UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Propriedades ópticas e estruturais de super-redes de pontos quânticos auto-organizados de InAs.

Emmanuel Petitprez

USP/IFSC/SBI

8-2-001352

Orientador : Prof. Dr. Euclydes Marega Jr.

Tese apresentada à Área Interunidades
em Ciência e Engenharia de Materiais da
EESC/IFSC/IQSC, da Universidade de
São Paulo, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em
Ciência e Engenharia de Materiais.

São Carlos

2000

Petitprez, Emmanuel

Propriedades ópticas e estruturais de super-redes de pontos quânticos auto-organizados de InAs/Emmanuel Petitprez. São Carlos: EESC/IFSC/IQSC-USP, 2000.

152 p.

Tese (Doutorado) Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais EESC/IFSC/IQSC, 2000.

Orientador: Prof. Dr. Euclides Marega Jr.

1. Super-redes. 2. Pontos quânticos. 3. Microscopia eletrônica de transmissão. 4. Fotoluminescência. I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE EMMANUEL OLIVIER PETITPREZ, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES, ÁREA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 13/07/2000.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. *EUCLYDES MAREGA JÚNIOR* -Orientador (IFSC/USP)

Prof. Dr. *ANTONIO CARLOS HERNANDES* (IFSC/USP)

Prof. Dr. *MURILO ARAÚJO ROMERO* (EESC/USP)

Prof. Dr. *ALAIN ANDRÉ QUIVY* (IF/USP)

Prof. Dr. *PAULO SÉRGIO PIZANI* (UFSCar)

*"Il vaut mieux mobiliser son intelligence sur des conneries
que mobiliser sa connerie sur des choses intelligentes"*

Proverbe Shadok

*I've journeyed here and there and back again
but in the same old haunts i still find my friends
mysteries not ready to reveal
sympathies i'm ready to return*

Smashing Pumpkins – Thirty Three

*L'église Saint-Sernin illumine le soir
Une fleur de corail que le soleil arrose
C'est peut-être pour ça malgré ton rouge et noir
C'est peut-être pour ça qu'on te dit Ville Rose*

Claude Nougaro - Toulouse

Aos meus pais, Michel e Bernadette,
por terem dado início a essa aventura
há vinte e oito anos atrás, e até hoje
possibilitado que ela se realizasse.

Agradecimentos

- ☺ Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Jean Claude Portal, sem o qual minha vinda para o Brasil não teria sido possível, bem como pelo incentivo e pelo acompanhamento contínuo deste trabalho.
- ☺ Esse trabalho começou sob a orientação do Prof. Dr. Pierre Basmaji ao qual agradeço por ter me acolhido no grupo de semicondutores, pelo tema de trabalho proposto e pelo apoio e amizade que sempre demonstrou. Após a sua saída, o trabalho prosseguiu sob a orientação do Prof. Dr. Euclydes Marega Jr., ao qual agradeço por ter aceito assumir essa responsabilidade e pelo empenho que demonstrou nesta tarefa.
- ☺ O Dr. Nikolay Moshegov também contribuiu de maneira importante para esse trabalho pois realizou o crescimento das amostras investigadas, além de me transmitir conceitos importantes do crescimento epitaxial. Para o entendimento destes conceitos também contei com a ajuda preciosa dos Prof. Dr. Pedro Pablo González-Borrero e Dr. Dimitrii Lubyshev
- ☺ Haroldo Arakaki e Carlos Alberto de Souza são sem dúvida alguma as duas pessoas com as quais compartilhei a maior parte destes cinco anos no grupo de semicondutores. Agradeço a eles pela amizade, pelo ambiente descontraído de trabalho e por ter conseguido agüentar meus momentos de mal humor, euforia e outras manifestações psico- e fisiológicas de diversa natureza, porém pouco convenientes de se contar nestas páginas.
- ☺ Agradeço aos Prof. Dr. Alexis Bruno-Afonso e Prof. Dr. Guo-Quiang Hai pelo amparo com conceitos teóricos e pelas valiosas discussões durante o desenvolvimento do modelo. Fico também muito grato ao primeiro pelo empenho e disponibilidade que demonstrou me iniciando aos mistérios do software *Mathematica*.

- ☺ Os resultados de microscopia eletrônica apresentados no capítulo 5 foram obtidos no CEMES, em Toulouse, na França, onde contei com a competência da Dra. Annie Mazel, do Eng. Robert Fourmeaux, da Catherine Poussou e do Prof. Dr. Dominique Dorignac, aos quais agradeço pela competência, paciência e disponibilidade nas áreas de preparação e observação das amostras, bem como na interpretação das imagens.
- ☺ Gostaria também de agradecer à Erika Signini e à Isabel Rosani, pelo seu empenho com o lado administrativo deste doutorado, bem como às bibliotecárias, pela sua dedicação e constante disposição de ajudar.
- ☺ Sou evidentemente muito grato à FAPESP, que financiou e fiscalizou este trabalho durante quatro anos e meio.
- ☺ Estes anos teriam sido muito sérios e muito tristes sem a presença dos amigos de dentro e de fora do Instituto. Agradeço especialmente, sem nenhuma ordem de prevalência a não ser ordem crescente de altura (já que tem de ter uma ordem) à Thaís, Félix, Maria Clara, Juliana, Ana, Regina, Valérie, Mônica, Mirela, Newton, Xebola, Ronan, Karim, Marco, Xavier, Jérôme, Marilde e Philippe pelo amparo nesta vasta área de produção de gargalhadas intensas, loucuras compulsivas e outros delírios sem muito sentido. Agradeço também aos amigos do outro lado do oceano: minha irmã Hélène, Pascal, Isa, Laure, Ludo, Sophie, Renaud, Seb e Zézé por terem demonstrado durante todo esse tempo que distância não significa necessariamente afastamento.
- ☺ “*Last but not least*”, agradeço à Luciana, simplesmente por existir.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE ABREVIATURAS	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1. - INTRODUÇÃO.	1
2. O CONFINAMENTO ZERO-DIMENSIONAL.	7
2.1. O que é um ponto quântico ?	7
2.2. Como produzir um ponto quântico ?	9
2.2.1. Técnicas baseadas na transferência de um padrão.	9
2.2.2. Técnicas baseadas na auto-organização.	11
2.3. Pontos quânticos auto-organizados de InAs sobre GaAs.	13
2.3.1. Principais características.	13
2.3.2. Super-redes de pontos quânticos	16
3. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.	21
3.1. Crescimento das amostras.	22
3.1.1. Técnica de epitaxia por feixes moleculares.	22
3.1.2. Determinação das condições de crescimento.	24
3.1.3. Crescimento das super-redes de pontos quânticos.	25
3.2. Espectroscopia de luminescência.	28
3.2.1. Princípio da fotoluminescência.	28
3.2.2. Aparato experimental.	29
3.3. Microscopia eletrônica de transmissão.	30
3.3.1. Fundamentos da microscopia eletrônica.	31
3.3.1.1. Difração dos elétrons pela amostra.	31
3.3.1.2. Intensidade de difração.	33
3.3.1.3. Formação das imagens.	35
3.3.1.4. Tipos de imagens e contraste.	37

3.3.2. Preparação das amostras.	39
3.3.2.1. Métodos de observação.	40
3.3.2.2. Preparação química.	41
3.3.2.3. Preparação mecânica.	42
3.3.2.3. Outros tipos de preparação mecânica	46
4. MODELO TEÓRICO PARA UMA SUPER-REDE DE QDs	47
4.1. Metodologia.	48
4.2. Resolução do problema de um disco quântico isolado	51
4.2.1. Considerações preliminares.	51
4.2.2. Resolução vertical.	52
4.2.3. Resolução radial.	53
4.3. Resolução do problema de N discos quânticos.	57
4.3.1. Descrição do sistema.	57
4.3.2. Cálculo dos estados eletrônicos.	58
4.4. Desenvolvimento e extensão do modelo.	61
4.4.1. Implementação.	61
4.4.2. Extensão ao caso dos buracos.	63
4.5. Limitações do modelo.	64
5. ANÁLISE ESTRUTURAL DAS SUPER-REDES	67
5.1. Procedimento experimental das observações.	68
5.2. Observação dos pontos quânticos por TEM.	70
5.2.1. Camada simples de QDs.	70
5.2.2. Super-redes de pontos quânticos.	72
5.2.3. Influência do número de camadas de QDs.	74
5.3. Análise estrutural estatística	78
5.3.1. Metodologia.	79
5.3.2. Resultados e interpretações.	80
5.3.2.1. Espaçamento de 130 Å	80
5.3.2.2. Espaçamento de 100 Å	84
5.3.2.3. Espaçamento de 70 Å	86
5.3.2.4. Espaçamento de 50 Å	89
5.3.2.5. Espaçamento de 40 Å.	90
5.3.3. Síntese dos resultados.	93

5.4. Observações em alta resolução.	94
5.4.1. Procedimento das observações.	94
5.4.2. Observações.	97
6. PROPRIEDADES ÓPTICAS.	99
6.1. Emissão óptica dos pontos quânticos.	100
6.2. Emissão óptica de super-redes de pontos quânticos.	102
6.3. Influência do espaçamento entre as camadas.	108
6.3.1. Resultados e interpretações.	108
6.3.2. Modelamento.	111
6.4 Investigação da contribuição dos defeitos.	116
6.5. Propriedades ópticas em função da temperatura.	117
6.5.1. Estabilidade da emissão óptica.	117
6.5.2. Largura de linha.	117
6.5.3. Energias de ativação.	117
7. CONCLUSÕES.	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	117
APÊNDICE: ARTIGOS PUBLICADOS.	117

Lista de Figuras

Figura 1 : Ganho espectral de um laser semiconductor para vários graus de confinamento da região ativa (retirado da ref. [1]).....	2
Figura 2 : Representação esquemática das estruturas 3D, 2D, 1D e 0D e as densidades de estados correspondentes.....	8
Figura 3 : Transição de Stranski - Krastanov.	12
Figura 4 : Representação esquemática do dispositivo experimental de crescimento por epitaxia por feixes moleculares.....	23
Figura 5 : Geometria das estruturas de super-redes de QDs crescidas.	26
Figura 6 : Dispositivo experimental utilizado para a técnica de fotoluminescência.	29
Figura 7: Representação esquemática da formação da imagem real do objeto (a) e da sua imagem de difração (b) em TEM.	36
Figura 8: Formação da imagem em campo claro (a) e em campo escuro (b).	38
Figura 9 : Vista planar e seção transversal para as observações de TEM.....	40
Figura 10 : Procedimento da preparação mecânica de uma seção transversal.	43
Figura 11 : Redução de espessura por bombardeamento iônico	45
Figura 12: Sistema de N discos quânticos utilizado no modelo teórico.	57
Figura 13: Diagrama de blocos do programa desenvolvido.....	61
Figura 14: Energias do estado fundamental e do estado excitado de discos de 20 Å (quadrados), 25 Å (círculos) e 30 Å (triângulos) de altura em função do seu raio.	66
Figura 15 : Imagem de difração esquematizada para a estrutura diamante no azimute $\langle 011 \rangle$	68
Figura 16 : Imagem de TEM de uma única camada de QDs de InAs obtida com a reflexão (200).	70
Figura 17 : Microestrutura de uma super-rede de pontos quânticos possuindo 3 camadas de QDs espaçadas de 50 Å.	72

Figura 18 : Microestrutura de uma amostra de super-rede de pontos quânticos com 15 camadas espaçadas de 50 Å.	75
Figura 19: Representação da seção transversal de um cristal de GaAs com uma micromacla envolvendo três planos (111).	78
Figura 20: Valores médios (a) da altura e (b) do diâmetro dos QDs em camadas espaçadas de 130 Å, e imagem de TEM (d) de tal estrutura.....	81
Figura 21: Valores médios (a) da altura, (b) do diâmetro e (c) da separação horizontal dos QDs em camadas espaçadas de 100 Å, e imagem de TEM (d) de tal estrutura.	82
Figura 22: Valores médios (a) da altura, (b) do diâmetro e (c) da separação horizontal dos QDs em camadas espaçadas de 70 Å, e imagem de TEM (d) de tal estrutura.....	87
Figura 23: Valores médios (a) da altura, (b) do diâmetro e (c) da separação horizontal dos QDs em camadas espaçadas de 50 Å, e imagem de TEM (d) de tal estrutura.....	88
Figura 24: Valores médios (a) da altura, (b) do diâmetro e (c) da separação horizontal dos QDs em camadas espaçadas de 40 Å, e imagem de TEM (d) de tal estrutura.....	91
Figura 25 : Projeção da rede cristalina do GaAs perpendicularmente à direção [110].	95
Figura 26 : Imagem de HRTEM de uma super-rede constituída de 15 camadas de QDs espaçadas de 50 Å.....	96
Figura 27 : Espectros de fotoluminescência a 20 K de duas amostras crescidas com a deposição de 3 ML (a) e 1 ML (b) de InAs e imagens de TEM correspondentes.	100
Figura 28 : Espectros de PL de uma camada simples e de super-redes de QDs contendo 3 e 7 camadas espaçadas de 70 Å.....	102
Figura 29 : Variação da posição (a) e da largura (b) do pico de PL em função do número de camadas empilhadas para diferentes valores do espaçamento.....	104

Figura 30 : Variação da posição (a) e da largura (b) do pico de PL em função do espaçamento entre as camadas de pontos quânticos para diferentes super-redes. ...	109
Figura 31: Espectros de PL simulados a partir das características estruturais das amostras determinadas por TEM nas figuras 20 a 25.....	113
Figura 32: Posição simulada (a,b,c) e experimental (d) do pico de PL em função do espaçamento.	115
Figura 33 : Variação da intensidade de fotoluminescência em função do espaçamento entre as camadas de pontos quânticos, para diferentes super-redes. ..	116
Figura 34: Influência da potência de excitação na intensidade integrada de PL de uma super-rede de 3 camadas de QDs, para espaçamentos diferentes.	117
Figura 35 : (a) espectros de PL medidos para diferentes potências de excitação, e (b) decomposição de um espectro como soma de duas funções gaussianas.	117
Figura 36: Espectros de PL de uma super-rede de 15 camadas de pontos quânticos espaçadas de 130 Å em função da temperatura.	117
Figura 37: Variações da largura do pico de PL em função da temperatura, para super-redes com 15 camadas de pontos quânticos.	117
Figura 38: Gráfico de tipo Arrhenius da intensidade de PL de uma super-rede de 7 camadas espaçadas de 50 Å.....	117
Figura 39: Energias de ativação das super-redes.....	117

Lista de Tabelas

Tabela 1 : Propriedades de luminescência das amostras crescidas.	25
Tabela 2: Expressão do fator de estrutura para combinações dos índices <i>hkl</i>	35
Tabela 3 : Parâmetros utilizados no cálculo dos estados eletrônicos.	62
Tabela 4 : Intensidade das reflexões (000), (200) e (400) no caso do GaAs.	69
Tabela 5: Valores médios do FCV para camadas de QDs espaçadas de 100 Å.	84
Tabela 6: Valores médios do FCV para camadas de QDs espaçadas de 70 Å.	86
Tabela 7: Valores médios do FCV para camadas de QDs espaçadas de 50 Å.	90
Tabela 8: Valores médios do FCV para camadas de QDs espaçadas de 40 Å.	92
Tabela 9: Valores do relaxamento da tensão utilizados na simulação.	112

Lista de Abreviaturas

0D	zero-dimensional
1D	unidimensional
2D	Bidimensional
FCV	Fator de Correlação Vertical
FE	Falta de empilhamento
MBE	Epitaxia por Feixes Moleculares (“Molecular beam epitaxy”)
MC	Monocamada
MM	Micromacla
PL	Fotoluminescência
PM	Fotomultiplicadora
QD	Ponto Quântico (“Quantum Dot”)
QW	Poço Quântico (“Quantm Well”)
RHEED	Difração de elétrons de alta energia (“Reflection High Energy Electron Diffraction”)
SK	Stranski-Krastanov
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (“Transmission electron Microscopy”)
WL	Camada de Molhamento (“Wetting layer”)

Resumo

Neste trabalho apresentamos um estudo sistemático das propriedades ópticas e estruturais de super-redes de pontos quânticos auto-organizados de InAs. As super-redes foram crescidas por epitaxia de feixes moleculares sobre substratos de GaAs orientados na direção (100) com diferentes números de camadas de pontos quânticos e diferentes valores do espaçamento entre elas. As propriedades estruturais das super-redes foram observadas em seção transversal por microscopia eletrônica de transmissão convencional e de alta resolução. Os resultados permitem determinar a evolução da altura, do diâmetro e da densidade dos pontos quânticos em função da modificação da espessura da camada de espaçamento. Também observamos que pontos quânticos empilhados muito próximos tendem a relaxar através da formação de defeitos estruturais identificados como micromaclas. As propriedades ópticas foram investigadas por meio de fotoluminescência a baixa temperatura, bem como variando-se a potência de excitação e a temperatura da amostra. Reportamos um novo comportamento da posição do pico de fotoluminescência com a redução da espessura da camada de espaçamento. Interpretamos este comportamento em termos de modificação do tamanho dos pontos quânticos, acoplamento eletrônico, relaxamento parcial da tensão e formação de centros de recombinação não-radiativa. Usando essas interpretações, calculamos os espectros de fotoluminescência das super-redes, que ajustam muito bem os dados experimentais. As interpretações propostas são também sustentadas pela influência da espessura da camada de espaçamento na intensidade integrada de fotoluminescência e nas energias de ativação.

Abstract

In this work we present a comprehensive and systematic study of the optical and structural properties of self-organized InAs quantum dots superlattices. The superlattices were grown by molecular beam epitaxy on GaAs (100) substrates with different number of quantum dot layers and different thicknesses between these layers. Their structural properties have been observed by conventional and high-resolution cross-sectional transmission electron microscopy. The results allow us to sketch the evolution of the dot height, diameter and density when the spacer layer thickness is modified in a wide range. We also observe that closely stacked quantum dots tend to relax through the formation of structural defects identified as microtwins. The optical properties have been investigated by means of conventional-, power dependent- and temperature dependent photoluminescence. We report for the first time on an unusual behavior of the photoluminescence peak position when the spacer layer thickness is reduced. We interpret this behavior in terms of quantum dot size modification, electronic coupling, partial strain relaxation and non-radiative recombination centers formation. Using these interpretations, we then produce simulated photoluminescence spectra that fit very well the experimental data. These interpretations are further supported by the spacer layer thickness influence upon photoluminescence integrated intensity and activation energies.

1. - Introdução.

A busca de micro-circuitos mais integrados, que consumam menos energia e que necessitem de custos de produção mais baixos sempre motivou a indústria microeletrônica a reduzir cada vez mais as dimensões laterais dos dispositivos produzidos.

No entanto, quando as dimensões laterais de um cristal são reduzidas até algumas dezenas ou centenas de distâncias inter-atômicas, novas propriedades surgem devido aos efeitos quânticos induzidos pelo confinamento dos portadores de carga. As estruturas assim obtidas são chamadas de estruturas de baixa dimensionalidade, sendo bidimensionais (2D), unidimensionais (1D) e zero-dimensionais (0D) quando o movimento dos portadores de carga fica quantizado, respectivamente, em uma, duas ou três direções. O uso de tais estruturas em dispositivos semicondutores deve permitir a obtenção de mobilidades e eficiências ópticas maiores, além de possibilitar a fabricação de novos dispositivos como, por exemplo, transistores de um único elétron. No caso específico de um laser semiconductor, o efeito das estruturas de baixa dimensionalidade está ilustrado na figura 1: a diminuição da dimensionalidade produz um aumento e um estreitamento significativos do ganho espectral do laser, diminuindo a corrente limiar e aumentando a eficiência do dispositivo.

Figura 1 : Ganho espectral de um laser semiconductor para vários graus de confinamento da região ativa (retirado da ref. [1]).

As técnicas de crescimento epitaxial, com as quais se tornou possível o controle do crescimento de cristais na escala atômica, permitiram alcançar um considerável domínio na fabricação de filmes semicondutores ultra-finos. Estruturas 2D tais como poços quânticos (QW – “*quantum well*”), heterojunções e super-redes foram assim produzidas com sucesso e já se encontram comumente em dispositivos como transistores, detectores de infravermelho, diodos, lasers, etc. Visando a fabricação de estruturas 1D e 0D - isto é, fios e pontos quânticos - processos litográficos foram utilizados visando a redução das dimensões laterais dos filmes semicondutores.

Essas técnicas, porém, apresentam várias dificuldades tecnológicas, além de produzirem uma certa deterioração dos filmes, o que levou à busca de técnicas alternativas de fabricação de nano-estruturas. Entre elas, o uso de materiais que demonstram um certo tipo de auto-organização natural em estruturas nanométricas, tem se destacado como um caminho promissor para a produção de fios e pontos quânticos.

Assim, foi mostrado que, sob certas condições, o crescimento epitaxial de dois semicondutores cujos parâmetros de rede diferem em alguns pontos percentuais resulta na formação de ilhas tridimensionais nanométricas[2-4]. Devido a suas excelentes propriedades ópticas e estruturais, assim como a sua relativa simplicidade de produção, essas pequenas ilhas vêm se tornando sérios candidatos para atuar como pontos quânticos (QDs – “*quantum dots*”) em dispositivos semicondutores, atraindo o interesse de muitos grupos de pesquisa na última década. Além disso, o número de pontos quânticos e conseqüentemente, a eficiência óptica dessas estruturas pode ser facilmente aumentada pela justaposição das regiões ativas, exatamente como no caso de uma super-rede. Fabricação, características e funcionamento de diodos laser baseados em tais estruturas já têm sido reportados por vários autores[5-8].

No entanto, o número e a complexidade dos fenômenos físicos (tensões, acoplamento eletrônico, piezeletricidade, segregação de material, defeitos,...) presentes em super-redes de QDs fazem com que a sua influência nas propriedades eletrônicas dessas estruturas não seja ainda perfeitamente compreendida. O objetivo deste trabalho é, portanto, propor novos elementos para o entendimento das propriedades eletrônicas de super-redes de pontos quânticos através de uma

investigação detalhada das suas propriedades ópticas e estruturais. Desenvolvemos tal investigação de maneira sistemática, em função do número de camadas da super-rede e do espaçamento entre elas, em estruturas de super-redes de pontos quânticos auto-organizados de Arseneto de Índio (InAs) crescidos sobre substratos de Arseneto de Gálio (GaAs).

Mostramos os diversos aspectos deste trabalho ao longo dos sete capítulos desta tese. Em primeiro lugar, apresentamos, no capítulo 2, as principais características das estruturas que possuem um confinamento 0D, assim como as diferentes maneiras de obtenção de tais estruturas. Descrevemos o processo de formação de pontos quânticos por auto-organização, em especial no caso do crescimento de InAs sobre GaAs. Efetuamos em seguida uma revisão da abundante literatura existente nesta área para expor as propriedades dos pontos quânticos auto-organizados e das suas super-redes. Tal revisão nos permite finalmente apresentar os objetivos deste trabalho no contexto dos trabalhos já realizados a nível nacional e internacional.

Para nosso estudo, super-redes de QDs com diferentes configurações foram produzidas por epitaxia de feixes moleculares (MBE – “*molecular beam epitaxy*”) no grupo de Semicondutores do IFSC/USP. O processo de produção das amostras, assim como os parâmetros escolhidos para o seu crescimento são apresentados no capítulo 3. Neste capítulo descrevemos também as técnicas de fotoluminescência e microscopia eletrônica de transmissão utilizadas para a caracterização das amostras. Tratando-se neste último caso de uma técnica pouco utilizada no Brasil na área de semicondutores, procuramos fornecer vários detalhes sobre o assunto, em particular

sobre o processo de preparação das amostras, em razão da importância fundamental desta etapa no processo de caracterização estrutural.

No decorrer deste trabalho, percebemos a necessidade de quantificação dos efeitos de certos fenômenos físicos sobre as propriedades eletrônicas das amostras. Desenvolvemos então, um modelo teórico simples destinado ao cálculo dos níveis de energia e das funções de onda dos elétrons numa super-rede de pontos quânticos. Apresentamos no capítulo 4 a metodologia adotada no desenvolvimento do modelo, assim como as suas limitações.

Investigamos as propriedades estruturais das amostras no capítulo 5. As caracterizações foram realizadas em colaboração com o Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales de Toulouse, na França. Apresentamos o procedimento experimental para a obtenção de imagens em microscopia eletrônica de transmissão convencional e de alta resolução. Através da observação da microestrutura das amostras confirmamos a existência dos pontos quânticos e elaboramos estatísticas quanto à sua altura, ao seu raio, à sua distância e à sua densidade. Tais estatísticas nos permitem traçar um perfil da evolução das características físicas do QD na super-rede. Os valores numéricos obtidos são utilizados posteriormente para o cálculo dos estados eletrônicos.

No capítulo 6, apresentamos os resultados das caracterizações ópticas das super-redes. A investigação das suas propriedades ópticas em função do número de camadas de QDs revela a clara influência do relaxamento da tensão sobre os estados eletrônicos. Por sua vez, os resultados obtidos em função do espaçamento entre as

camadas mostram um comportamento original que não corresponde ao esperado. Procuramos, então, entender tal comportamento em termos de acoplamento eletrônico, relaxamento da tensão e modificações estruturais. Para isso, discutimos os resultados experimentais com base nos resultados teóricos fornecidos pelo modelo e nos resultados de microscopia.

Finalmente, apresentamos, no capítulo 7, as conclusões do nosso estudo, sendo indicados alguns dos seus possíveis desenvolvimentos futuros.

2. O confinamento zero-dimensional.

O objetivo deste capítulo é apresentar as características dos pontos quânticos e seus diferentes meios de fabricação, tentando apontar as vantagens e desvantagens de cada um. Será dada ênfase à produção de QDs por auto-organização, sobretudo, durante o crescimento epitaxial, assim como à descrição dos fenômenos que ocorrem ao empilhar-se pontos quânticos numa super-rede. Finalmente, este capítulo não tem a pretensão de constituir uma revisão detalhada do estado da arte atual na área de fabricação de pontos quânticos, sendo o leitor aconselhado a consultar as referências citadas para maiores informações.

