UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

DIEGO BORELLI DIAS

PROPRIEDADES ÓPTICAS DE PONTOS QUÂNTICOS SEMICONDUTORES DE InAs/GaAs

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2011

DIEGO BORELLI DIAS

PROPRIEDADES ÓPTICAS DE PONTOS QUÂNTICOS SEMICONDUTORES DE InAs/GaAs

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para aprovação na disciplina TCC II do curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Poças

Co-Orientador: Prof. Dr. Marcelo Ferreira da Silva

APUCARANA

2011



Ata da Defesa 002

ATA DE DEFESA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO - TCC

No dia 24 de Novembro de 2011, às 16:00 horas, nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana, ocorreu a banca de apresentação de trabalho de conclusão de curso (TCC) intitulada: "PROPRIEDADES ÓPTICAS DE PONTOS QUÂNTICOS SEMICONDUTORES DE InAs/GaAs" do aluno *Diego Borelli Dias* sob orientação do professor *Dr. Luiz Carlos Poças* e co-orientação do professor *Dr Marcelo Ferreira da Silva* referente ao TCC 2 do Curso de Tecnologia em Processos Químicos. A banca foi composta por:

Prof. Dr. Luiz Carlos Poças (orientador) Prof. Msc. Ricardo de Almeida Simon Prof. Msc. Rogers Caparroz

A nota obtida foi ____9,7_ (nove vírgula seta), sendo considerado o(a) aluno(a)

(x) aprovado.

) aprovado desde que atendidas as recomendações mencionadas.

() não foi aprovado.

Apucarana, _____ de _____ de 20____.

Orientador

Banca 1

Banca 2

Assinatura do(s) Aluno(s)

UTFPR- PROGRAD Rua Marcílio Dias, 635 86812-460 Apucarana – PR Brasil Fone: +55 (43) 3425-6460



AGRADECIMENTOS

Quero agradecer aos professores Luiz Carlos Poças e Marcelo Ferreira da Silva por toda ajuda nesse trabalho e por me ensinarem tudo o que eu sei sobre essa área da ciência que sempre me interessou.

Quero agradecer também ao Professor Dr. Alain André Quivy que preparou as amostras analisadas nesse trabalho e também ao Prof. Dr. Edson Laureto, por permitir a utilização do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da UEL (Universidade Estadual de Londrina) nas medidas de PL das amostras.

RESUMO

DIAS, Diego B., Propriedades Ópticas de Pontos Quânticos Semicondutores de InAs/GaAs, 2011, 28 f. Monografia (Graduação no Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2011.

Pontos quânticos semicondutores (QDs) têm atraído considerável interesse do ponto de vista fundamental e tecnológico e tem sido extensivamente estudado em aspectos que envolvem suas propriedades estruturais e a estrutura eletrônica dos portadores de carga confinados. Estes sistemas têm sido utilizados para aplicações em dispositivos optoeletrônicos tais como lasers, detectores, fotodiodos, células solares, etc. Pontos quânticos crescidos pela técnica de Stranski-Krastanov (SK) são ilhas auto-organizadas, favorecidas pelo relaxamento da energia elástica que surge devido à diferença de parâmetro de rede entre as camadas epitaxiais e o substrato. Um dos desafios no crescimento de QDs por SK é ter o controle do tamanho e da distribuição das ilhas nas amostras. Recentemente, o crescimento das amostras com múltiplas camadas empilhadas verticalmente, separadas por uma camada de outro material semicondutor, conhecido como pontos quânticos empilhados, tem mostrado um alinhamento vertical dos QDs que conduz a uma melhor uniformização de tamanho dos QDs para as camadas superiores. Neste trabalho nós estudamos um conjunto de amostras de pontos quânticos duplos auto-organizados de InAs/GaAs crescidos sobre substratos de GaAs(001) através da técnica de epitaxia de feixe molecular por SK, com camadas espaçadoras de GaAs com diferentes espessuras, utilizando a técnica de fotoluminescência em baixas temperaturas. Espectros de PL em função da intensidade do "laser" de excitação indicam que um comportamento bimodal ocorre na amostra de referência. Os resultados de PL dos QDs empilhados podem ser explicados por uma competição entre os efeitos de "red-shift" associado ao acoplamento eletrônico dos QDs nas diferentes camadas, o qual é proporcional a espessura da camada separadora, e de "blue-shift" associado a interdifusão de In/Ga ("intermixing"), que ocorre durante o processo de crescimento.

Palavras-chave: Pontos quânticos. Semicondutores. Empilhados. Auto-organizaods.

ABSTRACT

DIAS, B. Diego, Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots of InAs/GaAs, 2011, 28 f. Monografia (Graduação no Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2011.

Semiconductors quantum dots (QDs) have attracted considerable interest from both fundamental and technological point of view and have been extensively studied in aspects involving its structural properties and the electronic structure of the confined charge carriers. These systems have been utilized for applications in optoelectronics devices such as lasers, detectors, photodiodes, solar cells, etc. Quantum dots grown by Stranski-Krastanov (SK) technique are self-assembled islands, favored by relaxation of the elastic energy that emerge due to the difference of lattice parameter between the epitaxial layer and the substratum. One of the challenges in growing of QDs by SK is to have control of both size and distribution of the islands in the samples. Recently, the growth of samples with vertically stacked multilayer separated by a layer of another semiconductor material, known as stacked QDs, have shown a vertical alignment of QDs which leads to a better QDs size uniformization for the upper layers. In this work we have study a set of self-assembled InAs/GaAs double QDs grown on GaAs-(001) substrates by molecular beam epitaxy obtained by SK technique with GaAs spacer layers having different thickness, using photoluminescence technique as a function of excitation intensity at low temperature. PL spectra as a function of laser excitation intensity indicate that a bimodal behavior occurs in the reference sample. The PL results from stacked QDs can be explained by a competition between the effects of red-shift associated with the electronic coupling of the QDs in different layers, which is proportional to the thickness of the spacer layer, and of blue-shift associated with the In/Ga interdiffusion (intermixing), which occurs during the growth process.

