura de linha inicial de 51 meV. Esse fenômeno mostra a heterogeneidade desses pontos quânticos.

Esta análise vem ao encontro das características de crescimento onde as amostras #2517 e #2516, com menor taxa de crescimento, apresentaram as melhores características ópticas com relação a FWHM, além de possuírem

energias de emissão para o estado fundamental próximas da janela óptica de menor atenuação em fibras ópticas 0,83 e 0,95 eV.

4.2 – Influência do Tratamento Térmico nas Propriedades Ópticas dos Pontos Quânticos de Grandes Dimensões.

A técnica de tratamento térmico, de acordo com a literatura^[50,51,52,53,54], visa melhorar as características estruturais e ópticas de pontos quânticos formados por InAs/GaAs. Durante o tratamento térmico, diversos fenômenos ocorrem; como a interdifusão de átomos de In/Ga que pode produzir um “*blueshift*”, a uniformização dos pontos quânticos e uma grande melhoria nas propriedades ópticas dessa estrutura. Por esse fato, utilizamos essa técnica e realizamos um estudo que comparou uma amostra antes e depois do tratamento térmico.

Na Figura 24, apresentamos o resultado de PL em baixa temperatura das amostras analisadas. A amostra #2234a foi crescida a 0,003 ML/s, com temperatura de deposição de 510 °C em todas as camadas. Já amostra #2234b foi tratada termicamente durante três horas a uma temperatura de 550 °C. Nestas amostras cresceu-se uma camada de 4 ML para a formação dos pontos quânticos. O aumento na espessura dessa camada, com relação as demais amostras, teve por objetivo aumentar o tamanho dos pontos quânticos e conseqüentemente diminuir as energias de emissão.

A medida de PL da amostra #2234a apresenta dois picos de emissão. O primeiro consistindo em uma região mais larga com uma energia de emissão em torno de 0,865 eV seguida de um pico secundário mais estreito com energia em 1,023 eV, ambos devidos à emissão dos pontos quânticos. O

espectro da amostra #2234b apresenta nitidamente a influência deste tratamento. Pode-se perceber agora a presença de vários picos. A Tabela 8 mostra as energias das transições observadas para os diversos picos.

Numa análise preliminar dos espectros, acreditamos que o tratamento térmico provocou a formação de novas famílias de pontos quânticos, redistribuindo-os de acordo com raio e altura. No geral após o tratamento térmico ocorre uma elevação na energia de emissão da PL, isso mostra a formação de pontos quânticos menores.

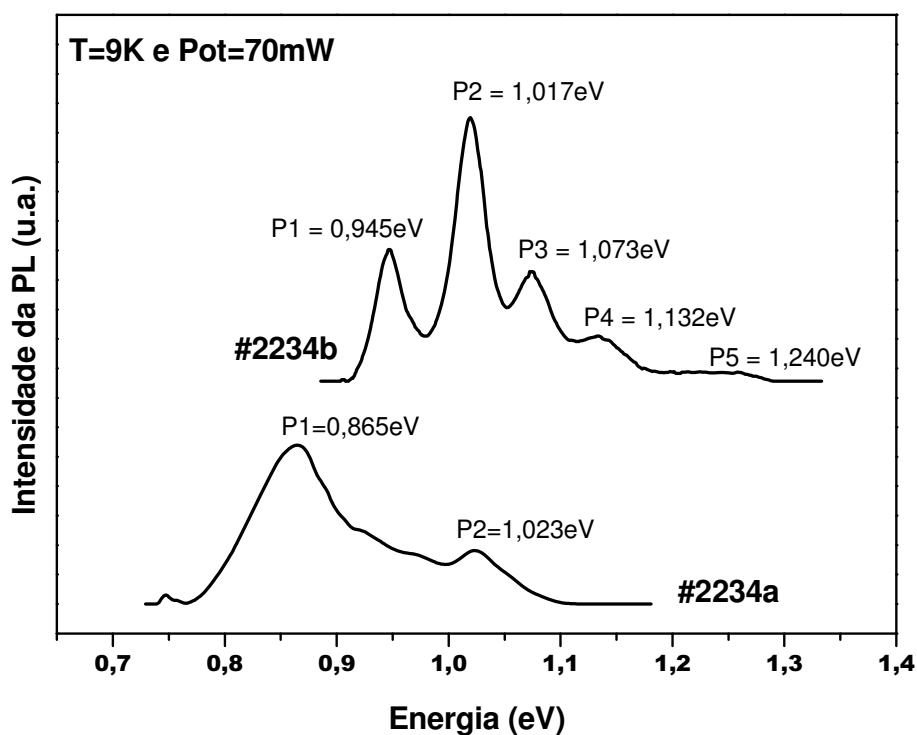


Figura 24 – Gráficos da intensidade de PL à 9 K para as amostras #2234a e #2234b. Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização.

Picos	#2234a (eV)	#2234b (eV)
P1	0,865	0,945
P2	1,023	1,017
P3		1,073
P4		1,132
P5		1,240

Tabela 8 – Posição em energia dos picos de fotoluminescência para as amostras 2234a e 2234b.

Na literatura encontramos vários trabalhos que abordam o tema sobre tratamento térmico em pontos quânticos, dentre os quais citaremos:

Hao Lee e colaboradores^[50]

- Mostraram que o tratamento térmico não produziu defeitos na amostra, devido a ótima eficiência da PL.
- O tratamento térmico também pode ser utilizado como uma ferramenta para alterações tanto nas dimensões dos pontos quânticos, quanto na densidade dos mesmos, assim melhorando as características para aplicação em dispositivos.
- Mostraram ainda, que dependendo da temperatura e tempo de tratamento térmico a formação dos pontos quânticos pode ser um processo reversível, ou seja, a eliminação dos pontos quânticos.
- Cada família de pontos quânticos apresentam diferentes emissões de PL e que as energias de ativação térmica para as famílias diferentes são diferentes.

Surama Malik e colaboradores^[51]

- Mostraram que o tratamento térmico pode promover a interdifusão dos átomos de In e Ga na interface entre os pontos quânticos e a barreira de GaAs. Esse fenômeno pode produzir os seguintes efeitos: uma mudança na composição dos pontos quânticos resultando uma diminuição no potencial de confinamento e um “*blueshift*” na emissão de PL, além de reduzir a distribuição de tamanhos dos pontos quânticos, diminuindo a largura de linha de PL.

S J Xu e colaboradores^[52]

- Observaram um “*blueshift*” e uma diminuição na largura de linha à meia altura, que estão relacionados com as mudanças na composição e no tamanho dos pontos quânticos.
- Mostraram que interdifusão dos átomos de In e Ga entre os pontos quânticos e a barreira de GaAs, durante o tratamento térmico resulta numa mudança na composição e no tamanho dos pontos quânticos.
- Notaram uma grande melhoria na intensidade da PL, que relacionaram com a redução dos centros de recombinação não radiativos devido tratamento térmico.
- Mostraram que também em altas temperaturas o tratamento térmico pode degradar drasticamente as propriedades ópticas da amostra, podendo até destruir os pontos quânticos, como um processo reversível.

Y. Berhane e colaboradores^[53]

- Mostraram que o tratamento térmico pode alterar as dimensões, tanto largura quanto altura dos pontos quânticos e ainda produzir um “*blueshift*” no espectro de PL.

Adam Babinski e colaboradores^[54]

- Mostraram que o tratamento térmico dependendo do tempo e da temperatura pode destruir os pontos quânticos. Isso ocorre devido a interdifusão dos átomos Ga/In.
- Observaram também um “*blueshift*” na emissão de PL devido o tratamento térmico.

Com base na literatura o tratamento térmico pode melhorar e/ou modificar diversas propriedades dos pontos quânticos. Na sequência estudaremos os efeitos do tratamento térmico sobre as propriedades ópticas de nossas amostras.

Na Figura 25 mostramos a variação da intensidade de PL em função da potência de excitação para amostra 2234a. Para essa amostra variou-se a potência de excitação em três ordens de grandeza, notamos uma pequena emissão até em 0,07 mW. Os picos coexistem até 0,7 mW. Acreditamos inicialmente que os picos presentes nessa amostra são originados por famílias de pontos quânticos diferentes, além disso, outros picos estão camuflados nessa emissão de PL relativamente larga. Um fator que favorece nossa afirmação inicial, pode ser visto na Tabela 9, pois diferença energética entre os picos P1 e P2 é de 158 meV, valor este muito acima do esperado para estado excitado, que está entre 60 e 80 meV, como já citamos ^[28].