2.1. O que é um ponto quântico ?

Quando as dimensões laterais de um cristal são reduzidas abaixo do comprimento de onda de De Broglie para o elétron, o movimento das partículas neste cristal não pode mais ser tratado de forma clássica, sendo a mecânica quântica usada para descrever tal movimento. Diz-se que as partículas ficam confinadas. Esse confinamento tem uma consequência direta no espectro de energia da estrutura, isto é, na sua densidade de estados, já que a energia cinética da partícula passa a ter valores discretos permitidos na direção do confinamento.

Figura 2 : Representação esquemática das estruturas 3D, 2D, 1D e 0D e as densidades de estados correspondentes.

O último grau de confinamento é atingido quando as dimensões laterais do cristal são reduzidas nas três direções do espaço, obtendo-se um ponto quântico (vide fig. 2). Neste caso, a densidade de estados tem a forma de uma série de funções delta, sendo permitidos somente alguns valores discretos da energia para a partícula. Estes valores só dependem das dimensões laterais da estrutura, sendo dados, no caso simples de um ponto quântico esférico, pela equação[9] :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{D} \right)^2 (2n+1)^2 \quad (2.1)$$

onde m é a massa da partícula e D o diâmetro do ponto quântico. No caso de um ponto quântico de dimensões L_x , L_y e L_z , substitui-se π/D por $(\pi/L_x + \pi/L_y + \pi/L_z)$.

Incluído numa matriz de potencial eletrostático maior, o ponto quântico se torna, então, um poço de potencial para as partículas, já que seus níveis são mínimos

de energia do sistema. Devido à semelhança com os níveis de energia de um átomo, os pontos quânticos têm sido chamados de super-átomos e seus níveis eletrônicos descritos como níveis atômicos 1s, 2s, 2p, etc.

2.2. Como produzir um ponto quântico ?

Em materiais semicondutores, o comprimento de onda de De Broglie é da ordem de algumas dezenas de nanômetros, sendo necessária, portanto, a produção de estruturas desta dimensão para se observar os efeitos do confinamento tridimensional.

2.2.1. Técnicas baseadas na transferência de um padrão.

A maneira mais comum de se obter pontos quânticos é a produção, em primeiro lugar, de uma estrutura bidimensional como, por exemplo, um poço quântico. Essa estrutura é geralmente produzida por epitaxia para se ter um controle preciso da espessura do filme. O confinamento lateral é obtido através da definição física das bordas da estrutura. Para isso, um padrão geométrico desenhando as laterais da estrutura é transferido para a amostra, após o crescimento, por litografia de alta resolução. Um ataque químico subsequente corrói a amostra até a camada bidimensional, produzindo as nanoestruturas desejadas[10-12].

Devido à introdução de defeitos na amostra decorrentes do ataque químico, essa técnica foi modificada para minimizar o problema, sendo investigada a realização de pontos quânticos induzidos por um campo externo[13,14]. Nesta técnica, a amostra é crescida de tal forma que contenha um poço quântico próximo à

superfície. Após o crescimento, processo litográfico e ataque químico são usados para se produzir nesta camada superficial estruturas de pequenas dimensões laterais, a partir das quais será aplicado o campo externo. Este pode ser um campo elétrico ou um campo de tensão, dependendo das propriedades da camada superficial da amostra. Desta forma, os portadores são confinados na direção vertical pelo poço quântico, sendo o confinamento lateral resultante da modificação do potencial eletrostático produzida pelo campo externo gerado abaixo das estruturas existentes na superfície[15-17]. Esta técnica apresenta a vantagem de separar espacialmente os pontos quânticos da região danificada pelo ataque químico. É também possível se ajustar o alcance do confinamento lateral pela modificação da distância entre o poço quântico e a superfície.

Uma outra alternativa para a produção de nanoestruturas é o crescimento seletivo sobre substratos processados. Nesta técnica, faz-se uso das diferentes velocidades de crescimento dos materiais em função da orientação cristalográfica do substrato[18]. O material InGaAs, por exemplo, tem uma taxa de crescimento quase nula nas faces (111) de um substrato de InP, enquanto o próprio InP cresce em ambas as faces (111) e (100) do mesmo substrato[19]. Se uma pirâmide invertida com faces (111) for fabricada num substrato de InP, a deposição de uma fina camada de InGaAs neste substrato resultará na formação de uma nanoestrutura isolada de InGaAs no fundo da pirâmide. Tal pirâmide é geralmente realizada por litografia e ataque químico seletivo.

No entanto, esse conjunto de técnicas apresenta desvantagens relacionadas ao processamento litográfico. Em primeiro lugar, o ataque químico realizado durante

este processamento, seja antes ou após o crescimento, sempre danifica a amostra. Em segundo, as dimensões laterais da nanoestrutura produzida dependem da resolução da ‘escrita’ litográfica. Constata-se hoje que, mesmo com técnicas de alta resolução, é difícil alcançar dimensões laterais de algumas dezenas de nanômetros. E, por último, o processamento litográfico é trabalhoso por necessitar de várias etapas, assim como de equipamentos sofisticados.

2.2.2. Técnicas baseadas na auto-organização.

É possível se produzir nanocristais por precipitação de compostos semicondutores em matriz vítrea[20,21]. O processo é similar ao processo de fabricação de filtros de cor, sendo uma certa porcentagem de material semicondutor adicionada aos constituintes da base do vidro. O conjunto é fundido a altas temperaturas ($\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) e, depois, vertido para a sua conformação. Em seguida, o vidro assim produzido é mantido entre 600 e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a formação dos nanocristais semicondutores. A duração e a temperatura deste tratamento térmico definem o tamanho médio e a densidade dos nanocristais. Os nanocristais resultantes têm forma esférica e diâmetro médio da ordem de algumas dezenas de Å, com uma dispersão em torno de 30 %. No entanto, este meio de fabricação se aplica a semicondutores fortemente iônicos como CuCl, AgI e do tipo II-VI, como por exemplo CdSe. Além disso, usa-se quase exclusivamente compostos binários para se evitar flutuações de composição. Estas amostras também apresentam a desvantagem de não poderem ser dopadas sendo, portanto, difícil a sua utilização em dispositivos semicondutores.

Estruturas auto-organizadas também podem ser produzidas durante o crescimento epitaxial de um material semiconductor que possui um desacordo significativo do parâmetro de rede com o substrato. Durante a deposição das primeiras camadas, o material depositado adota o parâmetro de rede do substrato. O modo de crescimento é, então, bidimensional e a camada depositada estressada. No entanto, atinge-se uma certa espessura para a qual a energia de deformação armazenada no filme se torna alta demais, sendo mais favorável uma reorganização do mesmo. Dependendo da energia superficial do sistema, esta reorganização pode ocorrer através da criação de deslocamentos ou através da formação espontânea de ilhas tridimensionais. Este último modo de relaxamento é conhecido como transição de Stranski-Krastanov (SK)[22] e está ilustrado na figura 3.

Figura 3 : Transição de Stranski - Krastanov. À esquerda, a espessura e_1 está abaixo da espessura crítica e_c , o crescimento é bidimensional e o filme estressado. À direita, a espessura e_2 ultrapassa a espessura crítica e_c , e o crescimento se torna tridimensional, produzindo ilhas.

As ilhas formadas desta maneira têm dimensões laterais da ordem de algumas dezenas de nanômetros[23] e não apresentam defeitos estruturais nem deslocamentos[4], apesar de terem uma estrutura cristalina altamente estressada. Devido

à sua formação natural, obtém-se uma distribuição de tamanhos ao redor de um valor médio. O ajuste das condições de crescimento[24,25] permite, entretanto, um certo controle da dispersão desta distribuição, bem como da densidade planar das ilhas.

Este método tem a vantagem de ser versátil: nanoestruturas já foram produzidas em vários sistemas semicondutores, tais como $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ [4], $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ [2,3], $\text{InGa}_{1-x}\text{P}_x/\text{InP}$ [26], $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{ZnSe}$ [27]. Além disso, as ilhas são formadas durante a epitaxia, sendo então possível integrá-las facilmente como região ativa em heteroestruturas semicondutoras para a realização de dispositivos, principalmente opto-eletrônicos.

2.3. Pontos quânticos auto-organizados de InAs sobre GaAs.

2.3.1. Principais características.

O sistema InAs/GaAs apresenta um desacordo no parâmetro de rede de 7,2 %, o que o torna um sistema interessante para a produção de nanoestruturas semicondutoras pelo processo de auto-organização. A deposição de InAs sobre um substrato de GaAs (100)* começa de maneira bidimensional, isto é, camada por camada, até atingir a espessura crítica de ~ 1.7 monocamadas (MC)[23,28,29]. Uma monocamada representa uma camada de átomos de índio somada a uma camada de átomos de arsênio, sendo equivalente à metade do parâmetro de rede, ou seja $\sim 3\text{\AA}$ na

* Neste trabalho são estudadas amostras crescidas exclusivamente sobre substratos (100). Passaremos, portanto, a omitir a terminologia (100) para a orientação da superfície de crescimento, menos indicado. É importante salientar que os valores apresentados a seguir são específicos das estruturas possuindo esta orientação cristalográfica. Resultados sobre pontos quânticos crescidos com orientações diferentes podem ser encontrados nas referências [30,106,107,119-121].

direção [100]. Depois de alcançada a espessura crítica, ilhas são formadas espontaneamente sobre uma fina camada bidimensional conhecida como camada de ‘molhamento’ (WL – “*wetting layer*”). A forma, as dimensões e a densidade das ilhas vão se modificando a medida que o crescimento prossegue. Além de 3 MC, entretanto, as ilhas tridimensionais coalescem, dando origem a estruturas maiores[29,30], mais altas e provavelmente contendo deslocamentos, sendo, portanto, indesejável prosseguir o crescimento mais adiante.

A geometria mais freqüentemente encontrada é piramidal[31,32], sendo também observadas ilhas com formato de disco ou de lente. As faces da pirâmide são planos cristalográficos do tipo {110}, o que lhe confere propriedades piezelétricas devido à acumulação de cargas nestes planos[33]. As dimensões laterais das ilhas variam geralmente entre 10 e 25 nm, sendo suas alturas em torno de 5 nm. Devido à discontinuidade da banda de condução ΔE_C na heterojunção InAs/GaAs ($\Delta E_c \sim 0,9$ eV) e ao valor da massa efetiva do elétron no InAs, o confinamento vertical permite, ao menos, a existência do primeiro nível eletrônico E_{QD}^0 dentro da ilha, já que:

$$\Delta E_C > E_{QD}^0 \cong \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi}{L_z} \right)^2 \quad (2.2)$$

onde m^* é a massa efetiva do elétron e L_z a altura da ilha. Obviamente, a consideração do confinamento lateral, da estrutura real da ilha, do efeito da tensão de compressão, assim como do potencial piezelétrico é necessária para se obter um valor de E_{QD}^0 mais perto da realidade, porém o valor utilizado aqui constitui uma aproximação razoável do valor real. As ilhas satisfazem, portanto, as condições de

pontos quânticos, fazendo com que, no decorrer desta monografia, o termo ponto quântico seja usado para designar as ilhas de InAs sobre GaAs.

Devido ao caráter natural do seu processo de formação, os pontos quânticos auto-organizados não possuem dimensões laterais iguais, porém, apresentam uma certa distribuição estatística de tamanhos ao redor de um valor médio. No entanto, as flutuações de tamanho observadas não ultrapassam 20 % [29,34,35]. Essa distribuição tem uma consequência direta nas propriedades ópticas das estruturas de QDs. De fato, utilizando a equação (2.2), vemos que a distribuição das dimensões laterais induz uma distribuição dos níveis eletrônicos dos QDs e, portanto, uma distribuição espectral da intensidade emitida pela estrutura. Um dos desafios atuais da aplicação dos QDs em lasers, por exemplo, é a determinação das condições de crescimento ideais que levam a um estreitamento desta distribuição.

A densidade planar de pontos quânticos obtida por auto-organização é geralmente alta, da ordem de 10^{10} - 10^{11} cm⁻². Assumindo uma rede regular quadriculada de QDs, essas densidades resultam numa distância de 35 a 100 nm entre o centro de um QD e o centro do seu vizinho mais próximo. A interação eletrônica entre pontos quânticos vizinhos é, portanto, fraca ou inexistente, já que a função de onda do elétron é altamente localizada dentro do QD [33]. Por outro lado, embora constituam arranjos densos, a área coberta pelos QDs é somente uma pequena parte da superfície da estrutura [36], estimada em menos de 10 %. Uma cobertura superficial maior é também indicada para se obter dispositivos mais eficientes.

2.3.2. Super-redes de pontos quânticos

A maneira mais simples de se aumentar a eficiência de uma estrutura de pontos quânticos é, certamente, através do aumento do número destes, porém, isto parece difícil de ser realizado no plano, já que a densidade planar dos QDs permanece relativamente constante. Surgiu então a idéia de se empilhar, na direção de crescimento, planos consecutivos de pontos quânticos, exatamente como camadas bidimensionais de semicondutores diferentes são empilhados para formar super-redes de poços quânticos. Para a fabricação destas estruturas, produz-se uma primeira camada de pontos quânticos com a deposição de InAs sobre GaAs. Estes QDs são em seguida recobertos por uma camada de GaAs, chamada de camada de espaçamento. Foi mostrado que a superfície da amostra se torna novamente plana e regular após a deposição de algumas monocamadas de GaAs[31,37,38], embora a superfície inicial seja rugosa devido à presença dos QDs. Pode-se realizar então uma nova deposição de InAs, sendo assim formada uma segunda camada de pontos quânticos acima da primeira. A repetição do ciclo de deposição (camada de espaçamento de GaAs + camada de pontos quânticos de InAs) permite a fabricação de estruturas de super-redes de pontos quânticos.

As primeiras observações estruturais de tais amostras mostraram que ocorre um novo tipo de auto-organização, isto é, os pontos quânticos das camadas superiores alinham-se verticalmente acima de um ponto quântico da primeira camada, formando colunas de QDs[2,39-41]. A explicação deste fenômeno é que o campo de tensão gerado por um ponto quântico propaga-se na camada de espaçamento até a superfície e conseqüentemente influi no crescimento subsequente do InAs, já que este cria uma

região favorável para a nucleação de novas ilhas[39,42]. Isso faz com que novas ilhas sejam formadas preferencialmente acima das ilhas já existentes nas camadas inferiores, levando a um alinhamento dos pontos quânticos na direção de crescimento.

Em relação às propriedades ópticas, o empilhamento das camadas de QDs provoca um deslocamento da emissão óptica da estrutura para as baixas energias[40,43-46]. Para uma espessura constante da camada de espaçamento, esse deslocamento é mais importante quanto maior o número de camadas empilhadas. Para um número fixo de camadas de QDs, quanto menor a camada de espaçamento, maior o deslocamento. Foi então sugerido que o empilhamento dos QDs e seu alinhamento na direção vertical permitisse o acoplamento eletrônico entre pontos quânticos de camadas adjacentes, o que tem como efeito o agrupamento dos estados localizados dos QDs isolados em uma mini-banda delocalizada[40].

A formação desta mini-banda provoca, em primeiro lugar, a redução da energia do estado fundamental do elétron e, conseqüentemente, o deslocamento da emissão óptica para o infravermelho. Em segundo lugar, tal mini-banda causa um estreitamento espectral desta emissão[40,47], já que o processo de recombinação passa a ocorrer a partir do mesmo estado para todos os elétrons da coluna de QDs. Finalmente, a delocalização dos estados eletrônicos reduz o tempo de recombinação dos elétrons[48], o que, por sua vez, diminui a corrente de limiar em dispositivos do tipo laser[49,50].

A utilização de super-redes de pontos quânticos em tais dispositivos é, portanto, sedutora, pois proporciona aumento do ganho, redução da sua largura espectral, redução do limiar de corrente e emissão mais próxima da faixa tecnologicamente importante dos 1,3 μm [51].

No entanto, vários outros fenômenos estruturais têm sido observados em estruturas de super-redes de pontos quânticos, tais como a modificação da geometria dos QDs[48,52], o aumento das suas dimensões laterais[47,53,54], o estreitamento da sua distribuição de tamanhos[55,56], o desaparecimento dos QDs após algumas camadas[57,58] e a formação de defeitos estruturais[59,60]. Essas observações, porém, não encontraram explicação satisfatória, mostrando que a maioria dos fenômenos que ocorrem devido ao empilhamento, assim como suas conseqüências nas propriedades ópticas e eletrônicas, ainda não são perfeitamente entendidas. A propagação e redistribuição dos campos de tensão na estrutura, as variações de tamanho dos QDs, a modificação do campo piezelétrico e o acoplamento eletrônico entre QDs vizinhos constituem, em particular, pontos a serem esclarecidos para que seja possível a aplicação dos pontos quânticos em dispositivos.

As primeiras investigações das propriedades ópticas de super-redes de pontos quânticos realizadas no grupo de Semicondutores do IFSC/USP revelaram resultados complexos de difícil interpretação[61,62] e motivaram a realização de um estudo detalhado destas estruturas. Grande parte dos trabalhos encontrados na literatura geralmente propõe um estudo focalizado em uma propriedade particular (óptica, estrutural ou elétrica) das super-redes, ou utiliza técnicas que requerem duas amostras diferentes, impossibilitando uma correlação direta entre observações

estruturais e propriedades ópticas. Além disso, poucos estudos foram dedicados ao efeito do espaçamento entre as camadas da super-rede, sendo a maioria focalizada no efeito do número de camadas. Foi então decidido o desenvolvimento de uma investigação sistemática de super-redes de QDs com o intuito de se estabelecer uma correlação entre suas propriedades estruturais e eletrônicas, dando principal ênfase à influência do espaçamento entre as camadas de pontos quânticos. Neste trabalho, as técnicas de caracterização foram escolhidas de tal forma que se possa realizar todas as medidas na mesma amostra.

3. Produção e caracterização das amostras.

Neste capítulo passamos a descrever as técnicas utilizadas na produção e na caracterização das amostras investigadas neste estudo. As super-redes de pontos quânticos auto-organizados de InAs foram produzidas através da técnica de MBE no Grupo de Semicondutores do IFSC. Apresentamos brevemente o equipamento e as principais características desta técnica. Reportamos também os parâmetros utilizados no crescimento das super-redes, assim como os critérios que nos levaram a escolhê-los. Utilizamos a fotoluminescência para investigar as propriedades ópticas das amostras produzidas. Tratando-se de uma técnica usual em caracterização de materiais, limitamo-nos a fornecer alguns detalhes sobre o dispositivo experimental utilizado.

As propriedades estruturais das amostras foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão. Esta técnica, por sua vez, não é muito usual, principalmente por requerer custosos equipamentos e exigir muitos cuidados na preparação das amostras. Procuramos, portanto, apresentar alguns conceitos experimentais importantes desta técnica, assim como apresentar detalhadamente os diversos tipos de preparação das amostras e as etapas da sua realização.

3.1. Crescimento das amostras.

3.1.1. Técnica de epitaxia por feixes moleculares.

A epitaxia é uma técnica especial de crescimento de cristais que permite a formação de camadas monocristalinas de mesmo parâmetro de rede e mesma orientação cristalográfica que o substrato sobre o qual elas são depositadas. As condições experimentais satisfeitas no caso da epitaxia por feixes moleculares possibilitam, além disso, a obtenção de filmes extremamente finos e com uma baixíssima concentração de defeitos.

A câmara de crescimento de um equipamento de MBE está ilustrada na figura 4. Os feixes moleculares obtidos pela evaporação de elementos de alta pureza nas células de efusão reagem entre si na superfície do substrato, onde os átomos migram até seus sítios na rede cristalina. A temperatura do substrato é mantida em torno de 500 °C para que essa migração seja rápida, o que minimiza a formação de defeitos. A temperatura da célula de efusão de um material determina a velocidade de crescimento deste material. Além disso, o substrato é colocado num suporte rotativo para a obtenção de camadas mais homogêneas. O conjunto representado na figura 4 é colocado em condições de ultra alto vácuo (pressão típica 10^{-9} Torr) de tal forma que a contaminação por impurezas durante o crescimento seja minimizada.

A característica principal da técnica de MBE é, certamente, o de proporcionar um controle altamente preciso da espessura das camadas depositadas. De fato, as velocidades de crescimento utilizadas são baixas, em torno de uma monocamada por segundo[63], o que, no caso do GaAs, equivale a ~ 0.28 nm/s. Assim, finas camadas

monocristalinas podem ser crescidas átomo por átomo de forma plana em nível atômico. O crescimento de um composto pode ser interrompido a qualquer momento colocando-se o obturador na saída da célula de efusão apropriada, o que possibilita a realização de interfaces abruptas com pouca interdifusão dos compostos.

Figura 4 : Representação esquemática do dispositivo experimental de crescimento por epitaxia por feixes moleculares.

Além de impedir contaminações, as condições de ultra-alto vácuo permitem a caracterização, durante o crescimento, da camada epitaxial por difração de elétrons de alta energia (RHEED). Nesta técnica, um feixe de elétrons com energia de algumas dezenas de keV incide no substrato com ângulo rasante (vide figura 4),

sendo a sua difração pela rede cristalina da amostra observada numa tela fluorescente. Obtém-se, então, um padrão geométrico cuja intensidade apresenta um comportamento oscilatório. A frequência dessas oscilações está diretamente relacionada à velocidade de crescimento, enquanto a geometria do padrão é determinada pela morfologia da superfície. Um padrão de linhas é observado no caso de uma superfície lisa, enquanto uma superfície rugosa produz um padrão de pontos[30]. O RHEED é, portanto, uma ferramenta útil para monitorar o crescimento dos pontos quânticos, já que a formação das ilhas tridimensionais induz uma mudança no padrão de difração.

3.1.2. Determinação das condições de crescimento.

As amostras investigadas neste trabalho foram crescidas por epitaxia por feixes moleculares. Antes de realizar o crescimento das próprias estruturas de super-redes de QDs, foram crescidas amostras possuindo uma camada simples de QDs para investigar as condições experimentais mais favoráveis à obtenção das melhores características ópticas das estruturas. Os parâmetros investigados foram o número de monocamadas de InAs depositadas para a formação dos pontos quânticos e a pressão P_{As} de arsênio dentro da câmara de crescimento, sendo os critérios de avaliação a intensidade do pico de fotoluminescência e sua largura (FWHM).

A deposição do InAs foi monitorada pela técnica de RHEED. O diagrama de linhas observado durante os primeiros instantes do crescimento tornou-se um diagrama de pontos após a deposição de $\sim 1,7$ MC, indicando uma transição de um modo de crescimento bidimensional para um modo tridimensional. Tal transição é

característica de um crescimento do tipo SK e portanto, da formação de ilhas tridimensionais.

Tabela 1 : Propriedades de luminescência das amostras crescidas.

Parâmetros do crescimento		Luminescência	
P _{As} (Torr)	MC de InAs	Intensidade (a.u.)	FWHM (meV)
8×10^{-8}	3	$1.5 \cdot 10^{-4}$	107
	4	$0.8 \cdot 10^{-4}$	110
	5	$0.1 \cdot 10^{-4}$	-
2×10^{-8}	3	$8.5 \cdot 10^{-4}$	59
	4	$1.6 \cdot 10^{-4}$	63

Como indicado na tabela 1, as melhores condições para a obtenção dos pontos quânticos são uma pressão de arsênio em torno de $2 \cdot 10^{-8}$ Torr e uma quantidade de 3 MC de InAs. Usando-se uma pressão de arsênio maior, a cinética de migração do material InAs na superfície torna-se mais lenta[64], produzindo ilhas menos homogêneas e, portanto, um pico de luminescência mais alargado. Usando-se uma quantidade maior de InAs, há formação de ilhas maiores, com início da coalescência entre elas, gerando deslocamentos e, portanto, um decréscimo da intensidade de fotoluminescência.

3.1.3. Crescimento das super-redes de pontos quânticos.

Sendo definidos estes parâmetros, iniciou-se o crescimento das estruturas de super-redes de pontos quânticos, cuja geometria está esquematizada na figura 5.

Figura 5 : Geometria das estruturas de super-redes de QDs crescidas.

Antes de se iniciar o crescimento, a pressão de arsênio e a temperatura do substrato foram fixadas, respectivamente, em 2.10^{-8} Torr e 580 °C. Acima do substrato foi crescida uma primeira camada tampão (*buffer*) de 0,3 μm de GaAs seguida de uma heteroestrutura composta de 10 períodos da sequência {10 nm GaAs / 5 nm AlAs}, cujo papel é impedir a propagação de defeitos residuais do substrato para a estrutura em estudo[30]. Em seguida, uma segunda camada tampão de 1000 Å. de GaAs foi depositada sobre a heteroestrutura. A temperatura do substrato foi então abaixada até 450 °C, sendo o crescimento da super-rede de pontos quânticos

realizado nesta temperatura. De fato, devido ao baixo ponto de fusão do índio, é necessário abaixar a temperatura de crescimento para minimizar a difusão dos átomos de índio e conseqüentemente, a sua segregação. Finalmente, uma camada de 500 Å de GaAs foi depositada por cima da super-rede de QDs para completar e proteger a estrutura.

Cada super-rede é constituída de T camadas de pontos quânticos de InAs. Duas camadas consecutivas de QDs são separadas por uma camada de GaAs de espessura d . Antes e depois da deposição do InAs observou-se uma interrupção de crescimento de 30 s para, respectivamente, alcançar uma rugosidade menor da superfície de GaAs (antes do crescimento dos QDs) e permitir uma melhor reorganização do InAs em ilhas tridimensionais (posteriormente). Conforme determinado no item 3.1.2., 3 MC de InAs foram depositadas em cada camada para a formação dos pontos quânticos, a qual foi controlada através do padrão RHEED. O padrão bidimensional observado no início do crescimento tornou-se tridimensional após $\sim 1,7$ MC, sendo essa transição observada em todas as camadas.