Keywords: Quantum dots. Semiconductors. Stacked. Self-organized.

LISTA DE FIGURAS

Figura 8: Espectros de PL obtidos à baixa temperatura (a) em função da espessura da camada espaçadora e (b) do número de camadas n......22

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1.	Pontos quânticos: confinamento	11
2.2.	Pontos quânticos empilhados	12
2.3.	Produção de pontos quânticos	12
2.4.	Os Elementos Químicos Índio (In), Gálio (Ga) e Arsênio (As), e os Binár	ios de
InA	s e GaAs	14
2.5.	Fotoluminescência (PL)	16
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
3.1.	Amostras	17
3.2.	Sistema Experimental para as Medidas de Fotoluminescência	18
4.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	20
5.	CONCLUSÃO	
REI	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, um grande desenvolvimento no campo da física de semicondutores foi alcançado devido, principalmente, ao rápido progresso das técnicas de crescimento de materiais semicondutores. Dentre os grandes avanços alcançados pelas técnicas de crescimento; a possibilidade de se obter interfaces abruptas e perfis de dopagem bem definidos, tem despertado grande interesse (PARKER, 1985; HERMAN et. al., 1989). Entre as técnicas de crescimento de semicondutores tem se destacado, fortemente, a técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE), com a qual se pode crescer diversos tipos de materiais e heteroestruturas, utilizadas em diversas aplicações, como por exemplo, na fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Dentre os diversos tipos de heteroestruturas que podem ser produzidas pela técnica de MBE estão os poços quânticos ("quantum wells" - QWs), os fios quânticos ("quantum wires" - QWR) e os pontos quânticos ("quantum dots" - QDs). O surgimento destas heteroestruturas tornou possível o estudo do comportamento de excitações elementares do sólido em ambientes de dimensionalidade reduzida, o que é de grande interesse básico e tecnológico. As heteroestruturas de semicondutores são empregadas na fabricação de uma grande variedade de dispositivos, tais como: os "lasers" de semicondutores (MOZUME et. al., 1999), os transistores eletrônicos de alta mobilidade (YOON et. al., 1995), os diodos semicondutores (LI et. al., 1997), chaves optoeletrônicas (DINGES et. al, 1994), moduladores de eletroabsorção (CHELLES, 1995), entre outros.

As heteroestruturas semicondutoras de baixas dimensões mencionadas acima (QWs, QWR e QDs) têm sido amplamente estudadas, devido especialmente ao fato de aumentarem a eficiência dos dispositivos baseados em semicondutores.

A redução das espessuras laterais de um semicondutor para tamanhos da ordem do comprimento de onda de "*de Broglie*" do elétron gera uma limitação de seu movimento eletrônico nas três dimensões espaciais do semicondutor volumétrico ("*bulk*"), levando a formação de QDs, estruturas capazes de produzir um confinamento 3-D para elétrons, implicando em estados de energia discretos, onde o elétron pode estar localizado.

Um tipo de estrutura que têm atraído grande interesse nos últimos anos é o ponto quântico auto-organizado. A formação de pontos quânticos auto-organizados de forma eficaz tornou-se uma realidade, devido ao desenvolvimento da técnica de crescimento por MBE na década 90. A formação dos QDs ocorre, neste caso, com o crescimento de um material com parâmetro de rede diferente do parâmetro de rede do substrato; assim, com o

aumento da tensão de rede, ocorre a auto-formação de ilhas tridimensionais que são os pontos quânticos. A tensão que se obtém pelo descasamento (diferença) do parâmetro de rede dos materiais envolvidos é responsável por essa forma de crescimento auto-organizado, conhecido como Stranski-Krastanow (SK).

Pontos quânticos crescidos por SK apresentam ótima eficiência óptica e, como citado acima, têm sido utilizados na construção de dispositivos optoeletrônicos como "lasers" de semicondutores, células fotoelétricas, memória óptica e detectores ópticos. A auto-formação ou auto-organização ocorre espontaneamente e, depende fortemente das condições de crescimento; em especial da temperatura de crescimento. Um dos desafios do ponto de vista de aplicação destas estruturas é obter o controle de tamanhos e da distribuição das ilhas nas amostras. Diferentes tamanhos de QDs em uma amostra resultam em uma banda larga de emissão óptica, o que limita a eficiência dos dispositivos (um "laser", por exemplo). É necessário, portanto, um maior controle da distribuição de tamanhos dos pontos quânticos em uma amostra, mantendo a eficiência de emissão óptica. Recentemente, o crescimento de amostras com camadas de QDs verticalmente empilhadas, separadas por uma camada espaçadora; conhecidos como pontos quânticos empilhados, mostraram um alinhamento vertical dos QDs. Espera-se que a luminescência dos QDs empilhados possuam uma largura de linha de emissão mais estreita comparada às amostras de apenas uma camada. Esta redução da largura de linha de emissão estaria, em princípio, relacionada à uniformização do tamanho dos QDs, devido ao efeito de "empilhamento". Por isso, esse método tem sido utilizado para melhorar a uniformidade dos tamanhos dos QDs.

Pontos quânticos empilhados têm sido estudados para aplicações em fotodetectores de infravermelho e utilização em "*lasers*" (SILVA, 2008; LIU, 2003; JIANG et. al., 2004; LEDENTSOV, 2002; GRUNDMAN, 2000); esses dispositivos na faixa do infravermelho médio tem grandes aplicações nas áreas de medicina, aeronáutica, telecomunicação, agricultura; bem como aplicações diversas no setor industrial.