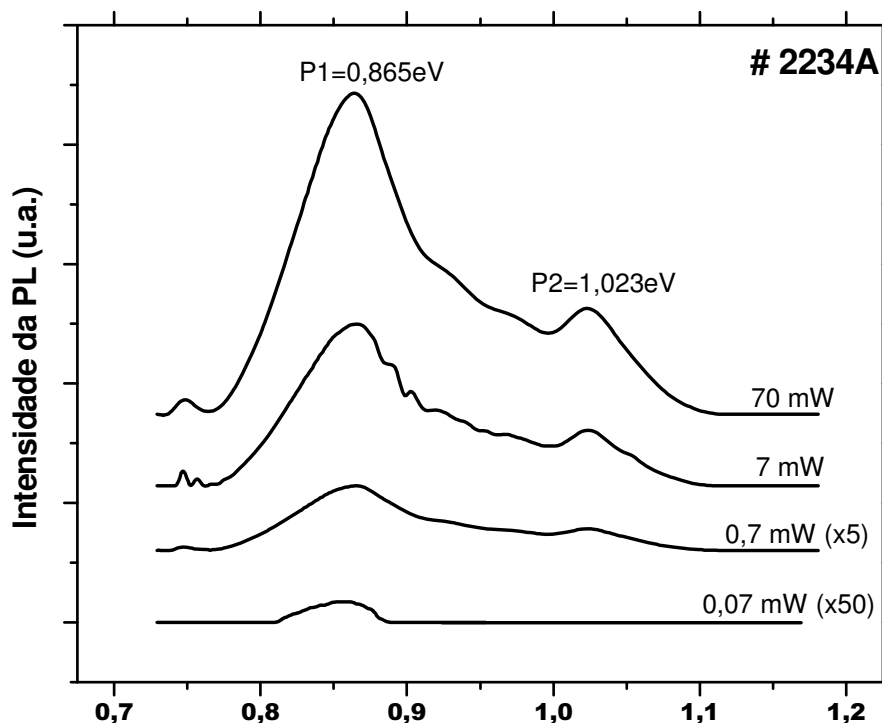


Figura 25 – Espectros de PL em função da potência de excitação para a amostra #2234a. As medidas foram obtidas a temperatura de 9 K.

Na Figura 26 mostramos os espectros de PL para a amostra 2234b, tratada termicamente, em função da potência de excitação. Dentre os picos observados, acreditamos ter duas principais famílias de pontos quânticos e também emissões devido aos estados excitados, pelo fato do pico P2 apresentar sempre maior intensidade de PL em relação a P1.

Observamos que os picos que permanecem até a 0,07 mW são apenas os picos P1 e P2, possivelmente essas emissões são originadas por duas diferentes famílias. Os picos P3 e P4 podem estar relacionados aos estados excitados dos pontos quânticos da família geradora de P2. O pico P5 pode ser advindo de uma família de pontos quânticos de baixa densidade.

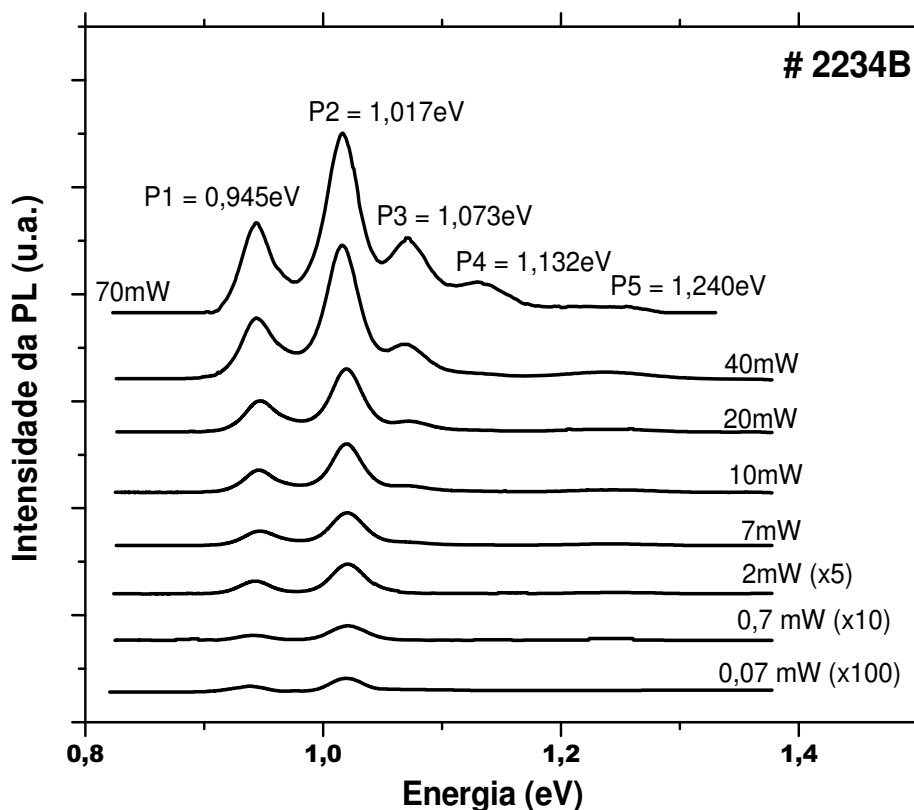


Figura 26 – Espectros de PL em função da potência de excitação para a amostra #2234b. As medidas foram obtidas a temperatura de 9 K.

De acordo com a tabela a diferença de energia entre os picos P1 e P2 para a amostra 2234a é relativamente alta, bem acima do esperado para considerar P2 associado a um estado excitado^[28], portanto, podemos dizer que os espectros de PL da amostra 2234a, Figura 24, são originados por duas principais famílias de pontos quânticos. Após o tratamento térmico, Figura 25, essas duas principais famílias perduram, no entanto, àquela referente ao pico P1 sofre um deslocamento para altas energias.

Amostra	2234 a	2234 b
EP2-EP1 (meV)	158	72
EP3-EP2 (meV)		56
EP4-EP3 (meV)		59
EP5-EP4 (meV)		108

Tabela 9 – Valores das diferenças em energia entre os picos adjacentes de PL, amostras #2234a e #2234b. Espectros a temperatura de 9 K.

Anteriormente já discutimos que para pontos quânticos semelhantes aos aqui investigados a diferença entre os estados excitados é aproximadamente constante num intervalo de 60 a 80 meV. Como vemos na Tabela 9, a diferença de energia entre os picos P1 e P2 é de 72 meV, o que poderia levar-nos a pensar estar tratando-se do estado fundamental e primeiro estado excitado, porém, a intensidade de PL do pico P1 é sempre menor que a de P2, esse fenômeno é pouco provável, pois estaríamos afirmando que no estado fundamental a população de portadores que recombina radiativamente é menor que no primeiro estado excitado. Portanto, continuaremos nossas análises considerando que P1 e P2 para amostra 2234b são famílias diferentes de pontos quânticos. Já os picos P3 e P4 são os estados excitados associados a P2, e apresentaram diferença entre as emissões de PL de aproximadamente 60 meV, como esperado^[28]. O pico P5 trata-se de uma família menos densa e com uma grande discrepância nas dimensões dos pontos quânticos.

Analizamos também o comportamento da emissão de PL em função da temperatura. Na Figura 27 mostramos esses resultados para amostra 2234a.

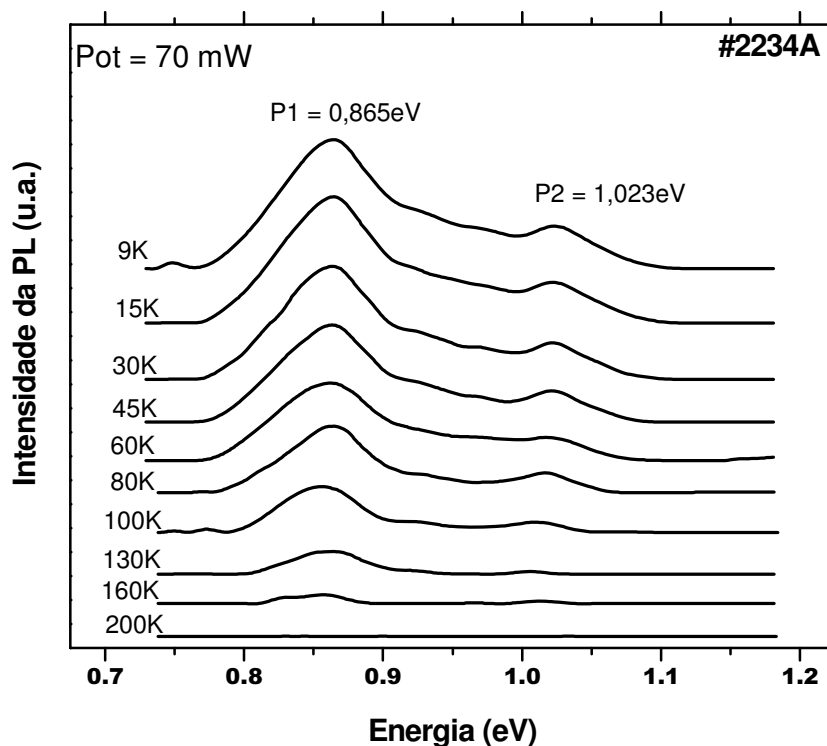


Figura 27 – Espectros de PL em função da temperatura da medida, amostra #2234a. Os valores da temperatura foram variados entre 9 K e 300 K. Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização. Potência de excitação 70 mW.