Foram produzidas três séries de amostras contendo, respectivamente, $T=3$, $T=7$ e $T=15$ camadas empilhadas de pontos quânticos. Para cada série foram crescidas cinco amostras variando-se a espessura d da camada de GaAs em 11, 15, 22, 33 e 44 monocamadas. Desta maneira, obtemos distâncias de 40, 50, 70, 100 e 130 Å, respectivamente, entre duas interfaces GaAs/InAs consecutivas. Assim, considerando-se uma altura média de ~ 30 Å para os pontos quânticos, estes valores nos permitem regular a separação vertical dos QDs entre um terço e três vezes a sua altura.

3.2. Espectroscopia de luminescência.

3.2.1. Princípio da fotoluminescência.

A técnica de caracterização por fotoluminescência analisa a distribuição espectral da radiação emitida por uma amostra após a sua excitação por um feixe de luz monocromática, geralmente obtido com um laser. É uma técnica não destrutiva e relativamente simples pelo fato de não requerer equipamentos sofisticados, o que a tornou uma técnica amplamente utilizada para a caracterização das propriedades ópticas dos materiais. Portanto, apresentamos aqui seu princípio de funcionamento sem entrar em detalhes. As referências [65-67] fornecem valiosas informações sobre o assunto.

No caso de semicondutores, a energia do feixe de excitação é superior à energia de banda proibida (“*gap*”), de tal modo que um fóton incidente possa ceder sua energia a um elétron da banda de valência, deixando assim um elétron livre na banda de condução e uma lacuna livre na banda de valência. Para retornar à banda de valência, o elétron deve, por sua vez, ceder a energia adquirida, o que pode ser realizado de forma não radiativa pela emissão de fônons, ou de forma radiativa, pela emissão de fótons. A análise espectral dos fótons emitidos pela amostra proporciona então uma representação das transições eletrônicas permitidas na amostra e, portanto, das posições relativas dos seus níveis energéticos.

Além de informações sobre níveis eletrônicos, o espectro de fotoluminescência pode fornecer informações sobre a qualidade cristalina da amostra e, variando-se os parâmetros do experimento, tais como temperatura, potência de excitação ou polarização da luz incidente, tem-se acesso à várias outras características do material.

No entanto, a fotoluminescência apresenta limitações devido ao fato de que só fornece essas informações de maneira qualitativa, assim como só fornece informações sobre processos radiativos.

3.2.2. Aparato experimental.

Figura 6 : Dispositivo experimental utilizado para a técnica de fotoluminescência.

O dispositivo experimental usado para as medidas de fotoluminescência está esquematizado na figura 6. Um laser de argônio (*Coherent Innova 90*) é utilizado como fonte de luz monocromática com comprimento de onda de 514,5 nm (o que equivale a ~ 2.41 eV), sendo o seu feixe focalizado na amostra. A amostra é mantida num criostato de circuito fechado de hélio (*Cryo Instruments*) cuja temperatura pode ser controlada na faixa de 15 K até a temperatura ambiente. A radiação emitida pela amostra é focalizada por um sistema de lentes na entrada de um monocromador

SPEX de comprimento 0,5 m, onde ela é separada espectralmente por uma rede de difração, sendo finalmente detectada por uma fotomultiplicadora (PM) *Hamamatsu* tipo S1. O sinal obtido é analisado por um sistema de detecção síncrona (*lock-in*) na frequência estabelecida pelo “chopper”. Um programa traça o espectro de fotoluminescência na tela de um computador a partir da intensidade medida (I) em função do comprimento de onda (λ).

3.3. Microscopia eletrônica de transmissão.

A microscopia eletrônica de transmissão permite a visualização da estrutura da amostra investigada com uma resolução típica de algumas centenas de Å. Essa resolução pode chegar ao nível atômico quando a técnica de microscopia eletrônica de alta resolução (HREM) é utilizada. A TEM é tradicionalmente utilizada para a caracterização de contornos de grão, domínios de fase, precipitados, deslocamentos e maclas em metais, ligas metálicas e materiais cerâmicos. Sua aplicação em caracterização de materiais semicondutores restringia-se à observação de defeitos em cristais semicondutores volumétricos, sendo rara a sua utilização em estruturas produzidas por epitaxia em razão da alta perfeição cristalina alcançada. Esta técnica, entretanto, já foi utilizada com sucesso para a determinação da rugosidade de interfaces em heteroestruturas tensionadas[68,69]. Com o desenvolvimento das nanoestruturas auto-organizadas, porém, a TEM se tornou uma das poucas técnicas, com as microscopias de tunelamento e de força atômica, que proporcionam a visualização direta das dimensões, da geometria, da posição e da densidade dessas nanoestruturas. Além disso, a TEM é a única dessas técnicas de microscopia que

permite a observação de nanoestruturas localizadas abaixo da superfície e crescidas sobre substratos não dopados.

Apresentamos a seguir conceitos importantes para o entendimento desta técnica e dos resultados que ela fornece. Descrevemos também o processo de preparação das amostras, que constitui um passo essencial para o sucesso das caracterizações. Mais detalhes sobre o modo de operação do microscópio e a obtenção de imagens serão apresentados no capítulo 5.

3.3.1. Fundamentos da microscopia eletrônica.

3.3.1.1. Difração dos elétrons pela amostra.

A técnica de TEM consiste, basicamente, em enviar um feixe paralelo de elétrons mono-energéticos de alta energia (tipicamente algumas centenas de keV) na amostra investigada. A interação destes elétrons com a amostra resulta no espalhamento dos mesmos pelos átomos do cristal. Este espalhamento pode ser elástico ou inelástico, ou seja, sem ou com perda de energia dos elétrons incidentes. O espalhamento elástico é relacionado à interação dos elétrons incidentes com o potencial coulombiano dos átomos e dos elétrons do cristal, enquanto o espalhamento inelástico é associado às perdas de energia causadas pela ionização dos átomos do cristal pelos elétrons incidentes.

No entanto, se a amostra for suficientemente fina (tipicamente abaixo de 100 nm na direção do feixe de elétrons), o espalhamento é principalmente de natureza elástica, sendo a difração dos elétrons pela amostra tratada pela teoria cinemática.

Segundo a teoria cinemática, o espalhamento dos elétrons é determinado pela periodicidade da rede cristalina e pela natureza das propriedades de espalhamento dos átomos que compõem a célula unitária do cristal[70]. Assim, a intensidade I difratada é dada pelo produto[70-72]:

$$I \propto |G|^2 |F|^2 \quad (3.1)$$

onde G e F são chamados, respectivamente, de fator de forma e fator de estrutura. O fator de forma descreve o efeito da rede cristalina na difração dos elétrons e tem por expressão[70,71]:

$$G = \sum_{n_x=1}^{N_x} \sum_{n_y=1}^{N_y} \sum_{n_z=1}^{N_z} \exp[-2i\pi(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_n] \quad (3.2)$$

onde $\vec{k}_0$ e $\vec{k}$ são os vetores de onda do feixe incidente e difratado, N_x , N_y e N_z o número de células do cristal em cada uma das três direções do espaço e $\vec{r}_n$ um vetor da rede cristalina tal que: $\vec{r}_n = n_x \vec{a}_x + n_y \vec{a}_y + n_z \vec{a}_z$, sendo $\vec{a}_x$, $\vec{a}_y$ e $\vec{a}_z$ os vetores unitários da rede cristalina. G é então o produto de três séries geométricas de razão $\exp[-2i\pi(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_\xi]$ (com $\xi=x, y, z$). Utilizamos as propriedades de tais séries e obtemos:

$$G = \prod_{\xi=x,y,z} \exp[-i\pi(N_\xi + 1)(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_\xi] \frac{\text{sen}[\pi N_\xi (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_\xi]}{\text{sen}[\pi (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_\xi]} \quad (3.3)$$

$$\text{Logo:} \quad |G|^2 = \prod_{\xi=x,y,z} \frac{\text{sen}^2[\pi N_\xi (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_\xi]}{\text{sen}^2[\pi (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_\xi]} \quad (3.4)$$

Mostra-se que G tem máximos abruptos se $\vec{k} - \vec{k}_0$ for um vetor da rede recíproca do cristal, isto é se a condição de Laue for satisfeita:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g} \quad (3.5)$$

onde $\vec{g}$ é um vetor arbitrário da rede recíproca do cristal. Utilizando as relações $|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = 1/\lambda$ e $|\vec{g}| = 1/d_{hkl}$ [71], a condição de Laue leva à conhecida relação de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.6)$$

onde d_{hkl} é a distância entre dois planos cristalográficos (hkl), θ o ângulo de difração, n um número inteiro e λ o comprimento de onda do feixe de elétrons.

O espalhamento elástico dos elétrons pela rede cristalina da amostra é portanto determinado pela simples lei de Bragg, sendo o feixe difratado por um plano cristalográfico (hkl) chamado de reflexão (hkl). No entanto, a equação (3.4) mostra que pequenos desvios das condições de Bragg resultam numa intensidade baixa porém não nula, de tal maneira que é possível formar imagens sem satisfazer rigorosamente a relação de Bragg.

3.3.1.2. Intensidade de difração.

Todos os planos cristalográficos (hkl) de um cristal, porém, não difratam os elétrons da mesma maneira. De fato, segundo a equação (3.1) a intensidade difratada é modulada pelo quadrado do fator de estrutura F que traduz a influência da posição e da natureza dos átomos da célula unitária no espalhamento dos elétrons. F tem por expressão [70,71]:

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \exp[-2i\pi(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_j] \quad (3.7)$$

onde N é o número de átomos da célula unitária, f_j o fator de espalhamento atômico de cada um deles e $\vec{r}_j = u_j \vec{a}_x + v_j \vec{a}_y + w_j \vec{a}_z$ denota a sua posição na célula unitária.

Obtemos, então, para os máximos de G ($\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}$):

$$F = F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[-2i\pi(hu_j + kv_j + lw_j)] \quad (3.8)$$

Consideramos o caso dos semicondutores III-V, cuja estrutura é do tipo “Zincblend”, isto é, o cristal consiste de duas sub-redes cúbicas de faces centradas de átomos III e V deslocadas de um quarto de diagonal. Oito átomos compõem a célula unitária, sendo os átomos III localizados em $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e os átomos V em $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ e $(\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. Deduz-se então a expressão do fator de estrutura[71,73]:

$$F(hkl) = \{1 + \exp[i\pi(h+k)] + \exp[i\pi(k+l)] + \exp[i\pi(l+h)]\} \cdot \{f_{III} + f_V \exp[2i(\frac{h+k+l}{4})]\} \quad (3.9)$$

onde f_{III} e f_V são, respectivamente, os fatores de forma atômicos do elemento III e V.

O fator de estrutura modula portanto a intensidade difratada em função dos índices da reflexão (hkl) . Se h , k e l forem misturados, por exemplo, a soma dentro do primeiro colchete da equação (3.9) é igual a 0 e a intensidade da reflexão é nula apesar de satisfazer a relação de Bragg. A tabela 2 apresenta os valores do fator de estrutura para algumas combinações dos índices hkl .

Numa heteroestrutura com dois materiais diferentes, cada um deles vai produzir uma intensidade de difração diferente. O contraste da imagem obtida é dado pela razão dessas intensidades, ou seja, pela razão dos quadrados dos fatores de estrutura dos dois materiais.

Tabela 2: Expressão do fator de estrutura para combinações dos índices hkl .

Condição sobre hkl	$ F ^2$	Tipo de reflexão
Mistos	0	(100), (110)
Impares	$16(f_{\text{III}}^2 + f_{\text{V}}^2)$	(111), (311)
Pares, $h+k+l=4n$	$16(f_{\text{III}} + f_{\text{V}})^2$	(400), (220)
Pares, $h+k+l=4(n+\frac{1}{2})$	$16(f_{\text{III}} - f_{\text{V}})^2$	(200)

3.3.1.3. Formação das imagens.

Após terem sido difratados pela amostra, os elétrons são focalizados para formar imagens fortemente ampliadas das regiões difratantes. O sistema de formação de imagem de um microscópio eletrônico consiste de pelo menos três lentes eletromagnéticas: a lente objetiva, a lente intermediária e a lente projetora.

Após a amostra, o feixe de elétrons é em primeiro lugar focalizado pela lente objetiva. Esta lente permite formar tanto imagens da amostra quanto imagens da distribuição angular dos feixes difratados (vide fig. 7). De fato, num ponto do plano imagem desta lente objetiva convergem todos os feixes emergentes de um *mesmo ponto* da amostra com *ângulos de difração diferentes*. A imagem obtida neste plano é, então, a representação espacial dos feixes difratados, ou seja, a **imagem real** da microestrutura da amostra. Tal imagem fornece informações sobre a morfologia da amostra.

Por outro lado, todos os elétrons espalhados com o *mesmo ângulo de difração* mas provenientes de *pontos diferentes* da amostra são focalizados num mesmo ponto do plano focal da lente objetiva. A imagem obtida neste plano é então a representação da distribuição angular dos feixes difratados, ou seja, a representação

dos planos cristalográficos que difratam na amostra. Essa imagem é chamada de **imagem de difração**. Através da imagem de difração pode-se deduzir grande quantidade de informações sobre a estrutura do objeto, por exemplo, o tipo e os parâmetros da rede cristalina, ou os átomos que compõem o cristal.

Figura 7: Representação esquemática da formação da imagem real do objeto (a) e da sua imagem de difração (b) em TEM.

Para amostras monocristalinas, a imagem de difração é uma rede bidimensional de pontos luminosos, já que todos os planos (hkl) difratam com o mesmo ângulo[74]. Cada um desses pontos corresponde à difração dos elétrons por um tipo de plano cristalográfico, ou seja, a uma reflexão (hkl).

No caso de uma amostra de parâmetros cristalinos conhecidos, a imagem de difração também indica a orientação na qual a amostra se encontra com respeito ao feixe incidente. De fato, para um dado cristal a distribuição angular dos feixes difratados varia de acordo com a direção de incidência do feixe de elétrons. A imagem de difração é então utilizada para se alinhar uma certa direção cristalográfica da amostra com o feixe incidente de elétrons.

Finalmente, a imagem de difração permite selecionar uma ou várias reflexões para formar uma imagem que contenha unicamente informações relacionadas a certos planos cristalográficos, como no caso de uma imagem em campo escuro (cf. 3.3.1.4.).

A seleção entre imagem real e imagem de difração para visualização final é realizada pela lente intermediária, de distância focal variável de tal modo que seja possível formar no plano objeto da lente projetora, imagens do plano focal (fig. 7b) como imagens do plano imagem da lente objetiva (fig.7a). A lente projetora finalmente projeta numa placa fluorescente a imagem ampliada do seu plano objeto.

3.3.1.4. Tipos de imagens e contraste.

A origem do contraste da imagem está principalmente ligada a variações nas condições de espalhamento elástico. De fato, os elétrons espalhados inelasticamente

não são focalizados no plano da imagem em razão das aberrações cromáticas da lente objetiva, porém produzem um fundo contínuo que diminui o contraste da imagem.

O contraste da imagem pode ser melhorado pela colocação de um diafragma com diâmetro de algumas dezenas de micrômetros no plano focal desta lente. Se o diâmetro deste diafragma for suficientemente pequeno, os elétrons espalhados com grandes ângulos de difração são bloqueados, e somente os elétrons não espalhados contribuem efetivamente para a formação da imagem (fig. 8a). Trata-se de uma imagem em *campo claro*. Em tal imagem, o contraste é o resultado de modificações locais das condições de espalhamento dos elétrons, seja por modificação de espessura, pela presença de materiais diferentes ou de defeitos.

Figura 8: Formação da imagem em campo claro (a) e em campo escuro (b).

Obtém-se uma imagem de *campo escuro* se, ao invés dos elétrons não espalhados, somente os elétrons espalhados forem usados para a formação da imagem. Para isso, o diafragma de abertura é colocado fora do eixo óptico do microscópio, ao redor de uma das reflexões da imagem de difração (fig. 8b). Na

imagem final, somente as áreas da amostra que contribuem à reflexão selecionada vão aparecer claras. Portanto, além do contraste de espalhamento, a imagem de campo escuro possui um contraste adicional de difração. É assim possível separar, por exemplo, fases cristalinas com estrutura ou orientações diferentes. Este tipo de imagem é também amplamente utilizado para a caracterização de defeitos cristalinos, através da determinação das suas condições de extinção.

Finalmente, se o diâmetro do diafragma de abertura for suficiente para deixar passar o feixe primário de elétrons não espalhados mais alguns dos feixes difratados, obtém-se uma *imagem de vários feixes*. A interferência desses feixes no plano da imagem resulta num contraste de fase, e o padrão de interferência fornece uma imagem dos planos cristalográficos do cristal. Tal modo de imagem é utilizado para alta resolução e só pode ser atingido se o espalhamento for unicamente de natureza elástica, isso é, com amostras muito finas.

3.3.2. Preparação das amostras.

Como visto anteriormente, a técnica de TEM é baseada no processo de espalhamento elástico do feixe de elétrons pela rede cristalina da amostra investigada. Se a amostra não for suficientemente fina (tipicamente, acima de 100 nm), os processos de espalhamento inelástico dos elétrons tornam-se predominantes, a intensidade do feixe transmitido cai, ficando, então, impossível a visualização da microestrutura da amostra. A obtenção de amostras de espessura muito fina a partir de pedaços espessos é portanto um passo fundamental para as observações de TEM.

Existem várias técnicas para se reduzir a espessura de um amostra até as dimensões desejadas para sua observação em TEM[75]. Uma característica comum a todas é que são demoradas e requerem grandes cuidados na manipulação das amostras. A escolha de uma técnica específica é geralmente determinada pelo tipo de material investigado e pelo modo de observação escolhido. No caso do GaAs, tratando-se de um material frágil, utiliza-se técnicas lentas baseadas no ataque químico e no polimento manual. Apresentamos a seguir as técnicas empregadas na preparação das amostras de super-redes de pontos quânticos para sua observação em TEM.

3.3.2.1. Métodos de observação.

Existem dois métodos de observação da amostra pela técnica de TEM : a vista planar e a seção transversal (fig. 9).

Figura 9 : Vista planar e seção transversal para as observações de TEM.

No caso da vista planar, observa-se a amostra por cima. A redução de espessura realiza-se então na direção de crescimento. No entanto, para uma camada

epitaxial, existe o risco de que a espessura final seja tão pequena que a amostra preparada não possua a região que se quer observar.

No caso da seção transversal, observa-se a amostra lateralmente. A sua espessura é então reduzida numa direção perpendicular à direção de crescimento. Portanto, qualquer que seja a espessura final da amostra preparada, ela sempre possuirá a estrutura que se quer observar, sendo maiores as chances de sucesso das medidas.

3.3.2.2. Preparação química.

Este tipo de preparação é utilizado para a obtenção de amostras para fins de observação em vista planar. A redução da espessura da amostra é realizada por ataque químico, utilizando-se, por exemplo, o bromo e o metanol como reagentes. A velocidade de ataque da solução é determinada pela concentração de bromo no metanol, sendo que quanto maior a concentração, maior a velocidade. Para interromper o ataque e limpar a amostra entre os vários ataques, utiliza-se uma solução de tricloroetileno.

A amostra é fixada num suporte junto com duas lâminas de microscópio óptico de 100 μm de espessura, e a espessura do substrato é reduzida por atrito num papel filtro embebido com uma solução pouco concentrada. No final desta etapa, a amostra tem uma espessura igual à das lâminas, ou seja 100 μm .

O objetivo da próxima etapa é a formação de uma pequena depressão na amostra, no fundo da qual serão criadas as regiões finas. Para isso, uma rodela de platina é colocada sobre a amostra para atuar como máscara durante o ataque. No

caso do GaAs, o diâmetro interior da rodela deve ser pequeno para não produzir muitas regiões finas que poderiam se quebrar devido à fragilidade do material. O conjunto amostra-máscara é atacado por uma solução de concentração controlada, ou seja, cuja velocidade é conhecida. Para não furar a amostra, o ataque é interrompido após o tempo necessário para retirar aproximadamente 3/4 da espessura. Finalmente, a máscara é removida.

Continua-se o ataque com uma solução mais diluída até o fundo da depressão tornar-se translúcido e, finalmente, com uma solução muito diluída até furar a amostra. As regiões finas observáveis encontram-se nas bordas do furo assim produzido. Essas duas últimas etapas são realizadas com o auxílio de uma lupa binocular para um melhor controle visual dos fenômenos.

A preparação química apresenta as vantagens de ser um método rápido e relativamente simples de se desenvolver e utilizar. No entanto, esta técnica só permite a preparação de amostras para observação em vista planar, e apresenta a desvantagem da utilização do bromo, um reagente tóxico.

3.3.2.3. Preparação mecânica.

Esta técnica, baseada na redução da espessura da amostra por polimento mecânico manual e bombardeamento iônico, foi utilizada para a preparação de todas as amostras de super-redes de QDs investigadas. Ela permite a preparação de amostras para observação em vista planar ou em seção transversal. O procedimento descrito abaixo refere-se ao caso de uma seção transversal e está ilustrado na figura 10. A preparação de uma vista planar necessita de um menor número de etapas.

Figura 10 : Procedimento da preparação mecânica de uma seção transversal.

Em primeiro lugar, a amostra é clivada em duas partes, coladas em seguida uma sobre a outra (fig. 10a), e prensadas durante mais de duas horas numa estufa. A clivagem ocorre segundo direções cristalográficas com alta densidade atômica perpendiculares à direção de crescimento, sendo que no caso de uma amostra crescida na superfície (100), essas direções são do tipo $\langle 011 \rangle$. Uma serra de fio diamantado é usada, depois, para cortar lâminas finas (tipicamente 500 μm) na estrutura colada (fig. 10b). A próxima etapa é o polimento dos dois lados da lâmina.

Para o seu polimento, a lâmina é fixada com cera num bloco de latão, e deslizada circular e manualmente sobre discos abrasivos. Usam-se três discos: um disco de carbeto de silício (SiC) com um grão de 15 μm , e dois discos de alumina (Al_2O_3) com grãos de 3 e 0,3 μm . Com o disco de SiC, a lâmina é diminuída até uma espessura de aproximadamente 100 μm (fig. 8c). O valor dessa espessura não é muito importante por ser uma espessura intermediária. O mais importante nesta etapa é tornar a superfície da amostra a mais lisa possível, o que é realizado pelos discos de alumina e visualizado através de um microscópio óptico.

Com o primeiro lado polido, vira-se a amostra no bloco de latão e inicia-se o polimento do seu outro lado com o SiC, até uma espessura de 50 μm . Abaixo deste valor, utilizam-se os discos de alumina para se obter uma taxa de polimento mais lenta e uma superfície lisa.

O disco com um grão de 0,3 μm é finalmente usado para se alcançar um estado de superfície espelhado (“mirror like”). Durante esta etapa, é preciso ter muitos cuidados e controlar constantemente a espessura da amostra, também como a limpeza dos elementos de polimento, pois pequenas impurezas podem fraturar a amostra.

Figura 11 : Redução de espessura por bombardeamento iônico. (a) princípio de funcionamento. (b) fotografia (x200) de uma amostra para observação em seção transversal após bombardeamento iônico. A fotografia mostra o suporte da amostra (1), a amostra (2), a junção de cola (3) e o furo produzido (4).

O resultado final é uma lâmina de aproximadamente 20 μm de espessura, que é diretamente fixada no suporte de observação do microscópio eletrônico. Entretanto, essa espessura não é suficientemente fina para a observação em TEM, sendo então necessário reduzi-la ainda mais. Tal tarefa porém, não pode ser realizada por polimento manual já que o risco de se quebrar a amostra é grande. Por isso utiliza-se a técnica de “ion milling”, onde a lâmina é bombardeada por íons de alta energia. Nessa técnica, dois feixes de íons Ar^+ acelerados colidem na superfície da amostra, “arrancando” os átomos do material, até formar um furo (fig. 11). O ângulo entre a direção dos feixes e a superfície da amostra é baixo para produzir regiões finas e relativamente estendidas, enquanto a amostra gira em torno do seu centro para a obtenção de um furo simétrico. Além disso, no caso de GaAs, é necessário esfriar a amostra com nitrogênio líquido para que ela não esquente muito, impedindo assim fenômenos de recristalização. Uma vez a amostra furada, as regiões finas encontram-se nas bordas do furo. No caso de uma seção transversal, as regiões finas que

possuem a camada a ser observada são facilmente localizáveis pois estão situadas nas bordas do furo, perto da junção de cola (veja fig. 11b).

A principal vantagem dessa técnica é que, além de ser basicamente a única técnica de preparação para observações em seção transversal, ela é muito eficiente. No entanto, ela apresenta alguns inconvenientes: o procedimento é demorado e muito delicado, necessitando a utilização do “ion milling”, técnica cara e lenta (o tempo médio para furar uma amostra de 20 μm é de 8 horas). Além disso, devido à fragilidade do GaAs, quebra-se muitas amostras, o que torna a preparação ainda mais demorada.

3.3.2.3. Outros tipos de preparação mecânica

Neste trabalho foram experimentadas, sem grande sucesso, mais duas técnicas derivadas da preparação mecânica :

- o “*dimpler*” é uma pequena fresa que produz uma depressão na amostra, evitando as fases de polimento manual para a diminuição da espessura. Mas, devido a fragilidade do GaAs, a amostra usualmente quebra.

- na técnica do *tripé*, a lâmina é fixada num suporte levemente inclinado que produz um perfil na forma de uma cunha durante o polimento. A espessura atingida na ponta desta cunha é de alguns micrômetros, diminuindo assim o tempo necessário para furar a amostra no “ion milling”. No entanto, o controle da espessura na ponta do bisel e da inclinação do suporte tornam essa técnica mais demorada que a técnica de polimento manual.

4. Modelo teórico para uma super-rede de QDs

O estado eletrônico de um ponto quântico é determinado por vários fatores, sejam eles intrínsecos, como material, forma e dimensões do QD ou extrínsecos, como campos de tensão, campo piezelétrico, segregação de material e efeitos de liga. No caso de super-redes, a presença de outros QDs também altera os estados eletrônicos através da modificação de alguns destes fatores, ou pela criação de novos, como por exemplo o acoplamento eletrônico.