Atualmente, há também grande interesse na pesquisa de confinamento de fótons com aplicação na área computacional, visando o uso de fontes e detectores de fótons únicos, gerados por pontos quânticos individuais, para desenvolvimento de uma criptografia quântica (SILVA, 2008; MICHLER et. al., 2000; PELTON et. al., 2002; ZINONI et. al., 2004), tornando a transmissão virtual de dados totalmente segura. No setor de geração de energia proveniente do sol, têm-se estudos para desenvolver células fotovoltaicas de alta eficiência (KAMPRACHUM et. al., 2003), mostrando assim a ampla aplicação na área tecnológica, dos pontos quânticos auto-organizados.

Com relação à caracterização óptica do QDs, dentre as inúmeras técnicas utilizadas para estudar essas estruturas destacam-se as de espectroscopia óptica, tais como a fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE) e de espectroscopia óptica de modulação, tal como a fotorefletância (PR), entre outras.

Neste trabalho nós estudamos um conjunto de amostras de pontos quânticos autoorganizados de InAs/GaAs crescidos sobre substratos de GaAs(001) através da técnica de epitaxia de feixe molecular por SK, com camadas espaçadoras de GaAs com diferentes espessuras, utilizando a técnica de fotoluminescência em função da intensidade do *"laser*"de excitação e em baixas temperaturas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Pontos quânticos: confinamento

Pontos quânticos são estruturas com dimensões reduzidas para valores da ordem de nanômetros, que resultam no confinamento dos portadores de cargas nas três dimensões espaciais. O confinamento tridimensional propicia aos QDs estados eletrônicos semelhantes a átomos, com níveis de energias discretos. O confinamento causa uma mudança na densidade de estados de energia para cada dimensão que esteja sobre confinamento; por exemplo, nos fios quânticos a densidade de estado é caracterizada por singularidade; já nos QDs, a densidade de estado é discreta como pode ser vista na figura 1(d).



Figura 1: Representação da mudança de densidade de estados em função das formas de confinamentos. Fonte: (SOUZA, 2010).

Quanto maior a redução de tamanho dos QDs, em cada uma de suas direções espaciais, maior o confinamento quântico sofrido pelos portadores de carga; o que causa um aumento do "*gap*" de energia, que é a energia necessária para retirar um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC).

Os semicondutores que possuem QDs estão sendo amplamente estudados devido à possibilidade de se confinar um número controlado de portadores de cargas em um pequeno volume de material do mesmo, para aplicações em diversas áreas, e em especial,

para aplicação em dispositivos, tais como fotodetectores e "*lasers*", possibilitando uma nova geração de dispositivos com parâmetros otimizados, como por exemplo: menor largura de linha e menor dispersão de tamanho.

2.2. Pontos quânticos empilhados

Um dos desafios do ponto de vista de aplicação dos pontos quânticos é a necessidade de se obter um controle do tamanho e da distribuição destes QDs nas amostras. A diferença de tamanhos das ilhas em uma amostra resulta em uma banda larga de emissão óptica, causando uma limitação na eficiência dos dispositivos. É necessário, portanto, um maior controle da distribuição de tamanhos dos QDs em uma amostra, garantindo assim, a eficiência de emissão óptica.

Recentemente, o crescimento de amostras com camadas de QDs verticalmente empilhadas, separadas por uma camada espaçadora, conhecidos como pontos quânticos empilhados, tem apresentado um alinhamento vertical entre as camadas que conduz a uma melhor uniformização de tamanho dos QDs das camadas superiores. As ilhas da primeira camada de QDs produzem uma tensão na camada espaçadora que se propaga para as camadas de QDs seguintes, beneficiando a formação dos QDs da segunda camada preferencialmente na mesma linha vertical em relação ao topo dos QDs da primeira camada. Amostras formadas por QDs empilhados apresentam um alinhamento vertical mesmo quando mais de duas camadas de ilhas são crescidas, como no caso das "superredes" de QDs. O efeito do empilhamento das camadas leva a formação de QDs com tamanho maior e com uma distribuição mais homogênea na camada superior, o que faz com que a energia de emissão destes QDs ocorra em uma energia menor do que a energia de emissão dos QDs da camada inferior. Alem disso, espera-se também que a luminescência dos QDs empilhados possua uma largura de linha de emissão mais estreita comparada às amostras de apenas uma camada, devido ao fato de que os QDs da camada superior apresentam uma maior uniformidade de tamanhos (BORGES, 2010).

2.3. Produção de pontos quânticos

A evolução das técnicas de crescimento de semicondutores tem permitido um completo confinamento de elétrons em pontos quânticos, sendo que, sua forma e suas outras propriedades podem ser modeladas conforme são produzidos.

Dentre as varias formas de produção de pontos quânticos, uma bastante utilizada atualmente é o crescimento pelo modo de Stranski-Krastanov (SK), que consiste na formação de uma ou duas monocamadas atômicas com crescimento 2-D, com o parâmetro de rede casado com o do substrato, formando uma "*wetting layer*" ou como também é conhecida uma camada molhante, que é uma fina camada do filme que foi crescido.