Observamos na Figura 27 em baixa temperatura os picos P1 e P2, desaparecendo com o aumento da temperatura o pico P2. Para esta amostra observamos o sinal da PL de 9 K até 160 K, nesse intervalo o “redshift” apresentado é muito pequeno, não ultrapassando 20 meV. Outro fator importante é que os dois picos P1 e P2 apresentam sinal de PL até 160 K. Após essa temperatura ambos os picos desaparecem, o que fortalece a tese de que os picos P1 e P2 referem-se a emissão de duas famílias diferenciadas

de pontos quânticos. Também têm se demonstrado^[25], que o aumento gradual da temperatura num experimento de PL leva a uma redistribuição de éxcitons em favor dos maiores pontos quânticos presentes numa mesma família. O efeito ocorre pela possibilidade de migração de portadores através dos estados da “*wetting layer*”, e tem como principal consequência causar um estreitamento significativo na largura de linha das emissões associadas às famílias de pontos quânticos.

Na Figura 28 apresentamos a variação dos espectros de PL em função da temperatura para amostra #2234b, os espectros variam de 9 K até 300 K. Todas as medidas foram realizadas numa potência de excitação de aproximadamente 70 mW. Notamos no espectro de temperatura a 9 K os picos P1, P2, P3, P4 e P5. No intervalo de temperatura em questão vemos um “*redshift*” de 53 meV para o pico P2, essa queda de energia é consequência da diminuição do “*gap*” de energia do GaAs e InAs, no entanto esse efeito é mais acentuado após a temperatura de 100 K.

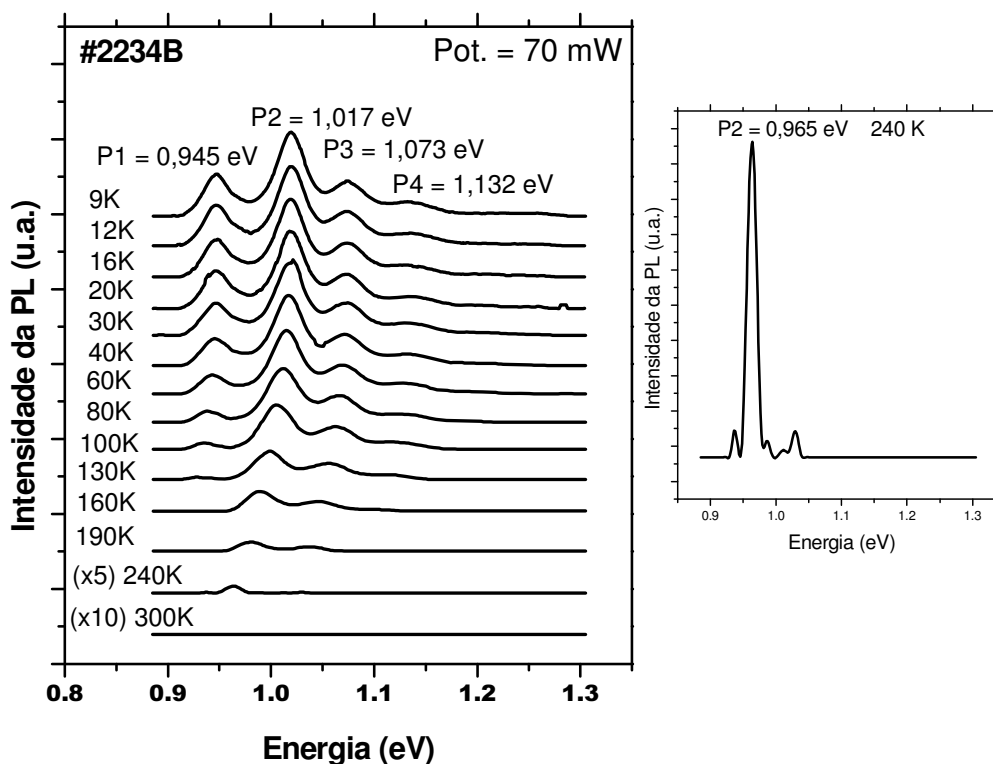


Figura 28 – Espectros de PL em função da temperatura da medida, amostra #2234b. Os valores da temperatura foram variados entre 9K e 300K. No gráfico ao lado temos o espectro de PL para a temperatura de 240 K. Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização. Potência de excitação 70 mW.

As diferenças entre os “redshift” de 18 meV para o pico P2 da amostra #2234a e 53 meV para o pico P2 da amostra #2234b, é advinda da heterogeneidade dos pontos quânticos que originam esses picos. Ambos os picos P1 e P2 da amostra #2234a são muito largos, isso mostra uma grande flutuação nas dimensões dos pontos quânticos que constituem essas famílias e também uma possível convolução entre estado fundamental e estados excitados. Assim, quando os portadores recebem energia térmica eles migram para outros pontos quânticos da mesma família o que pode até mesmo alterar a intensidade máxima do pico de PL. Portanto, considerando tanto a

contribuição da diminuição do “*gap*” com o aumento da temperatura, e o efeito da migração dos portadores, bem como os estados excitados, obtivemos para a amostra 2234a um pequeno “*redshift*”. Para a amostra 2234b esse valor é muito maior devido a homogeneidade dos pontos quânticos que originam o pico P2, sendo o efeito de diminuição do “*gap*” predominante.

Analisando a diminuição da intensidade da PL, observamos que o primeiro pico a desaparecer é o P5, pico este que acreditamos pertencer a uma família de pontos quânticos pouco densa. Após a temperatura de 130 K o pico P1 não apresenta mais intensidade de PL e P2 apresenta até 240 K. Isso demonstra mais uma vez que P1 e P2 são originados por famílias de pontos quânticos diferentes.

Os picos P2, P3 e P4, vão se esvaindo aos poucos e primeiramente P4 após 130 K, depois P3 por volta de 190 K e por fim P2 para temperaturas maiores que 240 K. Considerando a dinâmica de portadores envolvida na termalização e na interação com a rede do material, nossos resultados mostram novamente que P2, P3 e P4, relacionados ao estado fundamental e primeiro e segundo estados excitados respectivamente, pertencem a uma mesma família de pontos quânticos. Tais picos coexistem mesmo em altas temperaturas e vão se extinguindo gradativamente em consequência da perda de portadores para os estados mais profundos e para a “*wetting layer*”.

Nota-se que até aproximadamente 80 K a intensidade de PL para os espectros dos pontos quânticos são praticamente constantes. Essa constante com a temperatura dos pontos quânticos está associada com a discretização dos estados de energia nas três direções de quantização do espaço, confinamento este que dificulta a fuga de portadores.

Sabemos que, para descrevermos o processo de recombinação radiativa em função da temperatura, é necessário à utilização de cálculos teóricos que considerem a distribuição de pontos quânticos presentes na amostra, no entanto, estes cálculos ainda não foram realizados. Entretanto numa abordagem aproximada podemos considerar que a dependência da posição das emissões com a temperatura seja muito parecida com aquela presente nos “bulks” de GaAs ou InAs. Assim, comparamos os nossos dados experimentais com as curvas elaboradas por meio da equação de Varshni (eq. 5) onde as considerações do modelo foram anteriormente explicitadas.

Na Figura 29 as curvas cheias superiores são traçadas usando a equação de Varshni com os parâmetros do binário InAs e as curvas inferiores são traçadas usando os parâmetros do binário GaAs.

Podemos observar que os pontos experimentais estão situados entre os valores esperados do “gap” dos binários InAs e GaAs, como anteriormente explicado. Para amostra #2234a um certo grau de discrepância é observado. Isto se deve pela dificuldade em identificar o máximo da emissão PL, pois estes picos além de serem relativamente largos, são resultados da emissão de famílias diferentes de pontos quânticos, bem como suas respectivas emissões via estados excitados.

Acreditamos que além dos picos P1 e P2 podem existir outros picos que estão camuflados, e estes também são responsáveis pela grande dinâmica de portadores envolvida nesse experimento. Como já discutimos, o “redshift” apresentado é relativamente pequeno, e as curvas teóricas da Figura 29, principalmente para P1, pouco descrevem os resultados experimentais. A anomalia observada no comportamento com a temperatura de P1

possivelmente está relacionada com os pontos quânticos heterogêneos e as emissões advindas de estados excitados.