No entanto, campos de tensão, dimensões dos pontos quânticos e acoplamento eletrônico são usualmente apontados na literatura como principais responsáveis pelas modificações das propriedades eletrônicas em super-redes de pontos quânticos. Neste trabalho também procuramos entender tais modificações em termos destes três fenômenos. É difícil porém, determinar com certeza a influência de cada um numa certa observação experimental.

Percebemos, então, a necessidade de dispor de uma estimativa quantitativa da influência de alguns destes fenômenos. Decidimos, então, modelar os efeitos dos parâmetros mais facilmente mensuráveis, isto é as dimensões dos pontos quânticos e o acoplamento eletrônico entre eles, pois estes dependem de parâmetros estruturais que podem ser diretamente visualizados através das imagens de TEM.

4.1. Metodologia.

O nosso objetivo é portanto o desenvolvimento de um modelo que traduza a modificação dos estados eletrônicos (energia e localização) de uma super-rede de pontos quânticos de InAs numa matriz de GaAs em função do espaçamento, do número de camadas e das características estruturais de cada um dos QDs. Tal modelo servirá então como suporte na interpretação das propriedades eletrônicas ao invés de uma simulação destas propriedades.

Duas metas foram seguidas para o desenvolvimento: a simplicidade e o caráter descritivo do modelo. Escolhemos um modelo simples pois nem o desenvolvimento do modelo nem o próprio modelo são objetivos principais do trabalho apresentado nesta tese. Quanto ao caráter descritivo do modelo, estamos interessados em entender o comportamento das propriedades eletrônicas mais do que em obter valores exatos destas propriedades. Além disso, a simplicidade acarreta uma série de aproximações que impedem os resultados numéricos de coincidir com os resultados experimentais.

Visando a simplicidade do modelo, várias aproximações da situação real foram realizadas, sendo essas detalhadas a seguir.

Nas super-redes, os QDs ficam alinhados na direção vertical de tal maneira que formem colunas. A distância entre duas colunas vizinhas é da ordem de 20-25 nm, ou seja, sempre maior que a distância vertical entre dois QDs consecutivos numa mesma coluna. Desprezamos, portanto, as interações eletrônicas entre colunas vizinhas e consideramos somente os estados eletrônicos de uma única coluna.

No modelo, o ponto quântico é considerado como sendo um disco. Na verdade, os QDs têm forma de lente ou de pirâmide truncada, com bases paralelas a certas

direções cristalográficas. No entanto, o disco é uma forma geométrica simples que mais se aproxima do caso real. Refletimos sobre a possibilidade de utilização de um paralelepípedo, mas este é um sistema de três variáveis cartesianas, enquanto o disco só utiliza duas variáveis no sistema de coordenadas cilíndricas. Finalmente, os parâmetros utilizados para o raio e a altura do disco foram determinados a partir das imagens de TEM.

Consideramos um único estado eletrônico (o estado fundamental) por ponto quântico. Na realidade, o QD possui vários estados eletrônicos, porém estamos interessados na interpretação de resultados de fotoluminescência que envolvem recombinações a partir dos estados eletrônicos mais baixos do sistema. Não nos interessa, portanto, a determinação dos estados excitados do sistema. Além disso, acreditamos que a diferença energética causada pelas variações de tamanho dos QDs na coluna seja inferior ao espaçamento dos níveis eletrônicos dentro de um QD, de tal maneira que não existam interações entre os níveis fundamental e excitado de dois QDs diferentes. De qualquer modo, as consequências de se considerar um único estado eletrônico serão discutida com mais detalhes na seção 4.5.

Devido à grande diferença nas dimensões radial e vertical do disco, podemos considerar que não existe acoplamento entre os movimentos do elétron nestas duas direções[76]. Logo, as partes radial e vertical da função de onda podem ser separadas e o problema tratado independentemente em z e ρ . Feita tal consideração, as energias e funções de onda obtidas são soluções aproximadas da equação de Schrödinger. A validade dessas soluções foi investigada na referência [77] no caso de discos quânticos de InGaAs, sendo comprovado que tal aproximação é válida para dimensões de pontos quânticos similares aos QDs investigados neste trabalho.

Em razão da diferença de parâmetro de rede entre InAs e GaAs, o material InAs é submetido a uma tensão biaxial de compressão no plano perpendicular à direção de crescimento. Foi mostrado que o cálculo exato do campo de tensão é complexo e depende da geometria do ponto quântico[33]. No entanto, a distribuição da tensão no QD é bastante uniforme, de tal maneira que sua influência nas propriedades eletrônicas pode ser considerada como um deslocamento constante do fundo da banda de condução dentro do QD. Fonseca *et al.*[78] mostraram que tal consideração não acarreta um grande erro nos resultados. O valor do deslocamento é dado pelo produto da tensão pelos potenciais de deformação, o que resulta em aproximadamente 330 meV.

Segundo Grundmann *et al.*[33], o efeito do campo piezelétrico é desprezível no caso de um QD isolado, sendo a perturbação nos níveis de energia menor que 1 meV. Tal efeito torna-se importante em pontos quânticos acoplados, sendo este a origem do levantamento da degenerescência dos níveis eletrônicos[78]. Entretanto, isto não afeta o nível fundamental do sistema. Neste modelo, ignoramos portanto os efeitos de piezeletricidade.

O modelo é desenvolvido analiticamente a partir da equação de Schrödinger para o elétron num disco isolado. Obtemos a energia e a função de onda do estado fundamental em função da altura e do raio do disco. Em seguida, resolvemos novamente a equação de Schrödinger para o elétron no sistema de N discos aplicando o método das ligações fortes (*tight binding*) para determinar as energias e funções de onda dos N estados do sistema a partir das energias e funções de onda dos N discos individuais.

4.2. Resolução do problema de um disco quântico isolado

4.2.1. Considerações preliminares.

O objetivo deste primeiro cálculo é determinar o nível de energia e a função de onda tridimensional do estado fundamental de um elétron confinado em um disco quântico de InAs de raio R e altura L_z , numa matriz de GaAs. Em razão da simetria angular do problema, adotamos a notação cilíndrica e a função de onda total pode ser escrita da seguinte forma:

$$\psi(\rho, \theta, z) = \psi(\rho, z)e^{im\theta} \quad (4.1)$$

Como estamos somente interessados no estado fundamental, escolhemos o momento angular m nulo e obtemos

$$\psi(\rho, \theta, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \psi(\rho, z), \quad (4.2)$$

sendo a constante $1/\sqrt{2\pi}$ introduzida para manter a condição de normalização da função $\psi(\rho, z)$. Daqui em diante, passaremos a omitir sistematicamente a parte angular do problema, sendo a função $\psi(\rho, z)$ considerada como função de onda total.

Como supomos as variáveis z e ρ separáveis, temos:

$$\psi(\rho, z) = \varphi(\rho)\phi(z), \quad (4.3)$$

onde $\varphi(\rho)$ e $\phi(z)$ são as partes radial e vertical da função de onda, respectivamente.

Para a resolução do problema tridimensional consideramos em primeiro lugar o movimento na direção vertical que possui o maior confinamento. Este primeiro

problema é equivalente ao do elétron num poço quântico unidimensional de largura L_z e barreira finita. Obtém-se, assim, a função $\phi(z)$ e a parte vertical E_z da energia total do elétron. Resolve-se em seguida a equação de Schrödinger em ρ para determinar a parte radial $\phi(\rho)$ da função de onda no plano e a parte radial E_r da energia total do elétron. Neste cálculo, alguns parâmetros, tais como, massa efetiva e potencial eletrostático, devem ser alterados para levar-se em conta a penetração finita da função de onda vertical $\phi(z)$ na barreira. A energia do estado fundamental do elétron no disco é dada pela soma das energias E_z e E_r .

4.2.2. Resolução vertical.

Consideramos um poço quântico unidimensional de largura L_z centrado em $z=0$. A origem das energias é fixada de tal modo que o potencial eletrostático seja nulo dentro do poço e de valor V_0 na barreira. Devido à presença de dois materiais distintos no poço e na barreira, os valores das massas efetivas dos portadores m_1 (poço) e m_2 (barreira) são diferentes. A função de onda do elétron $\phi(z)$ satisfaz, então, a equação de Schrödinger:

$$H\phi(z) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) \right\} \phi(z) = E_z \phi(z) \quad (4.4)$$

cujas soluções são da forma

$$\phi_{\text{poço}}(z) = C_1 \cdot \cos(k_1 z) \text{ no poço e}$$

$$\phi_{\text{barreira}}(z) = C_2 \cdot \exp(-k_2 |z|) \text{ na barreira,}$$

onde $k_1 = \sqrt{2m_1 E_z / \hbar^2}$ e $k_2 = \sqrt{2m_2 (V - E_z) / \hbar^2}$.

Dentro do poço, não consideramos as soluções ímpares já que só temos interesse no estado fundamental do elétron.

As condições de continuidade de $\phi(z)$ e $\frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial z} \phi(z)$ nas bordas do poço:

$$\phi_{\text{poço}}(L_z/2) = \phi_{\text{barreira}}(L_z/2) \quad (4.5)$$

$$\left. \frac{1}{m_1} \frac{\partial}{\partial z} \phi_{\text{poço}}(z) \right|_{L_z/2} = \left. \frac{1}{m_2} \frac{\partial}{\partial z} \phi_{\text{barreira}}(z) \right|_{L_z/2}, \quad (4.6)$$

junto com a condição de normalização de $\phi(z)$:

$$\langle \phi | \phi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^2(z) dz = 1 \quad (4.7)$$

levam a um sistema de três equações cuja resolução permite determinar as três incógnitas do sistema: a energia do estado fundamental E_z do elétron no poço e os coeficientes C_1 e C_2 , sendo assim determinada a função de onda $\phi(z)$.

4.2.3. Resolução radial.

A função de onda total $\psi(\rho, z)$ é solução da equação de Schrödinger:

$$H\psi(\rho, z) = H(\rho, z)\phi(\rho)\phi(z) = E\phi(\rho)\phi(z) \quad (4.8)$$

onde E é a energia do elétron no disco. Como não existe acoplamento entre o movimento do elétron nas direções radial e vertical, podemos separar o operador H :

$$H(\rho, z) = H(\rho) + H(z) + \Delta V(\rho, z), \quad (4.9)$$

onde $\Delta V(\rho, z)$ é um termo adicional para garantir um potencial eletrostático constante de valor V_0 fora do disco. Temos: $V(z) + V(\rho) + \Delta V(\rho, z) = V_0$, o que implica em $\Delta V(\rho, z) = -V_0$ para $(|z|, \rho) > (L_z/2, R)$. Após a substituição de (4.9) na equação (4.8), multiplicamos por $\phi(z)$ e integramos em z entre $-\infty$ e ∞ :

$$\begin{aligned}
\int \phi(z) H(\rho, z) \phi(z) \varphi(\rho) dz &= \int \phi(z) H(\rho) \phi(z) \varphi(\rho) dz + \int \phi(z) \Delta V(\rho, z) \phi(z) \varphi(\rho) dz \\
&\quad + \int \phi(z) H(z) \phi(z) \varphi(\rho) dz \\
&= \int \phi(z) E \varphi(\rho) \phi(z) dz
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Vamos agora explicitar os termos da equação (4.10). Como a função $\phi(z)$ é normalizada e que $\varphi(\rho)$ não depende de z , os dois últimos termos podem ser simplificados :

$$\int \phi(z) E \varphi(\rho) \phi(z) dz = E \varphi(\rho) \int \phi^2(z) dz = E \varphi(\rho) \tag{4.11}$$

$$\int \phi(z) H(z) \phi(z) \varphi(\rho) dz = \varphi(\rho) \int \phi(z) H(z) \phi(z) dz = E_z \varphi(\rho) \tag{4.12}$$

O segundo termo é também facilmente explicitado. Ele é nulo para $\rho < R$, enquanto que para $\rho > R$:

$$\int \phi(z) \Delta V(\rho, z) \phi(z) \varphi(\rho) dz = -2V_0 \varphi(\rho) \int_{L_z/2}^{\infty} \phi^2(z) dz \tag{4.13}$$

O primeiro termo requer mais cautela para ser simplificado, já que o operador $H(\rho)$ tem uma certa dependência em z através da massa efetiva $m(\rho, z)$ para $\rho < R$:

$$H(\rho) = -\frac{1}{2} \hbar^2 \left\{ \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\rho}{m(\rho, z)} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \right\} + V(\rho) \tag{4.14}$$

Logo:

$$\begin{aligned}
&\int \phi(z) H(\rho) \phi(z) \varphi(\rho) dz \\
&= \left\{ -\frac{1}{2} \hbar^2 \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \int \phi(z) \left[\frac{\rho}{m(\rho, z)} \frac{\partial}{\partial \rho} \right] \phi(z) dz \right] + V(\rho) \int \phi^2(z) dz \right\} \varphi(\rho) \\
&= \left\{ -\frac{1}{2} \hbar^2 \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} 2 \left[\int_0^{L_z/2} \phi(z) \frac{\rho}{m_1} \phi(z) dz + \int_{L_z/2}^{\infty} \phi(z) \frac{\rho}{m_2} \phi(z) dz \right] \right] \frac{\partial}{\partial \rho} + V(\rho) \right\} \varphi(\rho) \\
&= \left\{ -\frac{1}{2} \hbar^2 \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{2}{m_1} \int_0^{L_z/2} \phi^2(z) dz + \frac{2}{m_2} \int_{L_z/2}^{\infty} \phi^2(z) dz \right] \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + V(\rho) \right\} \varphi(\rho)
\end{aligned} \tag{4.15}$$

A equação (4.10) pode então ser escrita sob a forma:

$$H' \varphi(\rho) = E_r \varphi(\rho), \quad (4.16)$$

onde $E_r = E - E_z$

$$\text{e } H'(\rho) = -\frac{1}{2} \hbar^2 \left\{ \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\rho}{m'(\rho)} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \right\} + V'(\rho),$$

$$\text{com } \begin{cases} V'(\rho > R) = V - 2 \int_{L_z/2}^{\infty} V_0 \phi^2(z) dz \\ V'(\rho < R) = 0 \end{cases},$$

$$\text{e } \begin{cases} m'(\rho < R) = m'_1 \\ m'(\rho > R) = m'_2 \end{cases} \text{ onde } \frac{1}{m'_1} = \frac{2}{m_1} \int_0^{L_z/2} \phi^2(z) dz + \frac{2}{m_2} \int_{L_z/2}^{\infty} \phi^2(z) dz \text{ e } m'_2 = m_2$$

O problema tridimensional reduz-se então ao problema unidimensional de um disco quântico plano, com alterações na massa efetiva do elétron dentro do disco e da altura da barreira de potencial. Estas alterações traduzem a penetração finita da função $\phi(z)$ na barreira.

Para $\rho < R$, as soluções da equação (4.16) são da forma:

$$\varphi_{in}(\rho) = A_1 J_0(\lambda_1 \rho) + B_1 N_0(\lambda_1 \rho) \quad (4.17)$$

onde J_0 e N_0 são, respectivamente, as funções de Bessel e de Neumann de ordem 0, e $\lambda_1 = \sqrt{2mE_r/\hbar^2}$. No entanto, em razão da divergência de $N_0(x)$ em $x=0$, temos que impor $B_1=0$ para garantir que a função $\varphi(\rho)$ seja finita para qualquer valor de ρ .

Da mesma maneira, para $\rho > R$ as soluções de (4.16) são da forma:

$$\varphi_{out}(\rho) = A_2 I_0(\lambda_2 \rho) + B_2 K_0(\lambda_2 \rho) \quad (4.18)$$

onde I_0 e K_0 são, respectivamente, as funções de Infield e MacDonald de ordem 0 e

$\lambda_2 = \sqrt{2m(V' - E_r)/\hbar^2}$. Novamente, temos que anular a constante A_2 pois

$$\lim_{x \rightarrow 0} [I_0(x)] = -\infty.$$

Como no caso da resolução da parte vertical da função de onda, as condições

de continuidade de $\varphi(\rho)$ e $\frac{1}{m'} \frac{\partial}{\partial \rho} \varphi(\rho)$ na borda do disco:

$$\varphi_{in}(R) = \varphi_{out}(R) \quad (4.19)$$

$$\left. \frac{1}{m'_1} \frac{\partial}{\partial \rho} \varphi_{in}(\rho) \right|_R = \left. \frac{1}{m'_2} \frac{\partial}{\partial \rho} \varphi_{out}(\rho) \right|_R \quad (4.20)$$

junto com a condição de normalização de $\varphi(\rho)$:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \int_0^\infty \rho \varphi^2(\rho) d\rho = 1 \quad (4.21)$$

forneem um sistema de 3 equações cuja resolução numérica permite determinar as três incógnitas E_r , A_1 e B_2 , e conseqüentemente, a função $\varphi(\rho)$, parte radial da função de onda total.

A energia do estado fundamental do elétron num disco quântico é então

$E = E_r + E_z$ e a função de onda correspondente $\psi(\rho, z) = \varphi(\rho)\phi(z)$.

4.3. Resolução do problema de N discos quânticos.

4.3.1. Descrição do sistema.

Figura 12: Sistema de N discos quânticos utilizado no modelo teórico.

Vamos agora utilizar os resultados anteriores para determinar as funções de onda e as energias de um elétron num sistema de N discos quânticos alinhados ao longo do seu eixo de simetria, como representado na figura 12. A distância entre as bases de dois discos consecutivos é constante e igual a D , independentemente dos discos considerados. O disco j tem raio e altura próprios R_j e L_j , sendo seu centro localizado em $\rho = 0$ e sua base em $z = (D.j)$. A energia e a função de onda do estado fundamental deste disco quando isolado são denotadas por E_j e ϕ_j . Finalmente, por razões de simplicidade nos cálculos, realizamos uma mudança de origem das energias de tal maneira que o potencial eletrostático do disco j $V_j(\rho, z) = -V_0$ dentro do disco j ($D.j < z < D.j + L_j$ e $\rho < R_j$), sendo nulo em qualquer outro lugar. Com a origem

das energias assim modificada, deve-se também alterar as energias calculadas para um disco isolado, diminuindo-as do valor V_0 .

4.3.2. Cálculo dos estados eletrônicos.

O hamiltoniano do elétron no sistema dos N discos é:

$$\hat{H}(\rho, z) = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_{\rho z} \frac{1}{m} \nabla_{\rho z} + \sum_{j=1}^N V_j(\rho, z) \quad (4.22)$$

Vamos tratar o problema na aproximação das ligações fortes. Assim, utilizamos as funções de onda dos N discos para construir uma base vetorial $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}$. Toda função de onda do sistema é então uma combinação linear das funções desta base e portanto, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Psi(\rho, z) = \sum_{i=1}^N a_i \psi_i(\rho, z) \quad (4.23)$$

É importante notar que, com o empilhamento dos discos, as dimensões radial e lateral do sistema são agora semelhantes, de tal modo que não é mais possível adotar a separação de variáveis utilizada no caso do disco quântico simples.

A função $\Psi(\rho, z)$ satisfaz a equação de Schrödinger do sistema dada por:

$$\hat{H}\Psi(\rho, z) = \left\{ -\hbar^2 \nabla \frac{1}{m} \nabla + \sum_{j=1}^N V_j \right\} \Psi(\rho, z) = E\Psi(\rho, z) \quad (4.24)$$

ou seja

$$\sum_{i=1}^N a_i \hat{H}\psi_i(\rho, z) = E \sum_{i=1}^N a_i \psi_i(\rho, z) \quad (4.25)$$

Para resolver a equação (4.25) precisamos projetá-la em cada um dos elementos da base $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}$. A projeção no elemento ψ_k resulta em:

$$\langle \psi_k | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N a_i \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_i \rangle = E \sum_{i=1}^N a_i \langle \psi_k | \psi_i \rangle \quad (4.26)$$

Assim, a projeção sobre a base inteira resulta num sistema de N equações que pode ser escrito na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_2 \rangle & \dots & \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_N \rangle \\ & \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle & \dots & \dots \\ & & \dots & \dots \\ & & & \langle \psi_N | \hat{H} | \psi_N \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_N \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle & \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle & \dots & \langle \psi_1 | \psi_N \rangle \\ & \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle & \dots & \dots \\ & & \dots & \dots \\ & & & \langle \psi_N | \psi_N \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_N \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

ou seja $\mathbf{H}\vec{a} = E\mathbf{S}\vec{a}$, (4.28)

onde $\vec{a} = \{a_1, a_2, \dots, a_N\}$ e $\mathbf{H}$ e $\mathbf{S}$ matrizes cujos elementos $\mathbf{H}_{ik}$ e $\mathbf{S}_{ik}$ são:

$\mathbf{H}_{ik} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_k \rangle$ e $\mathbf{S}_{ik} = \langle \psi_i | \psi_k \rangle$. Estes elementos de matriz podem ser calculados

em função das funções $\varphi(\rho)$ e $\phi(z)$ dos discos i e k :

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{ik} = \langle \psi_i | \psi_k \rangle &= \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \varphi_i(\rho) \phi_i(z) \varphi_k(\rho) \phi_k(z) \rho d\rho dz \\ &= \int_{-\infty}^\infty \rho \varphi_i(\rho) \varphi_k(\rho) d\rho \int_{-\infty}^\infty \phi_i(z) \phi_k(z) dz \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{ik} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_k \rangle &= \langle \psi_i | \left\{ -\hbar^2 \nabla^2 \frac{1}{m} + \sum_{j=1}^N V_j \right\} | \psi_k \rangle \\ &= \langle \psi_i | \left\{ -\hbar^2 \nabla^2 \frac{1}{m} + V_k \right\} | \psi_k \rangle + \langle \psi_i | \sum_{j \neq k} V_j | \psi_k \rangle \\ &= E_k \langle \psi_i | \psi_k \rangle + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \psi_i | V_j | \psi_k \rangle \end{aligned}$$

$$= E_k \mathbf{S}_{ik} + \mathbf{P}_{ik} \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} \text{onde } \mathbf{P}_{ik} &= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \psi_i | V_j | \psi_k \rangle = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \phi_i(\rho) \phi_i(z) V_j(\rho, z) \phi_k(\rho) \phi_k(z) \rho d\rho dz \\ &= -V_0 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \int_0^{R_j} \rho \phi_i(\rho) \phi_k(\rho) d\rho \int_{j.D}^{j.D+L_j} \phi_i(z) \phi_k(z) dz \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\text{Logo, temos} \quad \mathbf{S}^{-1} \mathbf{H} \vec{a} = E \vec{a} \quad (4.32)$$

sendo, portanto, as energias permitidas para o elétron os autovalores da matriz $\mathbf{S}^{-1} \mathbf{H}$.

As N funções de onda do sistema são, então, obtidas pelo produto escalar dos N autovetores desta matriz pelo vetor-base $\vec{\psi} = \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}$:

$$\Psi_i(\rho, z) = \vec{a}_i \cdot \vec{\psi} \quad (4.33)$$

onde $\vec{a}_i$ é um dos N autovetores da matriz $\mathbf{S}^{-1} \mathbf{H}$. Estas funções, porém, não são normalizadas, sendo necessário introduzir na expressão (4.33) uma constante de normalização tal que $\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1$. Como temos $\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \vec{a}_i \cdot \langle \vec{\psi} | \vec{\psi} \rangle \cdot \vec{a}_i = \vec{a}_i \cdot \mathbf{S} \cdot \vec{a}_i$, essa constante de normalização é $1/\sqrt{\vec{a}_i \cdot \mathbf{S} \cdot \vec{a}_i}$. As funções de onda do elétron no sistema de N discos quânticos são então dadas por:

$$\Psi_i(\rho, z) = \frac{\vec{a}_i \cdot \vec{\psi}}{\sqrt{\vec{a}_i \cdot \mathbf{S} \cdot \vec{a}_i}} \quad (4.34)$$

Integrando a expressão (4.34) em relação a ρ , obtém-se a densidade de probabilidade do estado eletrônico i em um ponto qualquer do eixo z :

$$P_i(z) = \int_0^\infty \rho \Psi_i^2(\rho, z) d\rho \quad (4.35)$$

4.4. Desenvolvimento e extensão do modelo.

4.4.1. Implementação.

Figura 13: Diagrama de blocos do programa desenvolvido

O modelo teórico apresentado nos parágrafos anteriores foi desenvolvido com o software comercial *Mathematica* 2.2. A figura 13 apresenta o diagrama de blocos do programa. As variáveis de entrada são os raios e as alturas dos N discos, sendo os parâmetros utilizados no cálculo relacionados na tabela 3. Para se obter o valor do potencial de confinamento subtraímos o deslocamento energético produzido pela tensão de compressão do valor da discontinuidade da banda de condução na interface

GaAs/InAs na ausência de tensão. Tal valor é determinado segundo a referência [79] e equivale a 840 meV. O deslocamento produzido pela tensão é dado pelo produto desta e do potencial de deformação, resultando no valor de 330 meV. Obtemos, então, um potencial de confinamento total de 510 meV para o elétron. Como resultados, o programa determina a energia de cada um dos discos, as energias E_i dos N níveis dos sistema e as N funções $P_i(z)$, sendo estes resultados armazenados para posterior tratamento gráfico.

Tabela 3 : Parâmetros utilizados no cálculo dos estados eletrônicos.

Os valores foram retirados das referências [80,81].

Parâmetro		InAs	GaAs
Energia do gap (eV)	E_g	0,42	1,519
Massa efetiva do elétron	m_e^*	0,023	0,067
Massa efetiva dos buracos pesados	m_{hh}^*	$m_{\perp}$ 0,035 $m_{//}$ 0,341	0,45
Massa efetiva dos buracos leves	m_{lh}^*	$m_{\perp}$ 0,027 $m_{//}$ 0,088	0,082
Parâmetros de Luttinger	γ_1	19,67	-
	γ_2	8,37	-
Parâmetro de rede (Å)	a_0	6,0583	5,6533
Potencial de deformação (eV)	a	- 6,08	-8,33
Tensão	$\varepsilon_{//}$	-0,0716	
	$\varepsilon_{\perp}$	0,0778	
Deslocamento das bandas (eV)	ΔE_c	0,84	
	ΔE_v	0,27	

4.4.2. Extensão ao caso dos buracos.

O modelo é desenvolvido para o cálculo das energias e funções de onda dos elétrons podendo, porém, ser estendido ao caso dos buracos alterando-se apenas alguns parâmetros. Neste caso, o potencial eletrostático é determinado da mesma maneira que para os elétrons, considerando-se a discontinuidade energética e o potencial de deformação relativos à banda de valência. Além disso, a tensão de compressão leva à degenerescência da banda de valência, separando as banda de buracos leves e buracos pesados. Devido à natureza da tensão, a banda de mais alta energia é a banda de buracos pesados[82]. Assim, não é preciso efetuar o cálculo para o caso dos buracos leves, já que estes não participarão das recombinações por possuírem uma energia menor.

