

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

**PROCESSOS DE RECOMBINAÇÃO EM PONTOS
QUÂNTICOS EM AMOSTRAS COM DIFERENTES
ESPESSURAS DE CAMADAS DE INAS UTILIZANDO
A TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA**

Celso de Araújo Duarte



Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eliermes Arraes Meneses (IFGW, UNICAMP - Orientador)

Prof^a Dr^a Lucy Vitória Credidio Assali (IFUSP)

Prof. Dr. José Brás Barreto de Oliveira (UNESP, Bauru)

SBI-IFUSP

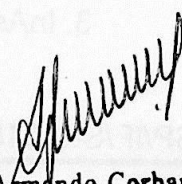


305M810T3678

**Dissertação apresentada
ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo
para a obtenção do título
de Mestre em Ciências**

São Paulo

2002



**Prof. Armando Corbani Ferraz
residente da Comissão de Pós Graduação**

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3678

ex. 1

D810P
M
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Duarte, Celso de Araújo

Processos de Recombinação em Pontos Quânticos em Amostras com Diferentes Espessuras de Camadas de InAs utilizando a Técnica de Fotoluminescência.
São Paulo 2002.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Elieirnes Arraes Meneses
Co-orientador: Profa. Dra. Euzi Conceição F. da Silva
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Pontos Quânticos;
2. Fotoluminescência;
3. InAs; 4. GaAs; 5. MBE.

USP/IF/SBI-018/2002

Agradecimentos

AGRADEÇO ÀS MÃES, TANTO DAS ESCOLAS, COMO DAS FAMÍLIAS, POR SUA ATENÇÃO, POR SEU APOIO E POR SEU INTERESSE EM VER O FILHO COM SUAS QUALIDADES E COM SEU FORTALECIMENTO.

AGRADEÇO ÀS MÃES, TANTO DAS ESCOLAS, COMO DAS FAMÍLIAS, POR SUA ATENÇÃO E POR SEU APOIO EM VER O FILHO COM SUAS QUALIDADES E COM SEU FORTALECIMENTO.

AGRADEÇO ÀS MÃES, TANTO DAS ESCOLAS, COMO DAS FAMÍLIAS, POR SUA ATENÇÃO E POR SEU APOIO EM VER O FILHO COM SUAS QUALIDADES E COM SEU FORTALECIMENTO.

AGRADEÇO ÀS MÃES, TANTO DAS ESCOLAS, COMO DAS FAMÍLIAS, POR SUA ATENÇÃO E POR SEU APOIO EM VER O FILHO COM SUAS QUALIDADES E COM SEU FORTALECIMENTO.

AGRADEÇO ÀS MÃES, TANTO DAS ESCOLAS, COMO DAS FAMÍLIAS, POR SUA ATENÇÃO E POR SEU APOIO EM VER O FILHO COM SUAS QUALIDADES E COM SEU FORTALECIMENTO.

AGRADEÇO ÀS MÃES, TANTO DAS ESCOLAS, COMO DAS FAMÍLIAS, POR SUA ATENÇÃO E POR SEU APOIO EM VER O FILHO COM SUAS QUALIDADES E COM SEU FORTALECIMENTO.

AGRADEÇO ÀS MÃES, TANTO DAS ESCOLAS, COMO DAS FAMÍLIAS, POR SUA ATENÇÃO E POR SEU APOIO EM VER O FILHO COM SUAS QUALIDADES E COM SEU FORTALECIMENTO.

Dedico este trabalho à minha mãe, ao meu pai (*in memoriam*),
e aos meus irmãos.

AGRADEÇO ÀS MÃES, TANTO DAS ESCOLAS, COMO DAS FAMÍLIAS, POR SUA ATENÇÃO E POR SEU APOIO EM VER O FILHO COM SUAS QUALIDADES E COM SEU FORTALECIMENTO.

AGRADEÇO ÀS MÃES, TANTO DAS ESCOLAS, COMO DAS FAMÍLIAS, POR SUA ATENÇÃO E POR SEU APOIO EM VER O FILHO COM SUAS QUALIDADES E COM SEU FORTALECIMENTO.

AGRADEÇO ÀS MÃES, TANTO DAS ESCOLAS, COMO DAS FAMÍLIAS, POR SUA ATENÇÃO E POR SEU APOIO EM VER O FILHO COM SUAS QUALIDADES E COM SEU FORTALECIMENTO.

AGRADEÇO ÀS MÃES, TANTO DAS ESCOLAS, COMO DAS FAMÍLIAS, POR SUA ATENÇÃO E POR SEU APOIO EM VER O FILHO COM SUAS QUALIDADES E COM SEU FORTALECIMENTO.

Agradecimentos

AGRADEÇO AO PROF. ELIERMES ARRAES MENESES, MEU ORIENTADOR, PELA SUA ATENÇÃO, BOM HUMOR E BOA VONTADE, DANDO-ME AMPLA LIBERDADE DE TRABALHO NOS LABORATÓRIOS DO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNICAMP (IFGW);

TAMBÉM À PROF^a EUZI CONCEIÇÃO FERNANDES DA SILVA, CUJA GRANDE DEDICAÇÃO E COMPETÊNCIA MANIFESTARAM-SE PLENAMENTE NO ACOMPANHAMENTO DE MEUS TRABALHOS;

AO PROF. DR. JOSÉ ROBERTO LEITE, COORDENADOR DO LABORATÓRIO DE NOVOS MATERIAIS SEMICONDUTORES DO IFUSP (LNMS), PELA OPORTUNIDADE DE ALI TRABALHAR;

AO PROF. DR. ALAIN ANDRÉ QUIVY, PELAS MEDIÇÕES DE AFM E PELO FORNECIMENTO DAS AMOSTRAS QUE ESTUDEI;

AO MEU AMIGO PROF. DR. JOÃO FRANCISCO JUSTO FILHO, PROFESSOR NA ESCOLA POLITÉCNICA, PELO APOIO;

AO AMIGO PROF. DR. EDSON LAURETO, QUE VÁRIAS VEZES ME AUXILIOU NA REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA, NO IFGW - UNICAMP;

IDEM AO AMIGO PROF. DR. ADEMIR CAVALHEIRO, PROFESSOR EM UBERLÂNDIA, PELO AUXÍLIO NAS MEDIDAS NO IFUSP;

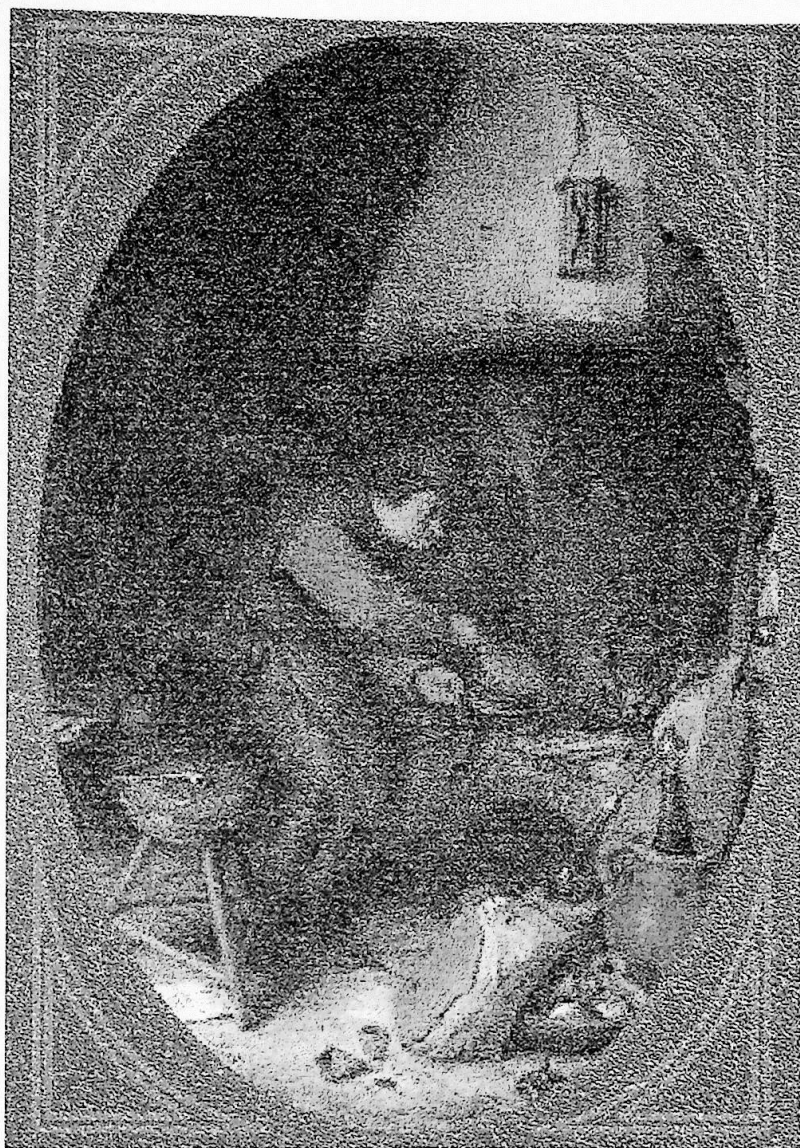
ÀS SECRETÁRIAS ENZA, DO IFUSP E MARILENE, DO IFGW, DE ADMIRÁVEL BOA VONTADE;

AO MILTON, TÉCNICO DO GPO NO IFGW, POR SUA INESTIMÁVEL AJUDA; E A SEU HOMÔNIMO, O TÉCNICO EM CRIOGENIA DO IFGW, PELA SUA BOA VONTADE E ATENÇÃO;

AO AMIGO PROF. ANTONIO TADEU FRUTUODO AMADO, PELO INCENTIVO AO ESTUDO DA FÍSICA.

E DEIXO UM AGRADECIMENTO ESPECIAL AOS MEUS PAIS, POR TUDO O QUE FIZERAM POR MIM.

TAMBÉM À PROF^a D^{RA} SHEILA ANDREOLI BALEN, PELA NOSSA AMIZADE.



A experiência é o sensorio do conhecimento

Adrian van Ostade - "O Alquimista", 1757 (detalhe)

Índice

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XIII
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 2 - PONTOS QUÂNTICOS	5
Níveis de energia em um ponto quântico	5
A auto-organização de pontos quânticos	9
Descrição das amostras estudadas	16
CAPÍTULO 3 - TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	18
Descrição da técnica de fotoluminescência	18
CAPÍTULO 4 - MEDIDAS EXPERIMENTAIS, RESULTADOS E ANÁLISE	22
Caracterização morfológica: resultados das medidas de microscopia de força atômica (AFM)	22
Caracterização óptica: resultados das análises por fotoluminescência	33
Amostras do grupo I	35

CAPÍTULO 5 – ESTUDO ESPECIAL DAS AMOSTRAS DO GRUPO II	58
CONCLUSÕES	70
APÊNDICE	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

Resumo

Nesta dissertação utilizamos as técnicas de fotoluminescência (PL, *photoluminescence*) e de microscopia de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) para estudar pontos quânticos (QD, *Quantum Dots*) crescidos pela técnica de epitaxia de feixes moleculares (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*). Estudamos cinco amostras de pontos quânticos de arseneto de índio (InAs) depositado sobre substratos de arseneto de gálio (GaAs), de espessuras nominais 1,0 - 1,5 - 1,75 - 2,0 e 2,5 monocamadas (MC) atômicas de InAs.

Nossas investigações por AFM exploraram o processo da formação e da evolução dos pontos quânticos com o progressivo aumento da quantidade de InAs (que define a espessura nominal da camada). Utilizando um programa computacional realizamos um levantamento estatístico do tamanho médio (altura e base) e da densidade dos pontos quânticos em cada amostra. Verificamos que todas as estruturas morfológicas reveladas por AFM também foram evidenciadas pelas medidas de fotoluminescência.

Realizamos também medidas de fotoluminescência em função da potência de excitação e da temperatura da amostra. Com base nestes dados, analisamos os processos de recombinação nos pontos quânticos. Verificamos o aparecimento sucessivo de diversos picos associados com as emissões dos estados excitados cujas intensidades saturam com o aumento da potência de excitação. Um importante resultado obtido nas medidas em função da temperatura foi a constatação da existência de processos de migração de portadores entre pontos quânticos. Este processo é mediado por uma estreita camada de InAs (denominada *wetting layer*, WL) adjacente aos pontos quânticos.

Por fim, dedicamos atenção ao estudo de amostras cujas espessuras nominais (1,0 e 1,5 MC) situavam-se abaixo do mínimo valor usualmente atribuído para a formação espontânea de pontos quânticos (na faixa de 1,6 – 1,7 MC). Na amostra com 1,5 MC observamos as emissões provenientes de diversas estruturas de confinamento: a WL, diferentes famílias de pontos quânticos e aglomerados de pequena altura. Este resultado é inédito, já que é a primeira vez que todas as emissões provenientes destas estruturas são observadas nos espectros de PL simultaneamente. Nossos resultados em função da temperatura para esta amostras revelaram-nos complexos mecanismos de difusão e captura de portadores entre estas estruturas de confinamento.

List Abstract

In this work, we carried out photoluminescence (PL) and atomic force microscopy (AFM) measurements on InAs quantum dots (QDs) grown by molecular beam epitaxy (MBE) on GaAs. We analyzed five samples with different InAs coverage: 1.0 – 1.5 – 1.75 – 2.0 and 2.5 monolayers (ML).

All the evolution of the size of the quantum dots with the increasing amount of InAs (which defines the nominal thickness of the InAs layer) was investigated by AFM spectroscopy. Using a computational program we performed an statistical analysis about the mean size (height and base diameter) and areal density of the quantum dots in each sample. We showed that all the morphological structures revealed by AFM spectroscopy were also evidenced by the PL measurements.

The recombination processes related to the QDs were investigated by means of PL measurements as a function of excitation power and sample temperature. We observed that the occupation and a saturation of several excited states occurs with increasing excitation power. Our temperature PL measurements showed a redistribution of carriers among QDs through the very thin InAs layer (denominated wetting layer, WL) adjacent to the QDs.

Finally, our attention was focused on the samples with 1.0 and 1.5 ML, a value below the usually accepted for the critical thickness to the self-formation (on the range 1.6 – 1.7 ML). For the sample with 1.5 ML, emissions related to different confining structures were observed: WL, different families of QDs, and clusters of very low height. This is the first time that all those structures are observed in the PL spectra of this type of sample. Our temperature PL measurements also revealed the complexes mechanisms of diffusion and capture of carriers among all the confining structures in those samples.

Lista de Figuras

Número	Página
Figura 1 – Representação da densidade de estados em função da energia para poços (a), fios (b) e pontos quânticos (c). A linha tracejada representa a densidade de estados quando não há confinamento (<i>bulk</i>) (explicação no texto).	2
Figura 2 - Perfil do potencial das bandas de condução e de valência em torno de um ponto quântico de arseneto de índio num substrato de arseneto de gálio. E_e (E_h) é um nível de energia do elétron (buraco) confinado pelo potencial da banda de condução (valência).	6
Figura 3 – Níveis fundamental e 1º excitado em função do raio para um ponto quântico de arseneto de índio de forma cônica, com raio r , altura h e ângulo de base $12,4^\circ$, para duas espessuras de <i>wetting layer</i> diferentes: $d = 0,33$ nm ($e-hh$: — ; $e-lh$: ---), $d = 0,66$ nm ($e-hh$: - - - ; $e-lh$:).	8
Figura 4 – Representação do crescimento epitaxial de uma camada de arseneto de índio num substrato de arseneto de gálio, de parâmetros de rede respectivamente a' e a , com a formação de tensões devido a $a' \neq a$.	9
Figura 5 – Representação de uma ilha de arseneto de índio auto-formada devido à diferença entre os parâmetros de rede ($a' \neq a$). Há a coexistência de uma camada plana em cima do substrato, comumente denominada <i>wetting layer</i> .	10
Figura 6 – Diâmetro (■, ●) e densidade superficial (□, ○) de ilhas de InAs auto-formadas em substratos de GaAs à temperatura de 510° C. Os círculos (○, ●) representam ilhas exceto as coalescentes – às quais correspondem os quadrados (□, ■) (por Y. Nakata e Y. Sugiyama, <i>apud</i> Sugawara [20], pág. 124).	13
Figura 7 – Diâmetro (●) e densidade (○) das ilhas em função da temperatura de crescimento, para uma espessura nominal de 2,1 MC (<i>idem</i> , pág. 125).	13
Figura 8 – Os vários tipos de estruturas de filmes finos formados em função das tensões. σ_1 e σ_2 são as tensões superficiais do filme epitaxial e do substrato, respectivamente. γ_{12} é a tensão interfacial substrato-filme (<i>apud</i> Zhu <i>et al.</i> [57]). De acordo com os valores dessas tensões, o crescimento é denominado tipo Frank-van der Merwe, Stranski-Krastanow ou Volmer-Weber.	14

Figura 9 - Corte transversal de uma amostra contendo pontos quânticos em forma de domos esféricos.	15
Figura 10 - Diagrama geral das cinco amostras de pontos quânticos estudadas (as proporções não estão em escala real).	16
Figura 11 - Representação de um processo de relaxação de um elétron na banda de condução e de uma recombinação radiativa num poço quântico. E_1 , E_2 e E_3 são níveis quantizados do elétron na banda de condução, e H_1 , H_2 e H_3 , dos buracos, na banda de valência.	19
Figura 12 - O equipamento experimental empregado para as medições de fotoluminescência (descrição detalhada no texto).	21
Figura 13 - Amostra 2186 - Espessura nominal: 1,0 MC	23
Figura 14 - Amostra 2185 - Espessura nominal: 1,5 MC	24
Figura 15 - Amostra 2184 - Espessura nominal: 1,75 MC	25
Figura 16 - Amostra 2183 - Espessura nominal: 2,0 MC	26
Figura 17 - Amostra 2182 - Espessura nominal: 2,5 MC	27
Figura 18 - Detalhe da amostra 2184. As setas indicam duas estruturas com base da ordem de 400 Å.	29
Figura 19 - Imagem de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ da amostra 2182, onde se visualiza coalescências (setas brancas).	29
Figura 20 - Detalhe da amostra 2182 (escala em nm).	30
Figura 21 - Estruturas nas amostras, segundo medidas de AFM. Na coluna esquerda, a espessura nominal e número da amostra. Na horizontal, o diâmetro de base das estruturas encontradas. Cada retângulo horizontal colorido tem uma largura de acordo com a faixa de diâmetros incluída, e altura proporcional (em média) à altura da ilha ou platô que representa (os algarismos ao lado ou abaixo são as densidades superficiais correspondentes, na escala de $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$). Quando a estrutura é uma ilha tridimensional, é acompanhada da imagem.	32
Figura 22 - Espectros obtidos para as 5 amostras a 2 K, à potência de excitação de 2 mW: a) 2186, b) 2185, c) 2184, d) 2183 e e) 2182. As intensidades relativas não correspondem à escala real. α e β indicam os picos largos, e δ os picos estreitos (ver texto).	33
Figura 23 - Variação do espectro de emissão da amostra 2182 com a potência de excitação, à temperatura de 2 K.	35
Figura 24 - Variação das intensidades dos picos α (\odot), α_1 (\square) e α_2 (Δ) com a potência. As linhas contínua e tracejada são ajustes por $y \propto 1 - e^{-cx}$ para os picos α e α_1 respectivamente (o pico α_2 não tem pontos suficientes para o ajuste). Encontramos $c = 0,05$ e $0,012 \text{ mW}^{-1}$ respectivamente.	37

- Figura 25 – Intensidades totais dos espectros da amostra 2182 em função da potência (\odot) e ajuste pela função $y \propto 1 - e^{-cx}$ (—). _____ 37
- Figura 26 – Espectros obtidos para amostra 2182 em função da temperatura, à potência de excitação de 20 mW. Os picos α , β também podem ser vistos no espectro da figura 22-e. _____ 38
- Figura 27 – Deslocamento dos picos α e β da amostra 2182 em função da temperatura (\odot , \square) e o *gap* de arseneto de índio (- - -) pela fórmula de Varshni. _____ 39
- Figura 28 – Largura dos picos a meia altura (FWHM) da amostra 2182 em função da temperatura. Os picos são representados por: de menor energia (\odot); de maior energia (\square). _____ 39
- Figura 29 – Intensidade integrada dos picos da amostra 2182 em função da temperatura: estados fundamental (\odot) e primeiro excitado (\square). As linhas são apenas guias para visualização do comportamento geral. Potência: 50 mW. _____ 40
- Figura 30 – Espectros de emissão da amostra 2184 em função da potência de excitação, à temperatura de 2 K (explicação no texto). _____ 41
- Figura 31 – Intensidades dos picos da amostra 2184 em função da potência de excitação: estados fundamental (\odot), primeiro (\square) e segundo (Δ) excitados. Os ajustes de $y \propto 1 - e^{-cx}$ (linhas contínua e tracejada) dão $c = 0,054 \text{ mW}^{-1}$ (fundamental) e $0,017 \text{ mW}^{-1}$ (primeiro excitado). _____ 42
- Figura 32 – Intensidade total dos espectros da amostra 2184 em função da potência (\odot) e ajuste pela função $y \propto 1 - e^{-cx}$ (—). _____ 42
- Figura 33 – Espectros da amostra 2184 em função da temperatura. Potência de excitação: 20 mW. O pico maior corresponde ao pico β da figura 8. Um segundo pico denotado por β' também é visível a essa potência de excitação. A seta indica a assimetria da cauda direita do pico β . _____ 43
- Figura 34 – Deslocamento do pico da amostra 2184 em função da temperatura para os picos β' (\odot) e β (\square) e o *gap* de arseneto de índio (InAs) (- - -) pela fórmula de Varshni. _____ 44
- Figura 35 – Larguras de picos a meia altura (FWHM) da amostra 2184 em função da temperatura para os picos β' (\odot) e β (\square). _____ 44
- Figura 36 – Representação do efeito da temperatura num pico de fotoluminescência de pontos quânticos, em que há ativação térmica de portadores (na figura, T_1 : —; T_2 : - - -; T_3 : $\cdots\cdots$, com $T_1 < T_2 < T_3$). Observa-se que a posição do pico (- - -) desloca-se para a esquerda com o aumento da temperatura, e as larguras w_1, w_2, w_3 diminuem ($w_1 > w_2 > w_3$). _____ 45
- Figura 37 – Intensidades integradas dos picos β' ($\times 30$) (\odot) e β (\square) da amostra 2184 em função da temperatura. As linhas são apenas guias (20 mW). _____ 47
- Figura 38 – As camadas possivelmente formadas de InGaAs, devidas à difusão de gálio e índio durante o crescimento da amostra. _____ 47

Figura 39 – Variação do espectro de emissão da amostra 2183 em função da potência de excitação, à temperatura de 2 K (explicação no texto).	48
Figura 40 – Tentativa de identificação dos estados excitados na amostra 2183 segundo o procedimento inicial adotado. Verifica-se o aparecimento sucessivo de vários picos ($\omega_1, \omega_2, \omega_3$) com a elevação da potência excitadora.	49
Figura 41 – Primeira tentativa de deconvolução dos espectros da amostra 2183 em função da potência excitadora: estados fundamentais (famílias "A", \odot ; "B", Δ) e primeiro estado excitado (\square) da família "A". Este convergiu para 2,5 vezes a intensidade do seu fundamental.	50
Figura 42 – Estados fundamental e excitados da família "A" (amostra 2183), supondo agora sua semelhança com a amostra 2182.	51
Figura 43 – Picos que correspondem aos estados fundamental (ω_1), primeiro (ω_2) e segundo (ω_3) excitados da família "B" em função da potência.	51
Figura 44 – Variação das intensidades dos picos da família "B": fundamental (\odot), primeiro (\square) e segundo excitado (Δ). Resultado do ajuste de $y \propto 1 - e^{-cx}$: $c = 0,048 \text{ mW}^{-1}$ (fundamental) $0,013 \text{ mW}^{-1}$ (primeiro excitado).	52
Figura 45 – Intensidade total dos espectros da amostra 2183 em função da potência (\odot) e ajuste pela função $y \propto 1 - e^{-cx}$ (—).	52
Figura 46 – Espectros obtidos para amostra 2183 em função da temperatura, à potência de excitação de 20 mW. Os picos α, β correspondem aos da figura 22-d.	53
Figura 47 – Deslocamento dos picos da amostra 2183 com a temperatura ($\alpha = \odot, \beta = \square$) e o gap de arseneto de índio (---) pela fórmula de Varshni.	54
Figura 48 – Largura dos picos a meia altura (FWHM) da amostra 2183 em função da temperatura. Os picos são representados por: de menor energia, α (\odot); de maior energia, β (\square).	54
Figura 49 – Representação do efeito de altas temperaturas (T') favorecendo o escape de um portador confinado num ponto quântico grande "B": a temperaturas elevadas, o escape térmico de pontos quânticos grandes e pequenos de uma mesma família se equipara.	55
Figura 50 – Representação do efeito de altas temperaturas no espectro de emissão. O processo de escape de portadores de pontos quânticos grandes diminui a probabilidade destes sofrerem recombinação radiativa nesses pontos quânticos, cuja emissão é em menores energias. Como consequência, há um encolhimento do lado esquerdo do espectro, contrariamente ao caso na figura 34, de modo que $w_1 < w_2 < w_3$ (aqui novamente T_1 : —; T_2 : —; T_3 : —, com $T_1 < T_2 < T_3$).	55
Figura 51 – Intensidade integrada dos picos α (\odot) e β (\square) da amostra 2183 em função da temperatura. As linhas são apenas guias (20 mW).	56

- Figura 52 – Reprodução dos espectros da figura 22-c,d,e em confronto com as estruturas vistas por AFM. A simbologia é a mesma da figura 24. As linhas e algarismos em azul correspondem aos diâmetros de base. Os algarismos em negro são as densidades superficiais em unidades $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. _____ 57
- Figura 53 – Espectros obtidos para amostra 2186 de 1,0 MC em função da temperatura, à potência de excitação de 120 mW. O pico visível é exatamente o pico δ da figura 22-a. _____ 58
- Figura 54 – Deslocamento em energia do pico da amostra 2186 em função da temperatura (\odot). As linhas correspondem às variações dos *gaps* de arsenetos de gálio (—) e de índio (.....), segundo a fórmula de Varshni. _____ 59
- Figura 55 – Espectros da amostra 2186 de 1,0 MC em função da temperatura com alta sensibilidade de detecção na faixa de energia desde 1,02–1,17 eV até o surgimento do sinal da *wetting layer*. Potência: 120 mW. _____ 60
- Figura 56 – Espectro da amostra 2185 de 1,5 MC em função da temperatura a uma excitação de 100 mW. _____ 61
- Figura 57 – Deslocamento do pico da amostra 2185 em função da temperatura (\odot) e *gaps* de GaAs (—) e InAs (- - -) pela fórmula de Varshni. _____ 61
- Figura 58 – Espectros de fotoluminescência da amostra 2185 de 1,5 ML à temperatura de 2 K, sob diferentes potências de excitação (2 mW, 20 mW). Obs.: a intensidade relativa dos espectros não é a real. _____ 62
- Figura 59 – Espectros da amostra 2185 em função da temperatura com alta sensibilidade de detecção. Potência: 100 mW. _____ 62
- Figura 60 – Deslocamento em energia dos picos α , β , γ e do poço quântico (*wetting layer*) com a temperatura. As linhas tracejadas representam a variação do *gap* de arseneto de índio. _____ 63
- Figura 61 – Reprodução da figura 14-b, com distinção das famílias por faixa de altura. _____ 64
- Figura 62 – Intensidade total de luminescência das diversas estruturas encontradas na amostra 2185 (exceto a *wetting layer*). Explicação no texto. _____ 66
- Figura 63 – O processo de captura de portadores por pontos quânticos de tamanhos diferentes, envolvendo a criação de fônons longitudinais ópticos (LO) e acústicos (LA). E_b é o nível da barreira (*wetting layer*) e E_{PQ} é o nível da banda de condução dos pontos quânticos, respectivamente. (explicação no texto). _____ 68

Lista de Tabelas

Número	Página
Tabela 1 – Nomenclatura das amostras estudadas neste trabalho.	17
Tabela 2 – Características das amostras estudadas segundo os resultados de AFM	31
Tabela 3 – Número de famílias de pontos quânticos em cada uma das amostras do grupo I	57

Ponto quântico é uma estrutura de dimensões da ordem de nanômetros constituída de material semiconductor e imersa em um substrato de outro material semiconductor com *gap* maior. A diferença dos *gaps* redundna na formação de um poço de potencial ao longo das bandas de condução e de valência, o que determina a existência de níveis discretos de energia de confinamento para os elétrons e para os buracos, respectivamente [1].

A origem histórica do interesse pela fabricação dos pontos quânticos reside na idéia de confinamento quântico espacial, (QSE, *Quantum Size Effect*) [2], largamente explorada no âmbito científico. Basicamente, o QSE é o resultado do confinamento espacial de uma partícula num local de dimensões menores do que seu comprimento de onda de De Broglie.