A continuação do processo de deposição do material sobre o substrato, alcançando uma espessura crítica, gera uma grande tensão que não pode mais ser mantida pelas camadas epitaxiais 2-D, passando então para um crescimento 3-D, levando espontaneamente a formação de ilhas tridimensionais; essas ilhas assumem o parâmetro de rede do material do qual elas são constituídas, após uma relaxação e, ficam depositadas sobre a "*wetting layer*". Com os pontos quânticos formados, retorna-se ao crescimento do material do substrato, cobrindo os pontos, como pode ser visto na figura 2. Esta é a forma auto-organizada de crescimento para produção de QDs. O modo de crescimento SK vem sendo bastante utilizado por possibilitar a obtenção de QDs que apresentam qualidades superiores, tais como: densidade de pontos suficientemente alta; baixa dispersão de tamanho e alto grau de confinamento quântico. Isto é conseguido através do controle de alguns parâmetros de crescimento, como por exemplo, taxa de deposição, temperatura e a quantidade de material depositado (SOUZA, 2010).



Figura 2: (a) Representação das ligas do substrato, material B, e do filme a ser crescido, material A; (b) Crescimento em 2-D, conhecido como regime de Frank-van der Merwe; (c) Modo de crescimento Stranski-Krastanov, com as ilhas tridimensionais formadas; (d) Pontos quânticos cobertos por outra camada de substrato. **Fonte:** (SILVA, 2008).

O crescimento por MBE ocorre por uma reação em ultra-alto vácuo, entre o substrato cristalino aquecido e fluxos de vapor molecular do material a ser crescido. Esses materiais, a serem evaporados, são mantidos em células de efusão, que são fornos especiais. A temperatura deve ser escolhida de forma que se gere uma pressão de vapor alta o suficiente para formar um jato de moléculas ou feixe molecular; os jatos de moléculas devem estar orientados nas células de efusão de tal forma que os fluxos se interceptem no substrato. A figura 3 mostra o sistema de crescimento por MBE. Como essa técnica tem baixa taxa de crescimento, torna-se relativamente fácil o monitoramento do crescimento e do controle de quanto de material vai para o substrato.



Figura 3: Representação de uma câmara de crescimento epitaxial por MBE. Fonte: (PAIVA, 2003).

2.4. Os Elementos Químicos Índio (In), Gálio (Ga) e Arsênio (As), e os Binários de InAs e GaAs.

O elemento químico índio (In) foi descoberto em 1863 por Theodor Richter e Ferdinand Reich. É um elemento do grupo III-A da tabela periódica; seu número atômico é 49 e possui três elétrons na camada de valência $(5s^2 5p^1)$; em temperatura ambiente, esse composto está em estado sólido, tendo ponto de fusão de 156,60 °C. Nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) (0°C e 1 atm), a estrutura cristalina do In é tetragonal.

O gálio (Ga) é um elemento do grupo III-A da tabela periódica que foi descoberto por Lecoq de Boisbaudran em 1875. O número atômico do gálio é 31 e também possui três elétrons na camada de valência, tal como o índio, porém com a configuração eletrônica 4s² 4p¹. O gálio, em temperatura ambiente, é encontrado no estado líquido, tendo ponto de fusão de 28.76 °C. Mesmo em temperaturas mais baixas que a do seu ponto de fusão, esse elemento tende a ficar no estado líquido, sendo necessária a adição de um grão do sólido para que se tenha a solidificação. A estrutura cristalina do gálio em CNTP é ortorrômbica com 8 átomos em cada célula unitária.

O arsênio vem sendo utilizado deste os tempos mais remotos da história. Esse elemento pertence ao grupo V-A da tabela periódica, com número atômico 33 e ponto de fusão de 814 °C. A configuração eletrônica desse elemento apresenta cinco elétrons na camada de valência $(4s^2 4p^3)$. O arsênio possui três estados alotrópicos:

• O primeiro, conhecido como cinza ou metálico, é a forma mais estável em CNTP e possui uma estrutura romboédrica com 8 átomos na célula unitária, tendo característica de ser um bom condutor de calor, mas um péssimo condutor elétrico.

• O segundo estado é o arsênio amarelo, sendo mais reativo que o arsênio cinza, além de ser extremamente volátil e apresentar fosforescência à temperatura ambiente.

• A terceira forma do arsênio é o arsênio negro que tem estrutura hexagonal e tem propriedades intermediárias entre as duas formas descritas anteriormente.

A junção dos elementos químicos índio e arsênio, forma o binário arseneto de índio (InAs), que tem grande aplicação na área tecnológica, podendo ser empregado na produção de detectores operando na faixa do infravermelho, na região de 1 até 3.8 μ m. Esse binário apresenta uma alta mobilidade eletrônica e pequena energia de "*gap*", sendo de 0.36 eV a temperatura ambiente e 0.42 eV a 0 K. O parâmetro de rede do InAs a temperatura ambiente é de 6.0584 Å.

O arseneto de gálio (GaAs) é o binário formado pelos elementos gálio e arsênio, sendo muito empregado na indústria eletrônica por apresentar propriedades eletrônicas superiores a do silício, como por exemplo, uma maior velocidade de saturação eletrônica e maior mobilidade eletrônica. Essas características possibilitam a produção de transistores que podem operar em freqüências superiores a 250 GHz. A energia de "*gap*" do GaAs é de

1.42 eV a temperatura ambiente e de 1.52 eV no zero absoluto. O GaAs possui um parâmetro de rede de 5.6533 Å a temperatura ambiente.

2.5. Fotoluminescência (PL)

A luminescência é qualquer fenômeno de emissão de luz por um material que não seja através da radiação de corpo negro. O material ganha energia ao absorver a luz em um certo comprimento de onda, tendo um dos seus elétrons retirado de um nível mais baixo para um mais alto. Com um relaxamento energético, esse elétron volta para seu nível inicial emitindo luz (luminescência) com o comprimento de onda equivalente à diferença de energia desses níveis.