Além disso, a tensão modifica as massa efetivas dos buracos de acordo com os parâmetros de Luttinger γ_1 e γ_2 [83]:

$$\begin{aligned} m_{\perp}^{hh} &= \frac{1}{\gamma_1 - 2\gamma_2} & m_{\parallel}^{hh} &= \frac{1}{\gamma_1 + \gamma_2} \\ m_{\perp}^{lh} &= \frac{1}{\gamma_1 + 2\gamma_2} & m_{\parallel}^{lh} &= \frac{1}{\gamma_1 - \gamma_2} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Assim, utilizamos $m_{\perp}^{hh}$ como massa efetiva do buraco no InAs para a resolução da parte vertical do problema do disco isolado, enquanto $m_{\parallel}^{hh}$ é utilizada para a resolução da parte horizontal.

4.5. Limitações do modelo.

Uma primeira limitação do modelo para sua aplicação em casos reais de super-redes de pontos quânticos é a aproximação da geometria dos pontos quânticos. No modelo, por razões de simplicidade nos cálculos, adotamos uma geometria de disco para descrever o ponto quântico. Os resultados das caracterizações estruturais em tais sistemas mostram, porém, que os QDs têm forma de lente ou de pirâmide truncada. Portanto, ao considerarmos o ponto quântico como um disco, cometemos um erro sobre a sua forma, e provavelmente sobre suas dimensões.

No entanto, é difícil avaliar o erro acarretado pela aproximação da geometria do QD. Como indicação, a comparação* dos nossos resultados com resultados obtidos para uma pirâmide perfeita[33] revela uma diferença de 20 meV na energia do estado eletrônico fundamental. Por outro lado, tratando-se de uma pirâmide truncada, o erro cometido pela aproximação de disco é principalmente um erro sobre a dimensão radial do ponto quântico. Já que essa direção não possui o maior grau de confinamento, acreditamos razoável considerar que o erro cometido não acarretará em modificações importantes no resultado do cálculo.

O programa também apresenta outra limitação relacionada à metodologia matemática escolhida para o desenvolvimento do modelo. De fato, adotamos no modelo uma aproximação matemática que consiste na separação das variáveis ρ e z para o cálculo do estado fundamental de um disco isolado. Rigorosamente, não se

* Para essa comparação, o diâmetro do disco foi escolhido igual à dimensão da base da pirâmide e a altura do disco determinada igualando os volumes do disco e da pirâmide.

pode escrever $\psi(\rho, z) = \varphi(\rho)\phi(z)$ e o problema deve ser resolvido em conjunto nas duas dimensões, tornando mais complexa a resolução do problema. No entanto, foi mostrado que em razão da grande diferença de confinamento nas direções vertical e radial, o erro cometido é pequeno[77]. Marzin *et al.*[84] mostraram que resultados obtidos por este método constituem uma boa aproximação para os resultados obtidos por métodos puramente numéricos. Hawrylack *et al.*[85] conseguiram reproduzir resultados experimentais em pontos quânticos de InGaAs a partir de um modelo baseado na separação das variáveis.

Finalmente, o modelo tem uma restrição importante por considerar somente o estado fundamental de cada disco. Assim, os N estados calculados não são, necessariamente, os N estados de mais baixa energia do sistema, já que podem existir níveis intermediários formados pelo acoplamento eletrônico entre estados excitados dos discos. Tal aproximação é de grande importância pois a função de onda total é determinada considerando-se somente a base das funções de onda dos estados fundamentais dos discos isolados. Em particular, a aproximação das ligações fortes tal qual escrita na equação (4.25) perde a sua validade se certos níveis fundamentais dos discos isolados se encontrarem perto da ressonância com níveis excitados de outros discos.

Há de se verificar, portanto, qual a posição energética destes estados excitados. Segundo calculado, o confinamento vertical produz um único estado para discos de altura inferior a 90 Å. Para discos de altura em torno de 25 Å, o confinamento lateral produz um estado adicional para raios superiores a 70 Å, sendo tal estado, porém, encontrado no contínuo de estados da banda de condução do GaAs para raios

inferiores a 90 Å (vide figura 14). Energias similares podem então ser obtidas para o estado excitado de um disco de grandes dimensões e o estado fundamental de um disco muito menor. Como exemplo, a energia do estado fundamental para um disco de 20 Å de altura e 50 Å de raio (367 meV) está acima da energia do estado excitado de um disco de 40 Å de altura e 100 Å de raio (340 meV).

A aproximação das ligações fortes deixará, portanto, de ser válida se tivermos discos próximos e de dimensões laterais muito diferentes, o que na prática é pouco provável acontecer.

Figura 14: Energias do estado fundamental e do estado excitado de discos de 20 Å (quadrados), 25 Å (círculos) e 30 Å (triângulos) de altura em função do seu raio.

A zona hachurada representa o contínuo de estados do GaAs.

5. Análise estrutural das super-redes

As caracterizações estruturais das super-redes de pontos quânticos foram realizadas através de microscopia eletrônica de transmissão em colaboração com o Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) em Toulouse, na França. Foram utilizados dois microscópios eletrônicos Philips CM20 e CM30 ST, emitindo feixes de elétrons de no máximo, 200 e 300 keV, respectivamente. Neste último caso, a energia dos elétrons permite uma resolução espacial de 2 Å, o que possibilita a observação da amostra em alta resolução.

As amostras foram observadas em seção transversal, já que esta é a única maneira de observação que permite a visualização de todas as camadas de pontos quânticos da super-rede. A espessura das amostras foi reduzida até algumas dezenas de micrômetros pela técnica de polimento mecânico manual segundo o procedimento detalhado no parágrafo 3.3.2.3. A técnica de bombardeamento iônico foi, em seguida, usada para se obter regiões suficientemente finas possibilitando a observação no microscópio eletrônico.

5.1. Procedimento experimental das observações.

O porta-amostra do microscópio possui um sistema de inclinação da amostra em torno de dois eixos perpendiculares ao feixe de elétrons, permitindo alinhar o feixe de elétrons com uma direção cristalográfica específica da amostra. No caso da observação dos semicondutores III-V, procura-se alinhar o feixe com a direção cristalográfica $\langle 011 \rangle$ para a obtenção da imagem de difração característica esquematizada na figura 15. Refere-se então ao azimute $\langle 011 \rangle$. O diafragma de abertura é, em seguida, colocado de tal maneira que somente uma das reflexões da figura 15 contribuirá na formação da imagem real da amostra, sendo geralmente usadas as reflexões (200) ou (400) para cristais orientados na direção cristalográfica $\langle 100 \rangle$.

Figura 15 : Imagem de difração esquematizada para a estrutura diamante no azimute $\langle 011 \rangle$. O símbolo (*) indica uma reflexão inexistente para um cristal monoatômico.

A figura 15 é meramente esquemática não restituindo, portanto, a diferença de intensidades entre as reflexões, sendo essas intensidades dadas pelo quadrado do fator de estrutura da equação (3.9) e apresentadas na tabela 3. Para o caso do GaAs,

temos $f_{Ga}=7,2$ e $f_{As}=7,3$ [86], e as intensidades resultantes estão apresentadas na tabela 4. Assim, a intensidade das reflexões (000) e (400) é muito maior que a da reflexão (200), sendo mais fácil localizá-las na imagem de difração. No entanto, essas duas reflexões intensas apresentam desvantagens: a imagem real formada pela reflexão central (000) tem pouco contraste, e a reflexão (400), por estar localizada longe do eixo ótico, produz uma imagem real com algumas aberrações.

Tabela 4 : Intensidade das reflexões (000), (200) e (400) no caso do GaAs.

Reflexão	(000)	(200)	(400)
$ F ^2$	$(f_{Ga} + f_{As})^2$	$(f_{Ga} - f_{As})^2$	$(f_{Ga} + f_{As})^2$
Valor de $ F ^2$	3457	1,5	3457

Por outro lado, apesar da sua fraca intensidade, a reflexão (200) apresenta duas vantagens para a observação das amostras investigadas. Em primeiro lugar, o contraste da imagem obtida com esta reflexão é altamente sensível à diferença de espécies químicas na amostra, em razão da importância dos fatores de espalhamento atômicos no cálculo da intensidade. No caso da heteroestrutura InAs/GaAs, a razão $[(f_{In} - f_{As})/(f_{Ga} - f_{As})]^2$ dos fatores de estrutura do InAs e do GaAs é igual a 50, sendo assim esperado um forte contraste entre os dois materiais nas imagens obtidas.

Em segundo lugar, a imagem é formada somente pelos elétrons difratados por planos cristalográficos do tipo (200), ou seja, planos paralelos ao plano de crescimento da estrutura investigada. Desta maneira, a imagem obtida contém unicamente informações sobre estes planos.

As observações de TEM das super-redes de pontos quânticos foram portanto realizadas em campo escuro selecionando-se a reflexão (200).

5.2. Observação dos pontos quânticos por TEM.

5.2.1. Camada simples de QDs.

Antes de se investigar as propriedades estruturais das super-redes de QDs, observamos por TEM uma amostra contendo uma única camada de QDs. A figura 16 apresenta uma imagem de TEM obtida nesta amostra com a reflexão (200). As zonas escuras provêm do contraste químico devido à presença do material InAs e da modificação do espalhamento dos elétrons causada pela tensão ao seu redor. De fato, o material GaAs situado na proximidade dos QDs não está relaxado e, portanto, não satisfaz a relação de Bragg da equação (3.6) devido à modificação do seu parâmetro de rede pela tensão.

Figura 16 : Imagem de TEM de uma única camada de QDs de InAs obtida com a reflexão (200).

Observa-se claramente a presença dos pontos quânticos, bem como da fina camada bidimensional (“*wetting layer*”) formada durante a transição de modo de crescimento SK. Pode-se constatar que a interface entre o GaAs e o InAs é abrupta, devido à interrupção de crescimento realizada antes e após a deposição do InAs. Além disso, a amostra não apresenta nenhum tipo de defeito estrutural na porção observada.

Podemos também determinar, através da figura 16, algumas informações sobre o tamanho e a geometria dos pontos quânticos, que são características importantes por influírem na distribuição da tensão ao redor do ponto quântico e, portanto, nas condições de formação dos pontos quânticos das camadas superiores. Em primeira aproximação, a geometria dos QDs pode ser estimada como piramidal em razão do perfil triangular observado na figura 16. Os valores e desvios médios obtidos para a base e altura dessas pirâmides são, respectivamente, $(106 \pm 6) \text{ \AA}$ e $(33 \pm 3) \text{ \AA}$, em concordância com trabalhos já publicados[38,87], sendo o erro na medida estimado em $\pm 2 \text{ \AA}$. No entanto, uma determinação precisa, tanto do tipo de geometria, como das dimensões dos QDs é delicada pois como mencionado anteriormente o contraste da imagem não fornece a localização exata da interface entre o ponto quântico e a camada de GaAs.

Além disso, não se sabe exatamente em qual medida as dimensões aparentes na imagem de TEM correspondem às dimensões reais dos pontos quânticos. De fato, existe a possibilidade de uma parte do QD ter sido arrancada durante a redução de espessura da amostra. Neste caso, as dimensões aparentes dos QDs são inferiores às suas dimensões reais. Segundo Kienzle *et al.*[88] que investigaram este problema no caso de QDs de Ge/Si, tal fenômeno leva a subestimar em 10 % o tamanho real dos QDs numa amostra de espessura 100 nm. No entanto, os pontos quânticos de Ge considerados neste trabalho têm dimensões laterais de 850 $\text{\AA}$, ou seja, são 6 vezes maiores que os QDs de InAs da figura 16. A probabilidade de termos um ponto quântico de InAs incompleto numa amostra de 100 nm de espessura é, portanto, muito menor, sendo, conseqüentemente, muito menor o erro cometido na determinação das dimensões dos QDs.

5.2.2. Super-redes de pontos quânticos.

A figura 17 apresenta a seção transversal de uma super-rede possuindo 3 camadas de pontos quânticos espaçadas de 50 Å. Observa-se claramente a presença dos pontos quânticos, assim como seu perfeito alinhamento na direção vertical, formando colunas. Nesta figura, todos os pontos quânticos da camada inferior resultam em QDs alinhados nas camadas subseqüentes, o que mostra uma excelente correlação vertical entre as camadas de QDs.

Figura 17 : Microestrutura de uma super-rede de pontos quânticos possuindo 3 camadas de QDs espaçadas de 50 Å.

O alinhamento vertical dos pontos quânticos é um fenômeno comumente observado em super-redes de QDs. Os campos de tensão produzidos pela presença de um ponto quântico se propagam na camada de espaçamento e diminuem localmente a energia de superfície acima da ilha[39]. Estes mínimos de energia constituem pontos de nucleação preferencial para as novas ilhas durante uma nova deposição de InAs. Assim, novos pontos quânticos de InAs são formados acima dos QDs existentes. Obviamente, tal processo depende dos valores relativos do alcance dos campos de tensão e da espessura da camada de espaçamento. Este ponto será discutido na seção 5.3.

Os QDs da figura 17 também não possuem mais o perfil triangular observado na figura 16. Os pontos quânticos da super-rede apresentam um perfil mais achatado como se fossem em forma de lente. Ledentsov *et al.* [48] propuseram uma explicação baseada na segregação de material segundo a qual os átomos de Índio escapam do topo da pirâmide de InAs durante o crescimento da camada de espaçamento, deixando QDs sob a forma de pirâmide truncada. A altura desses QDs depende da taxa de evaporação dos átomos de índio, ou seja, da cinética do crescimento.

Nota-se além disso que, em alguns casos, os QDs da última camada parecem maiores que os da primeira camada, como já reportado em resultados de microscopia de transmissão [89,90], de tunelamento [53,54,91] e de força atômica [47]. A base dos pontos quânticos da primeira camada tem ~ 98 Å, enquanto esse valor é de ~ 112 Å para os da última camada, com um desvio médio de ± 5 Å. Tal observação não pode ser atribuída a uma inclinação das colunas perpendicularmente ao plano da imagem, pois se observaria também uma inclinação de certas colunas no plano da imagem devido à isotropia do material. Por outro lado, a altura dos QDs também aumenta de 18 Å na primeira camada para 22 Å na última, com um desvio médio de ± 2 Å. Acreditamos portanto que, em certas colunas, o tamanho dos pontos quânticos aumenta à medida que novas camadas de QDs são depositadas.

Este aumento das dimensões dos QDs é, provavelmente, uma consequência direta do fenômeno anterior, sendo que ocorre uma transferência de material das camadas inferiores para as superiores. Assim, os átomos de Índio que escapam do topo de uma pirâmide são incorporados na estrutura durante a deposição da próxima camada de QDs, produzindo desta maneira pontos quânticos maiores. Por outro lado, é também possível que, devido aos mínimos locais de energia na superfície, haja uma

difusão de material das WLs para os QDs, formando QDs maiores e WLs mais finas. A verificação por TEM desta última hipótese é relativamente difícil em razão do contraste de tensão entre InAs e GaAs.

5.2.3. Influência do número de camadas de QDs.

O aumento de tamanho dos pontos quânticos de uma camada para a próxima pode ser prejudicial para as propriedades ópticas das super-redes. Em primeiro lugar, pontos quânticos de dimensões diferentes têm níveis de energia distintos, enfraquecendo um possível acoplamento eletrônico entre eles. Um acoplamento fraco implica por exemplo um tempo de vida reduzido devido à localização da função de onda, sendo indesejável para atingir o limiar de inversão de população em lasers. Por outro lado, pontos quânticos muito grandes podem relaxar sua tensão de compressão através da formação de defeitos estruturais que deterioram as propriedades ópticas.

Visando a investigação das modificações causadas em amostras com um maior número de camadas, realizamos caracterizações estruturais nas super-redes possuindo 7 e 15 camadas de pontos quânticos espaçadas de 50 Å. Observou-se fenômenos similares nessas duas amostras, sendo uma imagem obtida com a super-rede de 15 camadas apresentada na figura 18. As 15 camadas de molhamento (*'wetting layers'*) de InAs são visíveis, sendo seu espaçamento medido em (53 ± 2) Å, em concordância com os parâmetros do crescimento. Essas camadas parecem onduladas na imagem, porém permanecem relativamente planas até o topo da estrutura. Nota-se também a presença dos QDs, bem como seu alinhamento na direção de crescimento, como já visto na figura 17.

Figura 18 : Microestrutura de uma amostra de super-rede de pontos quânticos com 15 camadas espaçadas de 50 Å.

No entanto, vários novos fenômenos podem ser observados em relação à figura 17. Na parte esquerda da imagem, indicado pela letra *a*, distingue-se na camada inferior dois pontos quânticos relativamente próximos. Eles vão se aproximando nas camadas subseqüentes, até aproximadamente a sexta camada, na qual eles finalmente se juntam para formar uma única coluna acima do QD situado à direita na camada inferior, de maneira que temos a impressão de que o segundo ponto quântico foi “absorvido”. De fato, a interação dos campos de tensão de dois QDs muito próximos produz um único mínimo de energia na superfície da camada de espaçamento, o que leva à nucleação de um único ponto quântico na próxima camada.

Embora seja mais raro (e não visível na figura 18), o fenômeno oposto, no qual uma única coluna de QDs dá progressivamente origem a duas colunas distintas, também é observado. Em geral, ocorre nucleação de uma pequena ilha junto a uma ilha de dimensão maior, sendo que as duas vão se afastando a medida que novas camadas de QDs são adicionadas. A transferência de material entre as duas ilhas faz com que as suas dimensões convirjam.

Por outro lado, algumas colunas apresentam um certo desvio do alinhamento vertical dos pontos quânticos em relação à direção de crescimento. Assim, os QDs da coluna indicada pela letra *b* na figura 18 se deslocam progressivamente para a direita quando novas camadas são depositadas. Dentro do retângulo pontilhado, observa-se que até aproximadamente a décima camada, os pontos quânticos mudam de posição de tal maneira que a distância entre eles se torna mais uniforme. De fato, os QDs da última camada são separados de 24 ± 1 Å, enquanto esse valor é de 20 ± 3 Å na primeira camada.

Esses dois fenômenos indicam que o sistema constituído pelos pontos quânticos da super-rede experimenta um novo tipo de auto-organização. Tanto a agregação/separação de QDs, quanto o seu deslocamento progressivo permite alcançar uma configuração mais ordenada em relação à distribuição aleatória da primeira camada. Acreditamos que este novo tipo de auto-organização ocorra devido aos campos de tensão gerados pelos pontos quânticos. As referências [56] e [92] simularam os efeitos do estresse na nucleação de novas ilhas em super-redes de pontos quânticos, revelando que o empilhamento das camadas de QDs leva a uma melhor uniformidade dos tamanhos dos pontos quânticos e do espaçamento lateral entre eles. Além disso, mostraram que as mudanças mais significativas ocorrem nas 10 primeiras camadas, como visualizado na figura 18.

Finalmente, é possível observar, na figura 18, a aparição de linhas oblíquas, indicadas pelas letras *c*. Essas linhas têm origem em regiões altamente perturbadas da amostra e correspondem à formação de defeitos estruturais. Tais defeitos são também encontrados na super-rede de 7 camadas de QDs, porém, com frequência menor. Nas

duas amostras, essas linhas oblíquas são o único tipo de defeito observado. Quanto à sua natureza, não acreditamos que sejam deslocamentos por se tratar de defeitos lineares (as deslocamentos têm geralmente um aspecto mais sinuoso) e por não termos conseguido determinar suas condições de extinção. De fato, se o vetor de Burgers $\vec{b}$ da deslocamento for perpendicular ao vetor $\vec{g}$ característico da reflexão utilizada, a deslocamento não aparece na imagem[93]. Entretanto, os defeitos sempre foram visualizados nas observações realizadas com as reflexões (400), (220) e (111). Desta forma, acreditamos que as linhas observadas na figura 18 correspondam a defeitos bidimensionais relacionados a imperfeições no empilhamento atômico do cristal.

Faltas de empilhamento (FE), que são defeitos causados pela ausência de um plano atômico na estrutura, apareceriam mais finas que as linhas da imagem. Acreditamos, portanto, que estes defeitos sejam micromacclas (MM). Uma maccla é uma região do cristal que sofreu uma rotação de 180° ao redor de uma certa direção cristalográfica, produzindo um cristal ‘espelho’ do cristal original (vide figura 19). Adotamos a terminologia micromacclas pois os defeitos observados concernem, no máximo, uma meia dúzia de planos cristalográficos.

Essas micromacclas são orientadas segundo duas direções simétricas que formam um ângulo de 35° com a direção de crescimento [100], ou seja, são paralelos aos planos cristalográficos (111) da amostra (ângulo de 35,25 ° com [100]). Supomos desta forma que os defeitos observados na figura 18 são micromacclas envolvendo um número reduzido de planos (111). Micromacclas similares já foram observadas em estruturas de pontos quânticos[37,41].

influência, realizamos uma investigação quantitativa sistemática das propriedades estruturais de super-redes contendo um número fixo de camadas de pontos quânticos (sete) com espaçamentos variáveis entre 40 e 130 Å.

5.3.1. Metodologia.

Para tal investigação, as imagens de microscopia são digitalizadas e ampliadas até se atingir a escala $1:10^6$. Uma rede regular de pontos de passo 0,1 mm é então superposta à imagem e cada QD aproximado por um retângulo cujos vértices pertencem a essa rede. Assim, asseguramos um erro de medida constante para todas as amostras investigadas, sendo esse estimado em $\pm 1,5$ Å. Determina-se assim a altura, base e posição de cada retângulo, sendo esses valores utilizados para estabelecer estatísticas (histogramas das distribuições e valores médios) da altura, do diâmetro e da separação horizontal dos QDs para cada camada da super-rede. Para tais estatísticas foram considerados cerca de 150 QDs em cada amostra, menos para a super-rede de 130 Å de espaçamento, para a qual somente 80 QDs puderam ser medidos.

Os resultados são apresentados nas figuras 20 a 24 para espaçamentos variando, respectivamente, de 130 Å a 40 Å. Cada uma dessas figuras é constituída de quatro painéis mostrando uma imagem de TEM da amostra (d) e os gráficos da altura média dos QDs (a), do seu diâmetro médio (b) e da distância média entre QDs vizinhos (c) para cada camada da super-rede. Os valores mínimos e máximos de cada um destes três gráficos são os mesmos para todas as amostras, sendo assim mais fácil a comparação entre os resultados.

Finalmente, foi estabelecido o fator de correlação vertical (FCV) para se quantificar o grau de alinhamento vertical dos pontos quânticos nas amostras apresentando este fenômeno. O FCV traduz a correlação entre as posições dos pontos quânticos em camadas sucessivas e é definido como:

$$FCV = \begin{cases} 0 & \text{para } |x_{i+1} - x_i| > R_i \\ 1 - \left(\frac{|x_{i+1} - x_i|}{R_i} \right)^2 & \text{para } |x_{i+1} - x_i| < R_i \end{cases} \quad (5.1)$$

onde x_i e R_i são, respectivamente, a posição e o raio do QD na camada inferior e x_{i+1} a posição do QD na camada superior.

5.3.2. Resultados e interpretações.

5.3.2.1. Espaçamento de 130 Å

A microestrutura da super-rede contendo camadas de QDs espaçadas de 130 Å está apresentada na figura 20c. De um ponto de vista qualitativo, não existe correlação evidente entre as posições dos pontos quânticos em camadas sucessivas, embora ocorra o alinhamento vertical entre certos QDs, formando pares verticais, já que tal alinhamento raramente se repete uma segunda vez. Também não se nota aparente modificação de diâmetro ou altura dos QDs.

De maneira mais quantitativa, a altura média dos pontos quânticos se encontra entre 22 e 28 Å, sendo as distribuições dos valores medidos muito alargadas (desvio médio de até ± 25 %). Além disso, os valores médios não parecem seguir um comportamento definido, não sendo observada correlação entre a altura dos QDs numa dada camada e na camada seguinte.

Figura 20: Valores médios (a) da altura e (b) do diâmetro dos QDs em camadas espaçadas de 130 Å, e imagem de TEM (c) de tal estrutura.

Figura 21: Valores médios (a) da altura, (b) do diâmetro e (c) da separação horizontal dos QDs em camadas espaçadas de 100 Å, e imagem de TEM (d) de tal estrutura.

Os valores obtidos para o diâmetro dos QDs, no entanto, apresentam poucas variações, permanecendo quase constante em torno de 100 Å, com exceção das duas primeiras camadas para as quais se encontra valores ligeiramente inferiores. O leve aumento de diâmetro nas cinco últimas camadas provavelmente ocorre devido à formação de QDs maiores nos pares verticais.

Devido ao caráter aleatório das posições dos pontos quânticos, a distância entre os QDs e o FCV não representam dados pertinentes e, portanto, não foram determinados.

Na figura 20c observa-se também uma micromacla (MM) que se estende até a superfície da amostra. Este defeito nasce na primeira camada de QDs, o que indica que, ao contrário dos defeitos observados na figura 18, ele não é causado por modificações estruturais dos QDs. Ao redor do ponto de início da micromacla, o contraste escuro estendido na camada de espaçamento indica a presença de uma forte tensão. Acreditamos que a formação desta micromacla é o resultado do relaxamento da tensão numa ilha demasiadamente grande, formada pela coalescência de alguns pontos quânticos. De fato, foi mostrado que o processo de coalescência dos pontos quânticos tem seu início após a deposição de 3 MC de InAs[30].

Essas observações mostram que para camadas de pontos quânticos espaçadas de 130 Å, os campos de tensão criados por QDs (de altura média 25 Å) numa camada não tem efeito na camada seguinte. As camadas assim distantes podem, portanto, ser consideradas como independentes, sendo a super-rede um conjunto de camadas individuais de pontos quânticos.