Diversos trabalhos, tanto teóricos como experimentais, vêm explorando o fenômeno progressivamente, dando origem a inovações tecnológicas e ao surgimento de novos campos de estudo, como por exemplo, a optoeletrônica. No início, os avanços na área da optoeletrônica possibilitaram a fabricação de inúmeros dispositivos e *lasers* de poços quânticos [3, 4]. Entretanto, previsões teóricas antecipavam que, estendendo-se o confinamento em uma dimensão espacial para sucessivamente duas e três, a eficiência óptica seria grandemente aumentada. A iniciativa para esse estudo surgiu com um trabalho de Arakawa e Sakaki [5], no qual demonstraram que a eficiência óptica de *lasers* sofreria menor influência da temperatura aumentando o grau de confinamento dos portadores de uma dimensão para duas ou três. Previram que, no caso de confinamento nas três dimensões do espaço, a intensidade de emissão de fotoluminescência deveria ser independente da temperatura.

Com o intuito de se produzir sistemas de maior confinamento, têm-se fabricado os fios quânticos (*quantum wires*), em que o confinamento ocorre em duas dimensões espaciais, e os pontos quânticos, nos quais há confinamento em todas as três dimensões [6, 7]. Apesar do sucesso na obtenção desses sistemas, o que se observa na prática é, contrariamente às previsões de Arakawa e Sakaki, que as emissões ópticas dependem fortemente da temperatura. Um dos desafios que persistem até hoje é a fabricação de amostras contendo pontos quânticos que tenham forte emissão à temperatura ambiente. Entretanto, a causa dessa dependência não está ligada à natureza dos confinamentos, e por isso os argumentos de Arakawa e Sakaki não perdem sua validade. A causa responsável é o escape de portadores confinados nessas estruturas por um processo de termoemissão (escape térmico [8]), já que o confinamento é na prática determinado por poços de barreiras finitas.

Por si só, a emissão fotoluminescente dos pontos quânticos é a princípio mais intensa do que a de fios e poços quânticos ordinários, já que a força de oscilador (*oscillator strength*) para um portador confinado cresce muito com a redução do tamanho da estrutura confinante. Isso ocorre porque o confinamento limita as funções de onda do elétron ($\Psi_e(\mathbf{r})$) e do buraco ($\Psi_h(\mathbf{r})$) a uma mesma região do espaço, o que aumenta o valor da integral de superposição $\int |\Psi_h^*(\mathbf{r})\Psi_e(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r}$, que determina a probabilidade de recombinação, responsável pela eficiência da emissão óptica [9].

Outra grande diferença entre os confinamentos presentes nos poços, fios e pontos quânticos é a densidade de estados (DOS, *density of states*) óptica [2, 9-10]. Na figura abaixo vê-se a diferença entre as funções densidade de estado para estruturas confinadas em apenas uma dimensão (poços quânticos), duas (fios quânticos) e três (pontos quânticos):

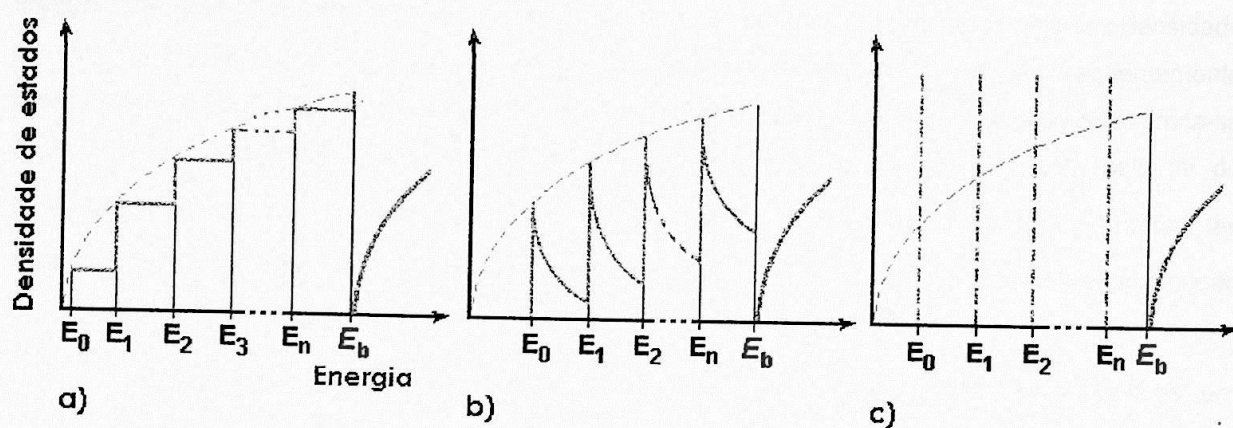


Figura 1 – Representação da densidade de estados em função da energia para poços (a), fios (b) e pontos quânticos (c). A linha tracejada representa a densidade de estados quando não há confinamento (*bulk*) (explicação no texto).

Em poços quânticos, o confinamento em uma dimensão delimita a energia aos valores $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n$, representados na figura 1-a pelas linhas verticais azuis; mas, por outro lado, a inexistência de confinamento nas outras duas dimensões espaciais permite que o portador confinado também tenha energias nos intervalos desocupados no poço. Assim, todos esses valores são possíveis, e a densidade de estados tem a forma de uma seqüência de degraus (representada pela linha cinza). Acima do último nível de energia (E_n), o portador encontrará a barreira, E_b , representada em vermelho, e a densidade de estados seguirá a forma parabólica do *bulk* (da barreira). Em fios quânticos (figura 1-b), a quantização em duas dimensões espaciais modifica a densidade de estados. Como podemos ver, também nesse caso de 0 até E_0 não há estados ocupáveis. A quantização restringe os níveis de energia a $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n$. Entretanto, os valores intermediários de energia são acessíveis devido à inexistência de confinamento na terceira dimensão espacial. Acima de E_b o comportamento é novamente similar ao de *bulk*.

Em pontos quânticos (figura 1-c), o confinamento nas três dimensões não permite energias entre os valores discretos $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n$. A função densidade de estados tem a forma de picos. Somente acima de E_b é que os estados acessíveis formarão um *continuum*, igualmente ao *bulk*.

A forma particular da função densidade de estados tem importantes conseqüências. Quando um portador está num nível excitado qualquer, pode recair para estados de mais baixa energia através da interação com fônons da rede. Esse processo se chama *relaxação*. A perda de energia dos portadores por interação com fônons da rede é muito mais difícil em pontos quânticos do que nos outros dois casos: devido à condição de conservação de energia, a transição entre níveis por relaxação deve corresponder a uma energia igual à da emissão ou absorção de um número inteiro de fônons da rede. Essa condição é facilmente satisfeita em poços quânticos, onde a densidade de estados é não nula em toda a extensão de energia maior que E_0 . Por outro lado, já em fios quânticos essa condição é satisfeita mas menos provável, exceto nas regiões em que a densidade de estados apresenta valores elevados. E, no caso de pontos quânticos, a relaxação só ocorrerá se houver uma combinação de fônons cuja energia total case perfeitamente com os valores discretos de energia, determinados pela sua densidade de estados em forma de função delta. Como conseqüência, estados excitados são freqüentemente observados em espectros de emissão de pontos quânticos, enquanto que em poços a emissão limita-se à do estado fundamental. Designa-se esse efeito de restrição à relaxação imposto pela lei de conservação da energia por *efeito bottleneck* [11-17]. Devido ao efeito *phonon bottleneck*, os portadores localizados em estados excitados de pontos quânticos tendem preferencialmente a sofrer recombinação radiativa ao invés de relaxar.

Em vista da existência desse efeito, a aplicação prática de pontos quânticos em dispositivos tornar-se-ia extremamente limitada [16], uma vez que portadores nos estados excitados não relaxarão para o estado fundamental, intensificando sua emissão como é desejado. Entretanto, Inoshita *et al.* [14], mostraram que quando o espaçamento interníveis satisfaz a mencionada condição de igualdade quanto à energia de fônons ópticos, o espalhamento por fônons ópticos pode reduzir o tempo de relaxação. A atuação de outros fenômenos, como trocas de energia entre elétrons (denominados *processos Auger*) também pode reduzir o tempo de relaxação [12].

A produção de pontos quânticos pela primeira vez remonta à década de 80. De início, houve dificuldade em se averiguar a existência de níveis de energia quantizados (sucessivos estados de excitação) próprios do confinamento em três dimensões, até serem identificados por Reed *et al.* em 1988 [18]. Hoje em dia, as composições mais bem estudadas de pontos quânticos são tipicamente de cloreto de cobre (CuCl) e sulfeto e/ou seleneto de cádmio (CdS, CdSe, CdSeS) [19]. Já os estudos mais recentes empregam materiais semicondutores como silício (Si), arsenetos ou fosfetos de gálio e índio eventualmente contendo alumínio (InAs, InP, InGaAs), etc., apesar de já se fazer o emprego destes anteriormente [18].

Os pontos quânticos são produzidos artificialmente por meio de diversas técnicas, como a epitaxia de feixe molecular (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*), a deposição de vapor químico metal-orgânico (MOCVD, *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*), a epitaxia em fase de vapor metalorgânico (MOVPE, *Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*), ou "etching" (fabrico de estruturas em superfícies por meio de deposição de máscaras protetoras e ação de agentes corrosivos), etc. [3, 20]

Neste trabalho, estudaremos amostras de pontos quânticos de arseneto de índio (InAs) em substratos de arseneto de gálio (GaAs), fabricadas pela técnica de MBE. O enfoque será o âmbito das propriedades ópticas investigáveis por meio da técnica de fotoluminescência (PL, *photoluminescence*), sob variações da temperatura e da intensidade da fonte *laser* excitadora. Em paralelo, faremos um estudo das imagens das superfícies das amostras por meio de AFM (*atomic force microscopy*), com o objetivo de procurar-se identificar uma relação entre os espectros de fotoluminescência e a estrutura de cada amostra. Este trabalho foi motivado pela grande importância que se têm dado atualmente a essas estruturas. Em favor de nosso propósito, concorreram nossas possibilidades práticas, já que dispomos do fabrico de amostras de pontos quânticos de alta qualidade pela técnica de MBE pelo LNMS – IFUSP, e equipamentos para a realização de medidas de fotoluminescência e AFM. Para nosso trabalho foram crescidas cinco amostras de pontos quânticos de arseneto de índio (InAs) em substratos de arseneto de gálio (GaAs), com várias espessuras nominais da camada crescida de InAs, com o intuito de investigar a dinâmica de portadores fotoexcitados em acompanhamento à evolução do processo de autoformação dos pontos quânticos. Escolhemos o sistema InAs/GaAs (pontos quânticos de arseneto de índio em substratos de arseneto de gálio) em virtude de ser um dos mais usualmente estudados, conforme já mencionamos.

O trabalho está dividido na seguinte seqüência:

O *capítulo 2* discute a formação de níveis de energia em pontos quânticos e o processo geral de formação de pontos quânticos por MBE. A seguir, descreve as características gerais das amostras estudadas e prossegue com a sua análise por meio de AFM.

No *capítulo 3* é feita a descrição da técnica de fotoluminescência, a ferramenta principal empregada neste trabalho, e se dá alguns detalhes técnicos preparatórios para as medições.

No *capítulo 4* relatamos os nossos resultados de medições de PL, confrontando com as morfologias determinadas por AFM no capítulo 2 e com medidas de PL/AFM de outros autores.

O *capítulo 5* é uma extensão do capítulo 4, concentrando-se apenas no estudo de duas amostras de baixas espessuras de camada crescida de InAs, cujos espectros apresentaram características peculiarmente interessantes.

Encerramos o trabalho reunindo nossas conclusões num capítulo final.

Níveis de energia em um ponto quântico

O perfil físico impõe fortes condições ao movimento e aos níveis de energia de portadores livres (elétrons e buracos). Como resultado, portadores localizados dentro de um ponto quântico (sejam elétrons ou buracos) cuja energia seja menor no caso de elétrons e maior no caso de buracos, do que o nível de energia do substrato circundante (nível da banda de condução para elétrons, e da banda de valência para buracos), não terão chance de escapar dessa região, fenômeno esse denominado "armadilhamento" (*trapping*). Diz-se também que o portador está *confinado* no ponto quântico.

A principal consequência do confinamento espacial é a limitação dos valores de energia do portador a determinado número finito de valores, o que significa que o *espectro* de energia é *discreto*.

Em pontos quânticos, como em qualquer material semiconductor, a existência de um portador está quase sempre condicionada à de outro de carga oposta; a coexistência de ambos dá margem ao surgimento de uma interação Coulombiana, que os mantém ligados; esse par, cuja natureza é análoga à de um átomo de hidrogênio, é chamado *éxciton* [21]. A energia de ligação que mantém ambos os portadores unidos é responsável por uma ligeira diminuição do valor da energia necessária para o elétron do par retornar da banda de condução para a de valência [1].

A determinação dos níveis de energia em um ponto quântico é feita de modo análogo ao caso de poços quânticos, i.e., resolvendo-se a equação de Schrödinger em um sistema de coordenadas apropriado em função da simetria própria do sistema [9], no caso, da forma geométrica do ponto quântico, em geral coordenadas de simetria central (esféricas) ou axial (cilíndricas, parabólicas). O sistema escolhido deve respeitar a simetria da forma do potencial de confinamento [1].

Em amostras de pontos quânticos imersos em meio vítreo [19, 22], os pontos quânticos possuem forma esférica; nesses, a energia do estado confinado mais baixo difere da energia do *gap* pelo acréscimo [1]

$$1. \quad \Delta E = \frac{\hbar^2}{2m_r} \left[\frac{\pi}{R} \right]^2$$

(m_r é a massa reduzida do elétron e do buraco). Vê-se que há uma dependência com o inverso do quadrado do raio.

Pontos quânticos auto-organizados crescidos por MBE têm um perfil de potencial como ilustrado na figura abaixo (exemplificando o caso de pontos quânticos de arseneto de índio em substratos de arseneto de gálio). As alturas das barreiras representadas pelos níveis das bandas de condução e de valência do substrato desempenham um papel crucial na condição de quantização: acima destas o espectro deixa de ser quantizado e assume valores quaisquer de um *continuum*.

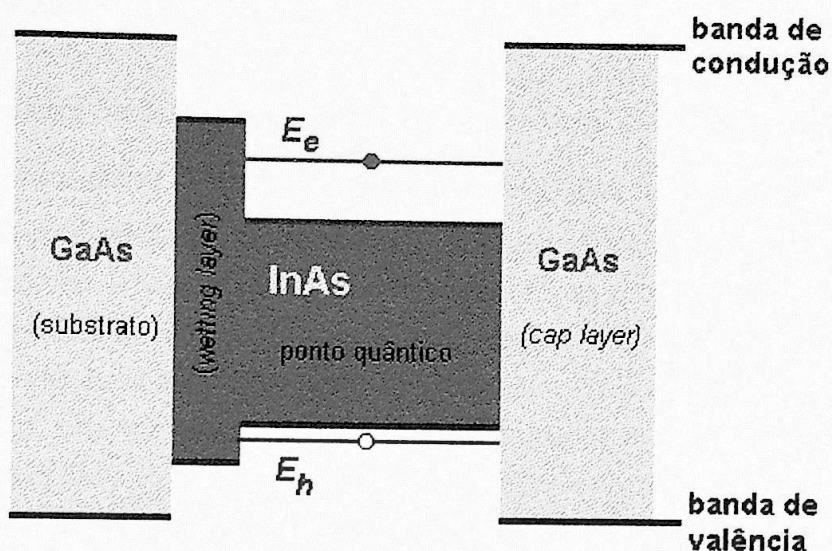


Figura 2 - Perfil do potencial das bandas de condução e de valência em torno de um ponto quântico de arseneto de índio num substrato de arseneto de gálio. E_e (E_h) é um nível de energia do elétron (buraco) confinado pelo potencial da banda de condução (valência).

No caso de pontos quânticos em forma de calotas esféricas, um modelo matemático simples e comumente empregado é o de um oscilador quântico bidimensional – entretanto, só relaciona os diversos níveis de energia, sem estabelecer uma relação com as dimensões do ponto quântico. Levando-se em conta que a forma do potencial dentro do ponto quântico não é plana, apresentando uma concavidade resultante do efeito da segregação de átomos [23], costuma-se aproximá-lo por um potencial parabólico [10], isto é,

$$V(x,y) = V_0 + \frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{2} ky^2 = V_0 + \frac{1}{2} kr^2$$

e assim, a solução dará os autoestados de energia de um oscilador quântico

$$1. \quad E_n = \hbar\omega(n - |m| + 1)$$

com $n = 0, 1, 2, \dots$ e $0 < |m| < n$, e, portanto, o espaçamento interníveis será invariável,

$$2. \quad E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$$

fato esse que costuma-se verificar muito aproximadamente nos espectros de emissão de fotoluminescência. Essa aproximação pelo modelo de oscilador harmônico é bastante empregada por vários autores [10, 24].

Trabalhos como os de Marzin *et al.*, Hawrylak e Wojs, Cusak *et al.*, Grundmann *et al.* [25-28] bem como diversos outros, apresentam cálculos mais detalhados da estrutura dos níveis de energia de pontos quânticos de algumas formas específicas, eventualmente chegando ao nível de precisão de considerar efeitos como a distribuição de tensões axiais ou de cisalhamento dentro de um ponto quântico típico, ou efeitos de segregação de átomos - ou mesmo o não desprezível efeito da existência da *wetting layer* como canal ativo na dinâmica dos portadores. Entretanto, não apresentaremos mais detalhes a respeito, uma vez que esses trabalhos são resultados de cálculos numéricos, e não há expressões analíticas finais do tipo das equações 1 a 6, acima. Os resultados obtidos por esses autores são apresentados graficamente, dentro de condições específicas adotadas nos cálculos (tamanho e forma dos pontos quânticos, possíveis variações do potencial nos seus interiores etc.).

A figura seguinte é o resultado obtido por Marzin *et al.* [25] do cálculo para pontos quânticos de arseneto de índio de forma cônica, de raio r e altura h , com uma *wetting layer* de espessura d , imersos em arseneto de gálio. Dessa figura, extraímos as dependências aproximadas para os níveis fundamentais de transição:

$$E_{0,e-hh} \text{ (eV)} \cong \begin{cases} E, & \text{para } 0 < R < R_E \\ 1,25 - 6,0 \times 10^{-3} R \text{ (\AA)}, & R > R_E \end{cases}, \text{ com}$$

$$d = 0,33 \text{ nm} : \begin{cases} E \cong 1,48 \text{ eV} \\ R_E \cong 60 \text{ \AA} \end{cases}, \quad d = 0,66 \text{ nm} : \begin{cases} E \cong 1,43 \text{ eV} \\ R_E \cong 70 \text{ \AA} \end{cases}$$

Em todos os casos, quanto menor o ponto quântico, maior será o nível de energia de confinamento dos portadores, ou seja, mais próximo estará do nível da barreira. O fator determinante em geral é a altura do ponto quântico, uma vez que é bem menor do que a base, sendo por isso a causadora do maior efeito de confinamento.

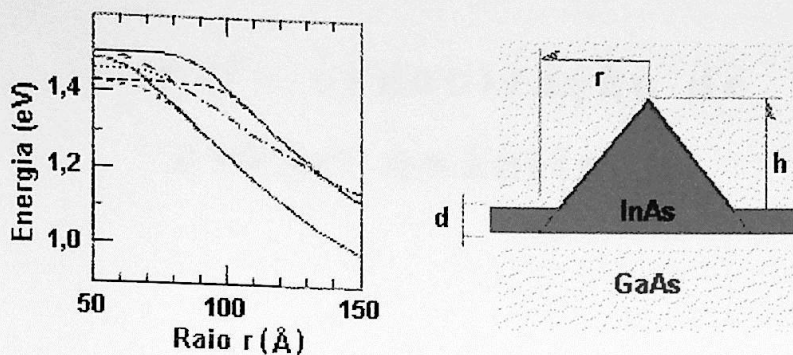


Figura 3 – Níveis fundamental e 1º excitado em função do raio para um ponto quântico de arseneto de Índio de forma cônica, com raio r , altura h e ângulo de base $12,4^\circ$, para duas espessuras de *wetting layer* diferentes: $d = 0,33$ nm ($e-hh$: — ; $e-lh$: - - -), $d = 0,66$ nm ($e-hh$: . . . ; $e-lh$: - . - .).

Diversos trabalhos teóricos e experimentais mencionam estados excitados em pontos quânticos [15, 29-34, 36-37, 40]. Dada a existência de níveis discretos, a regra de Hund impõe que um nível só pode ser ocupado simultaneamente por no máximo dois portadores de *spins* opostos. Logo, a ocupação total de um nível inferior dá oportunidade para a de níveis superiores, contribuindo para se observar a emissão de estados excitados. Em contraste, em poços quânticos ordinários não se observa luminescência de níveis excitados devido ao um quase *continuum* de estados acessíveis para os portadores nas duas dimensões sem confinamento espacial e à interação com fônons da rede, que rapidamente provoca a relaxação dos portadores para estados de baixa energia.

Segundo Itskevich *et al.* [33], transições ópticas em pontos quânticos obedecem a fortes regras de seleção, só ocorrendo quando o elétron e o buraco tenham o mesmo número quântico, fato aceito por outros autores [41]. Entretanto, Grundmann *et al.* [34, 42] mostram que em pontos quânticos piramidais o elétron só tem um estado de confinamento. Deste modo, a questão parece controversa.

Quanto à separação em energia dos sucessivos níveis de ocupação, seu valor é muito variável, dependendo das características de cada amostra. Amostras crescidas sob diversas condições diferentes por Fafard *et al.* [43] apresentam energias de separação variando de 57 a 90 meV.

A altura dos pontos quânticos das amostras que estudamos neste trabalho (diâmetros de base de 250–450 Å, alturas menores que 100 Å) é menor do que os raios de Bohr do elétron (a_B), do buraco leve (a_{lh}) e do éxciton (a_X) em arseneto de índio [1, 44]. Um cálculo simples dessas grandezas no *bulk* de InAs dá $a_B = 230$ Å, $a_X = 250$ Å e $a_{lh} \cong 230$ Å, e para o buraco pesado $a_{hh} = 20$ Å [9, 21, 44]. Portanto, estamos lidando com o caso de *confinamento forte* para elétrons, buracos leves e éxcitons, seguindo a classificação de Éfros e Éfros [1, 45].

A auto-organização de pontos quânticos

Neste momento falaremos sobre o processo de crescimento de pontos quânticos por meio da técnica de MBE [20], a qual foi empregada no crescimento das amostras estudadas neste trabalho e usualmente para compostos III-V.

Nessa técnica, a formação de pontos quânticos tem a concorrência de um fenômeno espontâneo chamado *auto-organização* ou *auto-formação*, conforme a seguir:

Bombardeia-se o substrato com um feixe de átomos. No caso de nossas amostras, bombardeou-se com átomos de índio e arsênio, na proporção 1:1, e a composição do substrato era de arseneto de gálio (não intencionalmente dopado). Esse processo gradualmente forma uma camada fina (vide figura representativa abaixo), que em geral não possui o mesmo parâmetro de rede que o substrato, o que é denominado *lattice mismatch* ou ainda *misfit* ("descasamento" de parâmetros de rede) [20]:

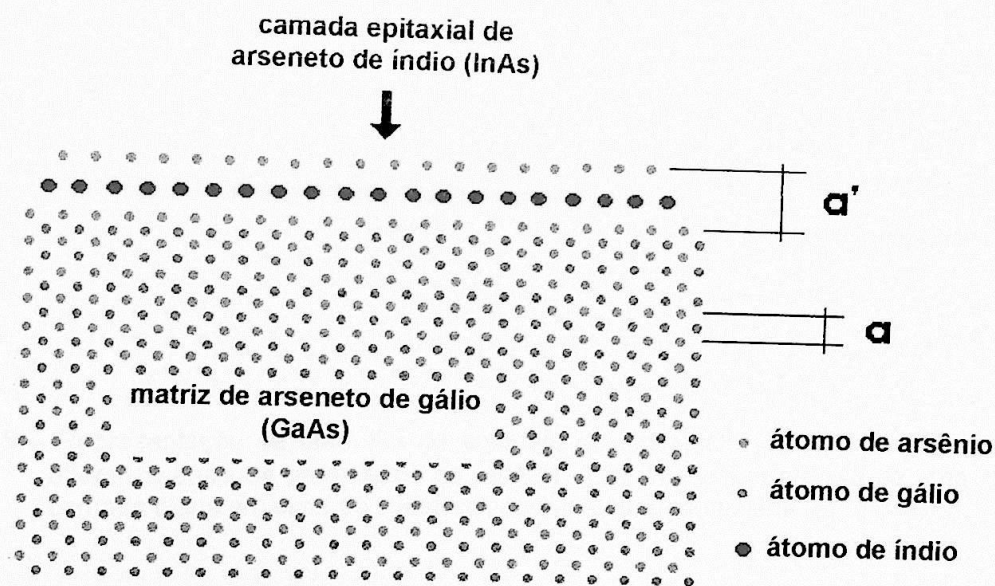


Figura 4 – Representação do crescimento epitaxial de uma camada de arseneto de índio num substrato de arseneto de gálio, de parâmetros de rede respectivamente a' e a , com a formação de tensões devido a $a' \neq a$.

Havendo essa diferença entre os parâmetros de rede, há o acúmulo de tensões internas: a fina camada em formação é obrigada a obedecer à estrutura do substrato, com o mesmo espaçamento interatômico. Esse é o caso que ocorre na deposição de arseneto de índio em substratos de arseneto de gálio, como nas amostras estudadas neste trabalho: o parâmetro de rede do primeiro é 7% maior do que o do segundo.

Chegando a um limite crítico de tensão acumulada, ocorre um processo natural de relaxamento dessa tensão, através de um autocolapso da camada crescida, aglutinando-se espontaneamente em pequenas gotículas aderidas ao substrato. Essas gotículas, denominadas *ilhas*, representam uma condição de menor energia potencial elástica para o sistema como um todo (vide figura abaixo). A quantidade de material aglutinado não exaure todo o disponível: uma parte permanece ligada à superfície do substrato, constituindo uma camada plana de espessura média entre 1 e 2 ML (*monolayer*, monocamada atômica, correspondente a cerca de 3 Å em arsenetos de gálio ou índio), denominada *wetting layer*.

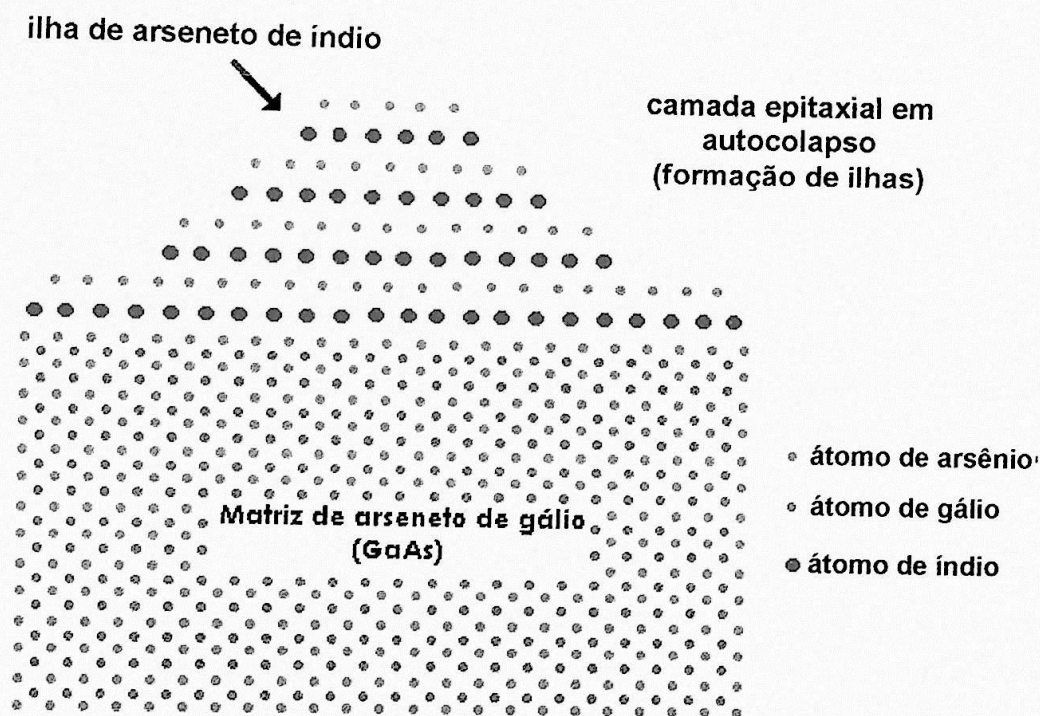


Figura 5 – Representação de uma ilha de arseneto de índio auto-formada devido à diferença entre os parâmetros de rede ($a' \neq a$). Há a coexistência de uma camada plana em cima do substrato, comumente denominada *wetting layer*.