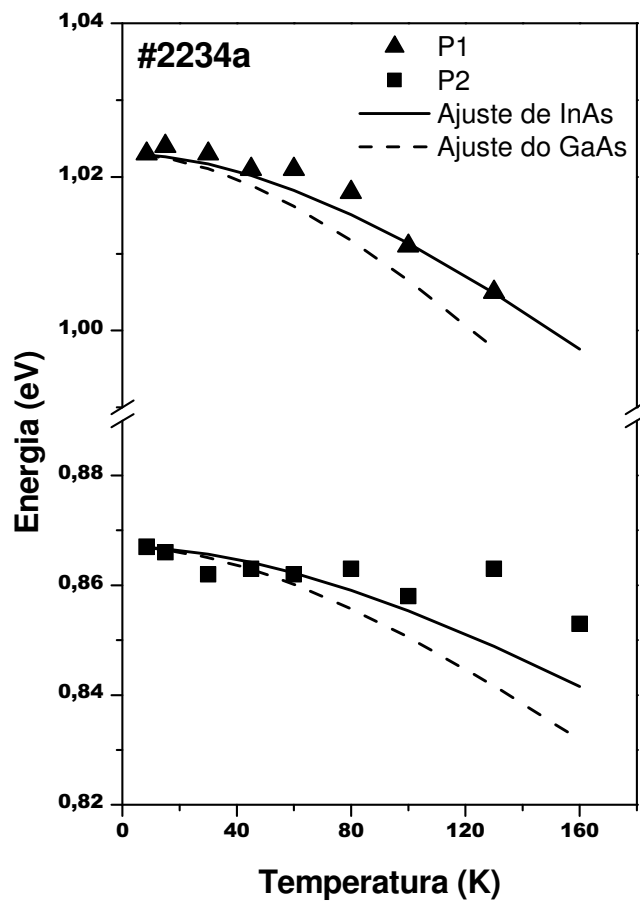


Figura 29 – Energia de emissão de PL em função da temperatura para a amostra #2234a e as respectivas curvas elaboradas pelo modelo de Varshni (Eq. 5).

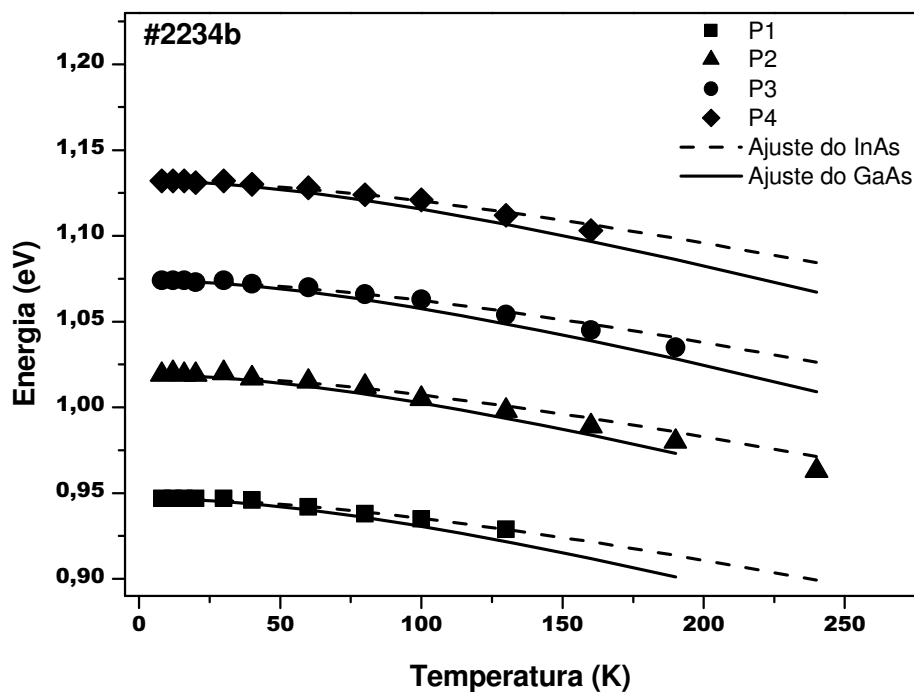


Figura 30 – Energia de emissão de PL em função da temperatura para a amostra #2234b e as respectivas curvas elaboradas pelo modelo de Varshni (Eq. 5).

Na Figura 30 apresentamos os gráficos da energia de emissão de PL em função da temperatura para a amostra #2234b, onde a linha tracejada representa a curva utilizando os parâmetros do InAs e a linha cheia os do GaAs. Observamos que para todos os picos, em baixa temperatura os dados experimentais aproximam-se mais da curva empírica se usarmos os parâmetro do binário InAs. Já para altas temperaturas a curva ajusta-se melhor quando usado os parâmetros do binário GaAs, como já discutimos. Os picos P2, P3 e P4 foram se esvaindo gradativamente, primeiro o P4, maior energia, depois P3

energia intermediária e finalmente P2, como já citamos, pois tais picos tratam-se de estado fundamental, primeiro e segundo estado excitado, respectivamente. Este fenômeno é originado pelo fato dos portadores ao receberem energia térmica passam a recombinarem não radiativamente, iniciando pelos níveis energéticos mais elevados, isso explica o decaimento de intensidade dos espectros de PL.

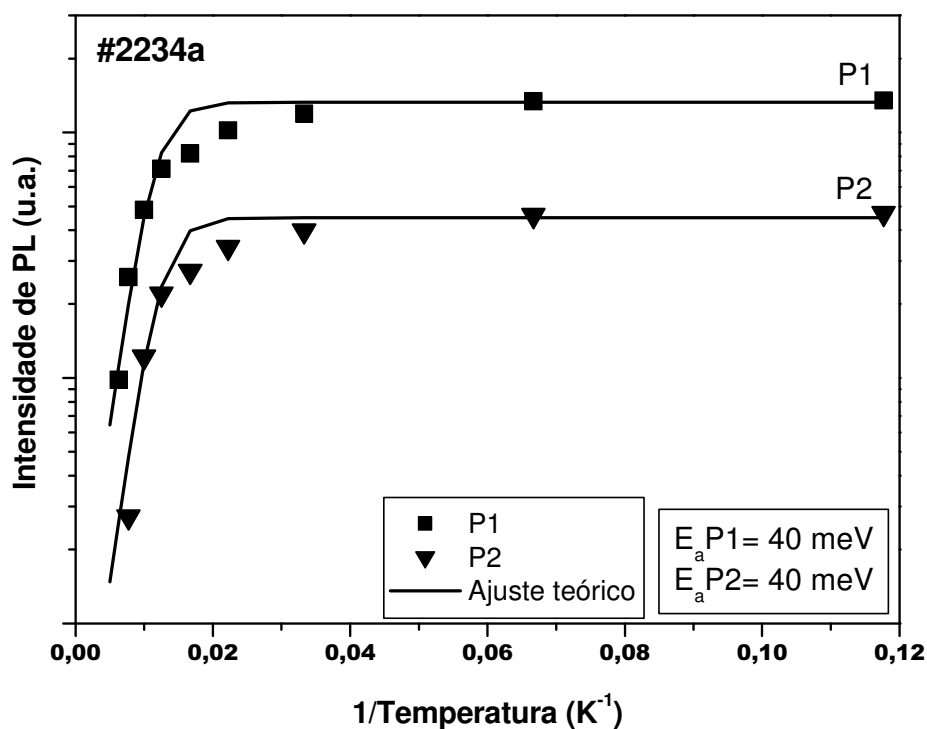


Figura 31 – Gráficos da intensidade integrada de PL em função do inverso da temperatura para a amostra #2234a. Ajuste realizado por meio da equação (6).

Agora faremos o estudo da emissão dos portadores em função da temperatura. Na Figura 31, apresentamos a intensidade dos picos de PL para amostra 2234a em função do inverso da temperatura. Ajustamos nossos dados experimentais por meio da curva de Arrhenius (Eq. 6), os ajustes coincidiram com os dados experimentais tanto para altas como para baixas temperaturas. A partir dos ajustes encontramos as energias de ativação térmica para cada um dos picos e encontramos que essas energias de ativação são iguais a 40 meV. É sabido que para famílias diferentes devemos ter energias de ativação diferentes. No entanto, a máxima temperatura que obtivemos sinal de PL foi de 160 K, nessa temperatura ocorre a ativação tanto de buracos quanto elétrons, mas com uma predominância dos buracos.

Como observamos na Figura 31 os dados experimentais não são bem ajustados nas temperaturas intermediárias. Por isso na Figura 32 apresentamos os ajustes que realizamos por meio da equação (7), a qual nos forneceu as energias de ativação térmica referente aos buracos.