5.3.2.2. Espaçamento de 100 Å

Podemos observar na figura 21d que a redução de 30 Å (~ equivalente à altura de um QD) da espessura da camada de espaçamento tem um efeito drástico no alinhamento vertical dos pontos quânticos, embora sua correlação vertical não seja ainda perfeita, resultando em valores médios do FCV em torno de 0,5. No entanto, o aumento do FCV com o número de camadas (tabela 5), indica que a estrutura tende a ficar mais organizada quando novas camadas são adicionadas.

Tabela 5: Valores médios do FCV para camadas de QDs espaçadas de 100 Å.

Camada	1	2	3	4	5	6
FCV	0,340	0,406	0,381	0,573	0,631	0,637

Nas três primeiras camadas desta super-rede observa-se pontos quânticos relativamente pequenos, porém em grande quantidade. Com o aumento do número de camadas, os QDs menores progressivamente desaparecem em proveito dos maiores, cujas dimensões aumentam. Nas camadas subsequentes, o fenômeno se torna mais raro porém sem desaparecer totalmente, o que leva à formação de colunas incompletas de QDs. Tais modificações são relacionadas à modulação da energia de superfície pelos QDs da camada inferior, criando mínimos de energia mais ou menos estendidos, favorecendo ou não a nucleação de novas ilhas.

Uma análise quantitativa das características dos pontos quânticos revela que a sua altura aumenta monotonamente com o número de camadas, com uma taxa de 1 Å por camada. O diâmetro e a separação horizontal dos QDs também aumentam com o número de camadas. No entanto, ambos se estabilizam após a quinta camada, com os valores respectivos de 120 Å e 25 nm. De fato, o desaparecimento dos QDs menores

deixa um espaço maior entre os QDs remanescentes. Além disso, o material destinado à formação dos QDs que desapareceram é incorporado aos QDs remanescentes, tornando-os maiores. É interessante notar que nas últimas camadas, a relação entre diâmetro e separação dos QDs (a separação é o dobro do diâmetro) produz uma configuração periódica dos campos de tensão na superfície, criando um equilíbrio para a nucleação de novos pontos quânticos. O excesso de material produzido pela segregação ao longo da estrutura é acomodado por um aumento constante da altura dos QDs, já que os parâmetros laterais chegaram numa situação de equilíbrio.

Na figura 21d, certos lugares da camada de proteção (sinalizados por M) apresentam padrões de interferências conhecidos como interferências de Moiré. Este fenômeno corresponde à dupla reflexão dos elétrons em lâminas cristalinas de orientação diferente[71]. A localização desta interferência perto do furo produzido pelos íons sugere a presença, neste lugar, de um fragmento da amostra arrancado durante o bombardeamento iônico da mesma, não tendo, portanto, nenhuma relação com a presença dos pontos quânticos.

Uma separação vertical de 100 Å entre camadas de QDs é, portanto, suficiente para que os campos de tensão dos QDs maiores induzam a nucleação de novas ilhas verticalmente alinhadas. Nesta super-rede, o mecanismo predominante responsável pelas modificações estruturais dos QDs é o desaparecimento das ilhas pequenas (por falta de nucleação ou por agregação) devido aos campos de tensão. Desta maneira, a estrutura atinge uma configuração estável no plano de crescimento após a quinta camada de QDs.

5.3.2.3. Espaçamento de 70 Å

A figura 22d apresenta a microestrutura de uma super-rede cujas camadas estão distantes de 70 Å. Ao longo da estrutura, observa-se nitidamente modificações da altura e do diâmetro dos pontos quânticos, bem como o seu alinhamento vertical, sendo melhor que o da amostra anterior. Nota-se também a presença de uma micromacla no meio da estrutura, porém de curto alcance.

A determinação dos parâmetros estruturais dos pontos quânticos aponta uma correlação vertical quase perfeita (vide tabela 6). Assim, somente 10 % dos QDs da primeira camada não dão origem a uma coluna inteira.

Tabela 6: Valores médios do FCV para camadas de QDs espaçadas de 70 Å.

Camada	1	2	3	4	5	6
FCV	0,922	0,995	0,987	0,991	0,995	0,947

A altura dos QDs é constante, e fica em torno de 25 Å, menos para a primeira e a quinta camada (fig. 22a). O diâmetro dos QDs segue um comportamento idêntico, apresentando um valor constante em torno de 93 Å, menos para a primeira camada, na qual ele é de 80 Å. Os QDs são menores na primeira camada em razão da ausência de mínimos de energia que facilitariam sua nucleação. A razão do aumento de altura na quinta camada, entretanto, não está clara.

A distância entre os QDs não apresenta muitas variações, já que nas camadas superiores se repetem as características encontradas na primeira camada. O leve aumento das distâncias nas últimas camadas é provavelmente uma consequência dos desaparecimento progressivo da pequena fração de pontos quânticos que não dão origem a uma coluna completa.

Figura 22: Valores médios (a) da altura, (b) do diâmetro e (c) da separação horizontal dos QDs em camadas espaçadas de 70 Å, e imagem de TEM (d) de tal estrutura.

Figura 23: Valores médios (a) da altura, (b) do diâmetro e (c) da separação horizontal dos QDs em camadas espaçadas de 50 Å, e imagem de TEM (d) de tal estrutura.

É interessante notar que nesta super-rede, as características dos QDs na primeira camada são as mesmas que na super-rede anterior. No entanto, com um espaçamento de 70 Å a super-rede apresenta um melhor alinhamento vertical e atinge uma configuração estável quanto às dimensões e posições dos QDs a partir da segunda camada devido à criação de um número maior de sítios de nucleação. A consequência direta deste fenômeno é que os QDs têm diâmetro e separação menores pois não ocorre transferência de matéria para avolumá-los.

5.3.2.4. Espaçamento de 50 Å

Na super-rede possuindo uma camada de espaçamento de 50 Å (fig. 23), as camadas são tão densas em pontos quânticos que esses ficam muito próximos entre si. Tal proximidade faz com que ocorrências de agregação de QDs sejam frequentes nas duas primeiras camadas.

No entanto, as dimensões dos QDs parecem sofrer poucas modificações após a segunda camada. De fato, sua altura permanece constante em torno de 22 Å, sendo levemente inferior na primeira camada e superior na última. O seu diâmetro aumenta de 68 Å na primeira camada para 96 Å na terceira camada, a partir da qual se estabiliza. Da mesma forma que no caso anterior, a agregação dos QDs provoca o aumento das suas dimensões nas primeiras camadas da estrutura. A altura dos QDs aumenta na última camada devido à incorporação do material durante o crescimento da camadas anteriores.

Como consequência adicional, o desaparecimento dos QDs causado pelo processo de agregação leva a um aumento da distância entre QDs vizinhos de 12 nm na primeira camada para 17 nm na quinta camada. Apesar do desaparecimento de

certas ilhas, o alinhamento vertical dos QDs é excelente, resultando em valores altos do fator de correlação vertical (Tabela 7).

Tabela 7: Valores médios do FCV para camadas de QDs espaçadas de 50 Å.

Camada	1	2	3	4	5	6
FCV	0,928	0,931	0,948	0,987	0,973	0,987

Observa-se na figura 23d a presença de algumas micromaclas de curto alcance porém maior que no caso anterior. Estes defeitos são também encontrados com mais frequência que na super-rede possuindo uma camada de espaçamento de 70 Å. Eles provêm do relaxamento da super-rede proporcionado pelo aumento relativo de volume do material InAs na estrutura devido à redução da camada de espaçamento.

O espaçamento de 50 Å entre as camadas de QDs parece dificultar a reorganização dos QDs na estrutura. As modificações das dimensões dos QDs são pequenas pois realizadas somente nas primeiras camadas por agregação de ilhas. Nas camadas subseqüentes, a movimentação superficial dos átomos é limitada pela alta densidade de sítios de nucleação que reduz o seu comprimento de difusão. Por outro lado, a proximidade dos QDs deixa pouco material para ser agregado. Como resultado, obtém-se QDs de dimensões constantes, menos na última camada em razão da segregação de material na estrutura toda.

5.3.2.5. Espaçamento de 40 Å.

A principal característica observada na imagem de TEM da super-rede com camadas de QDs espaçadas de 40 Å (fig. 24) é o grande número de micromaclas

Figura 24: Valores médios (a) da altura, (b) do diâmetro e (c) da separação horizontal dos QDs em camadas espaçadas de 40 Å, e imagem de TEM (d) de tal estrutura.

(indicadas pelos marcadores), que se estendem em certos casos até a superfície da amostra. Todos esses defeitos nascem na última camada, onde os pontos quânticos são altamente tensionados como indica o alto contraste escuro ao seu redor. De fato, devido ao baixo espaçamento entre as camadas de QDs, ocorre relaxamento da tensão da super-rede através da transferência de parte da tensão para a camada de espaçamento de GaAs. A tensão que existe entre a super-rede e a camada de proteção, ambas relaxadas e com volumes importantes, está portanto concentrada na última camada de pontos quânticos. Esta tensão concentrada é então minimizada pela formação de micromaclas.

Na figura 24d, distingue-se as colunas de QDs pelo contraste mais escuro. Os QDs são alinhados na direção vertical com um alto grau de correlação vertical (Tabela 8), não sendo observada modificação aparente da sua altura. No entanto, a proximidade das camadas de QDs na direção vertical dificulta uma determinação precisa dos parâmetros, podendo acarretar um erro maior nas medidas.

Tabela 8: Valores médios do FCV para camadas de QDs espaçadas de 40 Å.

Camada	1	2	3	4	5	6
FCV	0,890	0,967	0,947	0,845	0,959	0,841

Quantitativamente, os valores determinados são menores que para as outras amostras, o que pode ser parcialmente explicado pela dificuldade na medição devido à proximidade dos QDs em ambas as direções. Os valores determinados para a altura, o diâmetro e a separação dos QDs são em torno, respectivamente, de 18 Å, 70 Å e 10 nm independentemente da camada considerada. A altura dos QDs é, entretanto,

maior para a última camada, provavelmente em razão da incorporação de grande parte do material segregado nas camadas inferiores.

5.3.3. Síntese dos resultados.

A análise dos resultados apresentados nos parágrafos anteriores nos permite estabelecer a relação dos fenômenos induzidos pela redução do espaçamento entre as camadas de pontos quânticos:

►► Aumento dos sítios de nucleação na camada seguinte causado pela maior influência dos campos de tensão produzidos pelos QDs já formados. Tal aumento tem, por sua vez, duas consequências principais:

a) um aumento do grau de alinhamento vertical dos QDs,

b) uma estabilização do diâmetro e da separação dos QDs através da redução do comprimento de difusão do material no plano de crescimento

►► Aumento de altura dos QDs na última camada, já que é diminuída a incorporação deste material por formação de liga nas camadas de espaçamento em razão da menor espessura dessas camadas.

►► Aumento do número de micromaclas. O decréscimo da razão volumétrica entre InAs e GaAs na super-rede proporciona um certo relaxamento da estrutura. A tensão fica então concentrada na interface entre a super-rede e a camada de proteção, isto é, na última camada de pontos quânticos, sendo que ocorre formação de micromaclas para minimizá-la.

Constatamos, portanto, que a redução do espaçamento entre as camadas de pontos quânticos não traz somente benefícios para a estrutura. De fato, tal redução contribui, por um lado, para o melhoramento do grau de alinhamento e da uniformidade dos QDs e, por outro lado, para a degradação da estrutura, através da formação de micromaclas. No entanto, como esse último processo ocorre para espaçamentos baixos, existe uma certa espessura da camada de espaçamento para a qual as melhorias estruturais são significativas sem que haja ainda formação de defeitos. Neste presente estudo, obtemos tal configuração para camadas de pontos quânticos espaçadas de 70 Å.

5.4. Observações em alta resolução.

5.4.1. Procedimento das observações.

Vimos na seção 5.1. que uma imagem de microscopia convencional é formada selecionando-se uma só reflexão da imagem de difração, de tal modo que a imagem real obtida seja o resultado da difração do feixe de elétrons por planos cristalográficos de uma mesma família. No caso da microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HREM – “*High Resolution Electron Microscopy*”), a imagem é formada usando-se a reflexão central (000) junto com uma ou várias outras reflexões da imagem de difração. Os feixes assim selecionados vão produzir, no plano da imagem real, um sistema de interferências. Cada ponto de intensidade máxima deste sistema corresponde à projeção de colunas atômicas pertencendo aos planos cuja reflexão foi selecionada, segundo a direção do feixe de elétrons.

Essa técnica é muito eficiente, pois proporciona uma imagem da amostra em escala atômica. No entanto, a espessura da amostra é o principal fator limitante, não sendo sempre possível realizar observações em alta resolução, mesmo para as amostras observadas com sucesso em microscopia convencional.

Figura 25 : Projeção da rede cristalina do GaAs perpendicularmente à direção $[110]$.
As linhas pontilhadas (111) e (001) correspondem às projeções dos planos de tipo (111) e (001) .

No caso das observações realizadas, procurou-se, em primeiro lugar, alinhar rigorosamente o feixe incidente de elétrons com a direção $[110]$ do cristal. O diafragma de abertura foi em seguida colocado no eixo ótico, com uma abertura tal que as reflexões $(\bar{1}1\bar{1})$, $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}1)$ e $(\bar{1}\bar{1}1)$, ou seja, as quatro reflexões mais próximas da reflexão central (vide figura 15), participassem da formação da imagem real. Usou-se uma ampliação em torno de um milhão de vezes. Com essas condições experimentais, a imagem obtida é a projeção das colunas atômicas do cristal num plano (110) segundo a direção $[110]$, como esquematizado na figura 25.

Figura 26 : Imagem de HRTEM de uma super-rede constituída por 15 camadas de QDs espaçadas de 50 Å.

No entanto, a imagem final depende da resolução espacial do microscópio utilizado. Neste caso, o microscópio é um Philips CM30 ST cuja tensão de aceleração de 300 KV permite uma resolução espacial de 2 Å, não sendo possível a distinção entre as colunas de Ga e de As, pois o seu espaçamento é de 1.41 Å (fig. 25). A imagem final apresentará portanto pontos separados de 3.45 Å, cada ponto correspondendo à projeção de uma bi-coluna Ga-As.

5.4.2. Observações.

A figura 26 mostra uma imagem de alta resolução das 8 primeiras camadas de uma coluna de pontos quânticos obtida com uma super-rede de 15 camadas empilhadas. Os pontos quânticos de InAs e as regiões tensionadas do material GaAs aparecem escuros, sendo o formato do QD da primeira camada indicado na imagem. No entanto, a determinação das interfaces entre o GaAs e o InAs ainda não é fácil, embora os pontos correspondentes à projeção das bi-colunas In-As sejam maiores devido ao maior raio atômico do índio. Apesar disto, é possível visualizar as modificações da posição e do tamanho dos pontos quânticos. Estes deslocam-se para a direita devido à presença de uma segunda coluna localizada à esquerda da imagem, porém não visualizada na figura 26. Quanto ao seu tamanho, observa-se que os QDs não são de forma piramidal, como sugerido anteriormente, sendo os QDs das camadas superiores mais largos e de menor altura que nas camadas inferiores.

As camadas bidimensionais de InAs (indicadas por marcadores brancos ao lado direito da imagem) aparecem com pouco contraste, pois têm pouca diferença de parâmetro de rede com o GaAs. Os pontos quânticos das últimas camadas

representadas na imagem também aparecem mais claros em relação aos das primeiras camadas. É difícil dizer se tal observação é relacionada com as condições experimentais da observação da amostra ou com as suas propriedades estruturais intrínsecas. Considerando-se unicamente este último caso, podemos supor que os pontos quânticos das camadas superiores não são constituídos de InAs puro mas sim de uma liga de InGaAs devido à segregação do índio.

Finalmente, quando depositado sobre GaAs, o material InAs experimenta uma deformação tetragonal: ele está em compressão no plano (001), o que provoca um aumento do seu parâmetro de rede na direção [001], $a_{[001]}$. Assim, o ângulo α entre os planos (001) e (111) - e, conseqüentemente, entre suas projeções - é maior no InAs. De fato, a tensão da estrutura pode ser estimada pela mudança deste ângulo. A teoria elástica prevê o valor de 6.499 Å para $a_{[001]}$, sendo a modificação de α de 3.61°[69]. Esta modificação do ângulo α foi claramente observada nas imagens obtidas sem, porém, poder-se medi-la com precisão, não sendo possível a determinação exata do valor da tensão.

6. Propriedades ópticas.

Neste capítulo passamos a expor os resultados obtidos nas caracterizações das propriedades ópticas das super-redes de pontos quânticos. Essas propriedades foram investigadas por fotoluminescência com o aparato experimental descrito no terceiro capítulo. Procuramos, em primeiro lugar, comprovar a existência de uma emissão óptica ligada aos QDs. Em seguida, investigamos as propriedades ópticas das super-redes em função do número de camadas de pontos quânticos e do espaçamento entre elas. Os resultados obtidos por TEM e através do modelo teórico desenvolvido nos permitem propor interpretações baseadas no acoplamento eletrônico, no aumento de tamanho e no relaxamento da tensão nestas amostras. O papel dos defeitos (observados por TEM) é também investigado por medidas de fotoluminescência em função da potência de excitação. Finalmente, a estabilidade térmica e as energias de ativação para o decaimento da emissão óptica são determinadas através de medidas de PL em função da temperatura.

6.1. Emissão óptica dos pontos quânticos.

Investigamos primeiramente a existência de uma emissão óptica causada pelos pontos quânticos através da comparação dos espectros de fotoluminescência de duas amostras nas quais tinham sido depositadas, respectivamente, 1 e 3 monocamadas de InAs, sendo a presença (ou ausência) dos QDs confirmada por TEM (seção 5.2.1.). Lembramos que a quantidade mínima necessária para a formação dos QDs é $\sim 1,7$ ML, sendo, portanto, esperada a formação de um poço quântico na primeira amostra.

Figura 27 : Espectros de fotoluminescência a 20 K de duas amostras crescidas com a deposição de 3 ML (a) e 1 ML (b) de InAs e imagens de TEM correspondentes.

O espectro da amostra contendo QDs (figura 27a) apresenta três picos, indicados pelas letras A, B e C. O pico A, situado em 1,51 eV, encontra-se nas duas figuras e corresponde à recombinação excitônica entre a banda de condução e a banda de valência do GaAs. A emissão óptica da camada bidimensional de 1 ML de InAs aparece em 1,484 eV na figura 27b, exatamente na mesma posição que o pico B da figura 27a, sendo este atribuído à recombinação dos portadores na camada de molhamento de InAs. Além disso, a coincidência perfeita desses dois picos mostra que a espessura desta camada é de uma monocamada. Nota-se, entretanto, uma maior largura do pico B na figura 27a, relacionada à flutuações de altura da camada da molhamento, já que um número maior de monocamadas de InAs foi depositado.

Finalmente, a figura 27a apresenta um terceiro pico (C) em torno de 1,23 eV, inexistente na figura 27b, sendo portanto atribuído à emissão óptica dos pontos quânticos. Essa emissão tem como origem a recombinação radiativa, dentro do ponto quântico de InAs, entre o nível fundamental do elétron e o nível fundamental do buraco[2,94]. Por outro lado, o pico C é relativamente alargado, sendo sua FWHM medida em 71 meV. De fato, dado que a emissão individual de um QD é uma função delta e que um número muito alto ($> 10^7$) de QDs participam da emissão óptica, o espectro de PL reflete a distribuição das dimensões laterais desses QDs (vide seção 2.3. e referências [38,95]), sendo portanto alargado devido à formação natural dos QDs. No caso geral, este pico pode ser ajustado por uma função gaussiana[96].

6.2. Emissão óptica de super-redes de pontos quânticos.

Figura 28 : Espectros de PL de uma camada simples e de super-redes de QDs contendo 3 e 7 camadas espaçadas de 70 Å.

Investigamos, em seguida, as modificações ocorridas quando outras camadas de QDs são acrescentadas à estrutura. A figura 28 apresenta os espectros de PL obtidos a baixa temperatura para várias super-redes com diferentes números de camadas de QDs empilhadas, sendo mantida constante a espessura da camada de espaçamento (70 Å). Observa-se um claro deslocamento do pico de PL para o infravermelho, isto é, um abaixamento do estado eletrônico fundamental com o empilhamento de novas camadas de pontos quânticos. Este comportamento também está ilustrado na figura 29a, onde estão reportados os valores da posição do pico de PL em função do número de camadas de pontos quânticos, para diferentes camadas de espaçamento. Pelo menos três fenômenos podem ser responsáveis por este deslocamento para o infravermelho.

Em primeiro lugar, o decréscimo da energia de PL pode ser explicado em termos de aumento das dimensões dos pontos quânticos, já que o valor energético do estado fundamental do QD é proporcional ao inverso do quadrado do seu tamanho, conforme mostrado pela equação (2.1). Embora um certo aumento de tamanho tenha sido observado por TEM (vide capítulo anterior), esse não é suficiente para explicar o deslocamento de 125 meV observado. De fato, segundo calculado com o modelo exposto no capítulo 4, tal deslocamento corresponde a um aumento de 1,4 vezes da altura e do diâmetro dos QDs. Obtém-se os valores de 1,3 e 1,6 vezes considerando-se, respectivamente, os resultados apresentados nas referências [84] e [33,97]. Além disso, como a modificação de tamanho não afeta todas as colunas de pontos quânticos e que essas são suficientemente distantes para que não haja tunelamento entre elas, deveria se observar no espectro de PL das camadas empilhadas um pico relacionado à contribuição óptica dos QDs cujo tamanho ficou inalterado.

Em segundo lugar, devido à proximidade dos pontos quânticos na direção de crescimento, as funções de onda dos elétrons podem ter uma certa sobreposição, permitindo o acoplamento entre estados eletrônicos de QDs vizinhos. Este acoplamento possibilita a formação de um novo estado eletrônico delocalizado e de menor energia, sendo que maior o número de estados acoplados, menor a energia desse novo estado[9]. Entretanto, a sobreposição das funções de onda é função exponencial inversa da distância entre os QDs, sendo fraco o acoplamento se os QDs não estiverem suficientemente próximos. No entanto, para 7 discos idênticos espaçados de 70 Å, encontramos uma redução de 11 meV da energia do estado fundamental no sistema acoplado. Cálculos recentes mostraram, por outro lado, que o abaixamento máximo devido ao acoplamento eletrônico em QDs empilhados é de

~ 22 meV[78], sendo portanto esses dois valores inferiores ao deslocamento observado na figura 28.

Figura 29 : Variação da posição (a) e da largura (b) do pico de PL em função do número de camadas empilhadas para diferentes valores do espaçamento.

As linhas pontilhadas são guias para a leitura.

Por último, a tensão de compressão no material InAs reduz o potencial eletrostático do elétron em uma quantidade ΔE_c dada pela equação:

$$\Delta E_c = a_c (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \quad (6.1)$$

onde a_c é o potencial de deformação hidrostático da banda de condução e ε_{xx} , ε_{yy} e ε_{zz} os componentes hidrostáticos do estresse[79,98]. No caso do InAs, $a_c = -5,08$ eV, o que resulta num valor de 330 meV para ΔE_c e conseqüentemente num potencial eletrostático de 510 meV. A organização vertical dos pontos quânticos em colunas permite um certo relaxamento da tensão que diminui a energia do estado fundamental do elétron no ponto quântico, através da redução do valor do potencial[48]. Assim, é de se esperar que os QDs das super-redes com um maior número de camadas, sendo menos estressados, tenham um estado fundamental mais baixo. As imagens de TEM, porém, não possibilitaram uma determinação precisa do valor da tensão, não sendo possível se avaliar a importância deste fenômeno no decréscimo do estado fundamental. Por outro lado, calculamos em mais de 50 % a redução da tensão necessária para se produzir um decréscimo de 125 meV do pico de fotoluminescência.

Não podemos, portanto, apontar um dos fenômeno citados como origem única do deslocamento do pico de PL para o infravermelho, como proposto anteriormente[40,43]. Assim, acreditamos que a explicação esteja na ação conjunta desses fatores: o relaxamento elástico e o aumento de tamanho proporcionados pelo empilhamento das camadas permitem que os QDs tenham um estado eletrônico fundamental menor. Devido ao acoplamento eletrônico entre os QDs de uma mesma coluna, as funções de onda tornam-se delocalizadas, de tal maneira que os elétrons

possam se mover por tunelamento até o ponto quântico de menor estado fundamental, onde eles recombinam radiativamente.

Além disso, a estabilização da posição de pico, visível na figura 29a acima de 8 camadas empilhadas sugere que as modificações mais significativas do relaxamento da tensão e do aumento de tamanho dos pontos quânticos ocorram nas primeiras camadas da estrutura, como proposto teoricamente[56] e verificado nas imagens de TEM.

Nota-se também na figura 28 uma diminuição da largura do pico de fotoluminescência de 60 para 35 meV, ou seja, uma redução de 40 % da FWHM. As variações da largura de pico de PL em função do número de camadas de pontos quânticos estão apresentadas na figura 29b. Para espaçamentos inferiores ou iguais a 70 Å, a FWHM primeiramente diminui, atingindo o seu valor mínimo para 7 camadas empilhadas e, depois, aumenta com o número de camadas. Essa diminuição da FWHM é uma indicação adicional a favor das interpretações propostas. De fato, nessas super-redes, a transferência dos elétrons entre pontos quânticos causada pela delocalização da função de onda impede que a emissão óptica seja o reflexo exato da distribuição de tamanhos, como acontece no caso de uma camada simples de QDs. Nota-se que a região do aumento da FWHM corresponde à da estabilização da posição do pico na figura 29a, sugerindo que a recombinação passe a ocorrer entre estados eletrônicos de maior energia, possivelmente através da supressão do acoplamento eletrônico. Um comportamento similar da FWHM foi observado por Sugiyama *et al.*[89] e atribuído à formação de deslocamentos.