Fotoluminescência (PL) tem referencia a qualquer emissão de luz que tem como motivo a excitação óptica. Ela é vista como uma técnica de caracterização óptica, que se mostra bastante útil na análise das propriedades intrínsecas e extrínsecas dos materiais semicondutores, tendo como principais vantagens; o fato de não ser destrutiva e de ser simples de ser realizada e interpretada qualitativamente. Quando se incide luz em um certo comprimento de onda, cuja energia, seja maior do que a energia de "*gap*" do material semicondutor, tem-se que os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução dando origem a um buraco na banda de valência, sendo que, esse elétron e esse buraco, formam um par "eletron-buraco" (éxciton) devido às forças coulombianas. Depois de um intervalo extremamente curto de tempo, o elétron recombina com o buraco, ou seja, retorna para seu nível fundamental e, esta recombinação radiativa gera um fóton (luz). É nesse processo geral que se baseia a técnica de fotoluminescência (PL) (ALMEIDA, 2001). A técnica de PL pode ser empregada em analises em varias áreas, tais como a ambiental, a farmacêutica, alimentícia, bioquímica, medicina e outras (LAURETO et.al., 2005).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Amostras

As amostras que foram analisadas neste trabalho foram crescidas utilizando o equipamento de Epitaxia de Feixe Molecular (MBE) do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP) pelo Prof. Dr. Alain Andre Quivy. O conjunto é composto por seis amostras (figura 4) de QDs de InAs crescidos sobre GaAs. A amostra de referência 3308, (figura 4(a)), possui apenas uma camada de QDs de InAs enquanto nas amostras 3309, 3310, 3311 e 3312 (figura 4(b)), são crescidas duas camadas contendo QDS de InAs separadas por uma camada espaçadora de GaAs cuja espessura *d* varia, respectivamente, como segue: 6 nm, 10 nm, 14 nm e 20 nm. A amostra 3313 possui camada espaçadora de 14 nm, porém, nesta amostra, a estrutura de camadas duplas de QDs foi repetida 10 vezes, formando uma espécie de "super-rede" de QDs empilhados.



Figura 4: Representação esquemática (a) do processo de crescimento convencional de QDs com uma única camada e (b) o crescimento dos QDs empilhados, com a inclusão de uma camada espaçadora de GaAs.

Todas as amostras foram crescidas sobre um substrato de GaAs (001). A seguir detalharemos o crescimento das amostras, começando pela amostra de referência. Inicialmente, realiza-se o crescimento de uma camada "*buffer*" do próprio material do substrato que tem como objetivo acomodar as camadas subseqüentes, evitar defeitos, minimizar a influência da rugosidade e reduzir a difusão de impurezas do substrato para os QDs, uma vez que o substrato utilizado é obtido comercialmente (GODOY, 2006). A velocidade de deposição do GaAs da camada "*buffer*" foi de 0,9 monocamada por segundo (ML/s) e com uma espessura de 300 Å. O InAs foi depositado com uma velocidade de 0,01 ML/s, apresentando uma espessura de 2,4 ML; após a formação dos QDs, continua-se crescendo GaAs ate que os QDs sejam "enterrados" em GaAs. Fechando a estrutura, foi

crescida uma camada de GaAs para a proteção da amostra (camada tampão ou "*cap layer*") com um espessura de 300 Å.

Para as demais amostras, logo após o crescimento da primeira camada de QDs, foi crescida uma camada espaçadora de GaAs, com espessura *d* diferente para cada amostra. Após o crescimento da segunda camada de QDs, continua-se crescendo GaAs até que os QDs sejam "enterrados" em GaAs. Como na amostra de referência, fecha-se a estrutura com uma "*cap layer*" de GaAs com espessura de 300 Å. Deve se ressaltar que, na amostra 3313, o processo de crescimento das camadas duplas foi repetido 10 vezes, obtendo-se uma "super-rede" de QDs duplos.

A temperatura de crescimento da camada "*buffer*" foi de 580°C e a temperatura de crescimento dos QDs, das camadas espaçadoras e das camadas "*cap layers*" foi de 490°C. Uma interrupção no crescimento de 20 segundos foi adotada para se iniciar o crescimento da segunda camada de QDs.

3.2. Sistema Experimental para as Medidas de Fotoluminescência

Na figura 5 a seguir, é apresentada uma descrição detalhada correspondente à montagem experimental existente no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL), onde foram realizadas todas as medidas de fotoluminescência das amostras para realização deste trabalho.

Na montagem experimental, o sistema de excitação é composto por um "*laser*" de Ar⁺ (c) emitindo em 5145 Å, comprimento de onda correspondente ao verde, devidamente refrigerado a água, cuja potência pode ser variada através do controle da corrente na fonte de tensão (b) e também através de filtros de densidade neutra (e). Um conjunto de prismas (d) é utilizado para dirigir o feixe de luz "*laser*" até uma lente convergente (i) que focaliza o feixe do "*laser*" na amostra, que está fixada no porta-amostra, por meio de uma tinta condutora ("tinta prata"), dentro de um criostato de ciclo fechado de Hélio da marca Janis (j). O diâmetro do "*spot*" do "*laser*" que atinge a amostra é de aproximadamente 300 µm. A luminescência da amostra é focalizada por uma lente convergente (k) na fenda de entrada do espectrômetro (m), um monocromador Jarrel Ash de 0,5 m de distância focal com grade de difração de 600 l/mm e "*blaze*" em 12.000 Å, cuja grade de difração é movida por um motor de passo que faz a varredura em comprimento de onda.

Na fenda de entrada do espectrômetro é inserido um filtro (l) impedindo a passagem da luz espalhada do "*laser*". O sistema de detecção utilizado nestas medidas é composto por um fotodiodo de InGaAs (n) refrigerado termoeletricamente, cuja região de resposta é aproximadamente de 8.300 Å a 17.000 Å, que envia o sinal detectado para o "*lock-in*" (o), o qual amplifica o sinal modulado e envia para o sistema de aquisição de dados (p) que processa as informações que são registradas e armazenadas pelo microcomputador. A temperatura pode ser variada de acordo com a necessidade a partir de aproximadamente 8 K, através de um controlador de temperatura LakeShore modelo 331 (q).