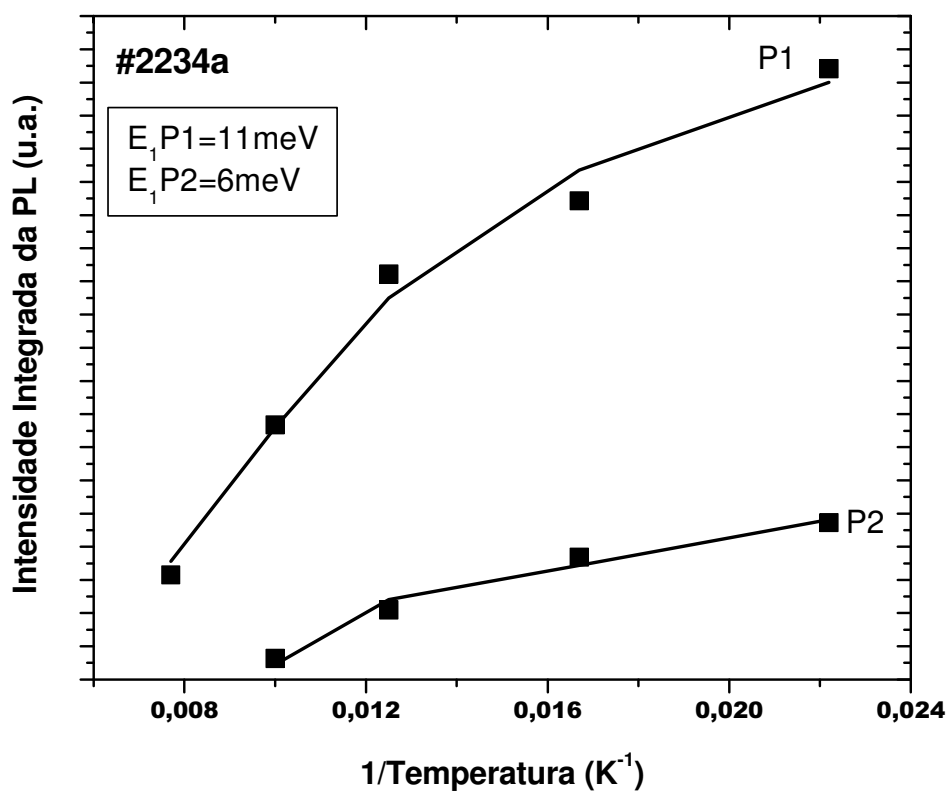


Figura 32 – Gráficos da intensidade integrada de PL em função do inverso da temperatura para a amostra #2234a. Ajuste realizado por meio da equação (7), apenas para as temperaturas intermediárias referentes aos picos P1 e P2.

Os valores obtidos para as energias de ativação térmica relacionadas com os buracos, são mostrados na legenda da Figura 32. Acreditamos que essas energias se referem a ativação dos buracos pesados LH_1 . Os diferentes valores encontrados para as energias de ativação dos buracos, 11 meV para E_1 referente ao P1 e 6 meV para E_1 referente a P2, sugere que se obtivéssemos emissão de PL para altas temperaturas as energias de ativação para os elétrons também seriam diferentes, como previsto na literatura^[50].

Continuando nossas análises, apresentamos na Figura 33 a variação da intensidade integrada da PL em função do inverso da temperatura e extraímos os respectivos valores das energias de ativação térmica para a amostra #2234b.

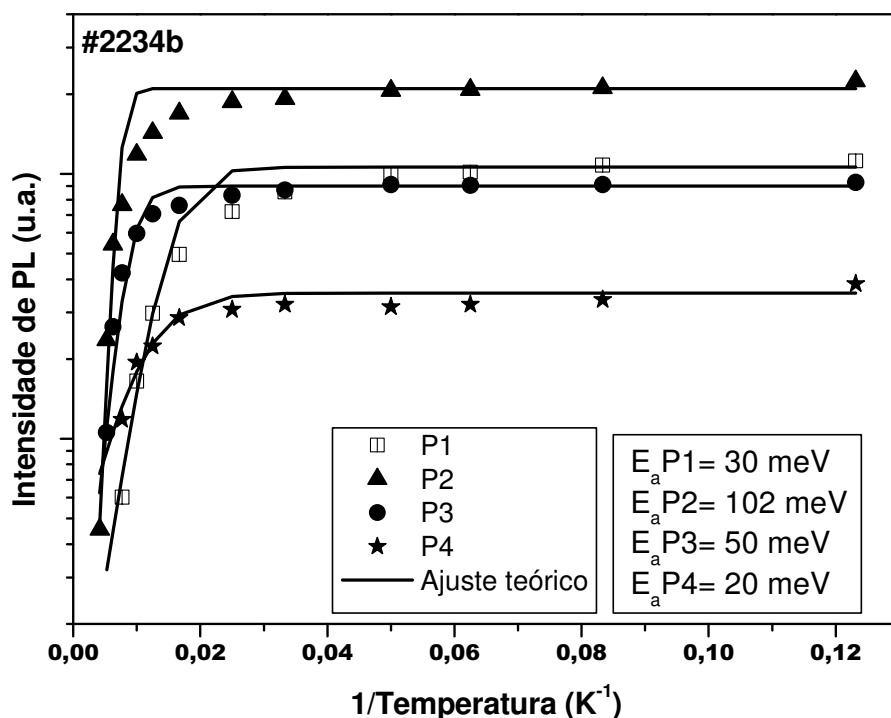


Figura 33 – Gráficos da intensidade de PL em função do inverso da temperatura para as amostras #2234b, as linhas contínuas tratam-se do ajuste teórico efetuado por meio da equação de Arrhenius (Eq. 6). Apresentamos também as energias de ativação para ambos os picos P1 e P2.

Nessa amostra 2234b, o tratamento térmico, proporcionou uma reestruturação dos tamanhos dos pontos quânticos. Os pontos quânticos que geravam os picos P1 e P2 na amostra #2234a, depois de reestruturados geram os picos P1 e P2 na amostra #2234b. Sendo que os picos P3 e P4 são estados excitados de P2. Os resultados mostram que P1 e P2 da amostra #2234b

representam duas famílias diferentes de pontos quânticos, pelo fato de apresentarem energias de ativação térmica totalmente diferentes. Se P2 fosse um estado excitado de P1 este deveria ter uma intensidade de PL menor que P1, fato que não ocorre. E na experiência de PL em função da temperatura o pico P1 não deveria desaparecer bem mais rápido que P2, como ocorreu. Desta forma concluímos que P1 seja uma família de pontos quânticos e P2 uma segunda família com pontos quânticos menores que aquela associada a P1. Os picos P3 e P4 são, então, os estados excitados referentes a P2.

Notamos um comportamento semelhante para as curvas relacionadas a P2, P3 e P4, na Figura 33, enquanto que para P1 uma grande divergência é observada, principalmente para altas temperaturas. Além disso, visualizamos que nas temperaturas intermediárias apenas o pico P4 é descrito pelo ajuste teórico. Para investigarmos essa divergência elaboramos as curvas da Figura 34, onde utilizamos a equação (7).

De acordo com a equação (7) encontramos valores para as energias de ativação térmica para buracos. Esses valores provavelmente estão relacionados com as energias de ativação para os buracos pesados LH_1 , mesmo para os estados excitados. Vemos para os picos P1 e P2 que são originados por diferentes famílias de pontos quânticos, que as energias de ativação para os buracos também são diferentes.

A energia de ativação térmica de 20 meV encontrada para o pico P4 na Figura 33, trata-se de uma contribuição para a ativação dos buracos pesados LH_1 , bem como a ativação de portadores com um maior grau de confinamento.

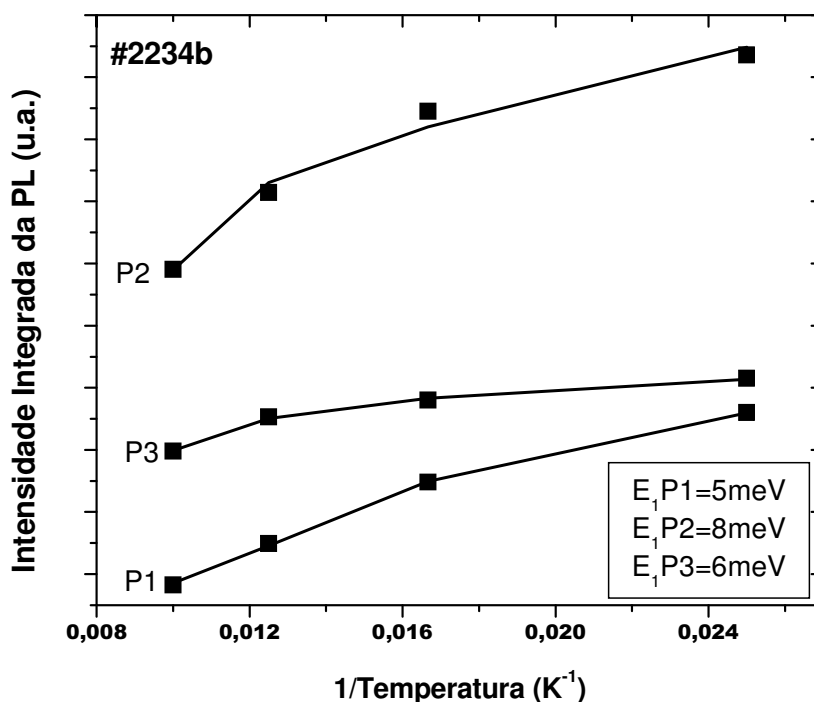


Figura 34 – Curvas da intensidade integrada de PL em função do inverso da temperatura para a amostra #2234b. O ajuste teórico foi realizado por meio da equação (7) apenas para as temperaturas intermediárias referentes aos picos P1, P2 e P3.