No entanto, os comportamentos reportados nos parágrafos anteriores não se aplicam para amostras com camadas de espaçamento maiores que 100 Å. Neste caso, a posição do pico de PL não exhibe variação significativa, estando sempre localizado ao redor do seu valor no caso de uma camada única de pontos quânticos. Por outro lado, a largura do pico aumenta com o número de camadas empilhadas.

A posição constante do pico de PL significa que nenhum dos três fenômenos mencionados anteriormente está presente. Devido ao afastamento das camadas de QDs, a super-rede se comporta como um conjunto de N camadas simples de QDs. Em razão do caráter aleatório da formação das ilhas de InAs, quanto maior o número de camadas, maior a probabilidade de se obter pontos quânticos com dimensões extremas (ou muito grandes ou muito pequenas). Isto resulta no alargamento da distribuição de tamanhos na amostra, e conseqüentemente no aumento contínuo da sua FWHM.

Os resultados de TEM, entretanto, revelaram que para camadas distantes de 100 Å existe um certo aumento de altura dos pontos quânticos que deveria modificar a energia do pico de PL. Entretanto, a densidade dos QDs em cada camada deve ser levada em consideração. Assim, a contribuição óptica das primeiras camadas (QDs menores) é mais importante já que eles são mais numerosos. Desta forma, o fenômeno esperado é um pico de PL numa energia sensivelmente constante – porém levemente deslocado para energias menores – cuja largura aumenta, como observado na figura 29.

6.3. Influência do espaçamento entre as camadas.

6.3.1. Resultados e interpretações.

As interpretações da figura 29 mostraram a importância da espessura da camada de espaçamento nas propriedades ópticas das estruturas. Para ilustrar a influência da proximidade vertical das camadas de pontos quânticos, reportamos na figura 30 os valores da energia do pico de PL e da sua largura em função da espessura d da camada de espaçamento. Observa-se que a redução da espessura da camada de espaçamento de 130 Å para 70 Å provoca um deslocamento do pico para o infravermelho. Interpretamos tal deslocamento considerando os resultados de TEM da seção 5.

Para $d=130$ Å, a super-rede é um conjunto de camadas independentes de pontos quânticos pois não existe interação de nenhum tipo entre elas. A energia do pico de PL da super-rede tem então um valor próximo ao valor do pico de uma camada única de QDs.

Quando o espaçamento é reduzido para 100 Å, ocorre um início de correlação vertical entre as camadas que produz um aumento de tamanho dos QDs. Maiores, os QDs têm um estado fundamental mais baixo e produzem uma emissão óptica deslocada para o infravermelho. O deslocamento total do pico de PL não é expressivo, no entanto, pois os QDs existem em proporções reduzidas e não há transferência de portadores em sua direção devido à ausência de acoplamento eletrônico.

Figura 30 : Variação da posição (a) e da largura (b) do pico de PL em função do espaçamento entre as camadas de pontos quânticos para diferentes super-redes. Os marcadores do lado direito indicam os valores no caso de uma camada única.

Para $d=70$ Å, as camadas se tornam mais sensíveis aos campos de tensão, de tal forma que a densidade de pontos quânticos formados com dimensões maiores é agora alta. Logo, o espectro de PL traduz de maneira mais fiel a presença destes QDs, cujo aumento da sua altura reduz o estado fundamental. Além disso, a diminuição da camada de espaçamento libera uma parte da tensão[99], o que contribui mais ainda para o decréscimo do estado fundamental. Por último, vimos

por TEM que os QDs têm altura e diâmetro semelhantes a partir da terceira camada. Os seus estados eletrônicos estão, portanto, em ressonância o que, junto com a sobreposição das suas funções de onda, produz uma redução adicional do estado fundamental através da formação de um estado delocalizado entre os QDs acoplados. Além desta redução, o acoplamento permite a transferência dos elétrons dos QDs menores para os maiores[100,101], sendo reduzida a parte de mais alta energia no espectro de fotoluminescência. A conjunção destes fenômenos provoca, portanto, um deslocamento significativo do pico de PL para o infravermelho.

É de se esperar que espaçamentos menores favoreçam ainda mais estes fenômenos e que o pico de PL continue a se deslocar para baixas energias. No entanto, é o contrário que acontece : a energia do pico de PL volta a aumentar para espaçamentos menores que 70 Å. Nota-se que este surpreendente comportamento é similar para cada amostra, descartando a possibilidade de um erro de medição.

Nas imagens de TEM, vimos que em super-redes com finas camadas de espaçamentos, a forte interação dos campos de tensão impede um grande aumento de tamanho dos pontos quânticos. Tal limitação das dimensões, entretanto, não justifica por si só o fenômeno observado.

Umas das principais características observadas nas imagens de TEM é a forte concentração de micromaclas. Na interface da micromacla e da matriz cristalina, a ruptura da simetria do cristal leva à formação de novos estados eletrônicos ligados ao defeito. Tais estados têm seus níveis de energia dentro do 'gap' do semiconductor e atuam como centros de recombinação não radiativa para os portadores[102-105]. As micromaclas são visíveis nas imagens de TEM próximas aos QDs maiores,

geralmente na última camada. Com o acoplamento eletrônico entre QDs e a semelhança das suas dimensões nas camadas superiores da estrutura, uma grande parte dos portadores pode facilmente se movimentar até os estados de defeitos, onde eles recombina de maneira não radiativa. A emissão óptica dos pontos quânticos de maior dimensão é portanto suprimida, sendo o espectro de PL o reflexo da emissão óptica dos QDs menores localizados nas primeiras camadas da estrutura.

A FWHM das super-redes investigadas não parece seguir um comportamento bem definido, como no caso da posição do pico de PL. Todas as amostras, porém, apresentam um valor mínimo da FWHM para um espaçamento de 70 Å entre as camadas de pontos quânticos. A redução observada atinge o valor de 50 % no caso da super-rede contendo 7 camadas de QDs. Tal redução da FWHM para esta espessura da camada de espaçamento é atribuída ao acoplamento eletrônico entre os QDs, que suprime a emissão óptica dos QDs menores através da transferência dos portadores destes QDs para QDs maiores. No entanto, os resultados apresentados na figura 30b mostram que a FWHM é principalmente influenciada pelo número de camadas da estrutura.

6.3.2. Modelamento.

Tentamos agora, a partir das interpretações propostas acima, simular a emissão óptica de cada uma das super-redes para determinar as variações teóricas do pico de fotoluminescência em função do espaçamento entre as camadas de pontos quânticos. Desenvolvemos esta simulação no caso das super-redes possuindo 7 camadas de QDs

já que conhecemos as características estruturais dos QDs nestas estruturas, conforme determinado por TEM no capítulo anterior.

Em primeiro lugar, as energias dos estados eletrônicos são determinadas para cada camada a partir dos valores médios da altura e do diâmetro dos QDs (figuras 20 a 25). Suponhamos então um único estado por camada de QDs, sendo por enquanto ignoradas as flutuações de tamanhos na camada. O fundo da banda de condução do GaAs é considerado como origem das energias.

Calculamos em seguida, para cada camada, as variações dos estados eletrônicos produzidas pelo relaxamento da tensão. A amplitude do relaxamento é obtida por interpolação das simulações de elementos finitos apresentados na referência [99] em função da razão entre a altura média dos QDs h_{QD} e a espessura d da camada de espaçamento (Tabela 9). Para cada amostra, o potencial de confinamento é então modificado segundo a amplitude do relaxamento, sendo determinadas as energias dos estados eletrônicos dos QDs parcialmente relaxados.

Tabela 9: Valores do relaxamento da tensão utilizados na simulação.

Espaçamento	130 Å	100 Å	70 Å	50 Å	40 Å
h_{QD}/d	0,19	0,25	0,36	0,42	0,48
Relaxamento	0	10 %	40 %	55 %	60 %

Calculamos então os estados eletrônicos do sistema constituído pelas 7 camadas de pontos quânticos parcialmente relaxados, para cada valor da espessura da camada de espaçamento. O acoplamento eletrônico modifica os estados dos QDs individuais de maneira significativa para espaçamentos inferiores a 70 Å. Neste caso,

a análise da localização das funções de onda dos estados acoplados nos permite associar camadas de QDs e energias dos estados acoplados.

Figura 31: Espectros de PL simulados a partir das características estruturais das amostras determinadas por TEM nas figuras 20 a 25.

A emissão óptica de cada camada de pontos quânticos é então modelada como sendo uma função gaussiana da energia:

$$I = \frac{A}{w} \exp \left[-2 \left(\frac{E - E_0}{w} \right)^2 \right] \quad (6.2)$$

onde E_0 é a energia do estado referente à camada considerada, A é a área da função gaussiana e w a sua largura. A área A da emissão deve ser proporcional ao número de

centros emissores na camada considerada, ou seja, a densidade dos QDs. Logo, A é tomado como sendo o inverso da distância média entre QDs vizinhos ao quadrado. A largura w da emissão é determinada como a variação de energia ao redor de E_0 causada pelas flutuações médias das dimensões dos pontos quânticos na amostra, sendo, portanto, constante para uma dada amostra.

Finalmente construímos a emissão óptica total da super-rede efetuando a soma das sete emissões ópticas das camadas de pontos quânticos. Construímos assim, para cada amostra, vários espectros simulados de fotoluminescência para QDs parcialmente relaxados, QDs acoplados, QDs parcialmente relaxados e acoplados e QDs parcialmente relaxados e acoplados na presença de centros de recombinação não radiativa. Neste último caso, o efeito dos centros de recombinação não radiativa é traduzido diminuindo-se de uma ordem de magnitude a intensidade (área) das emissões ópticas dos estados de menor energia, sendo os espectros assim simulados apresentados na figura 31 para todas as super-redes. Nesta simulação, o efeito da recombinação não radiativa foi incluído nas super-redes com camadas de espaçamento de 40 Å e 50 Å.

A figura 32 apresenta as variações da posição do pico de PL em função do espaçamento para vários níveis de modelamento. Em cada caso, a posição do pico para $d=130$ Å foi tomada como referência. Observamos que as dimensões dos pontos quânticos, o relaxamento da tensão e o acoplamento eletrônico entre as camadas (figuras 32a e 32 b) explicam satisfatoriamente o deslocamento do pico de PL para o infravermelho quando o espaçamento é reduzido de 130 Å para 70 Å, porém falham em explicar seu comportamento abaixo de 70 Å. Com a consideração dos centros de

recombinação não radiativa (figura 32c), entretanto, conseguimos reproduzir fielmente o comportamento experimental do pico de fotoluminescência, sendo assim confirmada a validade das interpretações propostas na seção anterior. Na simulação, o deslocamento do pico para as altas energias abaixo de 70 Å é mais pronunciado, provavelmente, em razão da redução arbitrária da intensidade efetuada para traduzir o efeito dos centros de recombinação não radiativa.

Figura 32: Posição simulada (a,b,c) e experimental (d) do pico de PL em função do espaçamento. As simulações mostram os resultados obtidos para QDs (a) parcialmente relaxados, (b) parcialmente relaxados e acoplados, e (c) parcialmente relaxados e acoplados, incluído-se a recombinação não radiativa através dos defeitos.

6.4 Investigação da contribuição dos defeitos.

Figura 33 : Variação da intensidade de fotoluminescência em função do espaçamento entre as camadas de pontos quânticos, para diferentes super-redes.

Foi mostrado na seção anterior que o comportamento não usual da posição do pico de fotoluminescência para espaçamentos inferiores a 70 Å pode ser interpretado em termos da supressão da emissão óptica de certos pontos quânticos. Tal supressão ocorre devido à formação das micromaclas que constituem centros de recombinação não radiativa para os portadores de carga. Para comprovar a existência de tais centros, investigamos a dependência da intensidade integrada de PL em função da distância entre as camadas de pontos quânticos. Considera-se a intensidade integrada no espectro total, e não a intensidade máxima, de tal maneira que todos os QDs que participem da emissão óptica sejam levados em conta. Os resultados estão

apresentados na figura 33 para as três séries de amostras. A diminuição brutal da intensidade de PL para finas camadas de espaçamento, atribuída à supressão de parte do espectro, confirma a existência dos centros de recombinação não radiativa.

Além disso, constata-se na figura 33 que quanto maior o número de camadas, menor a intensidade integrada de PL, enquanto que se espera o fenômeno oposto. De fato, uma super-rede com 15 camadas possui cerca de 5 vezes mais pontos quânticos que uma super-rede com somente 3 camadas sendo, portanto, prevista uma intensidade 5 vezes maior. As imagens de TEM revelaram, no entanto, a presença de micromaclas na super-rede de 15 camadas. Acreditamos, desta forma, que o aumento do número de camadas de pontos quânticos tem um efeito similar à redução da camada de espaçamento, isto é, provoca a formação de centros de recombinação não radiativa.

Investigamos em seguida a natureza da emissão óptica das estruturas através de um estudo da influência da potência do feixe laser de excitação sobre a intensidade integrada de fotoluminescência. A figura 34 apresenta os resultados obtidos para algumas das amostras investigadas. As medidas foram realizadas mantendo-se constante a temperatura da amostra em 20 K.

A dependência observada é linear num intervalo de duas ordens de magnitude, não sendo observada saturação, o que indica uma baixa concentração de defeitos[106,107]. Tal dependência também mostra que os valores experimentais da intensidade integrada I_{PL} são uma função exponencial da potência de excitação P :

$$I_{PL} \propto P^\alpha \quad (6.3)$$

onde o valor do expoente α da equação (6.3) descreve o tipo de recombinação, sendo

1 para recombinação excitônica e 2 para recombinação de portadores livres[108,109]. Pela interpolação linear dos resultados obtidos nas super-redes, determina-se valores de α entre 0,88 e 1,27. Isso sugere, portanto, que os éxcitons são responsáveis pela emissão óptica das estruturas de super-redes de pontos quânticos, como é de se esperar para temperaturas baixas.

Figura 34: Influência da potência de excitação na intensidade integrada de PL de uma super-rede de 3 camadas de QDs, para espaçamentos diferentes.

Em certos casos, porém, o pico de PL apresentou um comportamento assimétrico com o aumento da potência, conforme ilustrado na figura 35. Tal assimetria poderia ser explicada pela presença de duas distribuições diferentes de

tamanhos de pontos quânticos na amostra, porém, a figura 35a mostra uma clara saturação da parte de baixa energia do espectro, o que não aconteceria com dois tamanhos predominantes. Por outro lado, cada espectro pode ser perfeitamente ajustado pela soma de duas funções gaussianas, como mostrado na figura 35b. Nesse caso, obtemos dois picos em $\sim 1,14$ e $\sim 1,20$ eV. A razão das intensidades desses picos passa de 0,3 (baixa potência) para 7,4 (alta potência), demonstrando a saturação do pico de baixa energia.

Figura 35 : (a) espectros de PL medidos para diferentes potências de excitação, e (b) decomposição de um espectro como soma de duas funções gaussianas.

A super-rede considerada possui 3 camadas espaçadas de 70 Å.

Além disso, a diferença energética entre os dois picos está em concordância com o valor de 60 meV calculado como diferença entre as duas primeiras transições ópticas em pontos quânticos[33,97,110] isolados. Isso sugere, portanto, que o pico

em 1,20 eV corresponde à emissão óptica de um nível excitado. Com o aumento da potência de excitação, ocorre saturação da transição óptica envolvendo o estado fundamental dos pontos quânticos e, assim, obtemos recombinação dos portadores via um estado excitado.

Por outro lado, baseado em observações similares, R. Heitz *et al.*[52] atribuíram este fenômeno à recombinação em pontos quânticos acoplados (pico de baixa energia) e não acoplados (pico de maior energia). Essa interpretação também poderia ser usada na descrição do comportamento dos espectros da figura 35, sendo observada a saturação da emissão óptica dos QDs acoplados. Entretanto, parece difícil a escolha entre as duas possibilidades somente com os resultados da figura 35, sendo necessárias investigações adicionais com técnicas diferentes, como espectroscopia de absorção ou fotoluminescência de excitação.

6.5. Propriedades ópticas em função da temperatura.

A dependência do espectro de fotoluminescência com a temperatura fornece informações sobre os processos de relaxamento térmico dos portadores e permite a determinação das energias de ativação dos processos de emissão óptica. Investigamos, portanto, a influência da temperatura nas propriedades ópticas das super-redes. Para isso, registramos os espectros de PL das amostras aumentando-se a temperatura da amostra de 20 K até se observar o desaparecimento do sinal de PL. Usamos uma potência de excitação média de tal maneira que todas as componentes gaussianas existentes nos espectros possam ser visualizadas.

6.5.1. Estabilidade da emissão óptica.

Figura 36: Espectros de PL de uma super-rede de 15 camadas de pontos quânticos espaçadas de 130 Å em função da temperatura.

A figura 36 apresenta vários espectros de PL de uma mesma super-rede (15 camadas espaçadas de 130 Å) para diferentes temperaturas da amostra. O pico de fotoluminescência demonstra uma boa estabilidade com a temperatura, sendo possível medir um sinal experimental até 200 K. Todas as super-redes de QDs revelaram essa mesma característica, porém, para super-redes possuindo camadas de QDs espaçadas de 40 Å, a fraca intensidade de PL não permitiu registrar os espectros acima de 120 K. Para estruturas comuns de poços quânticos, o sinal de

fotoluminescência geralmente desaparece acima de 80 K[111]. Todavia, a estabilidade do pico de PL das super-redes indica um aumento da força do oscilador óptico devido à presença de um confinamento adicional[112,113] nas estruturas confirmando, assim, suas características zero-dimensionais.

6.5.2. Largura de linha.

Observa-se na figura 36 que o pico de fotoluminescência se torna assimétrico com o aumento da temperatura, devido a um decréscimo mais rápido do lado de alta energia do espectro. De fato, essa parte do espectro corresponde à emissão por pontos quânticos de pequenas dimensões laterais cujo estado fundamental está localizado perto do contínuo da banda de condução. Uma baixa energia térmica é suficiente para que os elétrons confinados nesses QDs “rasos” sejam levados até a banda de condução, tornando-se elétrons livres. Tais elétrons podem então, sob condição de que seus tempos de vida sejam suficientemente longos, ser capturados pelo potencial eletrostático mais “fundo” de um ponto quântico maior. O aumento da temperatura inibe progressivamente, portanto, a emissão óptica dos pontos quânticos menores, ou seja, da parte de alta energia do espectro de fotoluminescência, sendo fortalecida a emissão por QDs maiores. A consequência deste fenômeno é uma redução da largura do espectro de fotoluminescência com o aumento da temperatura da amostra. Elevando-se ainda mais a temperatura, no entanto, o processo de espalhamento elétron-fônon torna-se predominante e o alargamento homogêneo da emissão óptica é observado.

Figura 37: Variações da largura do pico de PL em função da temperatura, para super-redes com 15 camadas de pontos quânticos.

Essa explicação foi originalmente proposta para explicar o decréscimo anômalo da largura do pico de PL de camadas simples de pontos quânticos ao aumentar-se a temperatura[107,114]. Este decréscimo, porém, quando observado em super-redes de QDs, não foi tão significativo, como pode ser visto na figura 37. Além disso, não observamos decréscimo da FWHM em super-redes com camadas de espaçamento inferiores a 100 Å. De fato, o acoplamento eletrônico entre as camadas próximas permite a transferência dos portadores dos QDs menores para os QDs maiores, mesmo na ausência de energia térmica.

6.5.3. Energias de ativação.

Figura 38: Gráfico de tipo Arrhenius da intensidade de PL de uma super-rede de 7 camadas espaçadas de 50 Å. A linha reta mostra o ajuste linear utilizado para determinar a energia de ativação.

Para altas temperaturas, observa-se um forte decréscimo da intensidade de fotoluminescência I_{PL} , ligado ao escape dos pares elétron-buraco confinados nos pontos quânticos para a camada de molhamento, na qual eles recombinaem de forma não radiativa[114]. Este processo, chamado de emissão termo-iônica, é basicamente um processo termodinâmico caracterizado por uma energia de ativação E_A . Na região de altas temperaturas, podemos, portanto, escrever[115]:

$$I_{PL} = C \exp(-E_A/k_B T) \quad (6.4)$$

onde C é uma constante, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Através de um gráfico do tipo Arrhenius da intensidade de PL em função de $1/k_B T$

(fig. 38) determinamos, então, o valor da energia de ativação como a inclinação do ajuste linear dos valores experimentais na região de altas temperaturas. Os valores obtidos para as super-redes estão apresentados na figura 39, sendo coerentes com resultados anteriores reportados em camadas simples[30,111] e em super-redes de QDs[116,117].

Figura 39: Energias de ativação das super-redes.

Observamos que para um número constante de camadas de pontos quânticos, a energia de ativação permanece constante ao reduzir-se a camada de espaçamento de 130 Å para 70 Å, enquanto E_A diminui abaixo de 70 Å. A redução do valor de E_A para camadas próximas indica que a recombinação dos portadores ocorre a partir de estados menos confinados. Isso tende, portanto, a comprovar a hipótese segundo a qual o sinal de PL provém dos pontos quânticos menores (cujo estado fundamental se encontra mais próximo aos estados da WL), sendo suprimida a emissão óptica dos

QDs maiores por meio da recombinação não radiativa através dos defeitos estruturais.

No entanto, o valor constante de E_A entre 130 Å e 70 Å é inesperado, pois a energia do pico de PL sofre modificações importantes neste intervalo. De fato, espera-se um aumento de E_A devido ao deslocamento do pico de PL para o infravermelho quando a espessura da camada de espaçamento é reduzida de 130 Å para 70 Å. Mostramos, entretanto, que as mudanças do potencial de confinamento do elétron são principalmente responsáveis pelo deslocamento observado. Podemos prever modificações menores do potencial de confinamento para o buraco, já que o baixo potencial de deformação da banda de valência e a alta massa efetiva do buraco minimizam os efeitos do relaxamento da tensão e do acoplamento eletrônico. Desta forma, os buracos se tornam os portadores menos confinados da super-rede, sendo necessária uma energia baixa para levá-los até a WL e, portanto, impedir o processo de recombinação radiativa. Acreditamos, portanto, que o processo de decréscimo da intensidade de PL seja dominado pelo escape térmico dos buracos localizados nos QDs, em contraste com resultados reportados em camadas simples de QDs, segundo os quais este processo é dominado pelo escape dos pares elétron-buraco[114,118].

Nota-se também na figura 39 que as energias de ativação são sistematicamente menores quanto maior o número de camadas da super-rede. Este resultado lembra a figura 33, na qual observa-se intensidades de fotoluminescência similares para super-redes com números diferentes de camadas de QDs. Acreditamos, portanto, que o empilhamento das camadas de QDs (além de um certo número de camadas) tem o mesmo efeito negativo que a redução da camada de espaçamento abaixo de 70 Å,

isto é, a formação de canais de recombinação não radiativa para os portadores confinados nos pontos quânticos. De fato, os resultados de TEM confirmam esta hipótese, pois observou-se que o aumento do número de camadas tende a provocar a formação de um maior número de micromaclas na amostra.

7. Conclusões.

As propriedades ópticas e estruturais de estruturas zero-dimensionais foram investigadas. Essas estruturas são super-redes de pontos quânticos auto-organizados de InAs que foram produzidas pela técnica de epitaxia por feixes moleculares sobre substratos de GaAs. A transição de um modo de crescimento bidimensional para um modo tridimensional foi observada *in situ* para todas as amostras após a deposição de $\sim 1,7$ monocamadas de InAs, indicando a formação dos pontos quânticos.

As propriedades estruturais das amostras produzidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, após ter adquirido o domínio das técnicas de redução de espessura da amostra necessárias às observações. As imagens obtidas confirmaram a presença dos pontos quânticos, além de mostrar, no caso das super-redes, seu alinhamento na direção de crescimento. Observou-se que a forma, o tamanho, a densidade planar e a posição dos pontos quânticos são modificados pelo empilhamento de novas camadas, alcançando uma configuração mais ordenada em relação à distribuição aleatória da primeira camada. Através de um estudo sistemático das características estruturais dos QDs em função da sua separação vertical, foi demonstrada a importância dos campos de tensão nas dimensões, no alinhamento e no ordenamento das ilhas. Desta forma, mostrou-se que a redução da

separação entre as camadas da super-rede produz um aumento do ordenamento e do grau de alinhamento vertical dos pontos quânticos. No entanto, para camadas de QDs muito próximas foi observada a formação de defeitos estruturais identificados como micromaclas e relacionados com o relaxamento da tensão. Determinou-se que a melhor combinação entre o ordenamento dos QDs e a formação de micromaclas é alcançada para uma separação de 70 Å entre as camadas de pontos quânticos.

As propriedades ópticas das super-redes foram estudadas por fotoluminescência a baixa temperatura, assim como em função da potência de excitação e da temperatura de medição. Os pontos quânticos produzem em $\sim 1,2$ eV uma emissão óptica eficiente, porém alargada devido à distribuição natural dos seus tamanhos. A boa estabilidade térmica dessa emissão confirma o confinamento zero-dimensional das estruturas investigadas. O empilhamento das camadas de QDs produz um deslocamento do espectro para o infravermelho, atribuído ao abaixamento do estado eletrônico fundamental dos pontos quânticos. Reportamos pela primeira vez o comportamento incomum do pico de fotoluminescência com a redução da separação vertical entre as camadas de QDs. Mostramos que parte deste comportamento é explicado por modificações estruturais, relaxamento da tensão e acoplamento eletrônico entre pontos quânticos. Adicionalmente, a transferência de portadores proporcionada pelo acoplamento eletrônico reduz a largura da emissão óptica das estruturas. Mostramos também que os defeitos estruturais observados em super-redes com finas camadas de espaçamento danificam as propriedades ópticas através da formação de centros de recombinação não radiativa. Os valores experimentais da energia de ativação da fotoluminescência tendem a confirmar essa hipótese. Além disso, o modelamento da posição do pico de PL ajusta

satisfatoriamente os dados experimentais quando todos estes fenômenos são considerados. Independentemente do número de camadas da super-rede, o maior deslocamento e a menor largura do pico de PL foram obtidos para um espaçamento de 70 Å. Os resultados de PL corroboram, desta forma, os resultados de TEM.