Esse é o processo básico da *auto-formação* dos pontos quânticos, também chamado de *Stranski-Krastanow* [20]. Na verdade, essa descrição é apenas um modelo simples da situação real, onde observa-se uma dinâmica mais complexa.

Na descrição e no estudo de pontos quânticos, é comum o emprego da expressão *espessura nominal*, a qual define a quantidade total de material depositada para a formação da camada de pontos quânticos. A espessura nominal equivale à espessura que seria obtida se todo o material que se aglutinou para formar os pontos quânticos mais o que constitui a *wetting layer* fosse distribuído numa só camada plana e de espessura constante.

Existe um consenso geral de que a auto-formação de pontos quânticos se dá a partir do momento em que a deposição de material atinge um determinado valor de espessura nominal, dito *espessura crítica*. Para a deposição de arseneto de índio em um substrato de arseneto de gálio, o valor relatado pelos autores em geral situa-se entre 1,5 e 1,7 MC (monocamada atômica). Entretanto, esse valor é uma referência avaliada pela técnica de monitoramento por *RHEED* (*Reflection High Energy Electron Diffraction*, técnica de investigação da morfologia superficial da amostra durante o crescimento por meio de difração de elétrons) [29]. Um estudo com maior precisão pode ser conseguido com a visualização da estrutura por AFM e/ou TEM (*Transmission Electron Microscopy*).

Diversos autores apontam uma espessura nominal (da camada de InAs em substratos de GaAs) em torno de 1,7 MC como o valor crítico para a auto-formação de pontos quânticos [46-48], enquanto outros consideram-no na faixa de 1,5 a 1,7 MC [49-51]. Citamos, por exemplo:

- ☛ Leonard *et al.* (1994) [52] com um estudo por AFM, verificaram que: a 1 MC, há terraços, "núcleos subcríticos para a formação de pontos quânticos auto-organizados"; pontos quânticos mais uniformes existem a cerca de 1,6 MC; a 1,7 MC, só há pontos quânticos (ausência de terraços), e acima de 2 MC, há ilhas com deslocamentos que, por serem relaxadas de tensões, crescem sem restrições, atuando como verdadeiros "ralos" para cátions móveis de superfície. Estipulam uma lei matemática para a densidade de pontos quânticos superfície em função da espessura nominal.
- ☛ Priester e Lannoo (1995) [51] fizeram um modelo teórico de equilíbrio dinâmico na formação e aglutinação de platôs na superfície, para determinar as condições para a sua nucleação em ilhas tridimensionais (pontos quânticos), em função de mínimos para a energia potencial elástica. Chegaram ao valor aproximado de 1,7 MC.
- ☛ Polimeni *et al.* (1996) [53], investigando diversas amostras por fotoluminescência e TEM mostraram que a espessura crítica é muito menor do que 1,6 MC, e que a transição para a formação é um processo contínuo.
- ☛ Barabási (1997) [54] efetuou um cálculo numérico baseado numa interação harmônica entre átomos e numa lei de probabilidade para os átomos pularem para sítios vizinhos na rede. Constatou que a tensão devida ao *misfit* é determinante da distribuição de

tamanhos e que o potencial elástico superficial cria uma densidade de corrente de átomos para longe das ilhas, o que limita o crescimento destas até um valor limite.

Heitz *et al.* (1997) [55] verificaram que a formação envolve uma dinâmica complexa, com a criação e a dissolução de formas diversas de aglomerados, desde platôs até ilhas de pequena altura, culminando na nucleação dos pontos quânticos usuais (7 a 14 MC de altura e base menor que 25 nm) a partir de cerca de 1,6 MC. A partir desse momento, a quantidade de pontos quânticos cresce rapidamente, aumentando sua uniformidade de tamanho e distribuição na superfície, ao passo que as outras formas de aglomerados desaparecem a 1,74 MC.

Grassi *et al.* (1999) [50] reuniram resultados de diversos autores, e constataram que: num primeiro estágio (abaixo de 1,5 MC), formam-se precursores de pontos quânticos (pequenas estruturas em forma de lente); a seguir, começa a formação de pontos quânticos que tendem a uma forma piramidal dependente das condições de crescimento (temperatura, fluxos atômicos, etc.); por fim, atingem um estágio de equilíbrio. Nesse estágio, os autores agruparam os resultados em famílias que se distinguem pelos planos delimitadores dessas pirâmides (ex.: (410), (113), (114), etc.).

Bhatti *et al.* (1999) [56], logo em seguida, mostraram que o valor da espessura crítica depende da temperatura de crescimento, e que o crescimento da *wetting layer* é sujeito a fortes flutuações, o que indica que fortes efeitos cinéticos, usualmente não incluídos nos modelos teóricos, mascaram o equilíbrio termodinâmico.

Em Sugawara [20], à página 124, encontramos dois diagramas ilustrativos da evolução geral do processo, por Y. Nakata e Y. Sugiyama, que reproduzimos nas figuras 6 e 7 a seguir.

Nessas figuras vemos a evolução típica em densidade e tamanho (diâmetro de base) das ilhas auto-formadas. Na figura 6 (●) vemos que, depois do início da nucleação das ilhas (a ~1,6 MC), há uma ligeira queda das dimensões, em favorecimento da elevação da densidade (○). Perto de 2,5 MC o processo se reverte, e o diâmetro das ilhas cresce rapidamente em direção do valor inicial, enquanto que a densidade sofre um ligeiro declínio. Nessa mesma figura mostra-se também a evolução das coalescências (ilhas livres de tensões que crescem desordenadamente). Na figura seguinte (7), mostramos como a temperatura de crescimento pode influir de maneira marcante na auto-formação, determinando o tamanho e a densidade superficial de pontos quânticos.

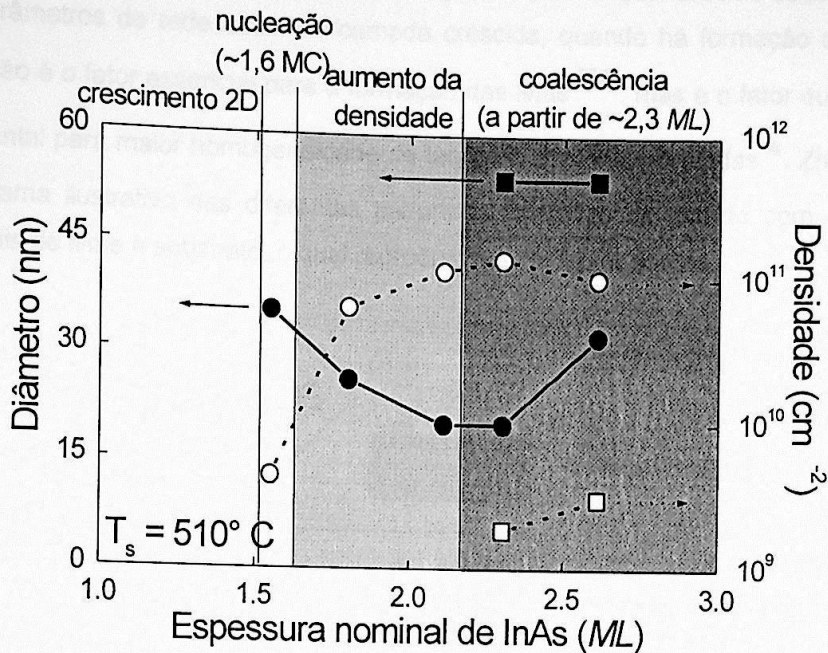


Figura 6 – Diâmetro (■, ●) e densidade superficial (□, ○) de ilhas de InAs auto-formadas em substratos de GaAs à temperatura de 510° C. Os círculos (○, ●) representam ilhas exceto as coalescentes – às quais correspondem os quadrados (□, ■) (por Y. Nakata e Y. Sugiyama, *apud.* Sugawara [20], pág. 124).

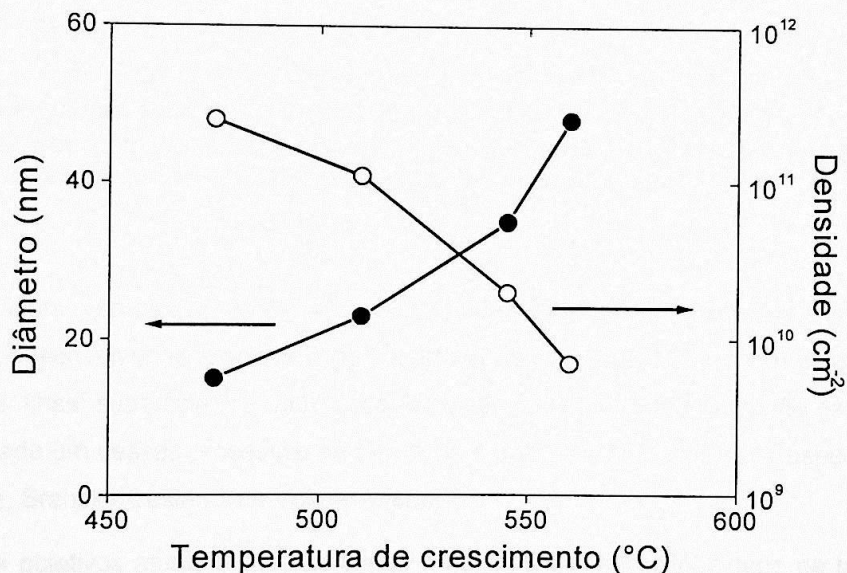


Figura 7 – Diâmetro (●) e densidade (○) das ilhas em função da temperatura de crescimento, para uma espessura nominal de 2,1 MC (idem, pág. 125).

Concluindo, a respeito do processo de auto-formação dos pontos quânticos pelo método de Stranski-Krastanow, a transição da morfologia nele ocorrida não se dá de forma abrupta. O processo compreende um gradual “amadurecimento” das estruturas.

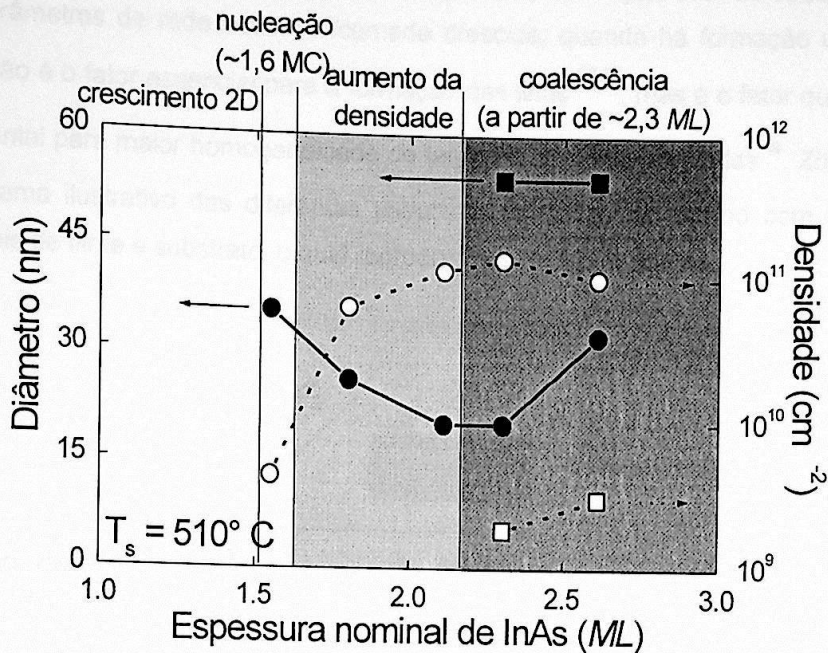


Figura 6 – Diâmetro (■, ●) e densidade superficial (□, ○) de ilhas de InAs auto-formadas em substratos de GaAs à temperatura de 510° C. Os círculos (○, ●) representam ilhas exceto as coalescentes – às quais correspondem os quadrados (□, ■) (por Y. Nakata e Y. Sugiyama, *apud*. Sugawara [20], pág. 124).

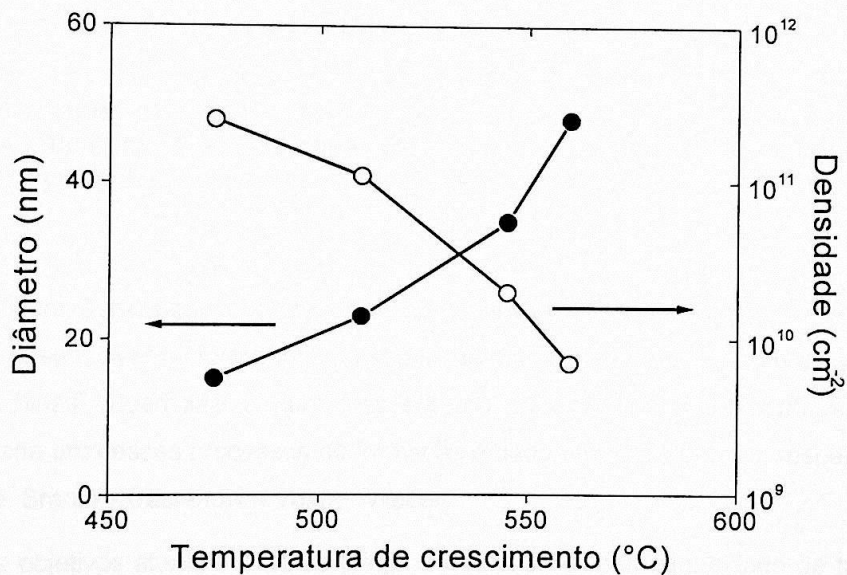


Figura 7 – Diâmetro (●) e densidade (○) das ilhas em função da temperatura de crescimento, para uma espessura nominal de 2,1 ML (idem, pág. 125).

Concluindo, a respeito do processo de auto-formação dos pontos quânticos pelo método de Stranski-Krastanow, a transição da morfologia nele ocorrida não se dá de forma abrupta. O processo compreende um gradual "amadurecimento" das estruturas.

Até o momento exibimos o processo de formação de pontos quânticos no caso em que há diferença entre os parâmetros de rede substrato/camada crescida, quando há formação de tensões. Entretanto, a tensão não é o fator essencial para a formação das ilhas [54], mas é o fator que acelera o processo e é fundamental para maior homogeneidade de tamanho das ilhas formadas*. Zhu *et al.* [57] apresentam um diagrama ilustrativo das diferentes estruturas formadas de acordo com as tensões superficiais e interfaciais de filme e substrato, o qual reproduzimos na figura abaixo.

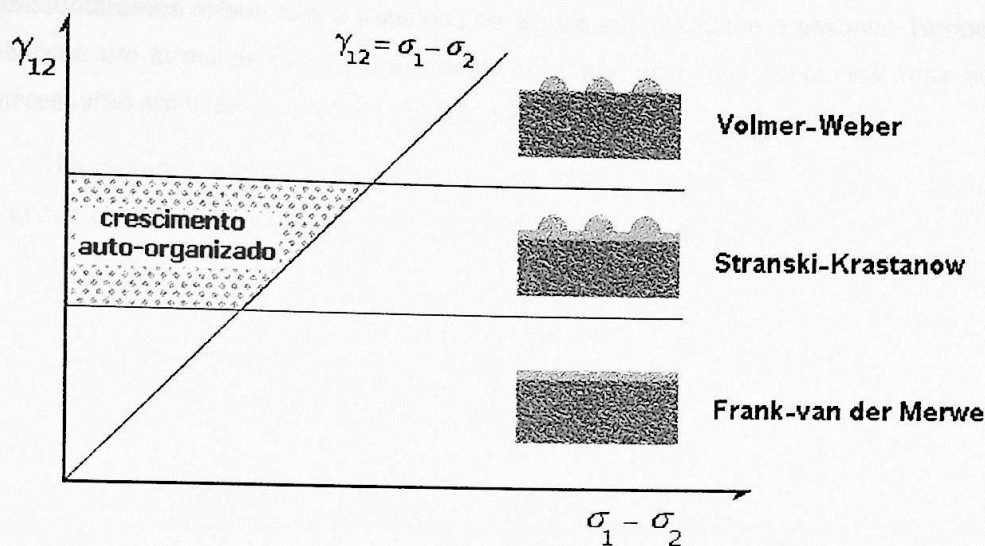


Figura 8 – Os vários tipos de estruturas de filmes finos formados em função das tensões. σ_1 e σ_2 são as tensões superficiais do filme epitaxial e do substrato, respectivamente. γ_{12} é a tensão interfacial substrato-filme (*apud* Zhu *et al.* [57]). De acordo com os valores dessas tensões, o crescimento é denominado tipo Frank-van der Merwe, Stranski-Krastanow ou Volmer-Weber.

Nessa figura, vemos que, conforme a relação entre as tensões superficiais e interfaciais, o crescimento pode se desenvolver na forma de uma superfície plana e uniforme, ou com a agregação de material em forma de "ilhas" superficiais, e, num caso extremo, somente com a formação das ilhas sem a camada plana. A cada um desses processos de formação é dado um nome próprio, respectivamente, Frank-van der Merwe, Stranski-Krastanow e Volmer-Weber.

Um dos objetivos atuais é o de se atingir o máximo de homogeneidade de tamanhos e formas, já que redundam em emissões ópticas em estreitas faixas de energia. Há diversos estudos a respeito, inclusive técnicas especiais de crescimento de pontos quânticos com o empilhamento destes (*stacking*) [20].

* É interessante notar que o descasamento de parâmetros de rede, ao mesmo tempo que tem papel crucial na auto-formação de pontos quânticos, também representou um obstáculo à produção de filmes uniformes de arseneto de índio em substratos de arseneto de gálio [58].

Antes do crescimento de pontos quânticos, é comum a deposição prévia de uma camada de algumas centenas de nanômetros de constituição idêntica à do substrato, chamada *buffer*, cuja finalidade é a de uniformizar a superfície do substrato [59]. Posteriormente à produção dos pontos quânticos, também é comum depositar-se uma camada, por exemplo, de constituição igual à do substrato, denominada *cap layer*. A finalidade desta é a de diminuir a influência de efeitos de superfície, que reduzem a eficiência óptica [46].

Em geral, os pontos quânticos possuem a forma de domos esféricos ou pirâmides. Mais adiante, apresentaremos referências a trabalhos de alguns autores sobre o assunto. Também existem pontos quânticos em forma de caixote, esferóides, ou ainda esferóides achatados, mas esses casos não nos interessarão em virtude de serem obtidos por técnicas diferentes da de MBE.

Um desenho estilizado do corte transversal de uma amostra contendo pontos quânticos em forma de domos esféricos crescidos num substrato é mostrado abaixo.

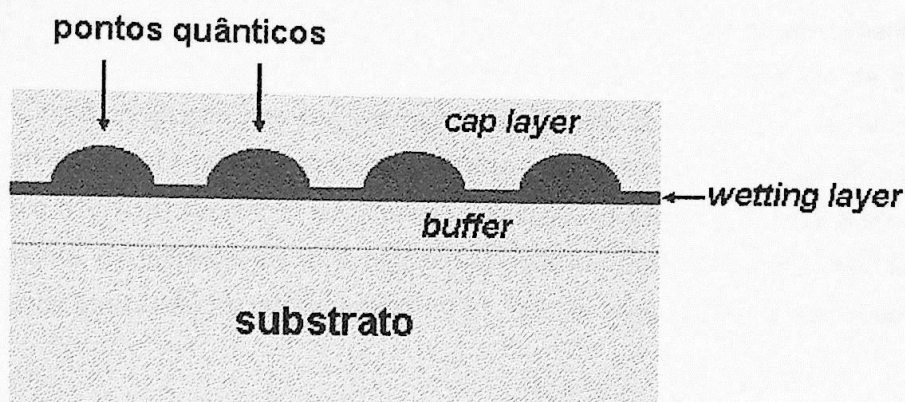


Figura 9 - Corte transversal de uma amostra contendo pontos quânticos em forma de domos esféricos.

A auto-formação de pontos quânticos e a alegada existência de uma espessura crítica para a ocorrência desse fenômeno despertou-nos interesse. Por isso, com o intuito de investigar as sucessivas etapas desse processo, fundamentamos nosso estudo na análise de uma seqüência de cinco amostras de pontos quânticos de espessuras nominais de InAs crescentes. Uma vez que os valores atribuídos à espessura crítica situam-se entre 1,5 – 1,7 MC, estudamos uma seqüência de amostras cuja espessura nominal variou do mínimo de 1,0 MC ao máximo de 2,5 MC.

A seguir, apresentaremos os detalhes de nossas amostras.

Descrição das amostras estudadas

As amostras que estudamos diferiram apenas na espessura nominal das camadas de arseneto de índio, seguindo uma seqüência crescente de valores. Com isso, nossa investigação pôde abranger vários estágios do processo de formação dos pontos quânticos, desde os estágios iniciais em que se formam apenas estruturas precursoras dos pontos quânticos, até a completa formação destes, quando já apresentam grande regularidade de forma e tamanho. Para tanto, foi solicitado o crescimento de 5 (cinco) amostras por MBE ao Laboratório de MBE do LNMS deste Instituto de Física, com espessuras nominais de 1,0 – 1,5 – 1,75 – 2,0 – 2,5 MC. O crescimento das amostras foi feito em substratos de arseneto de gálio, de orientação (001), com pressão de arsênio $7,7 \times 10^{-6}$ Torr, fluxo de índio de $\sim 0,07727 \text{ ML.s}^{-1}$, fluxo de gálio de $1,011 \text{ ML.s}^{-1}$ e a uma temperatura de substrato de 510° C durante o crescimento da camada de InAs, sem rotação do substrato. A seqüência do crescimento foi a seguinte: **a)** crescimento de uma camada *buffer* com espessura de 2500 Å de arseneto de gálio, à temperatura de 570 K, para eliminação das irregularidades superficiais; **b)** deposição da camada de arseneto de índio com espessura própria para cada amostra, variando de 1,0 a 2,5 MC, a uma temperatura entre 500 e 510 K; **c)** deposição de uma camada intermediária de 100 Å de arseneto de gálio à mesma temperatura; **d)** deposição de uma segunda camada idêntica à descrita no item b), com a finalidade de possibilitar um estudo da morfologia por AFM, que por essa técnica é feito apenas em superfície livre.

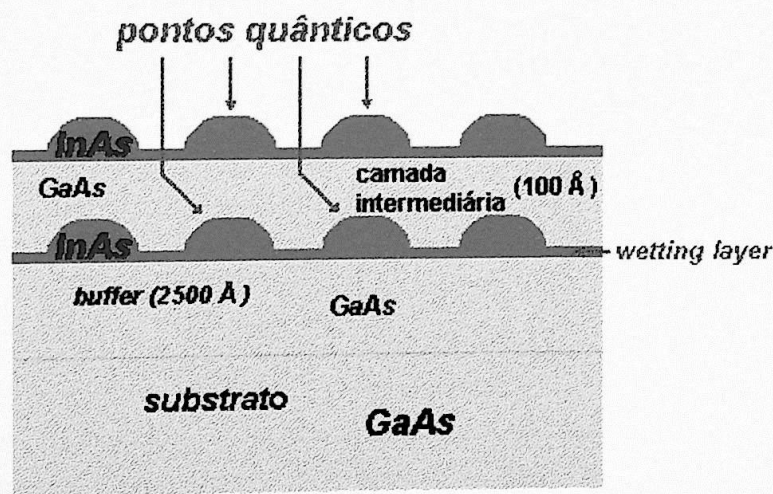


Figura 10 – Diagrama geral das cinco amostras de pontos quânticos estudadas (as proporções não estão em escala real).

Na tabela a seguir apresentamos a nomenclatura das amostra adotada neste trabalho:

Nomenclatura	2182	2183	2184	2185	2186
Espessura nominal (MC)	2,5	2,0	1,75	1,5	1,0

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras estudadas neste trabalho

No capítulo 4, apresentaremos os resultados das imagens obtidas por AFM, para, em seguida, exibirmos os resultados das investigações ópticas.

Descrição da técnica de fotoluminescência

Várias técnicas são empregadas na caracterização das propriedades ópticas de amostras contendo pontos quânticos. Restringiremos nossa atenção à fotoluminescência, técnica empregada para a análise das amostras neste trabalho.

A fotoluminescência (PL) é a emissão radiativa (ou seja, de um fóton) por uma partícula carregada ocorrido quando esta decai para um nível de energia mais baixo, partindo inicialmente de um nível mais elevado ao qual acessou através da prévia absorção de um fóton.

Na física de semicondutores, os níveis entre os quais ocorrem essas transições envolvem as bandas de condução e de valência. Levando-se em consideração os intervalos de energia de aplicação prática, as transições ocorrem tipicamente entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. A absorção excita o elétron inicialmente localizado na banda de valência para a banda de condução, o que dá origem à formação do par elétron-buraco. A emissão fotoluminescente ocorre quando a recombinação do par, ou seja, o retorno do elétron ao nível de energia inicial, é acompanhado da emissão de um fóton. Essa forma particular de recombinação é chamada de *radiativa*.

Entretanto, a energia do fóton incidente que desencadeia a fotoluminescência deve ser igual ou maior do que a diferença de energia existente entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência, denominada *gap*. Em geral, antes de haver a recombinação radiativa, o elétron passa por inúmeros processos de perda de energia, o que é denominado *relaxação intrabanda*, através da interação com fônons da rede ou outros elétrons. Isso faz com que perca momento, reduzindo assim o valor de $|\mathbf{k}|$. Como resultado, recai para o mínimo de energia da banda de condução por um processo não radiativo, posterior e eventualmente vindo a recombinar-se com o buraco para emitir um fóton de energia igual ao *gap*, atendendo assim ao princípio da conservação da energia.

Para entender isso, exemplificaremos com a figura abaixo, subentendendo já haver familiaridade com as noções básicas de poço quântico e da estrutura de bandas de condução e de valência em semicondutores [44]: um elétron, por exemplo, no nível de energia E_0 na banda de condução, pode cair para o nível de energia H_0 da banda de valência, recombinando-se com um buraco. Esse processo, responsável pela emissão e eficiência óptica, é chamado *recombinação radiativa*, dando margem à criação de um fóton de energia $h\nu = E_0 - H_0$. Por outro lado, se o elétron (ou buraco) está inicialmente num dado nível de energia, pode sofrer espalhamento por fônons da rede, e cair (subir) para um nível de energia menor (maior). Esse processo é chamado de *relaxação*. Tanto

pode ocorrer relaxação movimentando o portador dentro da mesma banda conforme ilustrado na figura (de condução para elétrons, de valência para buracos) como entre bandas diferentes (não ilustrado na figura), fazendo com que o elétron e o buraco se recombinem sem emissão de um fóton. Esse processo é responsável por uma perda da eficiência óptica. Com o aumento da temperatura, a elevada densidade de fônons aumenta a probabilidade da ocorrência desse fenômeno, reduzindo a eficiência da emissão radiativa.

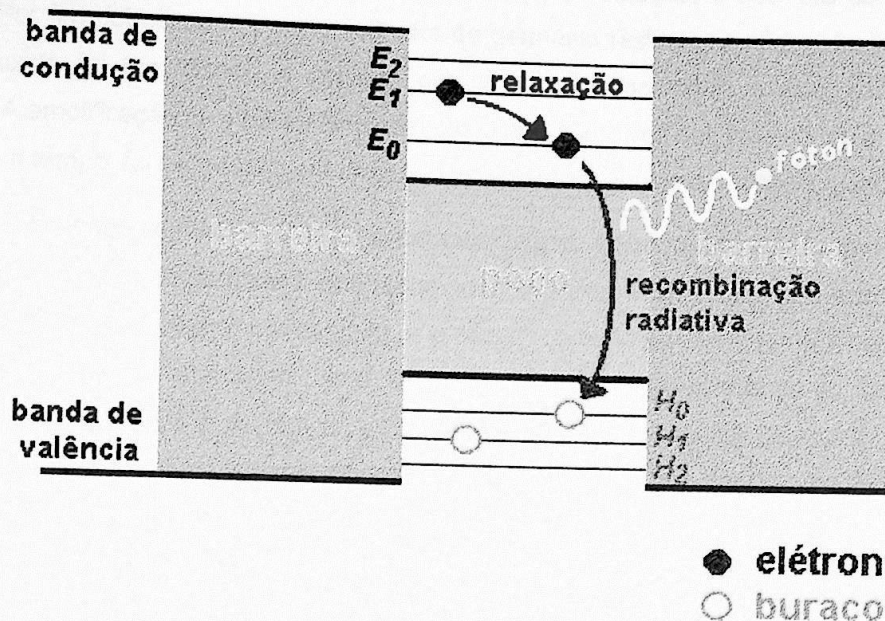


Figura 11 – Representação de um processo de relaxação de um elétron na banda de condução e de uma recombinação radiativa num poço quântico. E_1 , E_2 e E_3 são níveis quantizados do elétron na banda de condução, e H_1 , H_2 e H_3 , dos buracos, na banda de valência.