A Figura 35 apresenta o comportamento da FWHM obtida através dos ajustes para os picos P1 e P2 da amostra #2234a. O resultado mostra que a variação das larguras de linha mantém-se aproximadamente constantes até próximo de 100 K, a partir deste valor observamos uma queda acentuada. Novamente afirmamos que ambos os picos são oriundos de famílias diferenciadas de pontos quânticos, além disso, vimos que as larguras de linha são relativamente altas, devido a contribuição de uma família muito heterogênea de pontos quânticos.

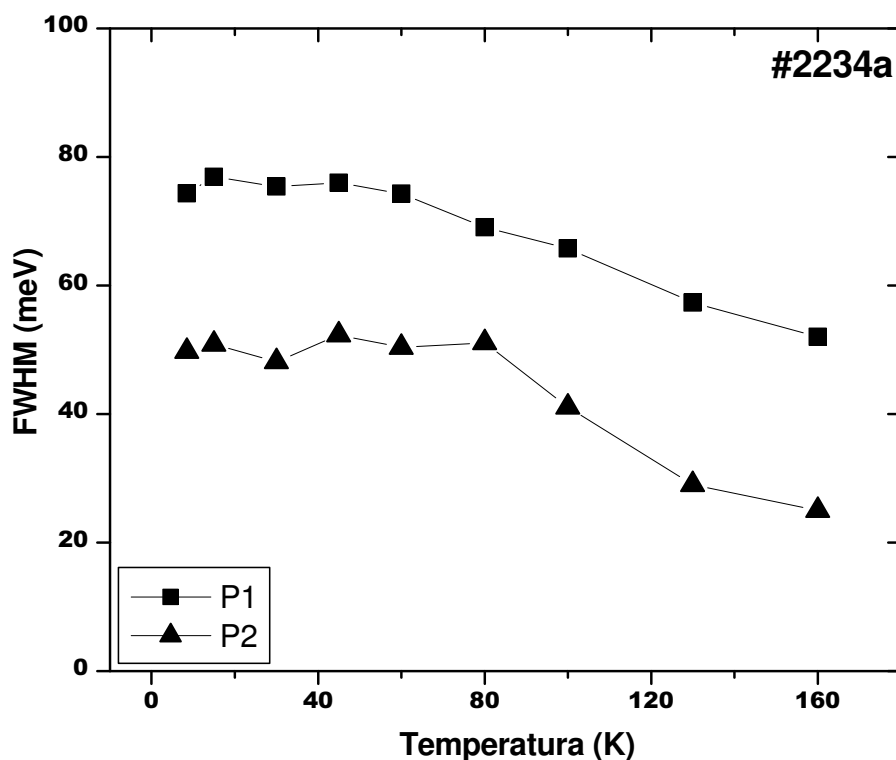


Figura 35 – Gráficos das larguras de linha à meia altura dos espectros de PL em função da temperatura, amostra #2234a. Na legenda da figura identificamos cada um dos picos. A linha que liga os pontos serve apenas de guia para os olhos.

A queda observada na largura de linha esta possivelmente ligada a termalização dos portadores, tendo em vista que consideramos que a largura do pico de PL seja uma soma de várias contribuições devido a tamanhos diferentes de pontos quânticos, este decréscimo no valor da largura de linha é explicado pela termalização dos portadores para o estado fundamental do ponto quântico de tamanho dominante em cada família. Já para poços quânticos é esperado que o aumento da temperatura produza um alargamento do espectro de PL decorrente da interação entre os éxcitons e os fônons. Em altas temperaturas também esperávamos esse fenômeno, mas a interação dos portadores com a rede via recombinação não radiativa é muito menos

observado em pontos quânticos, devido a quantização nas três direções do espaço.

Realizamos também uma investigação da largura de linha à meia altura para a amostra #2234b, como mostra Figura 36.

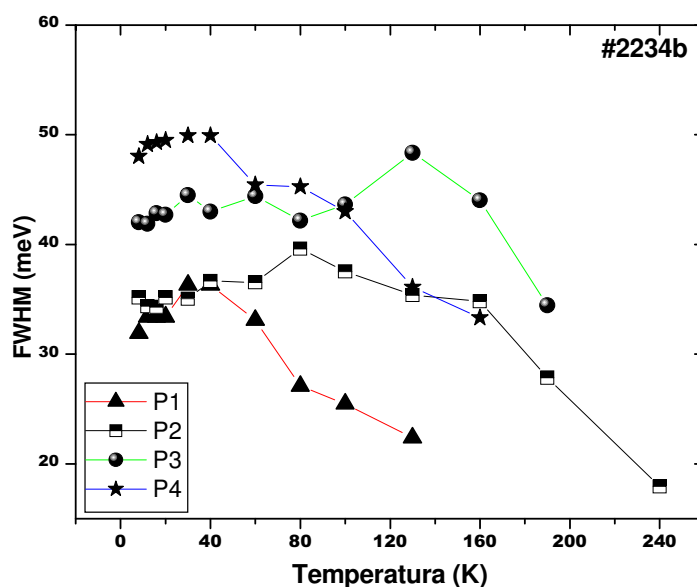


Figura 36 – Curvas das larguras de linha à meia altura dos espectros de PL em função da temperatura, amostra #2234b. Na legenda da figura identificamos cada um dos picos. A linha que liga os pontos serve apenas de guia para os olhos.

A princípio podemos observar que o comportamento das larguras de linha de todos os picos apresentam comportamentos semelhantes, ou seja, um início relativamente constante e a partir de determinada temperatura uma queda. Notamos que as variações das larguras de linha não ultrapassam 10

meV. Com intuito de analisar melhor estes dados, os apresentamos separadamente, como mostra a Figura 37.

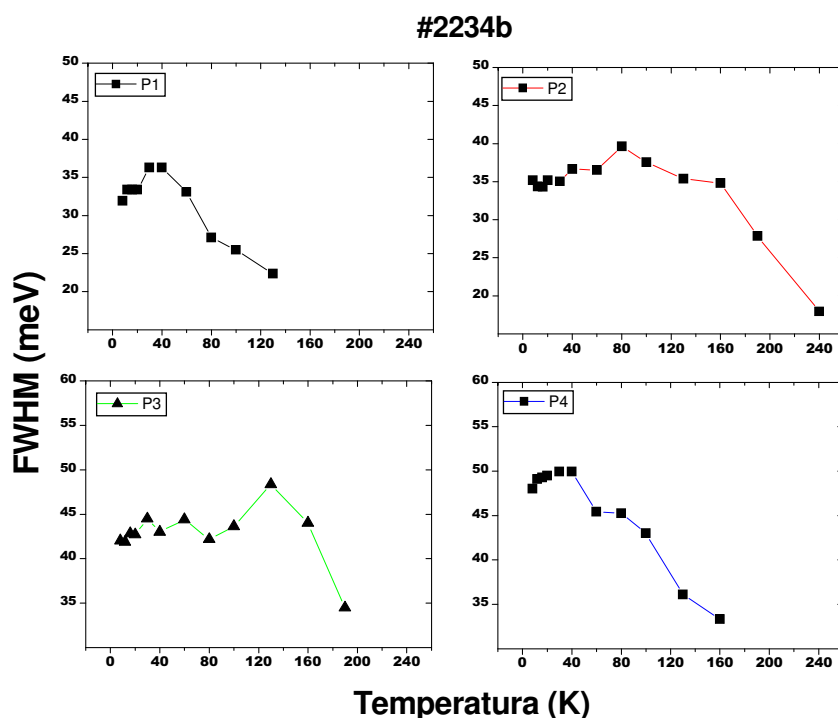


Figura 37 – Comportamento individual das larguras de linha à meia altura dos espectros de PL em função da temperatura amostra #2234b. Na legenda da figura identificamos cada um dos picos. A linha que liga os pontos serve apenas de guia para os olhos.