Os resultados apresentados nesta tese mostram, portanto, inequivocamente, a existência de uma espessura “*ideal*” da camada de espaçamento para a qual se obtém estruturas com as melhores características ópticas e estruturais. Para as amostras investigadas neste trabalho, determinou-se tal espessura em torno de 70 Å. É importante salientar, porém, que este valor é válido somente para as estruturas aqui consideradas. De fato, acreditamos que o valor desta espessura “*ideal*” apresente variações significativas em função das condições de crescimento utilizadas para a produção das super-redes.

Uma continuação lógica deste trabalho é a verificação deste fenômeno para outras condições de crescimento, bem como a investigação da dependência que existe entre os diferentes parâmetros do crescimento e a espessura “*ideal*”. Futuros desenvolvimentos deste trabalho também incluem a investigação detalhada dos estados eletrônicos dos pontos quânticos em super-redes, seja através de novas caracterizações ópticas tais como fotoluminescência de excitação, fotoluminescência resolvida no tempo e magneto-luminescência, ou através de caracterizações elétricas tais como medidas de capacitância-voltagem (C-V) e espectroscopia de níveis profundos (DLTS – “*Deep Level Transient Spectroscopy*”).

Referências Bibliográficas.

1. M. Ohtsu, *Highly Coherent Semiconductor Lasers*, Artech House, Boston (1992).
2. L. Goldstein, F. Glas, J.Y. Marzin, N.M. Charasse, and G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1099, (1985).
3. S. Guha, A. Madhukar, and K.C. Rajkumar, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2110, (1990).
4. D. J. Eaglesham and M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943, (1990).
5. N. Kirstaedter, O.G. Schmidt, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, M.V. Maximov, P.S. Kopev, and Z.I. Alferov, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1226, (1996).
6. N. N. Ledentsov, D. Bimberg, Y.M. Shernyakov, V. Kochnev, M.V. Maximov, A.V. Sakharov, I.L. Krestnikov, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, A.F. Tsatsul'nikov, B.V. Volovik, V.M. Ustinov, P.S. Kopev, Z.I. Alferov, A.O. Kosogov, and P. Werner, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2888, (1997).
7. H. Shoji, Y. Nakata, K. Mukai, Y. Sugiyama, M. Sugawara, N. Yokoyama, and H. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 193, (1997).
8. R. Mirin, A.C. Gossard, and J.E. Bowers, *Physica E* **2**, 738, (1998).
9. L. Banyai and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots*, Series on Atomic, Molecular and Optical Physics Vol 2, World Scientific, Singapore (1993).
10. *The Physics and Fabrication of Microstructures and Microdevices*, Springer Proceedings in Physics Vol 13, edited by M. J. Kelly and C. Weisbuch, Springer-Verlag, Berlin (1986).
11. *Science and Engineering of One- and Zero-Dimensional Semiconductors*, NATO ASI Series B Vol 214, edited by S. P. Beaumont and C. Sotomayor-Torres, Plenum Press, New York (1990).
12. R. L. Kubena, R.J. Joyce, J.W. Ward, H.L. Garvin, F.P. Stratton, and R.G. Brault, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1589, (1987).
13. K. Kash, J.M. Worlock, M.D. Sturge, P. Grabbe, J.P. Harbison, A. Scherer, and P.S.D. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 782, (1988).
14. R. C. Ashoori, H.L. Stormer, J.S. Weiner, L.N. Pfeiffer, K.W. Baldwin, and K.W. West, *Phys. Rev. B* **71**, 613, (1993).
15. I. H. Tan, D. Lishan, R. Mirin, V. Jayaraman, T. Yasuda, E.L. Hu, and J. Bowers, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1875, (1991).
16. K. Kash, R. Bhat, D.D. Mahoney, P.S.D. Lin, A. Scherer, J.M. Worlock, B.P. Vandergaag, M. Koza, and P. Grabbe, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 681, (1989).
17. R. C. Ashoori, H.L. Stormer, L.N. Pfeiffer, S.J. Pearton, K.W. Baldwin, and K.W. West, *Phys. Rev. B* **68**, 3088, (1992).
18. E. Kapon, M.C. Tamargo, and D.M. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 347, (1987).

19. Y. D. Galeuchet, P Roentgen, S. Nilsson, and V. Graf, in *Science and Engineering of One- and Zero-Dimensional Semiconductors, NATO ASI Series B Vol 214*, p 1, edited by S. P. Beaumont and C. Sotomayor-Torres, Plenum Press, New York, (1990).
20. N. F. Borelli, D.W. Hall, H.J. Holland, and D.W. Smith, *J. Appl. Phys.* **61**, 5399, (1987).
21. L. Brus, *Appl. Phys. A* **53**, 465, (1991).
22. I. N. Stranski and L.V. Krastanow, *Akad. Wiss. Lit. Mainz Math. -Natur Kl. 11b* **146**, 797, (1939).
23. D. Leonard, M. Krishnamurthy, C.M. Reaves, S.P. Denbaars, and P.M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3203, (1993).
24. F. Heinrichsdorff, A. Krost, M. Grundmann, D. Bimberg, F. Bertram, J. Christen, A. Kosogov, and P. Werner, *J. Cryst. Growth* **170**, 568, (1997).
25. M. Berti, A.V. Drigo, M. Mazzer, A. Camporese, G. Torzo, and G. Rossetto, *J. Phys. (Paris)* **5**, 1163, (1995).
26. N. Carlsson, K. Georgsson, L. Montelius, L. Samuelson, W. Seifert, and R. Wallenberg, *J. Cryst. Growth* **156**, 23, (1995).
27. M. Rabe, M. Lowisch, F. Kreller, and F. Henneberger, *Phys. Stat. Sol. B* **202**, 817, (1997).
28. J. M. Gerard, J.B. Genin, J. Lefebvre, J.M. Moison, N. Lebouche, and F. Barthe, *J. Cryst. Growth* **150**, 351, (1995).
29. J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. Andre, and O. Vatel, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 196, (1994).
30. P.P. González-Borrero. *Tese (Doutorado)*, IFSC/USP, São Carlos, 1998.
31. S. Ruvimov, P. Werner, K. Scheerschmidt, U. Gosele, J. Heydenreich, U. Richter, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.Y. Egorov, P.S. Kopev, and Z.I. Alferov, *Phys. Rev. B* **51**, 14766, (1995).
32. M. Grundmann, N.N. Ledentsov, R. Heitz, L. Eckey, J. Christen, J. Bohrer, D. Bimberg, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, J. Heydenreich, V.M. Ustinov, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kopev, and Z.I. Alferov, *Phys. Stat. Sol. B* **188**, 249, (1995).
33. M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **52**, 11969, (1995).
34. D. Leonard, S. Fafard, K. Pond, Y.H. Zhang, J.L. Merz, and P.M. Petroff, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 2516, (1994).
35. R. Leon, S. Fafard, D. Leonard, J.L. Merz, and P.M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 521, (1995).
36. S. Fafard, D. Leonard, J.L. Merz, and P.M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1388, (1994).
37. Q. Xie, P. Chen, A. Kalburge, T.R. Ramachandran, A. Nayfonov, A. Konkar, and A. Madhukar, *J. Cryst. Growth* **150**, 357, (1995).

38. M. Grundmann, J. Christen, N.N. Ledentsov, J. Bohrer, D. Bimberg, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gosele, J. Heydenreich, V.M. Ustinov, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kopev, and Z.I. Alferov, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4043, (1995).
39. Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N.P. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2542, (1995).
40. G. S. Solomon, J.A. Trezza, A.F. Marshall, and J.S. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 952, (1996).
41. Q. Xie, N.P. Kobayashi, T.R. Ramachandran, A. Kalburge, P. Chen, and A. Madhukar, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2203, (1996).
42. Q. Xie, P. Chen, and A. Madhukar, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2051, (1994).
43. G. S. Solomon, J.A. Trezza, A.F. Marshall, and J.S. Harris, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2208, (1996).
44. A. Y. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kopev, N.N. Ledentsov, M.V. Maximov, V.M. Ustinov, A.F. Tsatsul'nikov, N.A. Bert, A.O. Kosogov, Z.I. Alferov, and D. Bimberg, *Semiconductors* **30**, 879, (1996).
45. R. Heitz, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, L. Eckey, M. Veit, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kopev, and Z.I. Alferov, *Surf. Sci.* **362**, 770, (1996).
46. A. F. Tsatsul'nikov, N.N. Ledentsov, M.V. Maksimov, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, V.M. Ustinov, B.V. Volovik, I.L. Krestnikov, A.R. Kovsh, A.V. Sakharov, N.A. Bert, P.S. Kopev, and Z.I. Alferov, *Semiconductors* **30**, 953, (1996).
47. Y. Nakata, Y. Sugiyama, T. Futatsugi, and N. Yokoyama, *J. Cryst. Growth* **175**, 713, (1997).
48. N. N. Ledentsov, V.A. Shchukin, M. Grundmann, N. Kirstaedter, J. Bohrer, O.G. Schmidt, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kopev, S.V. Zaitsev, N.Y. Gordeev, Z.I. Alferov, A.I. Borovkov, A.O. Kosogov, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Gosele, and J. Heydenreich, *Phys. Rev. B* **54**, 8743, (1996).
49. Z. I. Alferov, N.Y. Gordeev, S.V. Zaitsev, P.S. Kopev, I.V. Kochnev, V.V. Komin, I.L. Krestnikov, N.N. Ledentsov, A.V. Lunev, M.V. Maximov, S.S. Ruvimov, A.V. Sakharov, A.F. Tsapulnikov, Y.M. Shernyakov, and D. Bimberg, *Semiconductors* **30**, 197, (1996).
50. V. M. Ustinov, A.Y. Egorov, A.R. Kovsh, A.E. Zhukov, M.V. Maximov, A.F. Tsatsul'nikov, N.Y. Gordeev, S.V. Zaitsev, Y.M. Shernyakov, N.A. Bert, P.S. Kopev, Z.I. Alferov, N.N. Ledentsov, J. Bohrer, D. Bimberg, A.O. Kosogov, P. Werner, and U. Gosele, *J. Cryst. Growth* **175**, 689, (1997).
51. N. N. Ledentsov, V.M. Ustinov, V.A. Shchukin, P.S. Kop'ev, Z.I. Alferov, and D. Bimberg, *Semiconductors* **32**, 343, (1998).
52. R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie, M. Grundmann, P. Chen, A. Hoffmann, A. Madhukar, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **57**, 9050, (1998).

53. W. Wu, J.R. Tucker, G.S. Solomon, and J.S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1083, (1997).
54. B. Lita, R.S. Goldman, J.D. Phillips, and P.K. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2824, (1999).
55. G. S. Solomon, S. Komarov, J.S. Harris, and Y. Yamamoto, *J. Cryst. Growth* **175**, 707, (1997).
56. J. Tersoff, C. Teichert, and M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1675, (1996).
57. E. Petitprez, P.P. González-Borrero, D.I. Lubyshev, E. Marega Jr., and P. Basmaji, *Microelec. Eng.* **43**, 59, (1998).
58. M. A. Al-Khafaji, A. G. Cullis, M. Hopkinson, D. J. Mowbray, M. Migliorato, L. R. Wilson, M. S. Skolnick, and C. R. Whitehouse, in *Electron Microscopy 1998, Proceedings of the 14th International Congress on Electron Microscopy, Cancun, Mexico*, Vol III, Edited by H. A. Calderón Benavides and M. José Yacamán, Institute of Physics, p 371, (1998).
59. H. J. Lee, H. Ryu, J.Y. Leam, S.K. Noh, H.G. Lee, and S. Nahm, *J. Cryst. Growth* **172**, 18, (1997).
60. Y. Sugiyama, Y. Nakata, K. Imamura, S. Muto, and N. Yokoyama, *Jap. J. Appl. Phys. Part 1* **35**, 1320, (1996).
61. P. P. González-Borrero, D.I. Lubyshev, E. Marega Jr., E. Petitprez, and P. Basmaji, *Superlatt. Microstruc.* **23**, 365, (1998).
62. P. P. González-Borrero, E. Petitprez, D.I. Lubyshev, E. Marega Jr., and P. Basmaji, *Braz. J. Phys.* **27A**, 101, (1997).
63. C. T. Foxon and B. A. Joyce, in *Growth and Characterization of Semiconductors*, p 35, edited by R. A. Stradling and P. C. Klipstein, Adam Hilger, Bristol, (1990).
64. N. N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O.G. Schmidt, R. Heitz, J. Bohrer, D. Bimberg, V.M. Ustinov, V.A. Shchukin, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, S. Zaitsev, P.S. Kopev, Z.I. Alferov, S.S. Ruvimov, A.O. Kosogov, P. Werner, U. Gosele, and J. Heydenreich, *Sol. St. Electr.* **40**, 798, (1996).
65. E. C. Lightowers, in *Growth and Characterization of Semiconductors*, p 135, edited by R. A. Stradling and P. C. Klipstein, Adam Hilger, Bristol, (1990).
66. S. Perkowitz, *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman and Photoluminescence Spectroscopy*, Techniques of Physics Vol **14**, Academic Press, London (1993).
67. J. I. Pankove, *Optical processes in Semiconductors*, Dover Publications, New York (1975).
68. C. D'antieroches, J.Y. Marzin, G. Le Roux, and L. Goldstein, *J. Cryst. Growth* **81**, 121, (1987).
69. C. D'antieroches, J. M. Gerard, and J. Y. Marzin, in *Evaluation of Advanced Semiconductor Materials by Electron Microscopy, NATO ASI series B : Physics Vol 203*, p 47, edited by D. Chern, (1989).

70. W. Neumann and K. Scheerschmidt, in *Electron Microscopy in Solid State Physics, Materials Science Monographs Vol 40*, p 59, edited by H. Bethge and J. Heydenreich, Elsevier, Amsterdam, (1987).
71. L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Series in Optical Sciences Vol 36, Springer-Verlag, Berlin (1989).
72. Z. G. Pinsker, *Electron Diffraction*, Butterworths Scientific Publications, London (1953).
73. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., (1976).
74. B. Beeston, R. Horne, and R. Markham, *Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques*, Practical Methods in Electron Microscopy Vol 1 Part II, edited by A. M. Glauert, Elsevier Publishing, Amsterdam (1973).
75. H. Bartsch, in *Electron Microscopy in Solid State Physics, Materials Science Monographs Vol 40*, p 564, edited by H. Bethge and J. Heydenreich, Elsevier, Amsterdam, (1987).
76. A. Matulis and F.M. Peeters, *J. Phys.* **6**, 7751, (1994).
77. F. M. Peeters and V.A. Schweigert, *Phys. Rev. B* **53**, 1468, (1996).
78. L. C. Fonseca, J.L. Jimenez, and J.P. Leburton, *Phys. Rev. B* **58**, 9955, (1998).
79. C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **39**, 1871, (1989).
80. *Landolt-Bornstein Tables - Numerical data and Functional Relationships in Science and Technology*, Group III Vol 17a, edited by O. Madelung, Springer Verlag, Berlin (1982).
81. P. Bhattacharya, *Properties of lattice-matched and strained indium gallium arsenide.*, EMIS Datareviews Series Vol 8, INSPEC, London (1993).
82. J. Singh, *Semiconductor Optoelectronics: Physics and Technology*, McGraw-Hill, New York (1995).
83. J. Y. Marzin, J. M. Gerard, P Voisin, and J. A. Brum, in *Semiconductors and Semimetals*, Vol 32, p 55, Academic Press Ltd., New York, (1990).
84. J. Y. Marzin and G. Bastard, *Sol. St. Comm.* **92**, 437, (1994).
85. P. Hawrylak and A. Wojs, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 1516, (1996).
86. P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, and M. J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Robert Krieger Publishing Company, New York (1965).
87. D. Bimberg, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O.G. Schmidt, M.H. Mao, V.M. Ustinov, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kopev, Z.I. Alferov, S.S. Ruvimov, U. Gosele, and J. Heydenreich, *Phys. Stat. Sol. B* **194**, 159, (1996).
88. O. Kienzle, F. Ernst, M. Ruhle, O.G. Schmidt, and K. Eberl, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 269, (1999).
89. Y. Sugiyama, Y. Nakata, T. Futatsugi, M. Sugawara, Y. Awano, and N. Yokoyama, *Jap. J. Appl. Phys. Part 2* **36**, L158-L161, (1997).

90. M. K. Zundel, P. Specht, K. Eberl, N.Y. Jinphillipp, and F. Phillipp, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2972, (1997).
91. H. Eisele, O. Flebbe, T. Kalka, C. Preinesberger, F. Heinrichsdorff, A. Krost, D. Bimberg, and M. Dahne-Prietsch, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 106, (1999).
92. F. Liu, S.E. Davenport, H.M. Evans, and M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2528, (1999).
93. K. Scheerschmidt and R. Gleichmann, in *Electron Microscopy in Solid State Physics, Materials Science Monographs Vol 40*, p 289, edited by H. Bethge and J. Heydenreich, Elsevier, Amsterdam, (1987).
94. D. Leonard, M. Krishnamurthy, S. Fafard, J.L. Merz, and P.M. Petroff, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1063, (1994).
95. J. Y. Marzin, J.M. Gerard, A. Izrael, D. Barrier, and G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 716, (1994).
96. S. Fafard, R. Leon, D. Leonard, J.L. Merz, and P.M. Petroff, *Superlatt. Microstruc.* **16**, 303, (1994).
97. M. Grundmann, N.N. Ledentsov, O. Stier, D. Bimberg, V.M. Ustinov, P.S. Kopev, and Z.I. Alferov, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 979, (1996).
98. M.-F. Li, *Modern Semiconductor Physics*, International Series on Advances in Solid State Electronics and Technology (ASSET) World Scientific, Singapore (1994).
99. O. G. Schmidt, O. Kienzle, Y. Hao, K. Eberl, and F. Ernst, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1272, (1999).
100. R. Heitz, I. Mukhametzhanov, P. Chen, and A. Madhukar, *Phys. Rev. B* **58**, R10151, (1998).
101. R. Heitz, I. Mukhametzhanov, J. Zeng, P. Chen, A. Madhukar, and D. Bimberg, *Superlattices And Microstructures* **25**, 97, (1999).
102. H. P. Strunk, B. Cunningham, and D. Ast, in *Defects in Semiconductors, Materials Research Society Symposia Proceedings Vol 2*, p 297, edited by J. Narayan and T. Y. Tan, North Holland, New York, (1981).
103. O. Ueda, *Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology* **20**, 9, (1993).
104. M. Grundmann, A. Krost, D. Bimberg, and H. Cerva, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1840, (1992).
105. V. Alberts, J.H. Neethling, and A.W. Leitch, *J. Appl. Phys.* **75**, 7258, (1994).
106. P. P. González-Borrero, D.I. Lubyshev, E. Marega Jr., E. Petitprez, and P. Basmaji, *J. Cryst. Growth* **169**, 424, (1996).
107. D. I. Lubyshev, P.P. González-Borrero, E. Marega Jr., E. Petitprez, N. La Scala Jr., and P. Basmaji, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 205, (1996).
108. A. Chiari, M. Colocci, F. Fermi, L. Yuzhang, R. Querzoli, A. Vinattieri, and W. Zhuang, *Phys. Stat. Sol. B* **147**, 421, (1988).

- 109.X. Zhongying, X. Jizong, G. Weikun, Z. Baozhen, X. Junying, and L. Yuzhang, *Sol. St. Comm.* **61**, 707, (1987).
- 110.M. Grundmann, N.N. Ledentsov, O. Stier, J. Bohrer, D. Bimberg, V.M. Ustinov, P.S. Kopev, and Z.I. Alferov, *Phys. Rev. B* **53**, 10509, (1996).
- 111.D. I. Lubyshev, P.P. González-Borrero, E. Marega Jr., E. Petitprez, and P. Basmaji, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2212, (1996).
- 112.G. Wang, S. Fafard, D. Leonard, J.E. Bowers, J.L. Merz, and P.M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2815, (1994).
- 113.G. W. Bryant, *Phys. Rev. B* **37**, 8763, (1988).
- 114.Z. Y. Xu, Z.D. Lu, X.P. Yang, Z.L. Yuan, B.Z. Zheng, J.Z. Xu, W.K. Ge, Y. Wang, J. Wang, and L.L. Chang, *Phys. Rev. B* **54**, 11528, (1996).
- 115.J. D. Lambkin, D.J. Dunstan, K.P. Homewood, L.K. Howard, and M.T. Emeny, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1986, (1990).
- 116.M. Colocci, A. Vinattieri, L. Lippi, F. Bogani, M. Rosa-Clot, S. Taddei, A. Bosacchi, S. Franchi, and P. Frigeri, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 564, (1999).
- 117.Y. T. Dai, J.C. Fan, Y.F. Chen, R.M. Lin, S.C. Lee, and H.H. Lin, *J. Appl. Phys.* **82**, 4489, (1997).
- 118.S. Sanguinetti, M. Henini, M.G. Alessi, and M. Capizzi, *Physical Review B-Condensed Matter* **60**, 8276, (1999).
- 119.R. Notzel, J. Temmyo, A. Kozen, T. Tamamura, T. Fukui, and H. Hasegawa, *Sol. St. Electr.* **40**, 783, (1996).
- 120.R. Notzel, T. Fukui, H. Hasegawa, J. Temmyo, A. Kozen, and T. Tamamura, *Chem. Vap. Dep.* **1**, 81, (1995).
- 121.S. Sanguinetti, S.C. Fortina, E. Grilli, M. Guzzi, M. Henini, and L. Eaves, *Microelec. Eng.* **43**, 67, (1998).

Apêndice: artigos publicados.

- ▶ D. I. Lubyshev, P. P. González-Borrero, E. Marega Jr., E. Petitprez, N. La Scala Jr., and P. Basmaji, Exciton localization and temperature stability in self-organized InAs quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 205 (1996).
- ▶ D. I. Lubyshev, P. P. González-Borrero, E. Marega Jr., E. Petitprez, and P. Basmaji, High index orientation effects of strained self-assembled InGaAs quantum dots, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2212 (1996).
- ▶ P. P. González-Borrero, D. I. Lubyshev, E. Marega Jr., E. Petitprez, and P. Basmaji, Self-organized InGaAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy on (100), (711)A/B, (511)A/B, (311)A/B, (211)A/B and (111)A/B oriented GaAs, *J. Cryst. Growth* **169**, 424 (1996).
- ▶ P. P. González-Borrero, E. Marega Jr., D. I. Lubyshev, E. Petitprez, and P. Basmaji, Molecular-beam epitaxy of self-assembled InAs quantum dots on high-index oriented GaAs, *Proceedings of 23rd International conference on the physics of semiconductors*, vol. **2**, p. 1329, Ed. M. Sheffler and R. Zimmermann, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (1996).
- ▶ P. P. González-Borrero, E. Marega Jr., D. I. Lubyshev, E. Petitprez, and P. Basmaji, Optical properties of self-assembled InAs quantum dots on high-index GaAs substrates, *Superlattices Microstruct.* **22**, 85 (1997).
- ▶ D. I. Lubyshev, Yu. A. Pusep, P. P. González-Borrero, E. Marega Jr., E. Petitprez, N. La Scala Jr., and P. Basmaji, Temperature dependence of the quantization energy in self-assembled InGaAs quantum dots, *Braz. J. Phys.* **27**, 11 (1997).
- ▶ P. P. González-Borrero, D. I. Lubyshev, E. Petitprez, N. La Scala Jr., E. Marega Jr., and P. Basmaji, Optical properties of natural In_xGa_{1-x}As quantum dots grown on high-index GaAs substrates, *Braz. J. Phys.* **27**, 65 (1997).
- ▶ P. P. González-Borrero, E. Marega Jr., D. I. Lubyshev, E. Petitprez, and P. Basmaji, Molecular-beam epitaxy of self-assembled InAs quantum dots on non-(100) oriented GaAs, *J. Cryst. Growth* **175**, 765 (1997).
- ▶ P. P. González-Borrero, E. Petitprez, D. I. Lubyshev, E. Marega Jr., and P. Basmaji, Vertically stacked self-assembled InGaAs quantum dot layers grown on (311)A/B and (001) GaAs orientations, *Braz. J. Phys.* **27/A**, 101 (1997).
- ▶ Yu. A. Pusep, S. W. da Silva, J. C. Galzerani, D. I. Lubyshev, P. P. González-Borrero, E. Marega Jr., E. Petitprez, N. La Scala Jr., and P. Basmaji, Photoluminescence of excitons in differently oriented self-assembled InAs quantum dots, *Phys. Stat. Sol. (a)* **164**, 455 (1997).
- ▶ P. P. González-Borrero, D. I. Lubyshev, E. Marega Jr., E. Petitprez, and P. Basmaji, Optical properties of vertically aligned self-assembled InGaAs quantum dot layers on (311)A/B and (100) GaAs substrates, *Superlattices Microstruct.* **23**, 365 (1998).
- ▶ E. Petitprez, P. P. González-Borrero, D. I. Lubyshev, E. Marega Jr., and P. Basmaji, Optical properties of vertically stacked self-assembled InAs island layers grown on (311)A/B and (100) GaAs substrates, *Microelec. Eng.* **43**, 59 (1998).

- ▶ Mazel, D. Dorignac, R. Fourmeaux, E. Petitprez, P.P. González-Borrero, E. Marega Jr., and P. Basmaji, HREM study of InAs quantum dots grown by MBE on GaAs substrate. *Proceedings of the 14th International Congress on Electron Microscopy, Cancun, Mexico. Vol III*, p 459. Edited by H.A. Calderón Benavides and M. José Yacamán. Institute of Physics, Boston (1998).
- ▶ E. Petitprez, N. Moshegov, E. Marega Jr., P. Basmaji, A. Mazel, D. Dorignac and R. Fourmeaux, Electronic Coupling and Thermal Relaxation in Self-Assembled InAs Quantum Dot Superlattices. *Braz. J. Phys.* **29**, 738, (1999).
- ▶ E. Petitprez, N. Moshegov, E. Marega Jr., A. Mazel, R. Fourmeaux and D. Dorignac, Strain-Induced Modifications of Self-Assembled InAs Quantum Dot Superlattices, *J. Vac. Sci. Tech B.* **18**, 1493, (2000).