Na Introdução, já vimos as diferentes formas da função densidade de estados em poços, fios e pontos quânticos, e concluímos que a transição entre dois valores de energia quaisquer pode ser desde muito provável até impossível (não permitida), de acordo com a existência ou não de autoestados com essas energias. Do mesmo modo, a fotoluminescência também reflete essa particularidade. Por exemplo, em porções extensas de materiais semicondutores (*bulk*) as bandas de condução e de valência apresentam uma dispersão em $|k|$, já nos pontos quânticos isso não ocorre, pois com a quantização espacial nas três dimensões não existe dispersão no espaço de momentos. Neste caso, não há oportunidade para ocorrerem relaxações intrabandas. É possível, entretanto, a ocorrência de relaxações interbandas, ou melhor, *interníveis*, se houver um processo não radiativo em que o elétron perca uma energia exatamente igual à diferença de energia entre dois níveis, e, conforme também já dito, essa condição é denominada *efeito bottleneck* [11-16].

Na figura abaixo se exhibe o equipamento experimental empregado neste trabalho. Utilizou-se uma fonte de *laser* de argônio refrigerada a água, na linha de 4880 Å. A potência do feixe incidente foi controlada com um filtro de intensidade ou um polarizador variável, e lida num medidor. O

feixe foi direcionado e concentrado por um sistema óptico de lentes (na figura, $L1$, $L2$) e espelhos ($E1$, $E2$, $E3$) na superfície das amostras, localizadas no interior de um criostato. Neste, o sistema de criogenia baseou-se em hélio líquido, e nitrogênio líquido num sistema de resfriamento auxiliar, como de usual. Um sistema de medição de temperatura e aquecimento regulado permitiam uma grande liberdade de seleção e controle da temperatura da amostra, desde cerca de 2 K até a temperatura ambiente. O sinal emitido pelas amostras, após atravessar um filtro bloqueador da linha 4880 Å do *laser*, foi separado por um espectrômetro de duas redes de difração, o qual era controlado por um *compudrive*. Por fim, foi coletado por um detector de germânio resfriado a nitrogênio líquido, e o sinal elétrico produzido foi amplificado e gravado em um microcomputador, o qual controlava todo o experimento. A amplificação do sinal foi feita com um *lock in*. Uma vez que este só faz a leitura de sinais variáveis com o tempo, foi necessário um *chopper* para obter-se um feixe de *laser* pulsado.

Para todas as medições de propriedades ópticas, é necessário que as superfícies estejam livres de qualquer agente contaminante que tenha aderido a elas. A limpeza é primeiramente feita com um algodão levemente embebido em acetona, e a seguir, os resíduos deixados por esse solvente são removidos com metanol. O manuseio deve ser feito com pinças, agarrando-se pela lateral das amostras, e nunca tocando a superfície epitaxial; pinças de preferência plásticas, para que num acidente em que o agarramento escape, as pontas da pinça não venham a arranhar a amostra. Após a limpeza, as amostras são levadas ao equipamento de medição.

As amostras são fixas no suporte apropriado do equipamento de medição: uma placa metálica em que se as prende com uma cola apropriada, ou por meio de presilhas fixas. Usa-se uma cola à base de resina e prata metálica, que garante a adesão firme e a boa condução térmica entre a amostra e a placa de fixação, o que é fundamental para que as medidas de temperatura da amostra (tomadas com base na temperatura dessa placa) correspondam ao valor real em máxima exatidão. Essa placa é a extremidade de um varão metálico que se insere na parte superior do criostato, suspensa à altura das janelas ópticas. A inserção dessa vara no criostato requer também cuidado para que não haja choques da placa com as paredes internas do criostato, o que pode eventualmente desprender as amostras das presilhas ou da colagem.

O correto alinhamento do feixe do *laser* é de fundamental importância em qualquer medição. Deve-se cuidar para que o feixe incidente na amostra seja o máximo concentrado possível, o que se faz com um sistema de lentes e espelhos limpos (a limpeza pode ser como a feita nas amostras). O feixe deve ser monocromático e de preferência emprega-se filtros apropriados para remover qualquer luminosidade do tubo do *laser* que não seja do comprimento de onda que lhe é característico, no caso deste trabalho, da linha de emissão do argônio em 4880 Å.

O alinhamento compreende também o ajuste do feixe espalhado pela amostra na direção da abertura da fenda do espectrômetro; depois desse ajuste, procura-se um ajuste fino com o objetivo de se obter a máxima intensidade para o sinal capturado pelo detector, o que recebe após atravessar o espectrômetro.

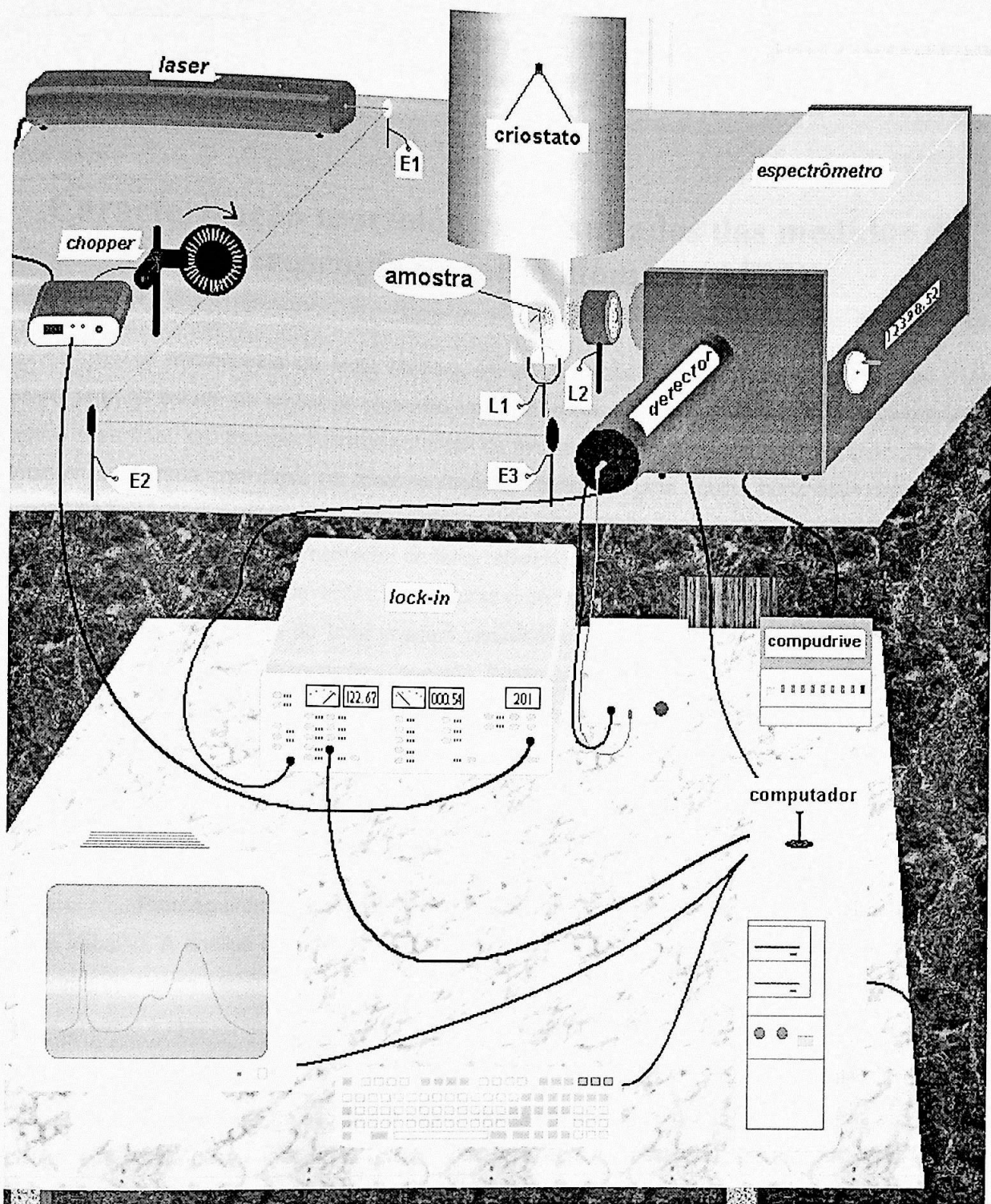


Figura 12 – O equipamento experimental empregado para as medições de fotoluminescência (descrição detalhada no texto).

Caracterização morfológica: resultados das medidas de microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM), já citada na Introdução, é um recurso muito empregado no estudo de amostras crescidas por MBE e outras técnicas. Possibilita a visualização do relevo superficial, em escalas submicroscópicas de micrômetros, nanômetros ou mesmo angstroms. A imagem é formada com base na movimentação da ponta de uma agulha horizontalmente sobre a superfície analisada, num percurso de varredura total. Um estreito feixe de laser é refletido no suporte dessa agulha móvel, e a movimentação do feixe refletido é monitorada. Os deslocamentos traduzem a passagem da agulha sobre elevações e cavidades superficiais na superfície da amostra. Os resultados são convertidos ao formato de uma imagem visualizável em tela. Um conjunto de parâmetros pré-ajustados define a escala de medições desejada. Posteriormente à obtenção da imagem, o emprego de *softwares* possibilita a análise do resultado, calculando grandezas como densidades de elevações, alturas médias, etc. [29]. Apesar de ter sido largamente empregada em nossas investigações, a técnica de importância central foi a fotoluminescência, e por isso não temos a intenção de descrever os detalhes técnicos da microscopia de força atômica [29].

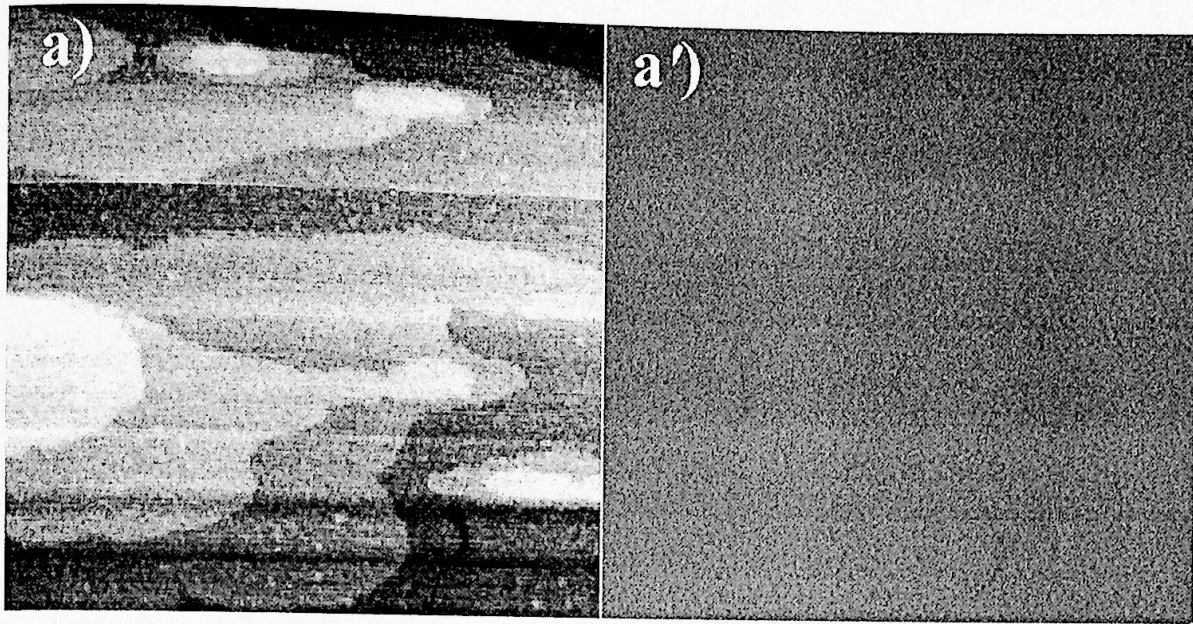
Prosseguiremos apresentando os resultados da análise por AFM das amostras estudadas neste trabalho. A análise completa compreendeu a varredura de superfícies de vários tamanhos nas amostras, variando de 0,25 ou 0,5 até 3 μm de lado (forma quadrada). Neste momento, nos restringiremos à apresentação e ao estudo das varreduras de 1 μm , sem perda de generalidade.

A apresentação que se segue, para cada amostra, compreende os seguintes objetos: **a)** a imagem propriamente dita, na escala 1 x 1 μm , revelando os pontos quânticos com forma aparente de discos; e, à direita dessa imagem, **a')** mesma imagem, com visualização do relevo; **b)** histogramas de contagens de diâmetros e alturas das partículas, medidos em angstroms (\AA), gráfico de altura X diâmetro para as ilhas (pontos vermelhos) e apresentação de valores médios de diâmetros, alturas, e densidades de partículas na superfície da amostra.

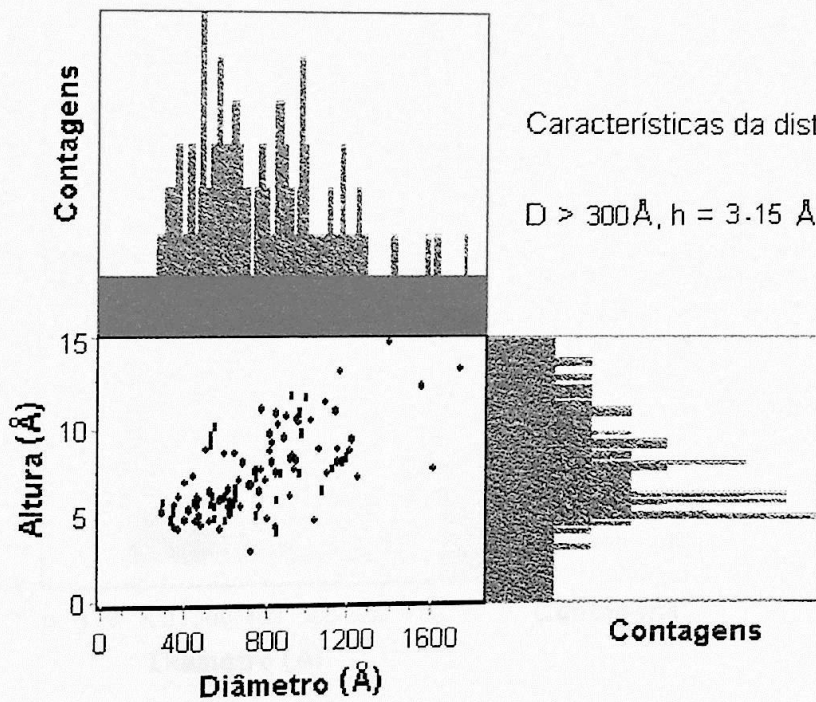
A forma estreita dos histogramas, concentrada em valores de diâmetro e/ou altura, nos leva naturalmente a subdividir os pontos quânticos nas amostras em famílias, caracterizadas cada uma das quais por um par de valores médios de diâmetro e altura. Verificaremos que algumas amostras possuem mais de uma família de pontos quânticos. Mais tarde, quando for feita a análise das investigações ópticas, veremos que esse particular não é sem importância: há uma direta ligação entre os padrões morfológicos e os espectros de emissão.

Utilizaremos a seguinte notação: D , diâmetro médio de base; h , altura média; ρ , densidade superficial (contagem de pontos quânticos por unidade de superfície da amostra).

Figura 13 - Amostra 2186 - Espessura nominal: 1,0 MC



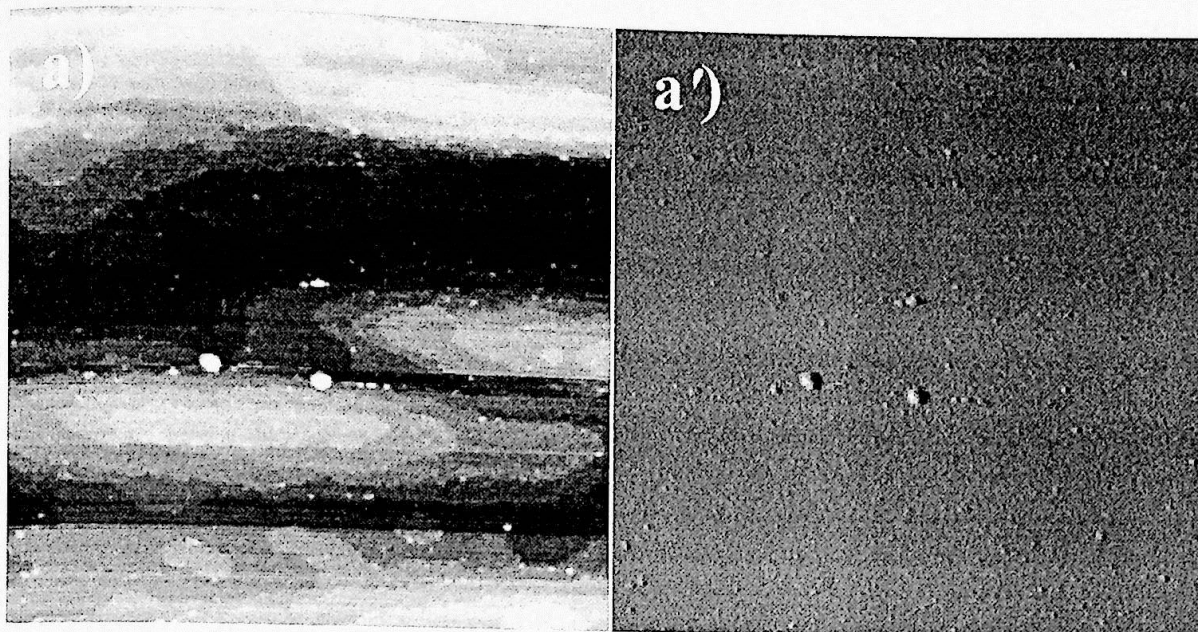
b)



Características da distribuição:

$$D > 300 \text{ \AA}, h = 3.15 \text{ \AA} \quad \rho = 1,3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$$

Figura 14 - Amostra 2185 - Espessura nominal: 1,5 MC



b)

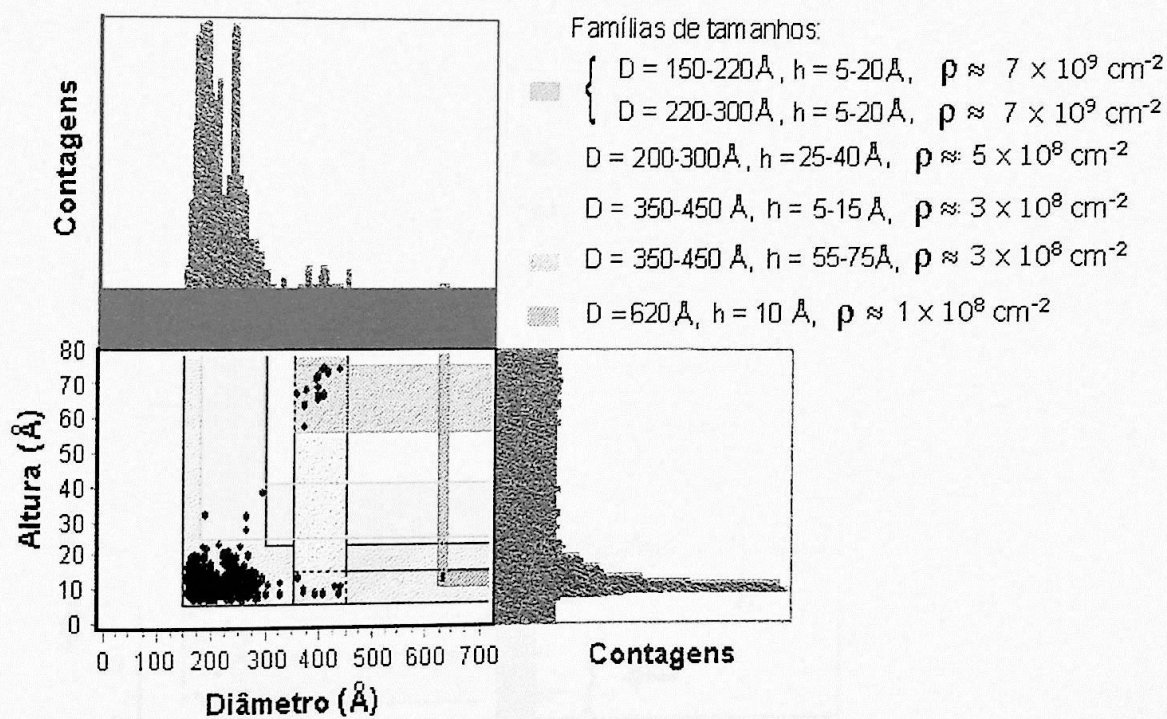
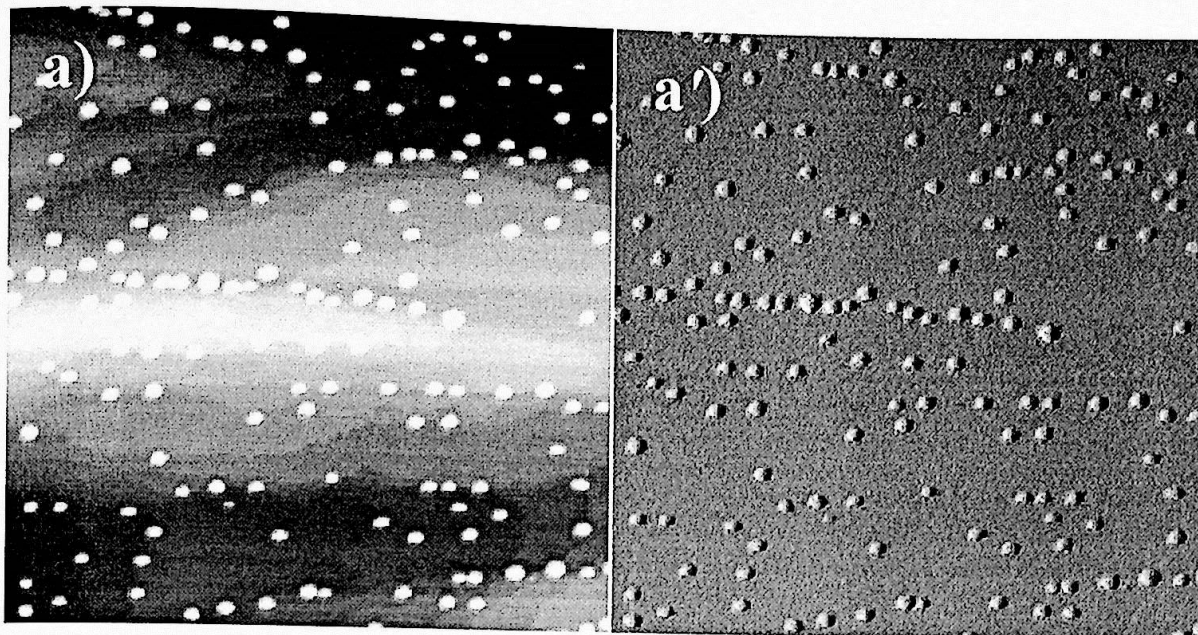


Figura 15 - Amostra 2184 - Espessura nominal: 1,75 MC



b)

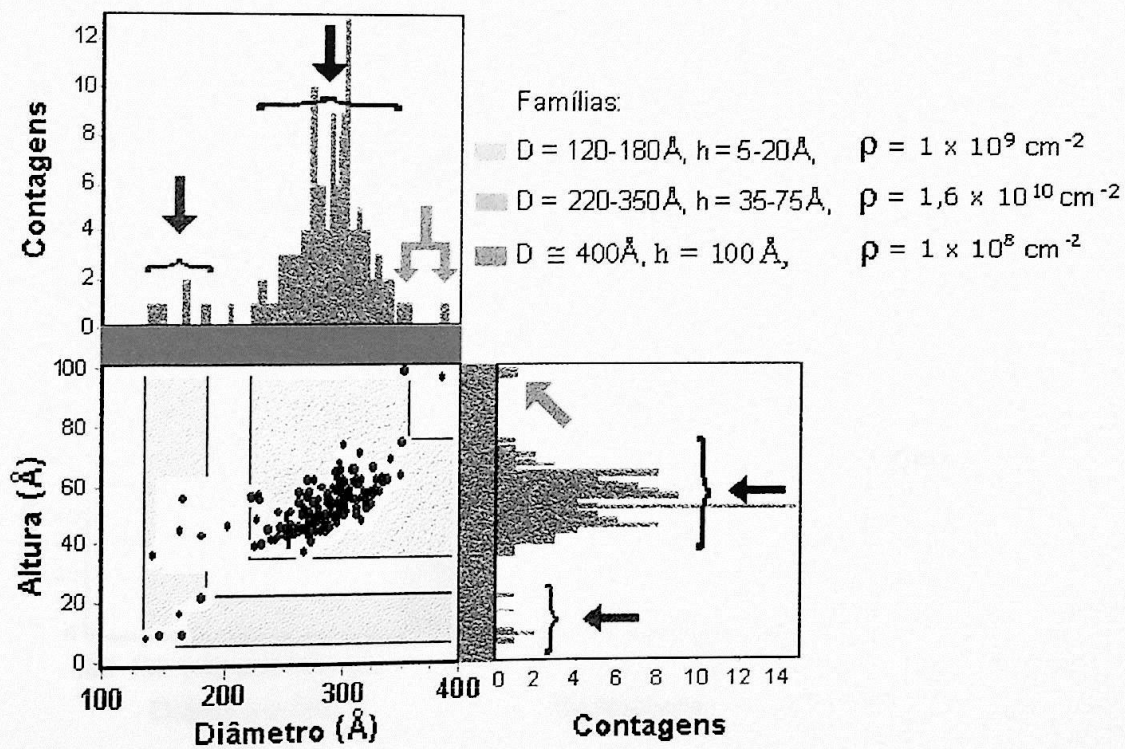
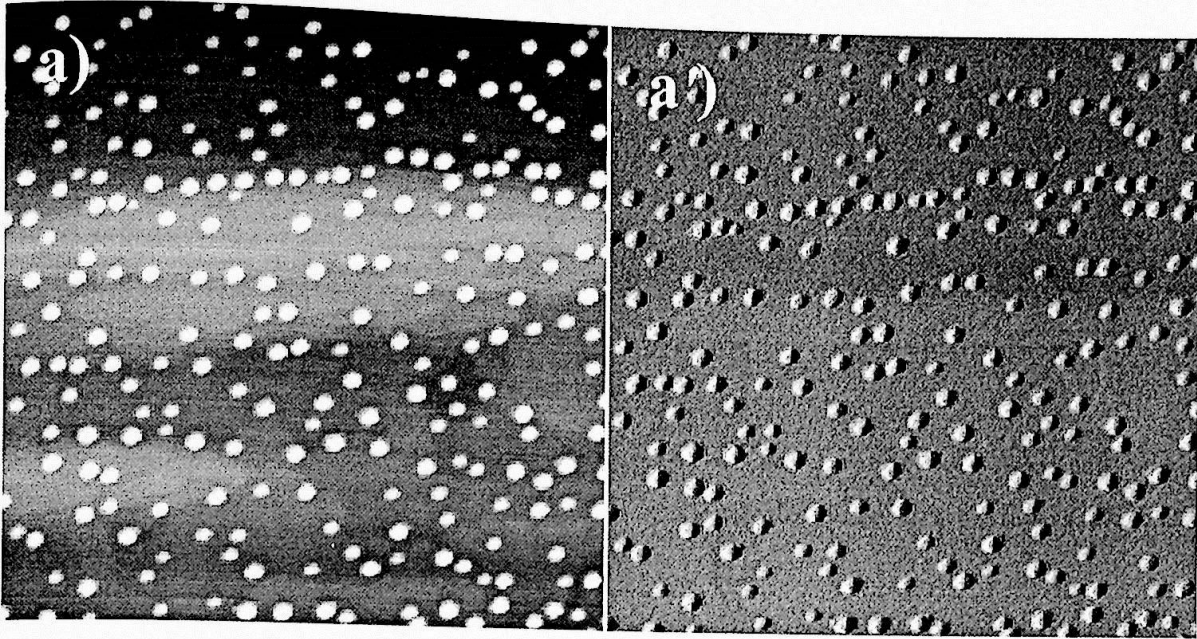


Figura 16 - Amostra 2183 - Espessura nominal: 2,0 MC



b)