Vimos que o comportamento dos picos P2, P3 e P4, mantém-se constantes até por volta de 100 K, só após essa temperatura passam a decair. Já o comportamento dos dados referentes ao pico P1 apresenta um aumento inicial até próximo de 40 K e uma queda logo em seguida. Os comportamentos diferenciados entre P1 e P2, mostram também que os referidos picos são advindos de duas famílias de pontos quânticos.

Como já citamos, o tratamento térmico aplicado à amostra #2234b favoreceu a uniformização dos pontos quânticos e os baixos valores do desvio

apresentado pela variação das larguras de linhas, indicam uma boa uniformidade na altura e no raio dos pontos quânticos das duas principais famílias contidas na amostra 2234b.

A baixa variação da FWHM favorece a tese de que o espectro de PL apresenta estados excitados nessa amostra. Pois, normalmente é observada uma diminuição da largura de linha quando a temperatura aumenta até aproximadamente 100 K^[37,38]. Se considerarmos que a largura do pico de PL seja uma soma de várias contribuições devido aos diferentes tamanhos de pontos quânticos, este decréscimo no valor da FWHM é explicado pela termalização dos portadores para o estado fundamental do ponto quântico de tamanho dominante. Se a diminuição da FWHM foi pouco observada nessa amostra, isso significa, que a termalização pouco existiu indicando que nossos pontos quânticos apresentam uma grande uniformidade de tamanho. Considerando esse fato e as demais investigações realizadas nos dados dessa amostra, afirmamos que os picos P3 e P4, que apresentam comportamento da FWHM semelhante a P2, são oriundos de estados excitados da família geradora de P2.

Comparado os dados experimentais referentes as duas amostras #2234a e #2234b, podemos apresentar as principais vantagens ou desvantagens geradas pelo tratamento térmico. Como já vimos, a amostra #2234a apresentou dois principais picos P1 e P2, os quais são relativamente largos e suas emissões são originadas por duas diferentes famílias de pontos quânticos, além disso, entre os picos existe uma larga banda de emissão que pode estar relacionada com outras famílias de pontos quânticos, ou mesmo a estados excitados da família referente a P1. Observamos também que o pico

P1 dessa amostra emite na janela óptica que norteia nossa pesquisa, 0,83 a 0,95 eV (intervalo energético de menor atenuação em fibras ópticas). Por outro lado, os picos P1 e P2 não apresentam emissão de PL acima de 160 K, o que impede essa amostra de ser utilizada em dispositivos que trabalham na temperatura ambiente.

Com relação à amostra #2234b, vemos que o tratamento térmico promoveu uma uniformização dos pontos quânticos diminuindo a FWHM dos picos P1 e P2. Para o pico P1 notamos um claro “*blueshift*” que provavelmente está relacionado com a formação pontos quânticos com dimensões menores, devido a interdifusão atômica durante o tratamento. Observamos também uma melhoria na intensidade de PL, principalmente para o pico P2, que pode ser originada pela redução de centros de recombinação não radiativos. Para esse pico notamos a emissão de PL até próximo da temperatura ambiente.

Nossas investigações com base nas propriedades ópticas mostraram que o pico P1 pertence a uma família de pontos quânticos e os demais picos P2, P3 e P4 a uma segunda família, onde P2 refere-se a emissão do estado fundamental do ponto quântico e os outros dois picos P3 e P4 correspondem aos estados excitados. Vimos também na Figura 28 que a emissão de PL para o pico P2 em temperaturas próximas a do ambiente é da ordem de 0,965 eV, emissão esta muito próxima do intervalo óptico de menor atenuação em fibras ópticas.

Outro fator importante com relação as amostras em questão, são as características de crescimento, pois, influenciam muito nas propriedades ópticas dos pontos quânticos. A baixíssima velocidade de crescimento do InAs favorece a formação de pontos quânticos maiores com energia de emissão de

PL menores, aproximando-se dos valores da janela óptica entre 0,83 a 0,95 eV. Por esse motivo as amostras #2234a e #2234b foram crescidas a uma taxa muito baixa, 0,003 ML/s, esse crescimento propiciou uma emissão em torno de 0,865 eV para o pico P1 da amostra #2234a. Após o tratamento térmico, amostra #2234b, houve uma elevação na energia de emissão do pico P1, porém, o tratamento térmico melhorou a forma de linha dos espectros e aumentou a intensidade das emissões radiativas, as quais foram observadas mesmo em temperaturas próximas da ambiente. Devido o deslocamento para baixas energias com o aumento da temperatura, para o pico P2 da amostra tratada termicamente, obtivemos emissões de PL centradas no intervalo da janela óptica já citada.

Enfim, nossos resultados devido o tratamento térmico apresentou em muitos aspectos grande coerência com a literatura.

5 – Conclusões

Este trabalho teve como intuito o estudo das propriedades ópticas de pontos quânticos com emissão na região espectral de 1,3 a 1,5 μm (0,95 a 0,83 eV). Para tanto, realizamos dois estudos num conjunto de amostra: no primeiro estudo investigamos as amostras #2514, #2516 e #2517 e no segundo duas amostras idênticas 2234a e 2234b, porém, a segunda foi submetida a um tratamento térmico após o crescimento. Para estudar seus comportamentos ópticos, realizamos experimentos de fotoluminescência em função da temperatura e da potência de excitação, onde observamos a existência de multi-picos de emissão. Algumas hipóteses foram abordadas sobre origem desses multi-picos, e para verificá-las ajustamos aos nossos dados experimentais a equação de Varshni, que descreve o comportamento da energia da banda proibida de um material volumétrico em função da temperatura. Estudamos também o comportamento da intensidade da PL em função do inverso da temperatura, e a partir dele calculamos as energias de ativação térmica para elétrons E_a e também para buracos E_v . Também, investigamos a largura de linha à meia altura dos espectros de PL em função da temperatura da amostra, onde vimos que a pequena oscilação dos valores das larguras de linha mostraram uma baixa dispersão na diferença de tamanho dos pontos quânticos. Esse conjunto de informações nos possibilitou concluir que as três amostras desse conjunto possuem uma família predominante de pontos quânticos, os quais apresentam nas medidas de PL emissões relacionadas com estados excitados, devido o efeito de “*phonon bottleneck*”. Duas dessas amostras, #2516 e #2517, onde os pontos quânticos foram

crescidos em baixa velocidade, apresentaram picos de emissões em altas temperaturas (ambiente) na região espectral 1,3 a 1,5 μm (0,95 a 0,83 eV). No segundo estudo, analisamos o efeito do tratamento térmico nas propriedades ópticas da amostra 2234b e comparamos com os dados da 2234a. Através de medidas experimentais, observamos que a amostra sem o tratamento térmico é composta apresenta uma larga banda de emissão. Após o tratamento térmico esta banda evoluiu para emissões de multi-picos bem definidos e com ganho óptico melhor. Também observamos que o tratamento térmico uniformizou os pontos quânticos diminuindo a largura de linha e produziu um “*blueshift*” na emissão dessa amostra. Para investigarmos as propriedades ópticas dessas amostras realizamos diversas análises, como: estudo do gráfico de Arrhenius, estudo da forma de linha dos espectros de PL, a dependência da intensidade de PL e da energia de emissão tanto com a potência de excitação como também em função da temperatura da amostra, e ainda levamos em conta as características de crescimento. Assim, concluímos que a amostra #2234b apresentou dois picos associados a pontos quânticos de tamanhos diferentes, ou seja, duas famílias, sendo que os outros dois picos estão relacionados aos estados excitados do segundo pico, devido ao efeito de “*phonon bottleneck*”. Por fim, concluímos que em nossas amostras a baixa velocidade de crescimento dos pontos quânticos produziu um aumento no tamanho dos pontos, e esse efeito gerou uma diminuição energética nos níveis discretos dos pontos quânticos, como previsto na literatura. Enfim, ficamos convencidos que este estudo contribuiu com a pesquisa sobre as propriedades ópticas dos pontos quânticos e, de um modo geral, com a física dos semicondutores.