Figura 5: Esquema da montagem experimental para a análise de fotoluminescência, onde, a) Fonte do *"laser"*, b) controle de corrente, c) *"laser"* de argônio, d) prisma, e) filtro de densidade neutra, f) *"chopper"* g), controle de freqüência, h) espelho plano, i) lente convergente, j) criostato Janis, k) lente convergente, l) filtro *"passa banda"*, m) espectrômetro, n) detector de InGaAs, o) *"lock-in"*, p) sistema de aquisição de dados, q) controlador de temperatura, r) compressor, s) sistema de vácuo.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Na figura 6 são apresentados espectros de PL obtidos à baixa temperatura, para todas as amostras do conjunto, com a intensidade do "*laser*" de excitação variando de 0,04 à 60 mW. Observa-se, que à medida que a intensidade de excitação aumenta, ocorre, em todas as amostras, um aumento relativo na intensidade das transições de maior energia, comparativamente as transições de mais baixa energia dos espectros. Este aumento na intensidade é atribuído a uma intensificação da contribuição relativa dos estados de maior energia (estados excitados) nos QDs, aos espectros de PL.

Para baixas intensidades de excitação, são principalmente os estados de energia mais baixa que estão ocupados. Quando a intensidade aumenta, estados de energias mais altas tornam-se ocupados favorecendo a emissão na região de maiores energias.



Figura 6: Espectros de PL em função da intensidade do "laser" de excitação.





Figura 7: Espectros de PL da amostra de referência (3308) obtidos à baixa temperatura em função da intensidade de excitação. Os espectros são ajustados por curvas gaussianas.

Ajustes da forma de linha do espectro de emissão utilizando curvas gaussianas são também apresentados na figura 7. A análise dos espectros apresentados nesta figura revela um comportamento bimodal para distribuição de tamanho das ilhas de QDs nesta amostra. É possível perceber que, para baixas intensidades de excitação (0,2 e 2,4 mW), as curvas experimentais são bem ajustadas com duas curvas gaussianas, as quais são atribuídas às transições do nível fundamental dos QDs das duas famílias com tamanhos diferentes (comportamento bimodal). A família com QDs maiores emitindo numa região de menor energia (~1, 05 eV) e a família com QDs menores emitindo numa região de maior energia (~1,08 eV). O comportamento bimodal também foi observado por Jung e colaboradores (JUNG et. al., 2007) em análises de PL de QDs empilhados de InAs/GaAs. O mesmo comportamento bimodal foi identificado em QDs formados com outros tipos de materiais, como InP/GaInP (ZUNDEL et. al., 1997).

Para as potências mais altas (18 e 60 mW) é necessária a introdução de mais uma ou duas gaussianas, dependendo da potência, para ajustar adequadamente os espectros. Estas curvas adicionais são atribuídas à transições de níveis excitados associadas às duas famílias de QDs. Como mencionado anteriormente, à medida que aumenta a intensidade de excitação, os estados de energia mais baixos vão sendo populados e as recombinações

envolvendo os pares elétron-buraco a partir dos níveis excitados passam a ocorrer, sendo que esta emissão ocorre em energias maiores para ambas as famílias de QDs.

Na figura 8 são apresentados os espectros de PL de todas as amostras, obtidos à baixa temperatura e em função da espessura da camada espaçadora (fig. 8(a)) e do número de camadas (b).



Figura 8: Espectros de PL obtidos à baixa temperatura (a) em função da espessura da camada espaçadora e (b) do número de camadas n.

(a)

(b)

A análise da figura 8 (a) mostra que à medida que aumenta a espessura da camada espaçadora, desde zero até 10 nm, verifica-se um pequeno deslocamento para região de maior energia do pico de emissão localizado em torno de 1,05 eV. Esta transição está associada aos QDs da primeira camada e este pequeno *"blueshift"* pode estar associado a uma pequena redução no tamanho médio os QDs da primeira camada de uma amostra para outra.

Observa-se também uma transição localizada em uma região de maior energia e que sofre um deslocamento para energias ainda maiores ("*blueshift*") á medida que *d* aumenta, tornando-se, inclusive, bem separada do espectro para d = 14 nm. Nós atribuímos,

tentativamente, esta transição aos QDs da segunda camada, embora esta transição não ocorra com energia menor que os QDs da primeira camada, como seria de esperar.

O efeito do empilhamento das camadas leva a formação de QDs com tamanho maior e com uma distribuição mais homogênea na camada superior, o que deve fazer com que a energia de emissão destes QDs ocorra em uma energia menor do que a energia de emissão dos QDs da camada inferior. Portanto, o acoplamento eletrônico vertical entre os QDs empilhados nas diferentes camadas em conjunto com o aumento do tamanho e homogeneidade dos QDs provoca um deslocamento da emissão para menores energias ("*red-shift*") (SOLOMON et. al, 1996). Este "*red-shift*" depende, em princípio, da espessura da camada espaçadora *d*. Quanto maior a espessura, menor o acoplamento eletrônico e menor o efeito de "*red-shift*" e vice-versa.