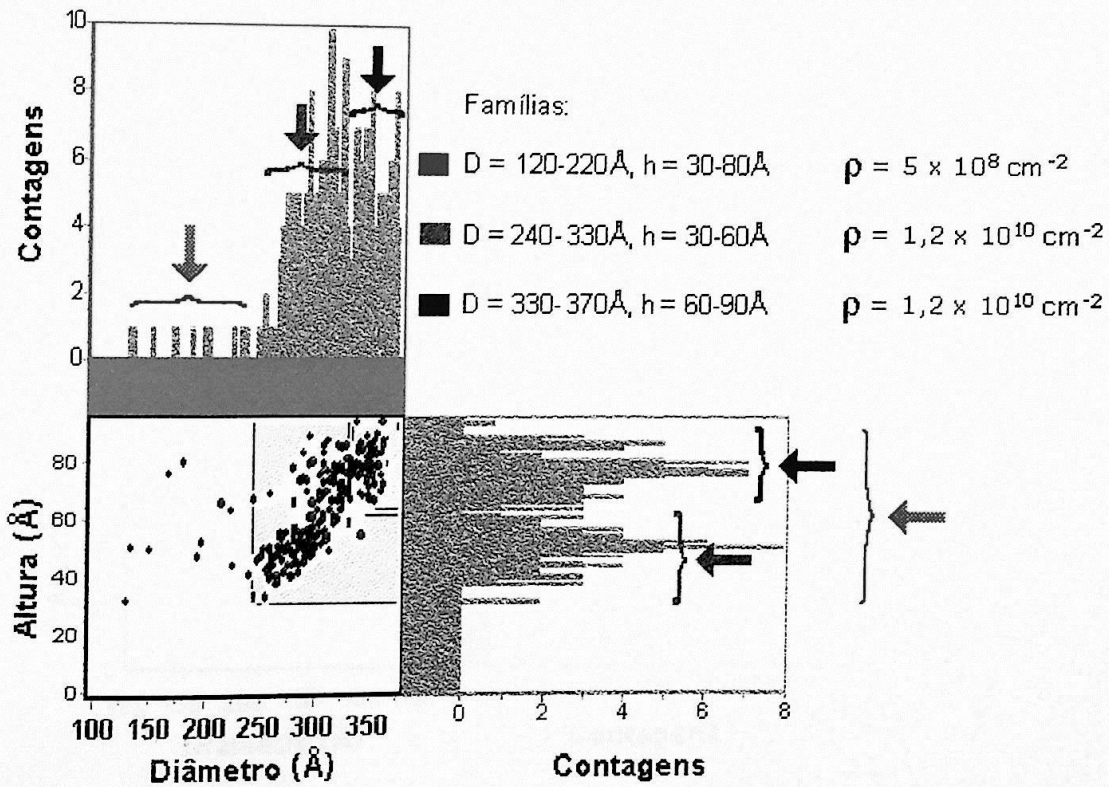
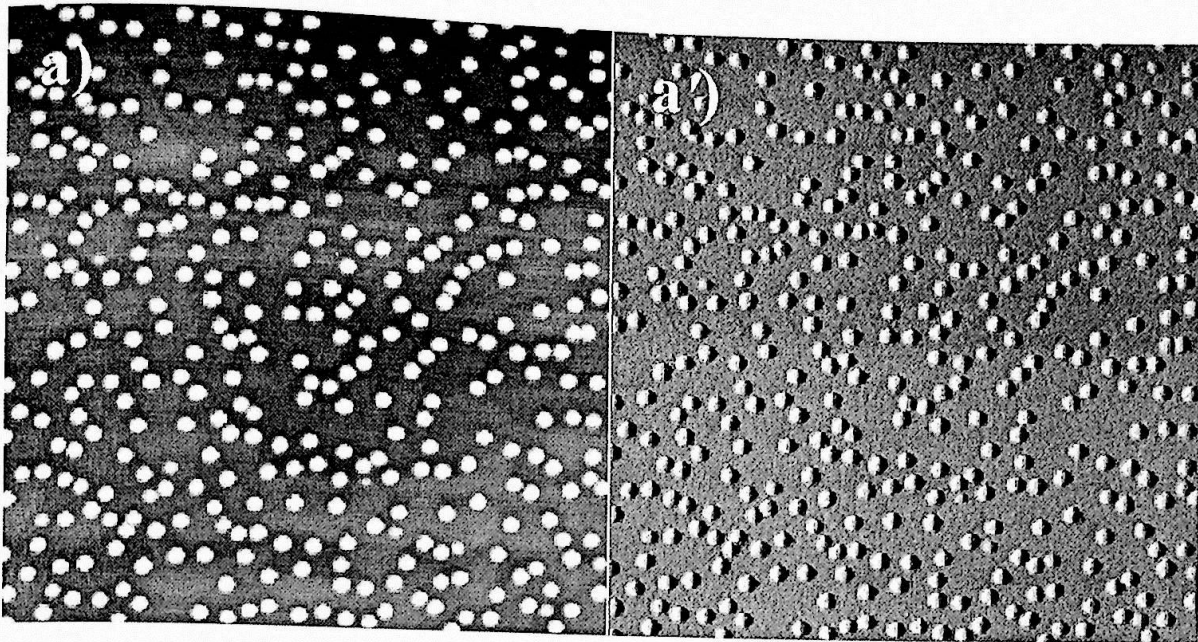
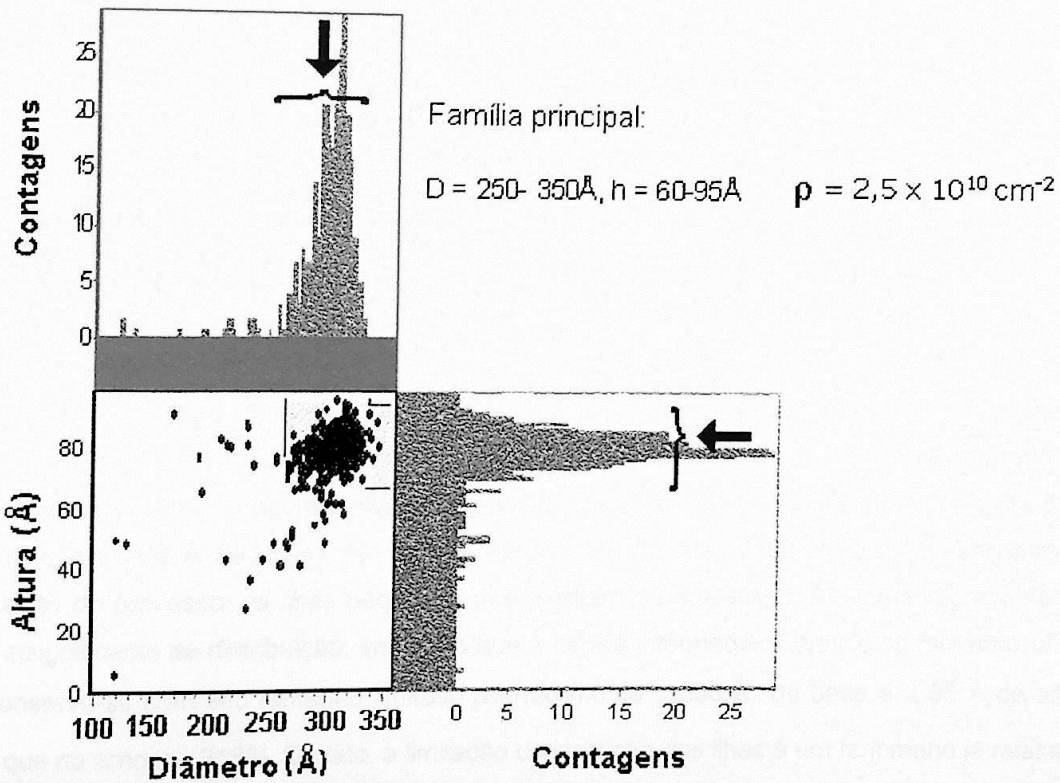


Figura 17 - Amostra 2182 - Espessura nominal: 2,5 MC



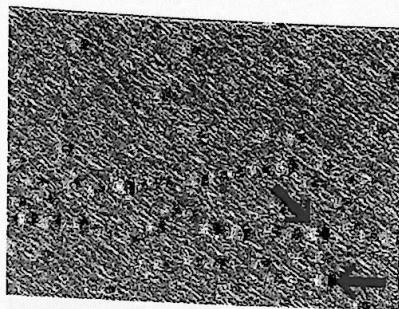
b)



Análise dos resultados - Conforme as imagens acima, as amostras apresentam uma densidade cada vez maior de pontos quânticos com o aumento da espessura nominal. Na amostra 2186 de 1,0 MC, a superfície é praticamente plana: observa-se na figura 13-a que há largos platôs de formas diversas que ocupam grandes áreas da imagem. Ainda nessa figura, e na figura 13-a', não se consegue observar alguma formação tridimensional, ou seja, pontos quânticos. Os histogramas revelam que os platôs são distribuídos numa densidade de $1,3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, e tem bases a partir de 300 Å e alturas de 3 a 15 Å, o que corresponde aproximadamente a 1 a 5 monocamadas atômicas na estrutura de arseneto de índio, uma vez que seu parâmetro de rede é 6,04 Å, e portanto, uma monocamada corresponde a 3,02 Å. Na amostra seguinte, 2185, de 1,5 MC, se verifica a existência de platôs numa densidade superior, divididos em três subfamílias: duas com alturas e densidades iguais a 5-20 Å e $7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ e bases de 150-220 Å e 220-300 Å; e a terceira com altura e densidade menores, de 5-15 Å e $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, mas de base bem maior, de 350-450 Å. As primeiras duas chegam quase a ter o caráter de tridimensionalidade, em virtude de suas alturas maiores e bases menores, e são por isso consideradas "quase tridimensionais" e correspondem aos inúmeros pequenos pontilhamentos vistos nas figuras 14-a e 14-a'. Logo a seguir, encontramos ilhas com altura ligeiramente maior, entre 25 e 40 Å, base entre 200-300 Å, e densidade $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Por fim, ilhas com altura bem maior, na faixa de 55-75 Å, e com base 350-450 Å, à densidade de $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, que correspondem às duas estruturas arredondadas visíveis no centro das figuras 14-a e 14-a'. Por fim, as estruturas de maior tamanho possuem caráter de platôs, devido a sua elevada base de 620 Å e reduzida altura de 10 Å ($\cong 3 \text{ MC}$). Já na amostra 2184 de 1,75 MC (figuras 15-a, 15-a' e 15-b), as estruturas tridimensionais são ligeiramente menores: primeiramente encontramos uma família de 120 a 180 Å de base e 5 a 20 Å que constitui ilhas "quase tridimensionais" de até 6 MC de altura, numa densidade considerável de $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$; a seguir, vemos pontos quânticos maiores, com base na faixa de 220-350 Å e alturas 35-75 Å, à densidade $1,6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, superior a todas as anteriores; por fim, uma reduzida densidade ($1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$) com grandes dimensões de base e altura, $\cong 400 \text{ Å}$ e $\cong 100 \text{ Å}$ respectivamente. Estas são ilhas mais altas entre todas as amostras. Na amostra 2183 de 2,0 MC (figura 16), as ilhas "quase tridimensionais" se expandem na direção vertical em detrimento de sua densidade (caindo para $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$), passando a ter caráter plenamente tridimensional com alturas entre 30 e 80 Å, conservando sua base (120-220 Å); as ilhas intermediárias praticamente não sofrem alteração alguma em relação à família intermediária da amostra anterior (2184): as bases tem 240 a 330 Å e as alturas 30 a 60 Å, e a densidade sofre uma ligeira elevação para $1,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Em contraste, o que era na amostra 2184 uma inexpressiva quantidade de pontos grandes, assume agora a elevada proporção de $1,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, com tamanhos entre 330-370 Å de base e 60-90 Å de altura. Na última amostra de 2,5 MC, 2182 (figura 17), encontramos a consumação do processo: as ilhas pequenas que existiam na amostra 2183 agora representam uma parcela insignificante da distribuição, enquanto que a família intermediária cresce de tamanho; a família maior conserva-se com seu tamanho limitado ao máximo de $\cong 350 \text{ Å}$ de base e $\cong 95 \text{ Å}$ de altura (o mesmo que na amostra 2183). De fato, a limitação do tamanho das ilhas é um fenômeno já relatado [54,

[60]. Num recente trabalho de Kaizu *et al.* [60] baseado em AFM e RHEED, os autores concluem ser possível que o tamanho dos pontos quânticos seja limitado pela formação de faces estáveis. Essas

faces corresponderiam aos planos {135} ou {136}, que formam um ângulo de base de 32°. Para o nosso caso, uma base entre 300 e 350 Å e uma altura de 80 Å resultam num ângulo de 25 – 28°, que é um resultado bem próximo. Ressaltemos que os planos que definem as faces não são os mesmos em todos os trabalhos existentes. Por exemplo, em Moison *et al.* [48] as faces são os planos (410).



500 x 750 μm^2

Figura 18 – Detalhe da amostra 2184. As setas indicam duas estruturas com base da ordem de 400 Å.

Algumas formações coalescentes já são verificadas na amostra de 2,5 MC, ainda que numa densidade superficial baixa. Isso não é visível na escala das imagens no painel 5, mas é exibido numa superfície de varredura maior na figura 19 abaixo. De fato, grandes deposições dão origem à coalescência das ilhas, formando aglutinados desuniformes e de grandes proporções. Kissel *et al.* [30] verificaram que a coalescência principia a 2,2 MC [61].

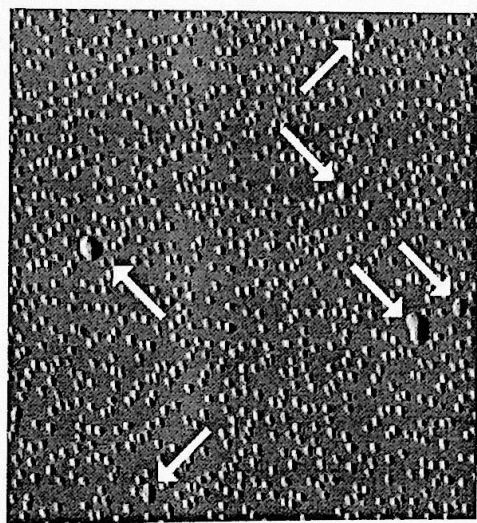


Figura 19 – Imagem de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ da amostra 2182, onde se visualiza coalescências (setas brancas).

As medidas de AFM que fizemos não nos possibilitaram obter uma imagem real da forma dos pontos quânticos nas amostras. Isso se deve às características da agulha (*cantilever*) do microscópio. Entretanto, ampliando a escala das medidas que fizemos pudemos ver perfis quadrados com bordas arredondadas. Na figura abaixo reproduzimos um pedaço extraído de uma varredura de 0,5

x 0,5 μm , para a amostra 2182, de 2,5 MC. Verificamos que os lados desses "quadrados" seguem uma orientação preferencial invariável, que deve estar intimamente ligada às direções do plano cristalino do substrato. É possível que a forma real dos pontos quânticos nas nossas amostras seja a de pirâmides de base quadrada, sendo que os arredondamentos nas bordas e no pico sejam resultantes da forma da ponta do *cantilever*.

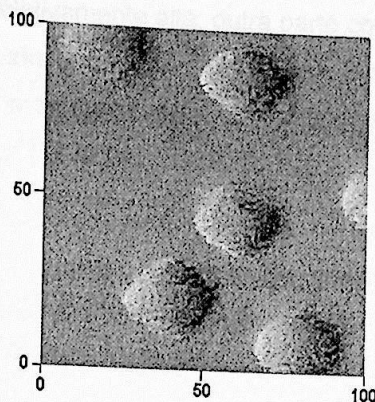


Figura 20 – Detalhe da amostra 2182 (escala em nm).

Há autores que relatam a obtenção de pontos quânticos em forma de calotas esféricas (também dito *lens shaped*, "em forma de lente") [26, 30, 46, 49, 61], outros, de pirâmides [25, 27, 28, 48, 60, 62], ou troncos de pirâmides [63] (pirâmides truncadas), cujas dimensões nem sempre estão na mesma faixa de valores. Em correspondência, os cálculos numéricos e/ou teóricos dos níveis de energia pressupondo uma dessas formas [15, 26-28, 64], têm concordado com resultados experimentais de medidas ópticas ou eletro-ópticas. Entretanto, nem sempre é possível escolher uma dessas estimativas para aplicar a uma dada amostra de pontos quânticos, devido a uma eventual desigualdade de tamanhos e formas. Defeitos na estrutura cristalina também podem alterar as propriedades eletrônicas, e assim também as medidas ópticas e eletro-ópticas, de modo que a correspondência teoria-experimento seja prejudicada.

A morfologia dos pontos quânticos depende fortemente das condições de crescimento [43]. Isso justifica a verificada discrepância nas formas relatadas.

Quanto ao processo de autoformação dos pontos quânticos como um todo, a mais geral verificação é a de que há uma contínua (se bem que não monotônica) formação e "amadurecimento" de pontos quânticos com o aumento da espessura nominal. De início vimos a formação de pequenos pontos quânticos na amostra 2185 de 1,5 MC, que evoluíram para os encontrados na amostra 2184 de 1,75 MC. Posteriormente as dimensões se dilataram e encontramos os pontos quânticos maiores da amostra 2183, que cuja dimensão prevaleceu ainda na amostra 2182. Vemos que a formação espontânea de pontos quânticos não se dá de forma abrupta, conforme também verificado por outros autores que citamos no capítulo 2.

Na figura 21 representamos a evolução das estruturas em todas as amostras que estudamos, de acordo com as imagens e histogramas obtidos por AFM. A 1,0 MC (ML), temos apenas estruturas na forma de platôs com base superior a 300 Å, e alturas no máximo de 15 Å. Com o aumento da deposição para 1,5 MC, essa distribuição de platôs evoluem para quatro formas diferentes: uma parte parece envolver para a forma de platôs de bases variando de 150 a 300 Å, e alturas praticamente na mesma faixa, numa densidade relativamente alta; outra parte conserva-se com a mesma altura, mas na estreita faixa de dimensões de base entre 350 – 450 Å; uma terceira fração gera uma reduzidíssima quantidade de ilhas verdadeiramente tridimensionais, com alturas entre 55 – 75 Å; e, por fim, a quarta fração gera platôs de bases elevadas (~600 Å).

Com o prosseguimento da deposição de InAs, os platôs de 600 Å desaparecem a 1,75 MC, e as outras estruturas convergem para a formação de, principalmente, ilhas tridimensionais com base entre 220 – 350 Å e alturas entre 35 – 75 Å, numa densidade elevada. Nesta fase a quantidade de platôs diminui (base entre 120 – 180 Å). Também se verifica a existência de ilhas tridimensionais grandes (base ~400 Å).

Na etapa seguinte, quando a deposição atingiu 2,0 MC, os platôs de 120 – 180 Å de base se expandem em altura, e se caracterizam agora como ilhas tridimensionais (30 – 80 Å). Por outro lado, os platôs desaparecem, e as ilhas tridimensionais convergem para duas famílias distintas e de densidades iguais: uma família menor tem base entre 240 – 330 Å e altura de 30 – 60 Å, e a outra tem base entre 330 – 370 Å e altura de 60 – 90 Å. Na etapa final, quando a deposição atinge 2,5 MC, toda a distribuição se concentra numa única família de pontos quânticos com base 250 – 350 Å e altura de 60 – 95 Å. Simultaneamente, uma fração de InAs forma agora uma pequena quantidade de coalescências.

Resumindo, as propriedades morfológicas das amostras estudadas são as seguintes:

Número	Espessura nominal (MC)	Número de famílias distintas de pontos quânticos	Platôs existentes nas amostras	Observações
2186	1,0	—	Alta densidade, base larga (> 300 Å)	—
2185	1,5	2 famílias em densidades baixíssimas	Alta densidade, bases pequena/média (150-450 Å) e larga (~620 Å)	—
2184	1,75	família de dimensão pequena (alta densidade) e subfamília (baixíssima densidade) de dimensão grande	Alta densidade, base pequena (120-180 Å)	Vide próxima observação
2183	2,0	2 famílias de tamanhos distintos (densidade semelhante) e 1 subfamília (baixíssima densidade) de dimensões diversas	—	As 2 famílias principais são encontradas separadamente nas amostras 2182 e 2184
2182	2,5	1 família (alta densidade) de dimensão mediana	—	Vide obs. Anterior

Tabela 2 – Características das amostras estudadas segundo os resultados de AFM.

2,5 MC
(2 1 8 2)

2,0 MC
(2 1 8 3)

1,75 MC
(2 1 8 4)

1,5 MC
(2 1 8 5)

1,0 MC
(2 1 8 6)

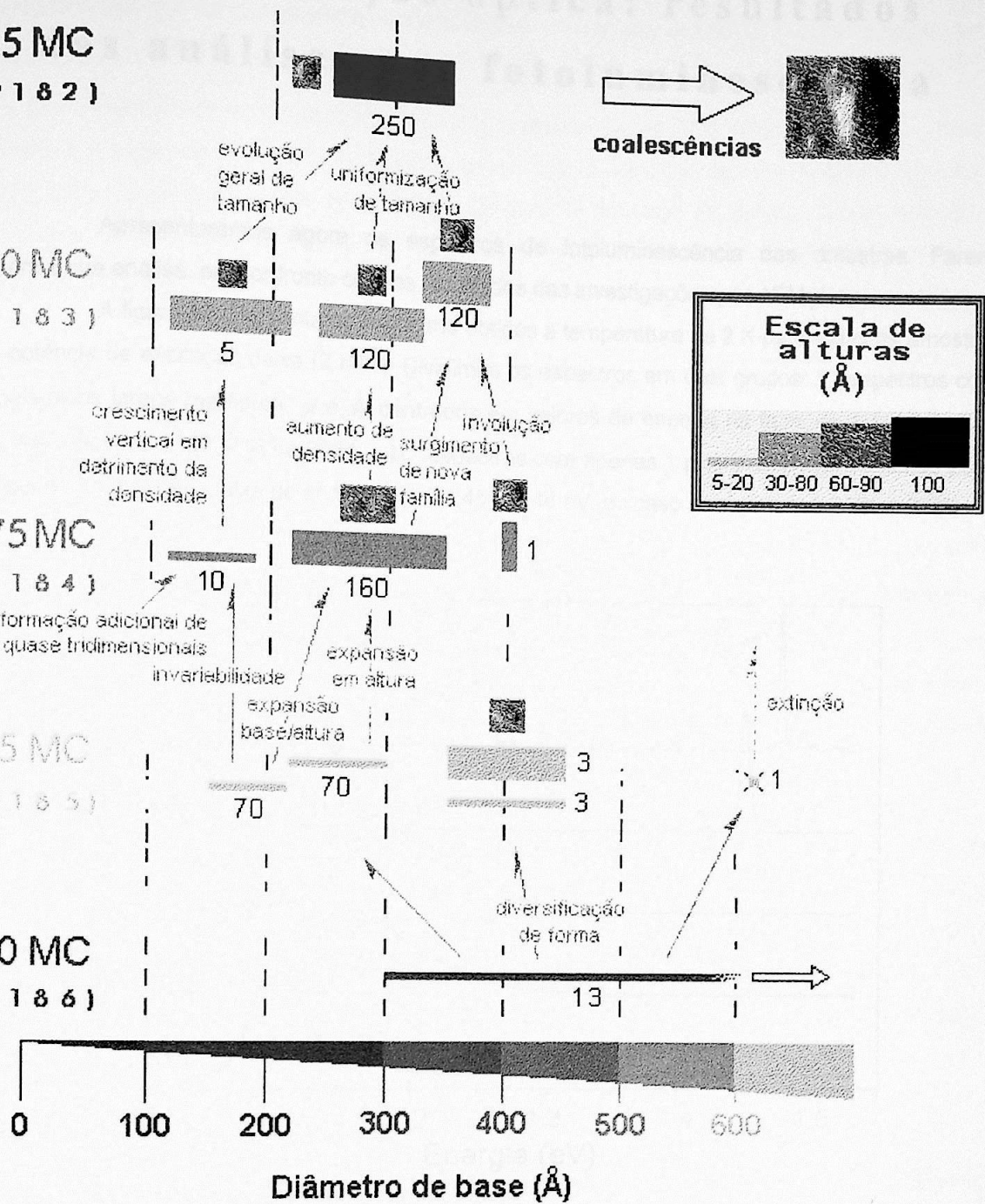


Figura 21 – Estruturas nas amostras, segundo medidas de AFM. Na coluna esquerda, a espessura nominal e número da amostra. Na horizontal, o diâmetro de base das estruturas encontradas. Cada retângulo horizontal colorido tem uma largura de acordo com a faixa de diâmetros incluída, e altura proporcional (em média) à altura da ilha ou platô que representa (os algarismos ao lado ou abaixo são as densidades superficiais correspondentes, na escala de $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$). Quando a estrutura é uma ilha tridimensional, é acompanhada da imagem.

Veremos a seguir os resultados das medidas de fotoluminescência, e, por uma análise em paralelo com nossas investigações por AFM, mostraremos uma clara analogia entre esses resultados.

Caracterização óptica: resultados das análises por fotoluminescência

Apresentaremos agora os espectros de fotoluminescência das amostras. Faremos também a sua análise, em confronto com os resultados das investigações por AFM já apresentadas.

A figura 22 apresenta os espectros obtidos à temperatura de 2 K para todas as amostras a uma potência de excitação baixa (2 mW). Dividimos os espectros em dois grupos: I - espectros com 1 ou mais picos largos (na figura, α e β), centrados em valores de energia na faixa de 1,1 a 1,2 eV, no caso das amostras 2182, 2183 e 2184, e II - espectros com apenas 1 pico estreito (simbolizado por δ), localizado numa estreita faixa de energia entre 1,45 e 1,48 eV, no caso das amostras 2185 e 2186.

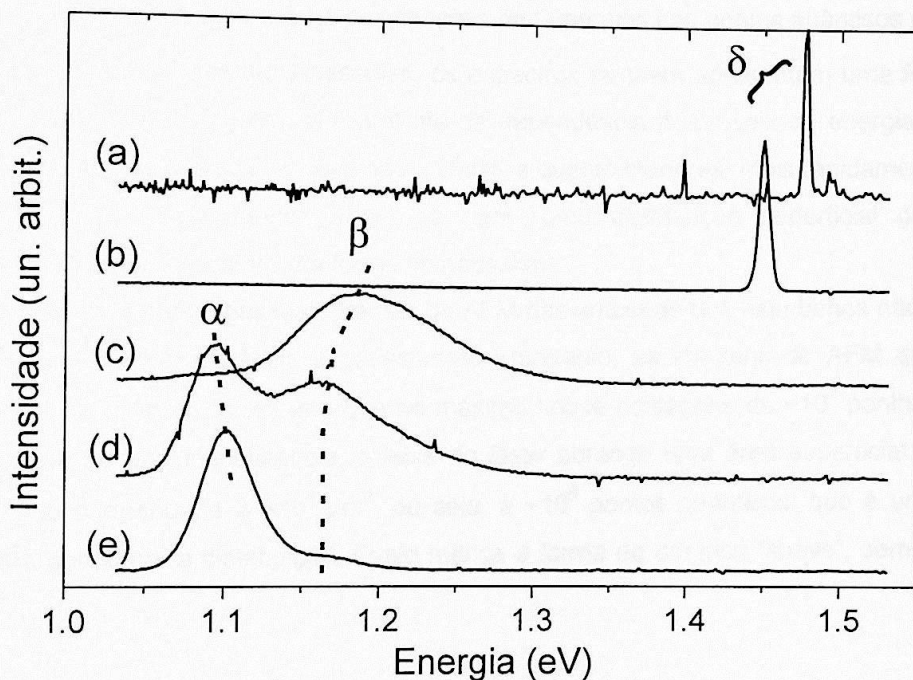


Figura 22 – Espectros obtidos para as 5 amostras a 2 K, à potência de excitação de 2 mW: a) 2186, b) 2185, c) 2184, d) 2183 e) 2182. As intensidades relativas não correspondem à escala real. α e β indicam os picos largos, e δ os picos estreitos (ver texto).

No grupo I, as amostras 2182 e 2183 apresentam 2 picos diferentes, centrados em 1,096 eV e 1,16 eV, enquanto que a amostra 2184 apresenta um único pico cuja largura visivelmente excede a das outras amostras. Já no grupo II, os espectros apresentam um único pico, mas também nesse caso há uma diferença entre as larguras. Veremos a ligação entre as diferentes formas dos espectros e a morfologia das amostras.

No grupo I, não encontramos sinais de emissão da *wetting layer*. Espectros de fotoluminescência obtidos por diversos autores dividem-se no que concerne a essa questão: uns o detectam (intenso [46, 65] ou fraco [8, 31-32, 41, 56, 60, 66-67]), enquanto outros não [33, 50, 68-71]. Sendo que a *wetting layer* é um poço de largura bem menor que as dimensões dos pontos quânticos, luminesce a energia superior à dos pontos quânticos. Logo, a condição de mínimo de energia conduz os portadores preferencialmente aos pontos quânticos. O aumento da intensidade de emissão da *wetting layer* deve-se a diversos fatores, como por exemplo, uma menor densidade superficial de pontos quânticos, menor tamanho destes, etc. [43, 61].