Referências Bibliográficas

- [1] BIMBERG, D.; GRUNDMANN, M.; LEDENTSOV, N. N. **Quantum dot Heterostructures**, John Wiley and Sons Ltd, 2001.
- [2] ZRENNER, A. **Journal of Chemical Physics**, v.112, n.18, p.7790, 2000.
- [3] HUFFAKER, D.L.; PARK, G.; ZOU, Z.; SHCHEKIN, O. B.; DEPPE, D. G. **Applied Physics Letters**, v.73, p. 2564, 1998.
- [4] ARAKAWA, Y.; SAKAKI, H. **Applied Physics Letters**, v.40, p.939, 1982.
- [5] LEONARD, D.; KRISHNAMURTH, M.; RAVES, C. M.; DENBAARS, S. P.; PETROFF, P. M. **Applied Physics Letters**, v.63, p.3203, 1993.
- [6] SCHERER, A.; CRAIGHEAD, H. G. **Applied Physics Letters**, v.49, p.1284, 1986.
- [7] NAKATA, Y.; MUKAI, K.; SUGAWARA, M.; HTSUBO, K.; ISHIKAWA, H.; YOKOYAMA, N. **Journal of Crystal Growth**, v.208, p.93, 2000.
- [8] SILVA, M. J.; QUIVY, A. A. **Brazilian Journal Physics**, v. 32, p.290, 2002.
- [9] HERMAN, M. A.; SITTER, H. **Molecular Beam Epitaxy**, Spring Series in Materials Science 7, 1996.
- [10] MADHUKAR, A.; GHASIAS, S. V. **Solid Status Physics**, v.14, p.1-130, 1988.
- [11] ARTHUR, J. R.; BROWN, T. R. **Journal of Vacuum Society Technology**, v.12, p.200, 1975.
- [12] FOXON, C. T.; JOYCE, B. A. **Surface Science**, v.50, p.434, 1975.
- [13] FOXON, C. T.; JOYCE B. A. **Surface Science**, v.64, p.293, 1977.
- [14] EAGLESHAM, D. J.; CERULLO, M. **Physical Review Letters**, v.64, p.1943, 1990.
- [15] GUHA, S.; MADHUKAR, A.; RAJKUMAR, K. C. **Applied Physics Letters**, v.57, p.2110, 1990.

- [16] DURELLI, A. J.; PHILLIPS, E. A.; TSAO, C. H. **Introduction to the theoretical and experimental analysis of stress and strain**, McGraw-Hill 1958.
- [17] TSAO, J. Y. **Materials Fundamentals on Molecular Beam Epitaxy**, Academic Press, 1993.
- [18] MASSIES, J.; GRANDJEAN, N. **Physical Review Letters**, v.71, p.1411, 1993.
- [19] DUARTE, C. A., Processos de recombinação de pontos quânticos em amostras com diferentes espessuras de camadas de InAs utilizando técnica de fotoluminescência, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo – São Paulo, 2002.
- [20] SILVA, M. J., Crescimento e caracterização de pontos quânticos de InAs auto-formados, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo – São Paulo, 1999.
- [21] SILVA, M. J., Estudo da sintonia das emissões ópticas de pontos quânticos de InAs/GaAs nas regiões de 1,3 e 1,5 μm , Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo – São Paulo, 2003.
- [22] POÇAS, L.C., Estudo da interface entre a camada epitaxial de $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}:\text{Si}$ fortemente dopada e o substrato de $\text{InP}(\text{Fe})$ por espectroscopia óptica, Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Londrina – Londrina, 2001.
- [23] MARTINS, M.R., Estudo de interfaces em poços quânticos de GaAs/GaInP, Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo – São Carlos, 2002.
- [24] JOYCE, P. B.; KRZYZEWSKI, T. J.; BELL, G. R.; JONES, T. S., S. MALIK; CHILDS, D.; MURRAY, R. **Physical Review B**, v.62, p.10891 2000.
- [25] NISHI, K.; SAITO, H.; SUGOU, S.; LEE, J. **Applied Physics Letters**, v.74, p.1111, 1999.
- [26] LITA, B.; GOLDMAN, R. S.; PHILLIPS, J. D.; BHATTACHARYA, P. K. **Applied Physics Letters**, v.75, p.2797, 1999.
- [27] HEITZ, R.; VEIT, M.; BIMBERG, D. **Physical Review B**, v.56, p.10435, 1997.
- [28] STEER, M. J.; MOWBRAY, D. J.; MURRAY, R. **Physical Review B**, v.54, p.17738, 1996.
- [29] INOSHITA, T.; SAKAKI, H. **Physical Review B**, v.46, p.7260, 1992.
- [30] CASTRILLO, P.; HASSMAN, D.; ANAND, S.; SAMUELSON, L. **Applied Physics Letters**, v.67, p.1905, 1995.

- [31] LI, X. Q.; LEE, H. X. **Physical Review B**, v.59, p.5069, 1999.
- [32] MUKAI, K. OHTSUKA, N.; SHOJI, H. **Physical Review B**, v.54, p.5243, 1996.
- [33] CHANG, W. H.; HSU, T. M. **Japanese Journal Applied Physics**, v.38, p.554, 1999.
- [34] GRUNDMANN, M.; BIMBERG, D. *Theory of random population for quantum dots*, **Physical Review B**, v.55, p.15, 1997.
- [35] BASTART, G. **Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures**, Halsted, New York, 1988.
- [36] FAFARD, S.; WASILEWSKI, Z. R.; ALLEN, C. N.; PICARD, D.; SPANNER, M.; MCCAFFREY, J. P.; PIVA, P. G. **Physical Review B**, v.59, p.10435, 1999.
- [37] VARSHNI, Y.P. **Physica**, v.34, p.149, 1967.
- [38] CHEN, J.X.; MARKUS, A.; FIORE, A.; HOUDRE, R.; LAZZARINI, L.; NASI, L.; TODARO, M. T.; CATALANO, M.; KATCKI J. **Journal Applied Physics**, v.91, p.6710, 2002.
- [39] HJIRI, M.; HASSEN, F.; MAAREF, H. **Materials Science Eng. B**, v.88, p.255, 2002.
- [40] LEE, H.; YANG, W.; SERCEL, P. C. **Physical Review B**, v.55, p.9757, 1997.
- [41] JIANG, W.H. **Journal Applied Physics**, v.88, p.2529, 2000.
- [42] MARTINI, S. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo – São Paulo, 1999.
- [43] BOTHA, J. R.; LEITCH, A. W. R. **Physical Review B**, v.50, p.18147, 1994.
- [44] MARTINI, S.; QUIVY, A. A.; TABATA, A. S.; LEITE, J. R. **Journal Applied Physics**, v.90, p.2280, 2001.
- [45] DUARTE, C.A.; SILVA, E. C. F.; QUIVY, A. A.; SILVA, M. J.; MARTINI, S.; LEITE, J. R.; MENESES E. A.; LAURETTO, E. **Journal Applied Physics**, v.93, p.6279, 2003.
- [46] SANGUINETTI, S.; HENINI, M.; FRIGERI, P.; FRANCHI, S. **Physical Review B**, v.60, p.11, 1999.
- [47] XU, Z. Y.; LU, Z. D.; YANG, X. P.; ZHENG, B. Z.; XU, J. G.; GE, W. K.; WANG, Y.; WANG, J.; CHANG, L.L. **Physical Review B**, v.54, p.16, 1996.

- [48] XU, Z. Y.; LU, Z. D.; YUAN, Z. L.; YANG, X. P.; ZHENG, B. Z.; XU, J. G.; GE, W. K.; WANG, J.; CHANG, L.L. **Superl. and Microstruct.** v.23, p.2, 1998.
- [49] LUBYSHEV, D. I.; GONZÁLES-BORRERO, P. P.; MAREGA, E. JR.; PETITPREZ, E.; LA SCALA, N.; BASMAJI, P. **Applied Physics Letters**, v.68, p.205, 1996.
- [50] LEE, H.; JOHNSON, T. J.; SERCEL, P. C. **Applied Physics Letters**, v.73, p.3556, 1998.
- [51] MALIK, S.; ROBERTS, C.; MURRAY, R.; PATE, M. **Applied Physics Letters**, v.71, p.1997, 1997.
- [52] XU, S. J.; WANG, X. C.; CHUA, S. J.; WANG, C. H.; FAN, W. J.; JIANG, J.; XIE, X. G. **Applied Physics Letters**, v.72, p.3335, 1998.
- [53] BERHANE, Y. MANASREH, M. O.; YANG, H.; SALAMO, G. J. **Applied Physics Letters**, v.78, p.2196, 2001.
- [54] BABINSKI, A.; JASINSKI, J.; BOZEK, R.; SZEPIELOW, A.; BARANOWSKI, J. M. **Applied Physics Letters**, v.79, p.2576, 2001.

Últimas Publicações

TABATA, A. ; MARTINS, M. R. ; OLIVEIRA, J. B. B. ; LAMAS, T. ; DUARTE, C. A. ; QUIVY, A. A. ; G. M. Gusev . Photoluminescence temperature dependence of doped parabolic quantum wells. *Physica Status Solidi. C, Conferences and Critical Reviews*, v. 4, p. 369-371, 2007.

TABATA, A. ; MARTINS, M. R. ; OLIVEIRA, J. B. B. ; C.M. Araujo ; LAMAS, T. ; SILVA, E. C. F. ; G.M. Gusev . Many-Body Effects in Wide Parabolic AlGaAs Quantum Wells. *Journal of Applied Physics*, v. 102, p. 093715, 2007.