Os resultados apresentados na figura 8(a) para as nossas amostras são claramente contraditórios a estes argumentos. Contudo, estudos recentes têm relatado um deslocamento "anômalo" da emissão para maiores energias ("*blue-shift*") em QDs empilhados, sendo este deslocamento atribuído ao efeito de interdifusão ou "*intermixing*" entre In/Ga dos QDs e da camada espaçadora, durante o processo de crescimento (WANG et. al., 2007). O "*intermixing*" causado pelo aumento na tensão local dirigida faz com que a energia de emissão ocorra em uma energia maior do que a esperada para os pontos quânticos da segunda camada, mesmo que estes QDs possuam tamanhos maiores do que os QDs da primeira camada. Esse efeito também foi identificado por outros autores (LIPINSKI, 2000), que observaram em suas amostras que QDs de tamanhos maiores da segunda camada, estavam emitindo em uma região de maior energia, sendo que os autores atribuíram esse efeito ao "*intermixing*". A mistura do material da barreira de GaAs nas ilhas de InAs suaviza o perfil de confinamento e aumenta os níveis de energia nos QDs, aumentando assim a energia de transição (VELOSO, 2007).

Efeito semelhante também foi identificado em QDs empilhados crescidos com outros materiais, como Ge/Si (CHANG et. al., 2003).

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho, relacionados aos espectros da figura 8, podem ser explicados em termos de uma competição entre os efeitos de *"intermixing"* e de acoplamento eletrônico. Para camadas espaçadoras com espessuras em torno de 14 nm o efeito de *"intermixing"* prevalece, influenciando a formação dos QDs da camada superior e um *"blue-shift"* é observado. Este efeito é reforçado na amostra 3313 cuja camada espaçadora também é de 14 nm e possui uma "super-rede" com 10 camadas

duplas de QDs acoplados. Para camadas espaçadoras mais estreitas, este efeito deve ser compensado pelo "*red-shift*" causado pelo acoplamento dos QDs das diferentes camadas. Para camadas suficientemente espessas, ambos os efeitos devem ser minimizados e uma melhoria na homogeneidade dos QDs, acompanhado de um "*red-shift*", é observada para d = 20 nm.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, as propriedades ópticas de pontos quânticos auto-organizados de InAs crescidos sobre GaAs por MBE, com uma ou mais camadas separadas por uma camada espaçadora de GaAs são investigadas. Os espectros de PL em função da intensidade do "*laser*" de excitação mostram que, com o aumento da potência do "*laser*", um aumento na intensidade de PL das transições de maior energia do espectro é observado, sendo este efeito atribuído a uma intensificação da contribuição relativa dos estados de maior energia (estados excitados) nos QDs, aos espectros de PL.

A amostra de referência, que contém apenas uma camada de QDs, apresenta um comportamento bimodal. Mesmo em baixas intensidades de excitação, duas curvas gaussianas são necessárias para ajustar os espectros de PL, o que dá suporte à atribuição do comportamento bimodal para esta amostra. As famílias de maior tamanho emitem na região de menor energia e as famílias de menor tamanho emitem em maior energia. Com o aumento da intensidade de excitação não é possível ajustar os espectros com duas gaussianas somente, sendo as curvas adicionais atribuídas aos níveis excitados de cada uma das famílias de QDs emitindo em uma energia maior do que a energia associada aos níveis fundamentais de elétron e buraco nos QDs (transição fundamental).

O efeito de "*intermixing*" entre In/Ga desloca a emissão dos QDs da segunda camada para uma região de maior energia do espectro devido à tensão formada pela troca de In e Ga durante o processo de crescimento dos QDs. Este efeito compete com o efeito de acoplamento eletrônico que, por sua vez, tende a deslocar a emissão dos QDs da segunda camada para região de menor energia do espectro. Para a amostra cuja espessura da camada espaçadora é de 14 nm, o efeito de "*intermixing*" predomina e, para a amostra que possui uma "super-rede" de QDs, com esse mesmo espaçamento, uma intensificação do pico localizado na região de maior energia do espectro é identificada, o que é consistente com a atribuição do prevalecimento do efeito de "*intermixing*" quando a camada espaçadora é de 14 nm.

Para as amostras cujas camadas espaçadoras são mais estreitas, este efeito deve ser compensado pelo "*red-shift*" causado pelo acoplamento dos QDs das diferentes camadas. Na amostra cuja camada espaçadora é suficientemente espessa (d = 20 nm), ambos os efeitos devem ser minimizados e um melhoramento na homogeneidade dos QDs, acompanhado de um "*red-shift*", é observado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, Rogério L., Espectroscopia Óptica de Pontos Quânticos de InAs Auto-Construidos em Matriz de GaAs, Dissertação de Mestrado, 2001, 84 f., Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

BORGES, Halyne S., **Controle coerente de estados quânticos em nanoestruturas semicondutoras**, 2010, 88f., Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

CHANG, W-H; CHEN, W.-Y.; CHOU, A.-T.; HSU, T.-M.; CHEN, P.-S.; PEI Z. and LAI L.-S., Effects of spacer thickness on optical properties of stacked Ge/Si quantum dots grown by chemical vapor deposition, **J. Appl. Phys.**, v. 93, n. 9, p. 4999–5002, 2003.

CHELLES, Sandrine, **Etude de faisabilité de modulateurs électroabsorbants en onde guidée insensibles à la polarization**, Thèse de Doctorat, Universitè Paris 6, Paris, 1995.

DINGES, H. W.; HILLMER, H.; BURKHARD, H.; LÖSCH, R.; NICKEL, H.; SCHLAPP, W., Study of In0.53Ga0.47As/In0.52Al0.48As quantum wells on InP by spectroscopic ellipsometry and photoluminescence, Surface Science, v. 307-309, p. 1057-1060, 1994.

GODOY, Marcio P. F., **Propriedades de Pontos Quânticos de InP/GaAs**, Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Campinas, 2006.

GRUNDMANN, M., The present status of quantum dot lasers, **Physica E**, v. 5, p. 167-184, 2000.