A largura de linha de emissão de um único ponto quântico é da ordem de $100 \mu\text{eV}$ [34-35, 47, 72]. Entretanto, as larguras acentuadas dos picos nas figuras 22-c,d,e são consequência da sua distribuição desuniforme: cada ponto quântico individualmente luminesce numa energia de acordo com o confinamento que seu tamanho e forma impõem sobre os portadores, e no conjunto o resultado é um pico largo. Esse alargamento, por essa mesma razão, é denominado *inomogêneo* (*inhomogeneous broadening*) [20]. Tendo em vista que as distribuições de tamanhos dos pontos quânticos numa amostra seguem distribuições próximas de gaussianas, os espectros também apresentam uma forma similar a essa função. Ressaltemos, porém, que a forma da dependência dos níveis de energia de um ponto quântico com respeito às suas dimensões não é linear, e quanto menores, mais rapidamente aumenta o valor da energia de confinamento. Assim, a rigor, uma distribuição superficial gaussiana não necessariamente gera um espectro em forma de gaussiana.

Contrariamente, nos histogramas de AFM das amostras que estudamos não encontramos distribuições regulares comparáveis a gaussianas. Entretanto, as imagens de AFM que estudamos restringiam-se a no máximo $9 \mu\text{m}^2$, em que no máximo houve contagens de $\sim 10^3$ pontos quânticos. E em experimentos de fotoluminescência, o feixe do *laser* abrange uma área superficial com diâmetro $\sim 200 \mu\text{m}$, o que corresponde a $\sim 10^4 \mu\text{m}^2$, ou seja, a $\sim 10^6$ pontos quânticos, que é uma quantidade suficiente para aproximar a distribuição a pelo menos a forma de um pico "suave", semelhante a uma gaussiana.

AMOSTRAS DO GRUPO I

Por conveniência, iniciaremos estudando os espectros das amostras do grupo I, em virtude de serem as únicas que apresentam pontos quânticos em larga escala, conforme vimos nas imagens de AFM. Começaremos estudando a amostra 2182, de 2,5 MC. A figura 27 dá a variação dos espectros em função da potência de excitação, à temperatura de 2 K.

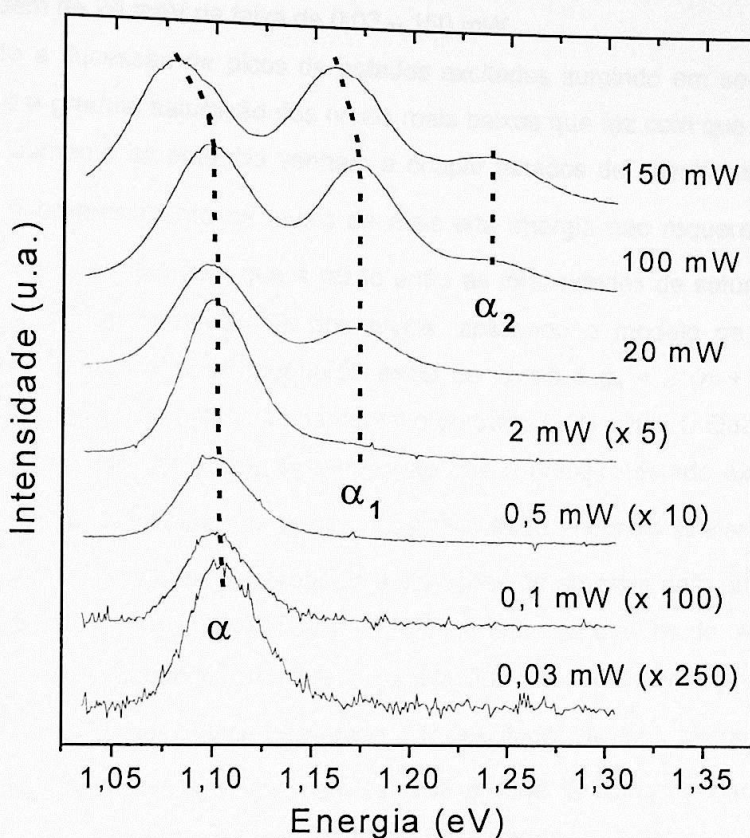


Figura 23 – Variação do espectro de emissão da amostra 2182 com a potência de excitação, à temperatura de 2 K.

O aparecimento seqüencial de picos sob variação da potência revela a existência de estados excitados. A potências extremamente baixas (na figura, espectro a 0,03 mW), vemos a existência de um único pico (α). Esse pico corresponde à emissão do estado fundamental da família de pontos quânticos visualizada pelas imagens de AFM. A 2 mW, percebemos alguns sinais do pico referente ao primeiro estado excitado (α_1). Sua forma já é bem clara a 20 mW, e a 100 mW sua intensidade é comparável à do estado fundamental. Simultaneamente, vemos claramente um segundo estado excitado (α_2). A 150 mW, esse segundo estado se intensifica, enquanto que o primeiro estado já atingiu uma intensidade igual à do estado fundamental. A existência de estados excitados superiores não foi averiguada, uma vez que requereria potências mais elevadas de excitação que as que empregamos, o que poderia danificar a amostra. Pudemos notar que picos da figura 23 possuem

larguras aproximadamente iguais a ~ 50 meV. Em outras referências também vemos larguras iguais para todos os picos [31, 41, 43]. Grundmann *et al.* [42] alegam encontrar uma série exageradamente crescente de larguras de picos mas a explicação dada não parece suficiente.

Também observamos que a separação interníveis na figura 23 é constante, ~ 70 meV. Lembremos a propósito que, no capítulo 1 comentamos que a quase constante separação interníveis quando existe uma simetria radial nos pontos quânticos permite uma direta associação ao modelo de um oscilador harmônico quântico. Ainda na mesma figura observamos também o aumento da intensidade total de cada pico de duas ordens de grandeza (cerca de 250 vezes) e a ocorrência de um *redshift* total da ordem de 20 meV na faixa de 0,03 – 150 mW.

Vendo a sucessão de picos de estados excitados surgindo em seqüência, chegamos à conclusão de que é a gradual saturação dos níveis mais baixos que faz com que portadores adicionais fotoexcitados pelo aumento da potência venham a ocupar estados de energia elevados. Chang *et al.* [31] mostram que o preenchimento de níveis de mais alta energia não requer que os mais baixos estejam saturados. Mostram também que a razão entre as intensidades de saturação tende a valores próximos à razão das degenerescências dos níveis: aplicando o modelo de oscilador harmônico bidimensional (vide capítulo 1), cuja degenerescência de níveis é $g_n = 2(n + 1)$, a razão entre as intensidades do estado excitado n e do fundamental é portanto $I_n / I_0 = n + 1$. Quanto a esse particular, não há esse comportamento em nossa amostra, visto que o primeiro estado excitado satura-se com intensidade igual à do fundamental. Entretanto, nosso resultado encontra similar em Fafard *et al.* [13] (*opus cit.* figura 4). Atribuímos essa discrepância a variações de amostra para amostra dos tempos de decaimento interníveis, ou em outras palavras, da relação entre os tempos de recombinação radiativa para cada nível e os correspondentes tempos de relaxação, que são determinantes na quantidade de portadores que efetivamente luminesce num dado nível excitado. De fato, Mukai *et al.* [15] fazem um modelo para a relaxação interníveis que permite uma grande flexibilidade para os valores dessas intensidades. Assim, é possível que o comportamento observado por Chang *et al.* seja apenas um caso particular do modelo de Mukai *et al.*

Na figura 24 mostramos as intensidades de cada pico dos espectros da figura anterior (ou seja, a integral de cada gaussiana após a deconvolução dos espectros) em função da potência. Os pontos experimentais são muito bem descritos pela função de ajuste empírica $y \propto 1 - e^{-cx}$, para a qual esboçamos uma justificativa com base teórica no Apêndice. Alguns autores já estudaram a evolução da intensidade de emissão de pontos quânticos com a potência excitadora, considerando o sucessivo preenchimento dos estados por portadores [37, 73, 74], e também a intensidade de absorção [38]. Ainda nessa figura, notamos que a linha contínua referente ao pico α tem uma curvatura muito mais acentuada do que a tracejada, que corresponde ao primeiro estado excitado. Em outras palavras, o estado fundamental atinge muito mais rápido altas intensidades e se satura do que o estado excitado. Esperamos que, sucessivamente, o segundo estado excitado tenha aumento de intensidade atrasado

em relação ao primeiro excitado. Isso representa o gradual aparecimento de picos no gráfico da figura 23.

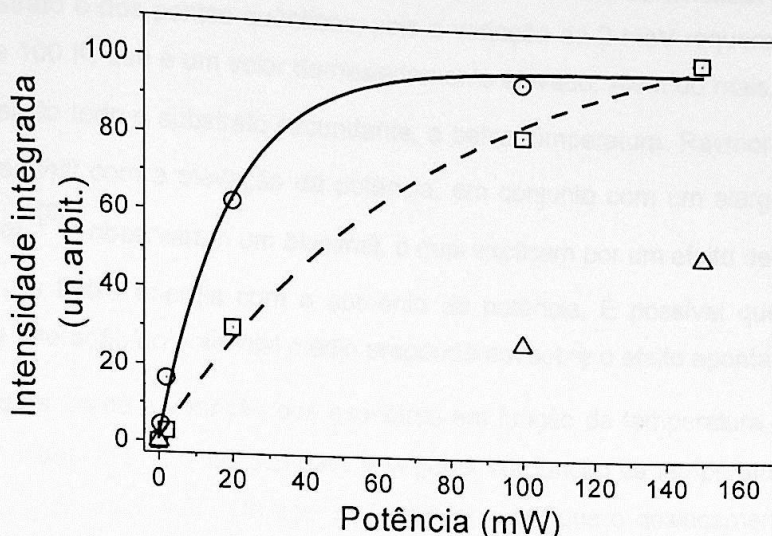


Figura 24 – Variação das intensidades dos picos α (\odot), α_1 (\square) e α_2 (\triangle) com a potência. As linhas contínua e tracejada são ajustes por $y \propto 1 - e^{-cx}$ para os picos α e α_1 respectivamente (o pico α_2 não tem pontos suficientes para o ajuste). Encontramos $c = 0,05$ e $0,012 \text{ mW}^{-1}$ respectivamente.

Nas interpolações que fizemos encontramos $c = 0,05$ e $0,012 \text{ mW}^{-1}$ respectivamente para os estados fundamental e primeiro excitado. Tomando a intensidade total do espectro, ou seja, a soma das intensidades de todos os picos, observamos que esta também pode ser ajustada pela mesma função exponencial que empregamos, conforme a figura 25. Como resultado, obtivemos $c_{2182} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mW}^{-1}$. Esse resultado será útil para confronto com as outras amostras.

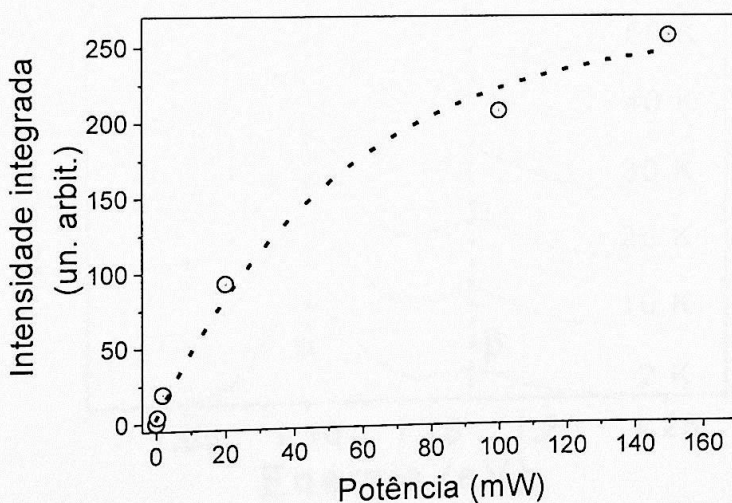


Figura 25 – Intensidades totais dos espectros da amostra 2182 em função da potência (\odot) e ajuste pela função $y \propto 1 - e^{-cx}$ (—).

O *redshift* observado é possivelmente consequência da alteração no potencial médio causada pela alta densidade de portadores fotogerados pelo aumento da potência excitadora. Não podemos acreditar que seja uma consequência de aquecimento local da amostra, provocando variação nos *gaps* do substrato e dos pontos quânticos, pois a variação de 2 meV requereria uma temperatura local da ordem de 100 K, que é um valor demasiadamente elevado. Além do mais, a expansão térmica encontra em oposição todo o substrato circundante, a baixa temperatura. Raymond *et al.* [73] também observam esse *redshift* com a elevação da potência, em conjunto com um alargamento de pico. Em contraste, Lee *et al.* [66] observaram um *blueshift*, o qual explicam por um efeito de crescente saturação de estados de mais baixa energia com o aumento da potência. É possível que no nosso caso as consequências da alteração no potencial médio preponderem sobre o efeito apontado por Lee *et al.*

A figura 26 dá a variação dos espectros em função da temperatura, onde observamos a existência de dois picos, α e β , cujas posições e larguras em função da temperatura são apresentadas em seqüência nas figuras 27 e 28. Na figura 27, podemos ver que o deslocamento das posições dos picos acompanham a variação do *gap* de InAs com a temperatura, segundo a fórmula empírica de Varshni [21, 75-76]. As larguras de linha a meia altura (FWHM), na figura 28, conservam-se aproximadamente constantes nos valores 37 e 47 meV.

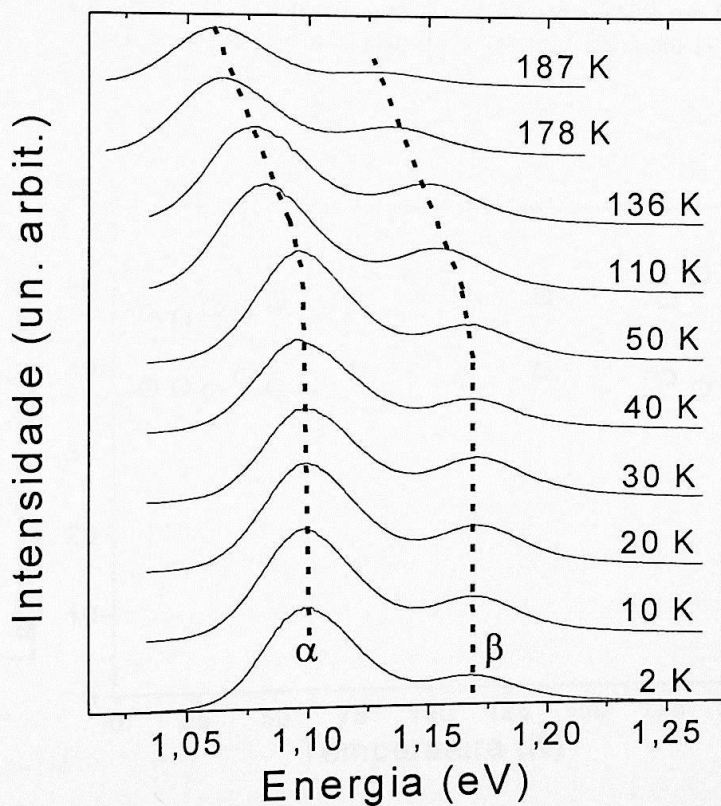


Figura 26 – Espectros obtidos para amostra 2182 em função da temperatura, à potência de excitação de 20 mW. Os picos α , β também podem ser vistos no espectro da figura 22-e.

Comparando os espectros das figuras 23 e 26, concluímos que o pico β na figura 26 (e também na figura 22-e, em menor intensidade) é apenas um estado excitado, correspondendo ao pico α_1 da figura 23.

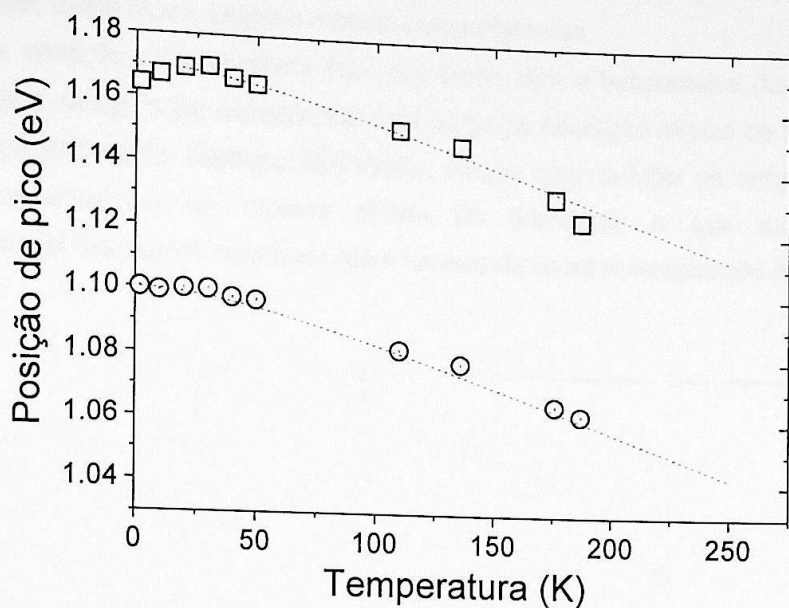


Figura 27 – Deslocamento dos picos α e β da amostra 2182 em função da temperatura (\odot , \square) e o gap de arseneto de índio (---) pela fórmula de Varshni.

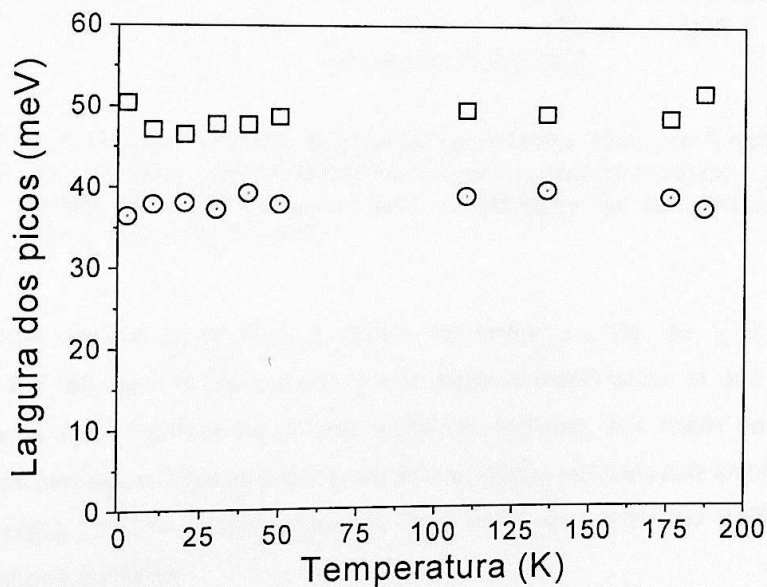


Figura 28 – Largura dos picos a meia altura (FWHM) da amostra 2182 em função da temperatura. Os picos são representados por: de menor energia (\odot); de maior energia (\square).

Quanto à largura de linha dos picos, apresentada na figura 28, sua invariabilidade contrasta com o que ocorre em poços quânticos usuais. No caso destes, observa-se que ela se mantém constante até uma determinada temperatura, acima da qual sofre aumento progressivo. Entretanto, na figura 28 temos a largura resultante da emissão de uma grande quantidade de pontos quânticos em diversas faixas estreitas de energia (cada um dos quais com larguras da ordem de $100 \mu\text{eV}$). A largura total não necessita, deste modo, seguir o mesmo comportamento.

Na variação da intensidade total dos picos com a temperatura (fundamental e primeiro excitado) mostrada na figura 29, observamos uma pequena oscilação abaixo de 50 K para a qual não encontramos uma explicação imediata. Entretanto, vemos que na faixa de temperatura estudada as intensidades conservam-se na mesma ordem de grandeza, o que atesta a propriedade tecnologicamente útil dos pontos quânticos como centros de baixa recombinação não-radiativa.

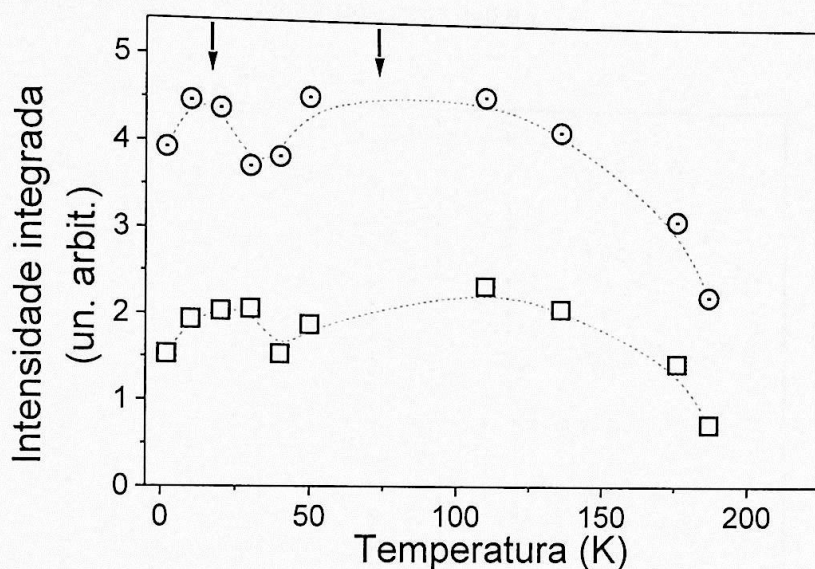


Figura 29 – Intensidade integrada dos picos da amostra 2182 em função da temperatura: estados fundamental (⊙) e primeiro excitado (□). As linhas são apenas guias para visualização do comportamento geral. Potência: 50 mW.

Prosseguiremos agora com a análise da amostra 2184, de 1,75 MC. Deixaremos a amostra 2183 de 2,0 MC para o final devido à sua maior complexidade, já que apresenta picos de emissão referentes a duas famílias de pontos quânticos distintas, aos quais se acrescentam os picos oriundos de estados excitados. Esta seqüência de apresentação também nos favorecerá em virtude do fato de que a amostra 2183 é morfologicamente uma fusão das amostras 2182 e 2184, conforme verificamos nos estudos de AFM.

Na figura 30 apresentamos os espectros em função da potência da fonte excitadora. Nessa figura, α é a posição do pico a baixíssima potência (0,03 mW). Como a essa potência não vemos o sinal de estados excitados, consideramos que ele corresponde à distribuição do estado fundamental, tomando o seu centro em 1,19 eV.

Com o aumento da potência de excitação, verificamos o sucessivo surgimento de dois picos, β e γ . A deconvolução dos espectros em curvas gaussianas no caso desta amostra não encontrou boa aplicabilidade, uma vez que a distribuição (espectro a 0,03 mW) é assimétrica. A função que empregamos para deconvolução foi a própria distribuição (a menos da intensidade absoluta e posição no eixo da energia). Separamos os espectros na soma de três curvas de intensidades indeterminadas com centros em 1,19 eV (correspondendo ao estado fundamental), 55 meV e 110 meV acima desse valor (correspondendo aos primeiro e segundo estados excitados). A separação interníveis de 55 meV foi a que apresentou maior coerência nos resultados. Obtivemos uma seqüência de intensidades que apresentamos na figura 31. Nessa figura, vemos que, como na amostra 2182, a intensidade dos estados é crescente, e, aparentemente, todos tendem a um mesmo valor, isto é, $I_1 / I_0 \approx I_2 / I_1 \approx 1$. Por simplicidade e sem prejuízo dos resultados, desconsideramos a existência de um possível *redshift* pequeno a alta potência de excitação como na amostra anterior, já que não pode ser avaliado exatamente devido à mesclagem dos picos α , β e γ .

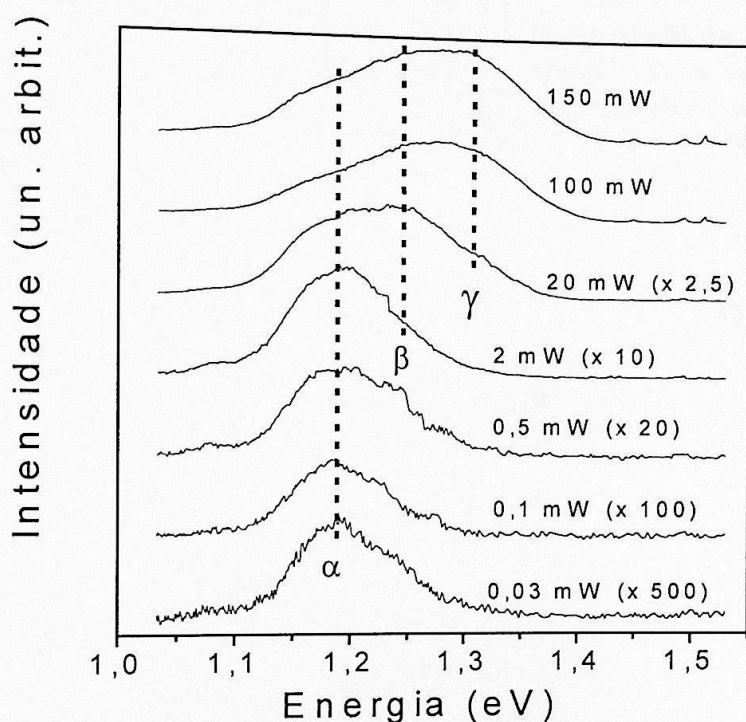


Figura 30 – Espectros de emissão da amostra 2184 em função da potência de excitação, à temperatura de 2 K (explicação no texto).

A intensidade total dos espectros também sofre saturação, conforme vemos na figura 32. O ajuste da função $y \propto 1 - e^{-cx}$ dá $C_{2184} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mW}^{-1}$, que é bem próximo ao valor obtido para a amostra 2182.

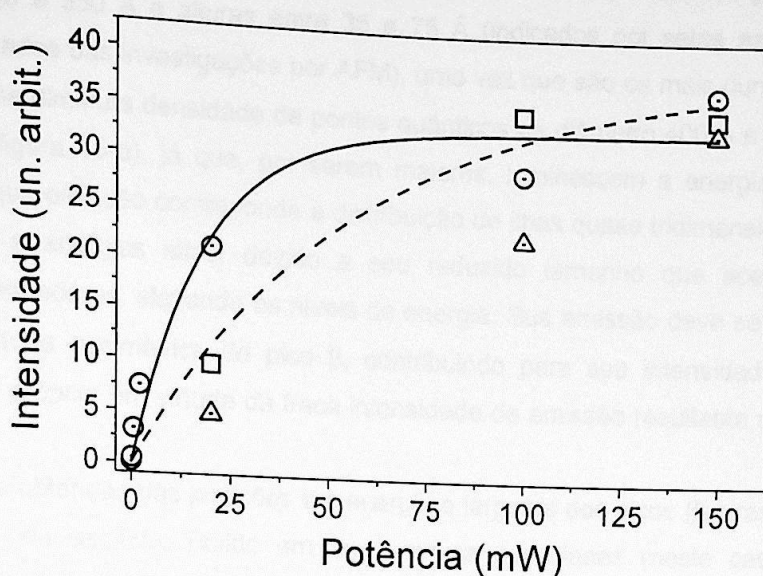


Figura 31 – Intensidades dos picos da amostra 2184 em função da potência de excitação: estados fundamental (⊙), primeiro (□) e segundo (△) excitados. Os ajustes de $y \propto 1 - e^{-cx}$ (linhas contínua e tracejada) dão $c = 0,054 \text{ mW}^{-1}$ (fundamental) e $0,017 \text{ mW}^{-1}$ (primeiro excitado).

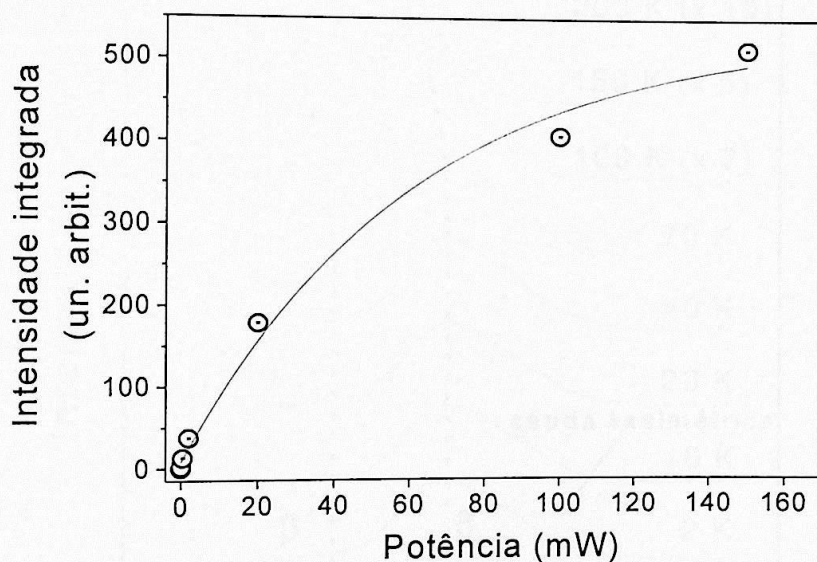


Figura 32 – Intensidade total dos espectros da amostra 2184 em função da potência (⊙) e ajuste pela função $y \propto 1 - e^{-cx}$ (—).

Estudaremos agora as variações dos espectros com a temperatura. Na figura 33 apresentamos uma série de espectros obtidos a diversas temperaturas a uma potência de excitação de 20 mW (maior que no espectro da figura 22-c). Esse aumento de potência pronuncia a intensidade de um pico a baixa energia, quase invisível na figura 22, que agora designamos por β' (vide figura abaixo).

O pico β , devido à sua grande intensidade, deve corresponder aos pontos quânticos de diâmetros entre 220 e 350 Å e alturas entre 35 e 75 Å (indicados por setas azuis na figura 15-b, referente aos resultados das investigações por AFM), uma vez que são os mais numerosos. Quanto ao pico β' , origina-se na diminuta densidade de pontos quânticos de diâmetro 400 Å e altura 100 Å (setas salmão, ainda na figura 15-b), já que, por serem maiores, luminescem a energia menor. Podemos perguntar então a que emissão corresponde a distribuição de ilhas quase tridimensionais (setas azuis): estas luminescem a energias altas, devido a seu reduzido tamanho que acentua fortemente o confinamento dos portadores, elevando os níveis de energia. Sua emissão deve se estender pelo lado direito da longa cauda assimétrica do pico β , contribuindo para sua intensidade, e não chega a apresentar um pico próprio, em virtude da fraca intensidade de emissão resultante da baixa densidade superficial.

Para a obtenção das posições em energia e larguras dos picos (figuras 34 e 35), fez-se a deconvolução de cada espectro obtido em duas curvas gaussianas (neste caso, o emprego de gaussianas dá resultados satisfatórios, diferentemente do caso de variação com a potência), cada uma das quais correspondendo (em centro, largura e intensidade) a um desses dois picos.

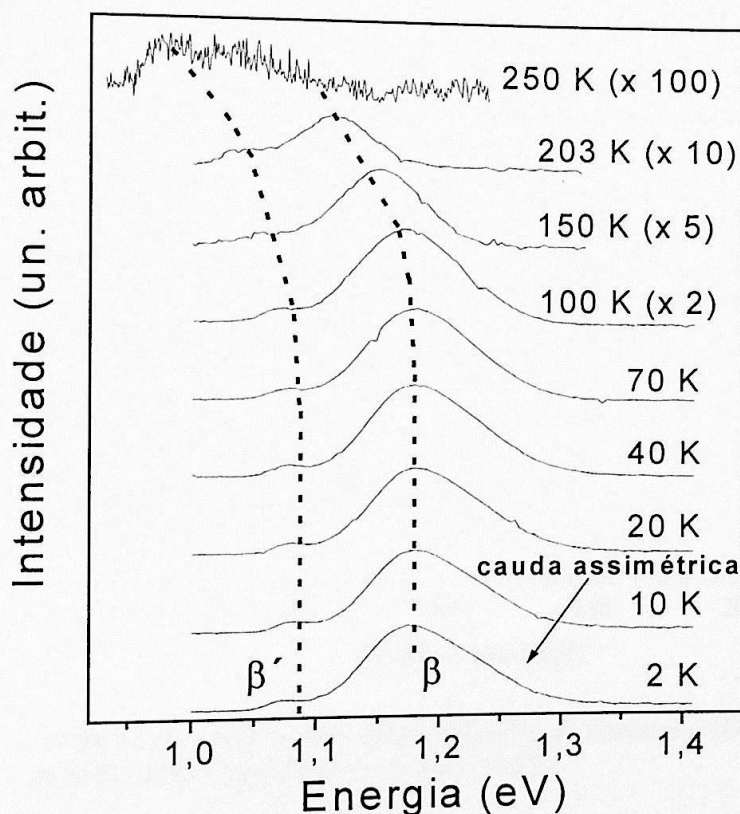


Figura 33 – Espectros da amostra 2184 em função da temperatura. Potência de excitação: 20 mW. O pico maior corresponde ao pico β da figura 8. Um segundo pico denotado por β' também é visível a essa potência de excitação. A seta indica a assimetria da cauda direita do pico β .

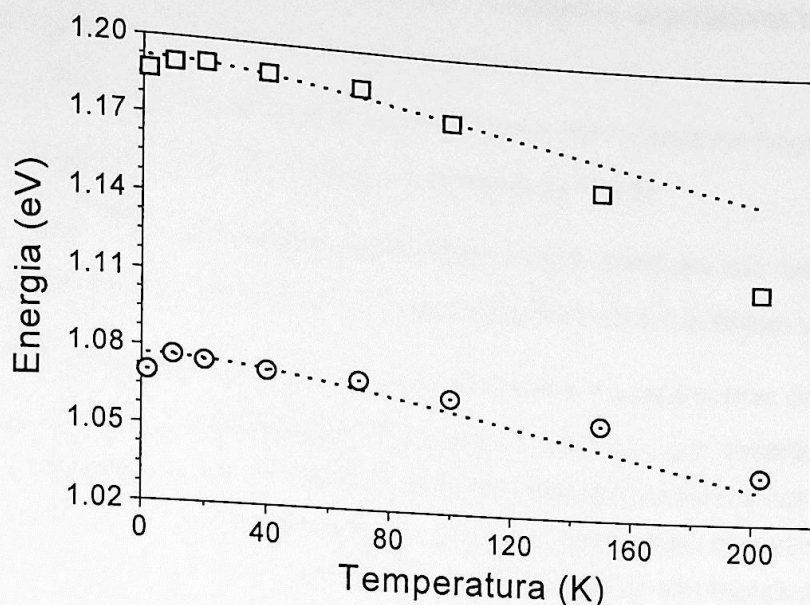


Figura 34 – Deslocamento do pico da amostra 2184 em função da temperatura para os picos β' (\odot) e β (\square) e o *gap* de arseneto de índio (InAs) (---) pela fórmula de Varshni.

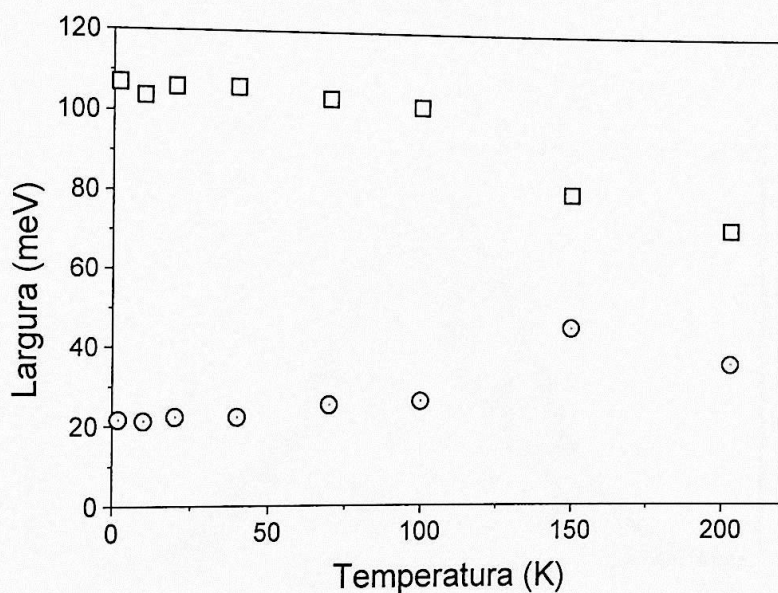


Figura 35 – Larguras de picos a meia altura (FWHM) da amostra 2184 em função da temperatura para os picos β' (\odot) e β (\square).

Na figura 34, o pico β só obedece à tendência do *gap* de InAs até uma certa temperatura, contrariamente ao que ocorre num poço quântico. A FWHM (figura 35), mantém-se constante até 100 K, mas a partir desse valor começa a sofrer diminuição, ao invés do aumento também típico dos poços quânticos ordinários. Tal comportamento, classificado como anômalo por diversos autores [8, 36, 67, 69], só pode ser explicado com base no estudo dos pontos quânticos como um todo, e não

individualmente, já que existe um intenso processo de transferência de portadores no conjunto. Vários trabalhos trataram o assunto [65-69], entre os quais citaremos:

- ☛ *Fafard et al.* [65] – Explicaram qualitativamente o acentuado *redshift* em função de emissão termoiônica de portadores, sem explicar as variações da FWHM.
- ☛ *Lubyshev et al.* [69] – Não explicam o acentuado *redshift*. Justificam não muito claramente a variação na FWHM por tunelamento de portadores entre pontos quânticos vizinhos.
- ☛ *Xu et al.* [67] – Descartam a ocorrência de tunelamento em suas amostras devido à grande distância entre os pontos quânticos, explicando o fenômeno por emissão termoiônica: éxcitons confinados em pontos quânticos de níveis rasos (mais próximos das barreiras) são facilmente ativados termicamente para a *wetting layer*, podendo ser capturados por pontos quânticos de níveis de energia mais fundos. Assim, a região de alta energia do espectro de fotoluminescência diminui de intensidade, o que causa um estreitamento no pico e causa um aparente *redshift*.

A explicação dada por *Xu et al.* é a que se mostra mais consistente, e por isso é a que consideramos adequada para justificar nossos resultados experimentais. Tentamos ilustrar essa explicação através da figura representativa abaixo:

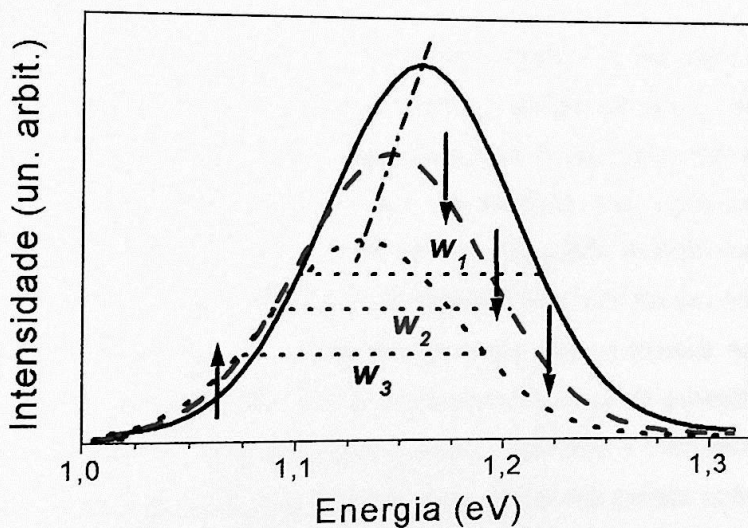


Figura 36 – Representação do efeito da temperatura num pico de fotoluminescência de pontos quânticos, em que há ativação térmica de portadores (na figura, T_1 : —; T_2 : - - -; T_3 : ····, com $T_1 < T_2 < T_3$). Observa-se que a posição do pico (- · - ·) desloca-se para a esquerda com o aumento da temperatura, e as larguras w_1, w_2, w_3 diminuem ($w_1 > w_2 > w_3$).

Como vemos nessa figura, o progressivo aumento da temperatura provoca o "encolhimento" no lado direito do pico, que corresponde à emissão dos pontos quânticos menores, cujos

níveis de energia são mais rasos. Em contrapartida, há um ligeiro acentuamento da intensidade no lado esquerdo. Como consequência, a largura do pico sofre um estreitamento, e o seu centro se desloca em direção a menor energia (*redshift*). Essa explicação é a que é correntemente aceita para explicar os fenômenos observados, incluindo, é claro, o caso do pico β na amostra 2184: os portadores que se localizam nos pontos quânticos menores dentre os da família que gera esse pico, são gradualmente transferidos para pontos quânticos maiores dessa mesma família conforme a temperatura é elevada, já que estes são mais profundos e assim neles a probabilidade de escape de portadores é menor. Também ocorre uma transferência de portadores dessa família de pontos quânticos como um todo para a família que gera o pico β' , que compreende pontos quânticos maiores ainda.

Quanto ao pico β' , cujo sinal de emissão é bem menor, seu *redshift* é muito mais próximo da tendência do *gap* de arseneto de índio (figura 34). A largura de linha, diferentemente do caso do pico β , mantém-se constante até 100 K, sofrendo um aumento até 150 K e por fim retrocedendo em 200 K.

A obediência ao *gap* mostra que não há escape térmico de portadores dessa família de pontos quânticos que gera o pico β' . O fato de não haver escape significa que a diferença em energia do nível da barreira em relação ao nível de confinamento é muito elevada, diminuindo a probabilidade de que a partícula confinada saia do ponto quântico. Essa família de pontos quânticos comporta-se, portanto, como a encontrada na amostra 2182, na qual a posição de pico segue o *gap*.

Outro fenômeno que pode ocorrer é uma migração de portadores *interfamílias*, isto é, uma transferência de portadores localizados em uma família de pontos quânticos pequenos (de energias elevadas) para outra família, cujas dimensões são maiores. Isso representaria um "abastecimento" de portadores para a família maior.

Quanto à largura de linha do pico β' (figura 35), vemos que ela não é constante, sofrendo uma oscilação. Entretanto, a reduzida intensidade do pico em relação ao pico β , quase mesclado com o pico β , e sinais de ruído nas medidas, tornam pouco confiáveis os valores da FWHM para o pico β' .

Agora analisaremos as variações das intensidades dos picos com a temperatura, apresentadas na figura 37. A partir de 100 K observamos uma queda monotônica na intensidade de ambos os picos. A 200 K a intensidade do pico β' caiu apenas à metade de seu valor a 2 K, enquanto que a intensidade do pico β decaiu uma ordem de grandeza. Isso comprova nossa explicação: os portadores capturados pelos pontos quânticos que luminescem na faixa de energia correspondente ao pico β sofrem escape térmico para a barreira (*wetting layer*), reduzindo a intensidade total desse pico, enquanto que no caso do pico β' a elevada barreira de potencial dos pontos quânticos que o geram minimiza o efeito de escape térmico, conservando assim a intensidade de luminescência muito mais próxima de seu valor a temperaturas inferiores.

Além desse particular, observamos também que a intensidade de ambos os picos sofre um aumento progressivo desde 2 K até 100 K, a partir de quando começa o declínio.

Alguns trabalhos mencionam elevações de intensidade com a temperatura em circunstâncias diversas [48]. Chang *et al.* [32] mostram que esse aumento de intensidade ocorre em todos os níveis de excitação, mas a temperaturas diferentes, e concluem que a causa deve ser um

efeito de difusão de portadores através da *wetting layer* para pontos quânticos vizinhos. Entretanto, vemos que os sucessivos aumentos de intensidade dos estados fundamental e primeiro excitado na amostra 2182 ocorrem em paralelo à mesma temperatura.

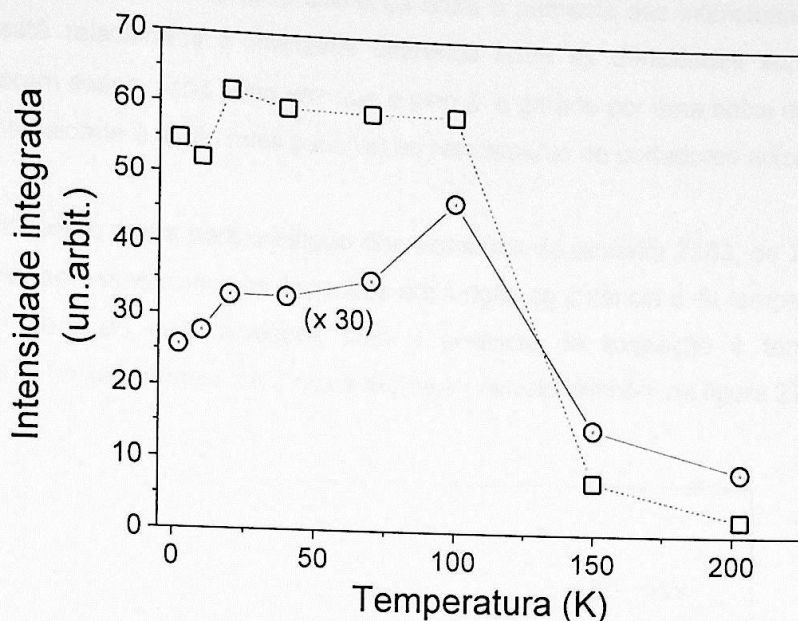


Figura 37 – Intensidades integradas dos picos β' (x 30) (●) e β (□) da amostra 2184 em função da temperatura. As linhas são apenas guias (20 mW).

Um trabalho de Jiang *et al.* [77] mostra que a existência de uma estrutura ternária InGaAs com fração de índio abaixo de 16% pode armadilhar buracos leves no substrato GaAs, os quais são gradualmente liberados com o aumento da temperatura, provocando grandes elevações na intensidade. É possível que um fenômeno dessa natureza seja a explicação para a elevação na intensidade dos picos β e β' , onde um fenômeno de difusão de gálio e índio nas interfaces InAs/GaAs possa ter ocorrido durante o crescimento da amostra, conforme ilustramos na figura 38.

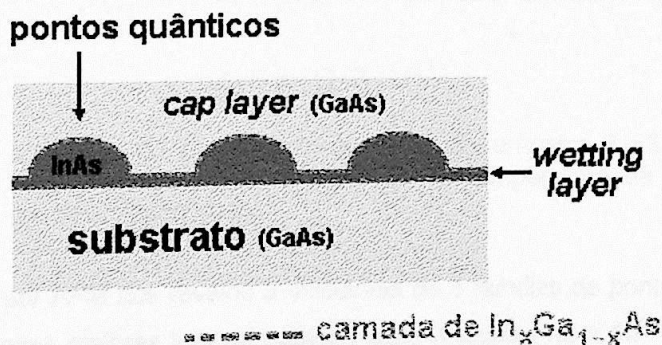


Figura 38 – As camadas possivelmente formadas de InGaAs, devidas à difusão de gálio e índio durante o crescimento da amostra.

No caso dos picos da amostra 2184, a temperatura de máximo (100 K) é bem menor do que a relatada por Jiang *et al.* [77] de 250 K. Podemos interpretar esse particular como relacionado a um armadilhamento menos eficiente devido à espessura menor da camada de InGaAs e/ou diferente fração de índio nessa liga. A observada diferença entre o aumento das intensidades dos picos β e β' provavelmente está relacionada à marcante diferença entre as densidades superficiais de pontos quânticos que geram esses picos: uma vez que o pico β' é gerado por uma baixa densidade de pontos quânticos, sua intensidade é muito mais sensível ao recebimento de portadores adicionais.

Partiremos agora para o estudo dos espectros da amostra 2183, de 2,0 MC. Seguindo a mesma seqüência, apresentaremos os espectros em função da potência e da temperatura. Na figura 39 apresentamos a variação dos espectros com a potência de excitação à temperatura de 2 K. Observamos que, a baixa potência, há 2 picos distintos (visíveis também na figura 22-d).

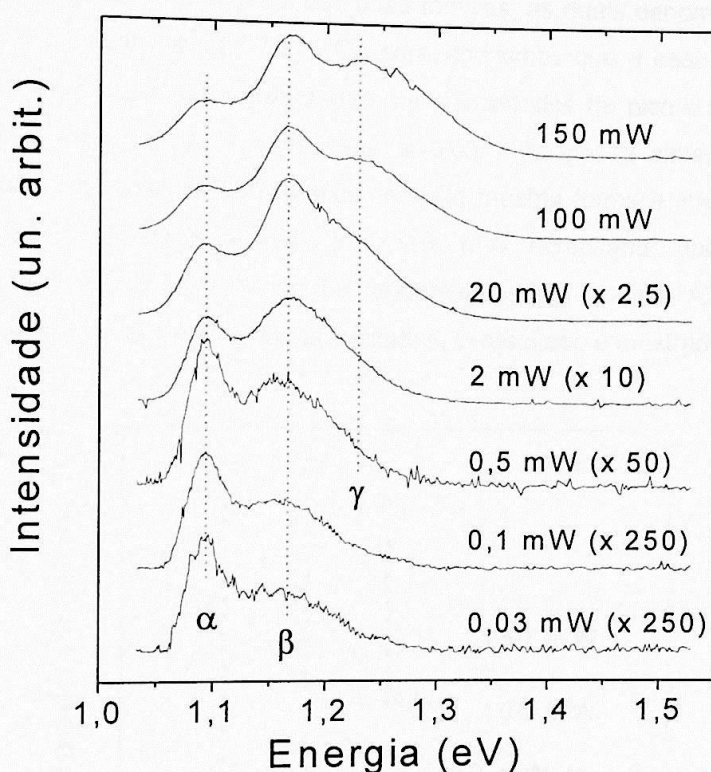


Figura 39 – Variação do espectro de emissão da amostra 2183 em função da potência de excitação, à temperatura de 2 K (explicação no texto).

A análise por AFM nos revelou a existência de 3 famílias de pontos quânticos (ver figura 16): duas famílias de bases maiores tem densidades altas e iguais ($1,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) e suas emissões devem se equiparar em intensidade. Correspondem portanto aos picos α e β na figura 39. A terceira família tem uma densidade duas ordens de grandeza menor ($5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$), e sua emissão é muito menor do que a das outras duas. Uma vez que as alturas dos pontos quânticos dessa família (30 – 80 Å) se encaixam na faixa das outras duas (30 – 60 Å e 60 – 90 Å), a sua fraca emissão deve se estender

praticamente por toda a região dos dois picos α e β . A diferença de bases representa uma diferença pequena nos níveis de energia, já que o confinamento é praticamente determinado pela altura.

Aproveitando o fato de que, de acordo com as investigações por AFM, as famílias de pontos quânticos principais (que geram os picos α e β) são aproximadamente iguais às famílias principais (de maior luminescência) encontradas nas amostras 2182 e 2184, podemos considerar que a amostra 2183 é, morfologicamente, uma fusão das outras duas amostras. Assim, poderemos identificar a evolução individual de estados fundamentais e excitados de cada família da amostra 2183 por uma análise comparativa com os resultados obtidos para as amostras 2182 e 2184.

Como já dissemos, na amostra 2183 encontramos uma situação mais complexa, porque há duas famílias diferentes, e assim há sobreposição dos estados excitados que gradualmente aparecem, os quais contribuem para a intensidade dos picos β e γ da figura acima. Apresentaremos agora dois caminhos diferentes de análise dos espectros. Na primeira tentativa, os passos da análise foram os seguintes: **1)** consideramos que o espectro à mínima potência de 0,03 mW corresponde apenas a emissões do estado fundamental das duas famílias, as quais denominamos "A" (com centro em 1,09 eV) e "B" (com centro em 1,16 eV). Ou seja, admitimos que a essa potência a emissão de estados excitados é *desprezível*; **2)** normalizamos as intensidades do pico α (estado fundamental da família A) para cada espectro ao mesmo valor a 0,03 mW; nessa situação, o pico do estado fundamental em todas as potências tem (praticamente) a mesma forma e intensidade; **3)** subtraímos sucessivamente todos os espectros do espectro a 0,03 mW. Acreditando que essa subtração tenha eliminado as contribuições oriundas dos estados fundamentais das famílias "A" e "B", a seqüência de espectros obtida deve conter somente estados excitados. O resultado é mostrado na figura abaixo.

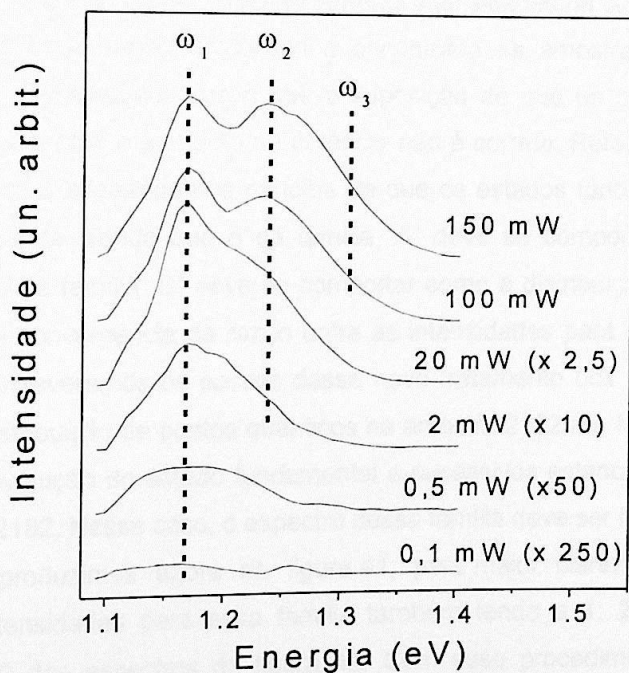


Figura 40 – Tentativa de identificação dos estados excitados na amostra 2183 segundo o procedimento inicial adotado. Verifica-se o aparecimento sucessivo de vários picos (ω_1 , ω_2 , ω_3) com a elevação da potência excitadora.

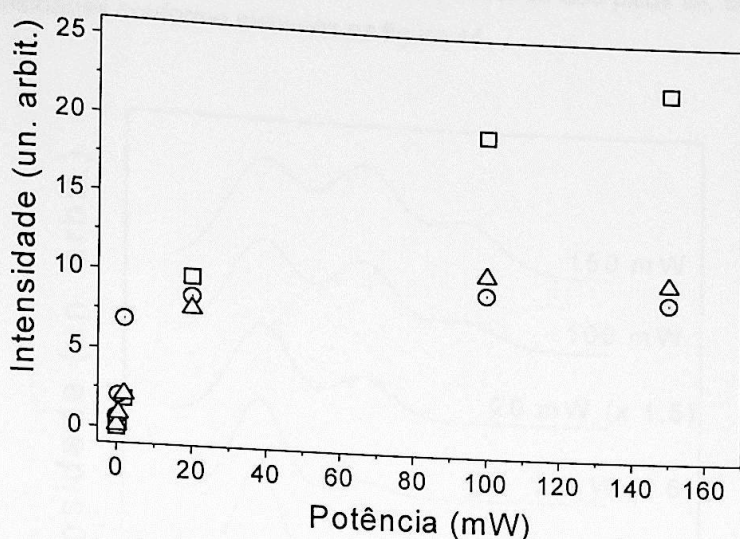


Figura 41 – Primeira tentativa de deconvolução dos espectros da amostra 2183 em função da potência excitadora: estados fundamentais (famílias "A", \odot ; "B", Δ) e primeiro estado excitado (\square) da família "A". Este convergiu para 2,5 vezes a intensidade do seu fundamental.

A subtração dos espectros normalizados pelo espectro à menor potência proporcionou a eliminação dos estados fundamentais das famílias "A" e "B", na suposição de que ambos esses picos tenham uma evolução com a potência igual ou muito semelhante.

Seguindo esse procedimento, deconvolucionando os espectros resultantes (figura 40) em gaussianas e recuperando-se suas intensidades absolutas (desfazendo-se também a normalização que fizemos), verificamos que na família "A", a razão entre as intensidades na saturação é 2,5 (vide figura 41 acima). Uma vez que essa família é idêntica à encontrada na amostra 2182, esperaríamos uma convergência para 1. Constatamos assim que a suposição de que os picos das famílias "A" e "B" evoluem de maneira igual com o aumento da potência não é correta. Reformulamos nosso tratamento dos dados de outro modo, baseando-nos na idéia de que os estados fundamentais das duas famílias variam independentemente, sendo que o da família "A" deve se comportar como a distribuição da amostra 2182, e que o da família "B" deve se comportar como a distribuição da amostra 2184. Como resultado, obtivemos a convergência da razão entre as intensidades para 1, em ambos os casos das famílias "A" e "B". Descreveremos os passos desse novo tratamento dos espectros: **1)** com base na semelhança entre a distribuição de pontos quânticos na amostra 2182 e a família "A" da amostra 2183, consideramos que a evolução do estado fundamental e sucessivos estados excitados dessa família é idêntica à da amostra 2182. Nesse caso, o espectro dessa família deve ser idêntico ao da amostra 2182 (figura 23), o que reproduzimos agora na figura 41, para maior clareza. Assim, a convergência da razão entre as intensidades para essa família também tende a 1; **2)** a seguir, subtraímos os espectros da figura 39 dos espectros da figura 42. Com esse procedimento, eliminamos todas as contribuições oriundas da família "A" – sejam o seu estado fundamental ou excitados. A seqüência de espectros resultante é apresentada na figura 43; **3)** deconvolucionando esses espectros em três

gaussianas consecutivas, cada uma das quais correspondendo aos picos ω_1 , ω_2 e ω_3 , obtivemos uma seqüência de intensidades conforme exibimos na figura 44.