HERMAN, M. A.; SITTER, H., Molecular beam epitaxy: Fundamentals and current status, **Springer Series in Material Science,** vol. 7, Editor Springer, 2nd rev. and updated ed. Edition, 1989.

JIANG, J.; TSAO, S.; O'SULLIVAN, T.; ZHANG, W.; LIM, H.; SILLS, T.; RAZEGHI, M., BROWN, G. J. and TIDROW, M. Z., High detectivity InGaAs/InGaP quantum-dot infrared photodetectores grown by low pressure metalorganic chemical vapor deposition, **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 2166–2168, 2004.

JUNG, S. I; YEO, H. Y.; YUN, I.; LEEM, J. I.; HAN, I. K.; KIM, J. S.; LEE, J. I., Size distribution effects on self-assembled InAs quantum dots, **J. Mater Sci: Mater Electron**, v. 18, p. 191-194, 2007.

KAMPRACHUM, S.; THAINOI, S.; KANJANACHUCHAI, S.; PANYAKEOW, S.; Photovoltaic Energy Conversion, **Proceedings of 3rd World Conference**, v. 1, p. 259-261, 2003.

LAURETO, E.; DIAS, I. F. L.; DUARTE, J. L.; FILHO, D. O. T.; LOURENÇO, S. A.; MENESES, E. A., A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores, **Ciências Exatas e Tecnológica**, Londrina, v. 6, n. 1, p. 23-38, jan./jun., 2005.

LEDENTSOV, N. N., Long-wavelength quantum-dot lasers on GaAs substrates: From media to device concepts, **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v.8, p. 1015-1024, 2002.

LI, A. Z.; ZHAO, Y.; ZHENG, Y. L.; CHEN, G. T.; RU, G. P.; SHEN, W. Z.; ZHONG, J. Q., Mbe growth and characterization of high-quality gainassb/algaassb strained multiple quantum well structures, **Journal of Crystal Growth**, v. 175-176, p. 873-876, 1997.

H.C. Liu, Quantum dot infrared photodetector, **Opto-Electronics Review**, v. 11, n. 1, p.1-5, 2003.

LIPINSKI, M. O.; SCHULER, H.; JIN-PHILLIPP, N. Y.; SCHMIDT, O. G.; EBERL, K., Stain induced intermixing of InAs quantum dots in GaAs, Applied Physics Letters, v. 77, p. 1789–1791, 2000.

MICHLER, P.; KIRAZ, A.; BECHER, C.; SCHOENFELD, W.V.; PETROFF, P.M.; ZHANG L.; HU, E., A Quantum Dot Single-Photon Turnstile Device, A. Imamoglu Science, v. 290, p. 2282-2285, 2000.

MOZUME, T.; YOSHIDA, H.; NEOGI, A.; KUDO, M., 1.45 µm Intersubband Absorption in InGaAs/AlAsSb Grown by Molecular Beam Epitaxy, **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 38, p. 1286-1289, 1999.

PAIVA, Edinei C., **Estudo do Processo de Nucleação de CdTe Crescido sobre Si(111) por Epitaxia de Paredes Quentes (HWE)**, Dissertação (Pós-graduação em Física Aplicada), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003. PARKER, E. H., The technology and physics of molecular beam epitaxy, **Plenum Press**, Editor Springer, 1 ed., New York, 1985.

PELTON, M.; SANTORI, C.; VUCKOVIC, J.; ZHANG, B., SOLOMON, G. S.; PLANT, J.; YAMAMOTO, Y., Efficient source if single photons: A single quantum dot in a micropost microcavity, **Physical Review Letters**, v. 89, n. 233602, p.1-4, 2002.

SILVA, Andreza G., **Propriedades Ópticas e Elétricas de Pontos Quânticos em Semicondutores de InAs**, Dissertação (Doutorado em Ciências), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SOLOMON, G. S.; TREZZA, J. A.; MARSHALL, A. F. and HARRIS J. S., Vertically Aligned and Electronically Coupled Growth Induced InAs Islands in GaAs, **Phys. Rev.** Lett, v.76, p. 952–955, 1996.

SOUZA, Leonardo D., Fotorefletância em Pontos Quânticos Auto-Organizados de InAs Crescidos sobre GaAs e no interior de um Poço Quântico de In_{0,14}Ga_{0,86}As/GaAs, Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

VELOSO, Aline B., **Propriedades ópticas de pontos quânticos empilhados de InP/GaAs**, Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Campinas, 2007.

WANG, J. S.; YUL, S. H.; LIN, Y. R.; LIN, H. H.; YANG, C. S.; CHEN, T. T.; CHEN, Y. F.; SHUL, G. W.; SHEN, J. L.; HSIAO, R. S.; CHEN, J. F. and CHI, J. Y., Optical and structural properties of vertically stacked and electronically coupled quantum dots in InAs/GaAs multilayer structures, **Nanotech.**, v. 18, n. 015401, p. 1-5, 2007.

YOON, S. F.; MIAO, Y. B.; RADHAKRISHNAN, K.; SWAMINATHAN, S., A photoluminescence and X-ray diffraction analysis of InAlAs/InP heterostructures grown by molecular beam epitaxy, **Thin Solid Films**, v. 266, p. 302-306, 1995.

ZINONI, C.; ALLOING, B.; PARANTHOEN, C.; FIOREM, A., Three-dimensional wavelength-scale confinement in quantum dot microcavity light-emitting diodes, **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 12, p. 2178–2180, 2004.

ZUNDEL, M. K.; SPECHT, P.; EBERL, K.; JIN-PHILLIPP, N. Y.; PHILLIPP, F., Structural and optical properties of vertically aligned InP quantum dots, **Appl. Phys. Lett.**, v. 71, p. 2972-2974, 1997.