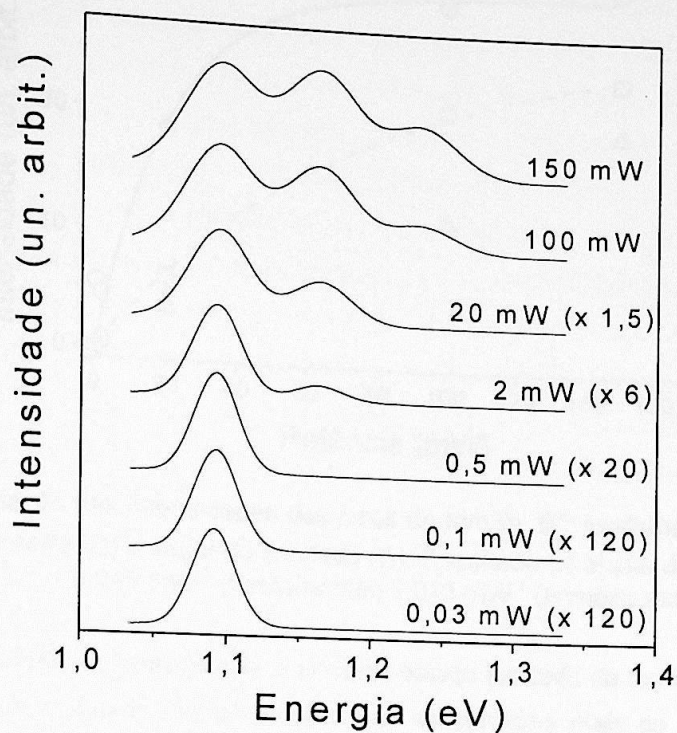


Figura 42 – Estados fundamental e excitados da família "A" (amostra 2183), supondo agora sua semelhança com a amostra 2182.

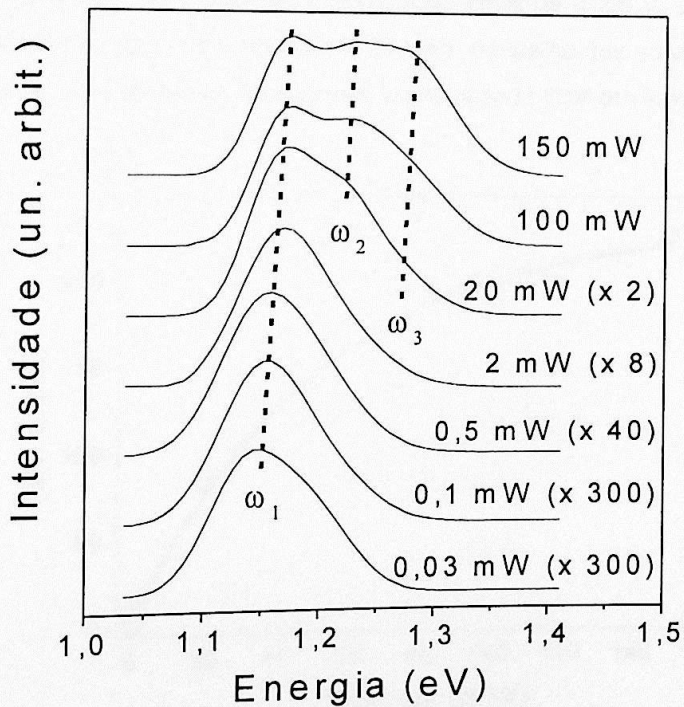


Figura 43 – Picos que correspondem aos estados fundamental (ω_1), primeiro (ω_2) e segundo (ω_3) excitados da família "B" em função da potência.

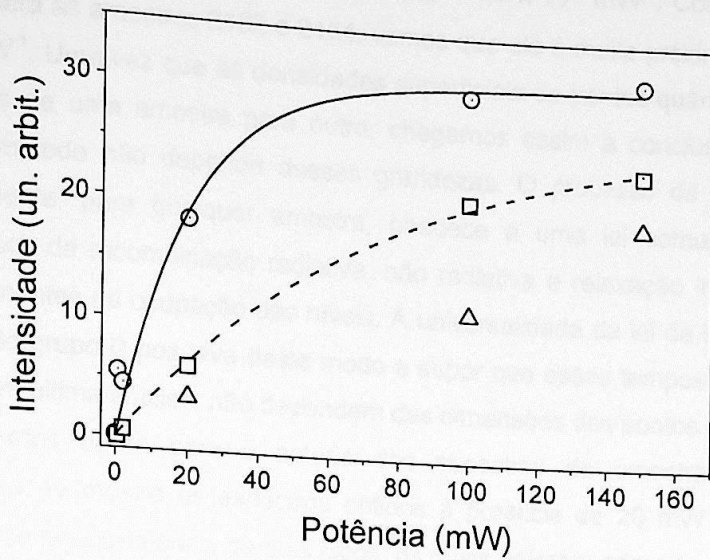


Figura 44 – Variação das intensidades dos picos da família "B": fundamental (●), primeiro (□) e segundo excitado (△). Resultado do ajuste de $y \propto 1 - e^{-cx}$: $c = 0,048 \text{ mW}^{-1}$ (fundamental) $0,013 \text{ mW}^{-1}$ (primeiro excitado).

Como vemos na figura acima, o primeiro estado excitado da família "B" não tende mais a um valor maior do que o estado fundamental, o que se aproxima mais do caso da amostra 2184. Comprovamos assim que as famílias "A" e "B", independentemente, se comportam (pelo menos com respeito às variações de potência) cada uma delas como as distribuições que a elas se assemelham morfológicamente nas amostras 2182 e 2184, respectivamente.

Observemos que, na figura 39, a separação entre os picos α , β e γ é da ordem de 75 meV. Entretanto, a real separação entre os níveis é 55 meV, o mesmo que no caso da amostra 2184.

Finalmente, apresentamos na figura 45 a intensidade total em função da potência.

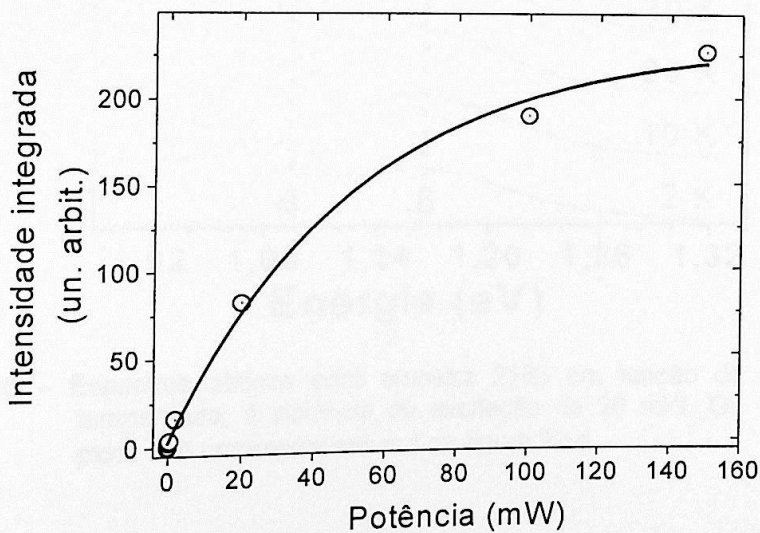


Figura 45 – Intensidade total dos espectros da amostra 2183 em função da potência (●) e ajuste pela função $y \propto 1 - e^{-cx}$ (—).

O ajuste pela função $y \propto 1 - e^{-cx}$ dá $c_{2183} = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mW}^{-1}$. Comparando o valor desse coeficiente obtido para as amostras 2182 e 2184, vemos que ele é muito próximo, variando na faixa de $1,6 - 1,9 \times 10^{-2} \text{ mW}^{-1}$. Uma vez que as densidades superficiais de pontos quânticos e suas dimensões são muito variáveis de uma amostra para outra, chegamos assim à conclusão de que o efeito de saturação como um todo não depende dessas grandezas. O processo de saturação de todos os estados conjuntamente, para qualquer amostra, obedece a uma lei comum, cuja variação deve depender dos tempos de recombinação radiativa, não radiativa e relaxação interníveis, uma vez que são fatores determinantes na ocupação dos níveis. A universalidade da lei de saturação para todas as nossas amostras (do grupo I) nos leva deste modo a supor que esses tempos não variam de amostra para amostra, ou, em última análise, não dependem das dimensões dos pontos quânticos.

Partiremos agora para o estudo dos espectros da amostra 2183 em função da temperatura. A figura 46 mostra os espectros obtidos à potência de 20 mW a várias temperaturas. Neles, vemos claramente a existência de dois picos, os quais correspondem às duas famílias de pontos quânticos principais que já mencionamos.

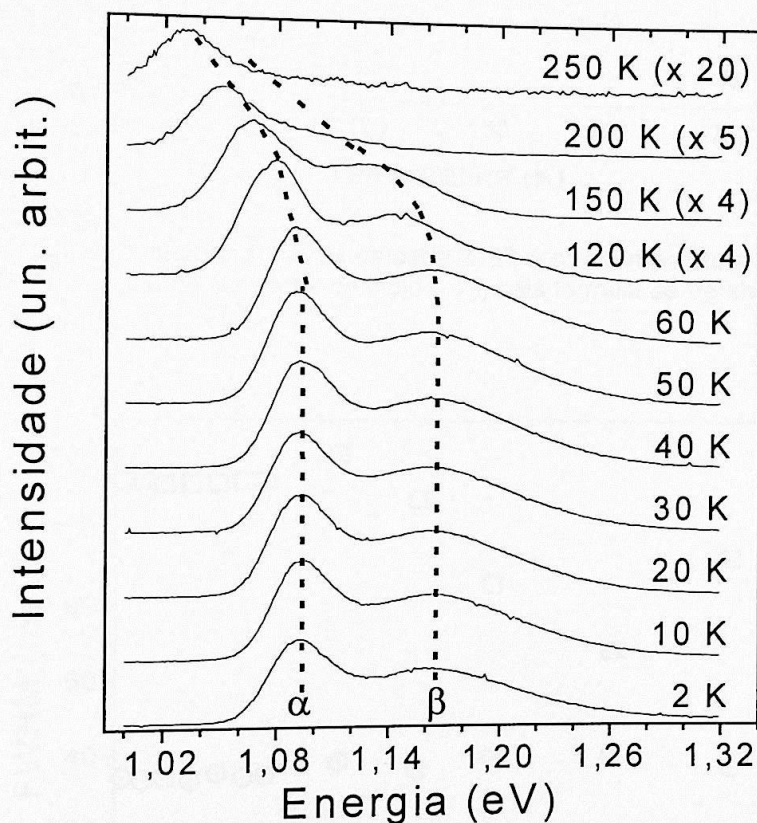


Figura 46 – Espectros obtidos para amostra 2183 em função da temperatura, à potência de excitação de 20 mW. Os picos α , β correspondem aos da figura 22-d.

O pico β também se desloca mais rapidamente que o α a temperaturas elevadas (figura 47), como na amostra 2184. A explicação para o fenômeno é a mesma que foi dada para aquela

amostra: há uma progressiva transferência de portadores na família "B", dos pontos quânticos menores para os maiores. Em confirmação a isso, sua largura (figura 48) decai a partir de ~90 K até atingir um mínimo em ~200 K, o que prova a existência dessa transferência (ver figura 36). Por outro lado, o pico de menor energia (α) segue o *gap* (figura 47) e sua largura conserva-se constante (~35 meV), provando que a elevada altura da barreira impede o escape de portadores e conseqüente migração para outros pontos quânticos da mesma família.

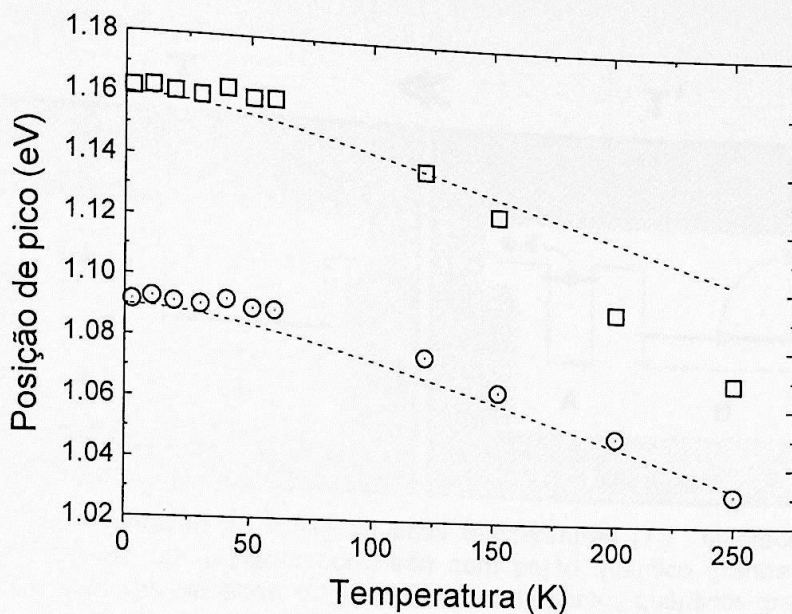


Figura 47 – Deslocamento dos picos da amostra 2183 com a temperatura (α = ○, β = □) e o *gap* de arseneto de índio (- - -) pela fórmula de Varshni.

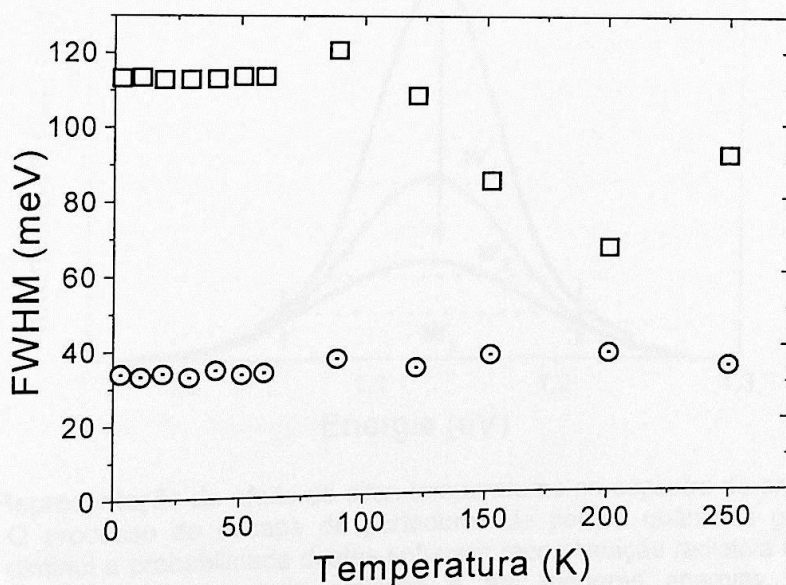


Figura 48 – Largura dos picos a meia altura (FWHM) da amostra 2183 em função da temperatura. Os picos são representados por: de menor energia, α (○); de maior energia, β (□).

Quanto ao crescente aumento da FWHM do pico β a partir de 200 K (figura 48), explicamos da seguinte maneira: a altas temperaturas, o escape térmico nos pontos quânticos maiores e menores pode se equiparar em magnitude (vide figura 49 abaixo). Assim, as intensidades de emissão se tornam comparáveis. Deste modo, o ombro de baixa energia não cresce mais como indicado na figura 36, passando, ao invés disso, a diminuir, conforme ilustramos na figura 50. Essa diminuição, que ocorre em conjunto com a diminuição de intensidade das demais regiões do espectro, provoca um aparente aumento da largura do pico.

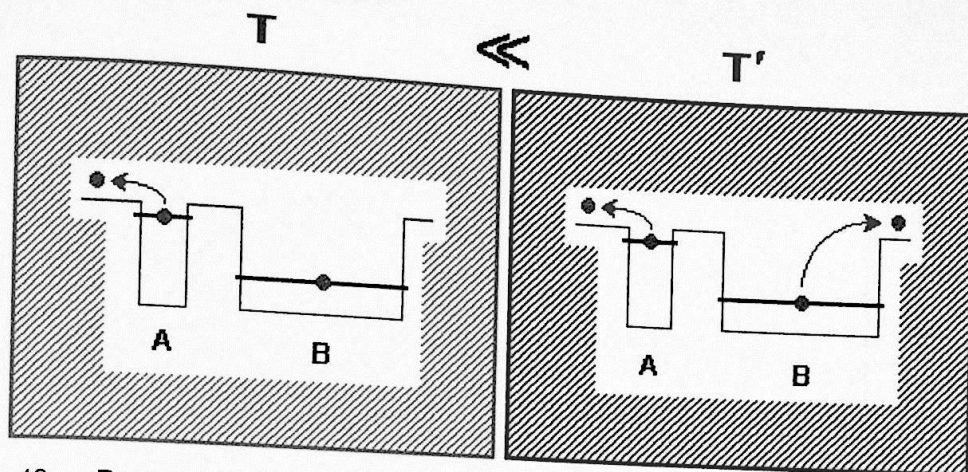


Figura 49 – Representação do efeito de altas temperaturas (T') favorecendo o escape de um portador confinado num ponto quântico grande "B": a temperaturas elevadas, o escape térmico de pontos quânticos grandes e pequenos de uma mesma família se equipara.

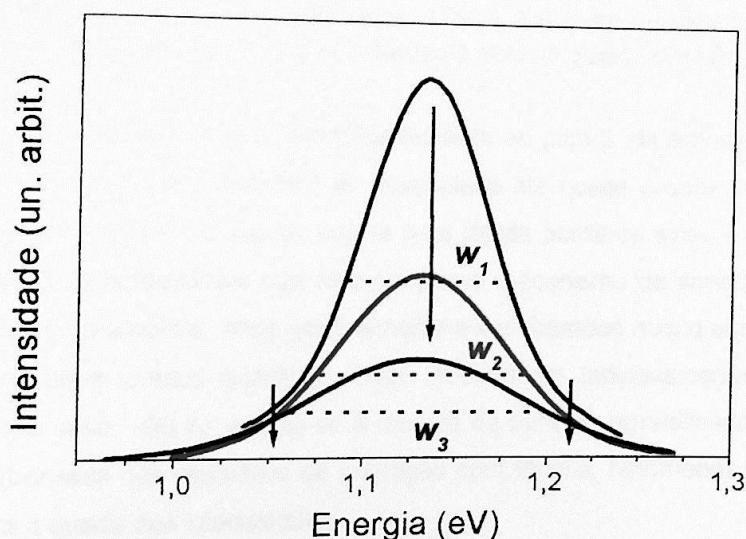


Figura 50 – Representação do efeito de altas temperaturas no espectro de emissão. O processo de escape de portadores de pontos quânticos grandes diminui a probabilidade destes sofrerem recombinação radiativa nesses pontos quânticos, cuja emissão é em menores energias. Como consequência, há um encolhimento do lado esquerdo do espectro, contrariamente ao caso na figura 34, de modo que $w_1 < w_2 < w_3$ (aqui novamente T_1 : —; T_2 : —; T_3 : —, com $T_1 < T_2 < T_3$).

Trataremos agora da variação da intensidade total em função da temperatura. Na figura 51, apresentamos as intensidades dos picos α e β da figura 46, a várias temperaturas diferentes, sob uma potência de excitação de 20 mW. A essa potência, verificamos que já existe uma considerável participação dos estados excitados, conforme vimos na figura 39. Entretanto, vimos que no caso da amostra 2182 a intensidade do pico excitado varia de forma idêntica à do estado fundamental (figura 29), isto é, tem a mesma forma e difere apenas no valor absoluto da intensidade. Baseando-nos nisso, acreditamos que na amostra 2183 ocorra a mesma situação, de modo que as curvas na figura 49 são válidas a menos de um fator multiplicativo.

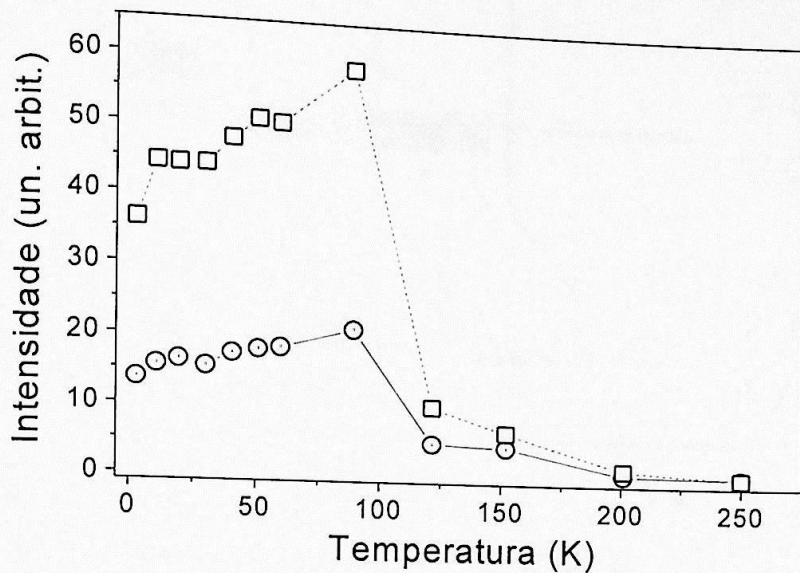


Figura 51 – Intensidade integrada dos picos α (⊙) e β (□) da amostra 2183 em função da temperatura. As linhas são apenas guias (20 mW).

O que percebemos é que, semelhantemente ao pico β' da amostra 2184 (figura 37), as intensidades de ambos os picos aumentam de intensidade até quase o dobro, atingindo o máximo a cerca de 90 K. A partir dessa temperatura, ocorre uma rápida perda de sinal, e as intensidades caem para zero. Mais uma vez acreditamos que haja o mesmo mecanismo de armadilhamento de buracos nas camadas de GaAs da amostra, vindo gradualmente a ser liberados com o aumento da temperatura, e sendo capturados pelos pontos quânticos, onde recombinaem radiativamente. A uma temperatura relativamente alta (no caso, ~90 K), esgota-se a reserva de buracos armadilhados, e simultaneamente acentuam-se os processos não radiativos de interação com fônons, fenômenos estes que contribuem conjuntamente para a queda das intensidades.

Verificamos portanto que há direta relação entre as famílias de pontos quânticos visualizadas e estudadas pela técnica de AFM e os espectros de fotoluminescência. A dimensão dos pontos quânticos é determinante da energia de emissão, e a largura dos picos de luminescência está diretamente ligada à distribuição estatística de tamanhos. Por outro lado, as densidades superficiais tem implicação direta na intensidade do sinal. Resumiremos nossas conclusões quanto à associação de famílias a picos espectrais no diagrama representado na figura 52:

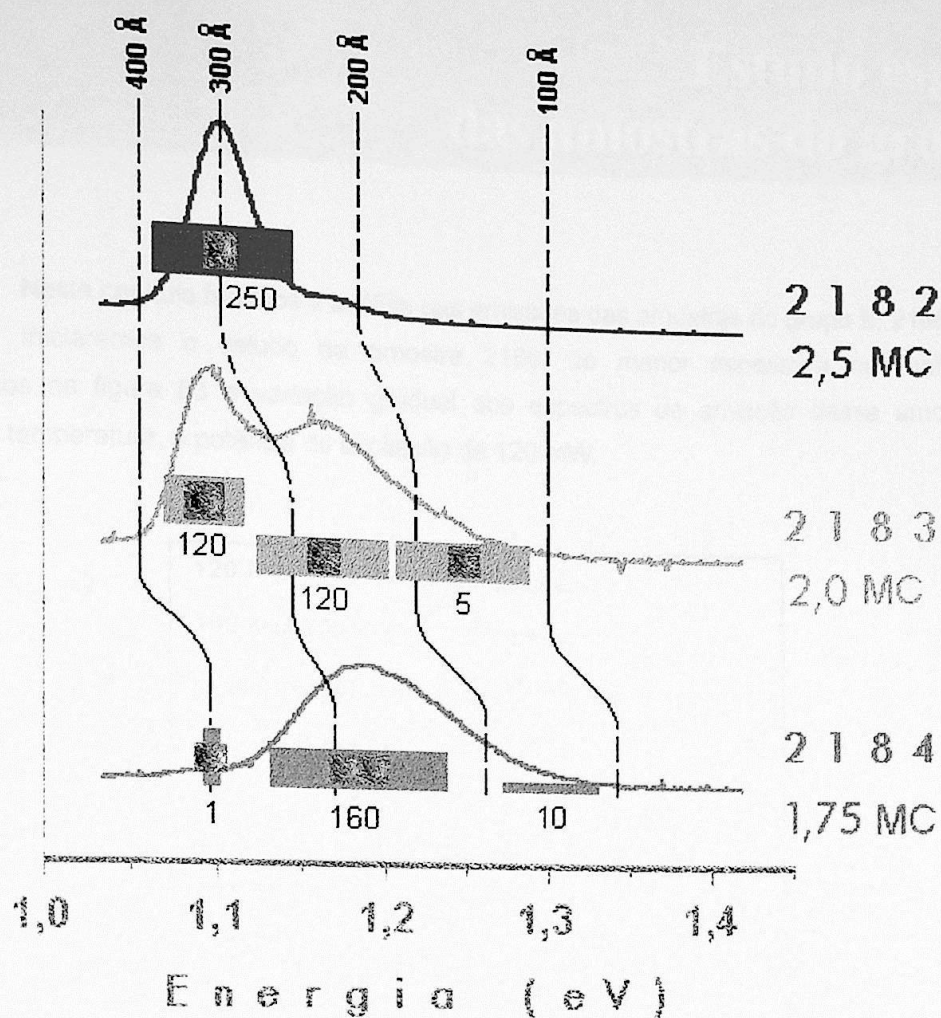


Figura 52 - Reprodução dos espectros da figura 22-c,d,e em confronto com as estruturas vistas por AFM. A simbologia é a mesma da figura 24. As linhas e algarismos em azul correspondem aos diâmetros de base. Os algarismos em negro são as densidades superficiais em unidades $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Observamos que as linhas azuis que definem valores de diâmetro de base iguais não são retas. Isso ocorre porque a extensão da base não é o fator principal determinante do nível de energia, e sim a altura, como já dissemos. De fato, por exemplo, a família com base média 300 Å da amostra 2182 tem pico muito mais desviado para baixas energias que as famílias de tamanho intermediário das amostras 2183 e 2184, praticamente de mesmas bases médias. Isso ocorre porque na amostra 2182 as alturas são maiores que nas outras famílias citadas das outras amostras, o que diminui o confinamento dos portadores diminuindo os valores de energia. Estabelecemos assim a seguinte conclusão:

Amostra	2182	2183	2184
Espessura nominal (MC)	2,5	2,0	1,75
Número de famílias de pontos quânticos	1	2	1

Tabela 3 – Número de famílias de pontos quânticos em cada uma das amostras do grupo I.

Neste capítulo faremos a análise das emissões das amostras do grupo II: 2185 e 2186.

Iniciaremos o estudo da amostra 2186, de menor espessura nominal (1,0 MC).

Apresentamos na figura 53 a variação gradual dos espectros de emissão dessa amostra com o aumento da temperatura, à potência de excitação de 120 mW:

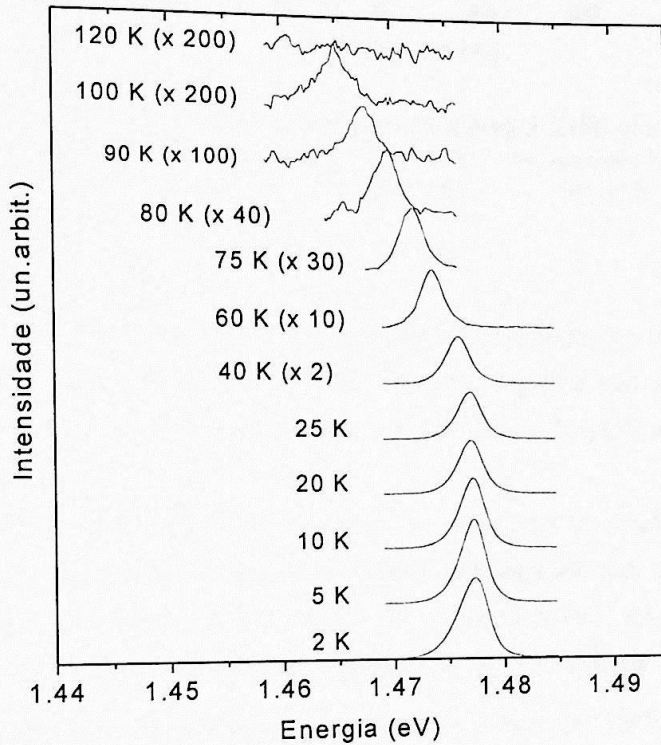


Figura 53 – Espectros obtidos para amostra 2186 de 1,0 MC em função da temperatura, à potência de excitação de 120 mW. O pico visível é exatamente o pico δ da figura 22-a.

Esse pico de luminescência corresponde à emissão da *wetting layer*, que consiste numa camada plana de arseneto de índio de espessura média 1,0 MC depositada na superfície de arseneto de gálio, e, portanto, é o sinal de um poço quântico bidimensional. Excluímos a possibilidade de provir das pequenas estruturas de ~ 3 Å de altura vistas nos histogramas de AFM (vide figura 13, capítulo 2) por sua quantidade ser extremamente pequena para produzir sinais intensos como os medidos.

Na figura 54, apresentamos o deslocamento do pico em função da temperatura. As linhas contínuas correspondem às variações dos *gaps* de GaAs e InAs, para comparação ^[21].

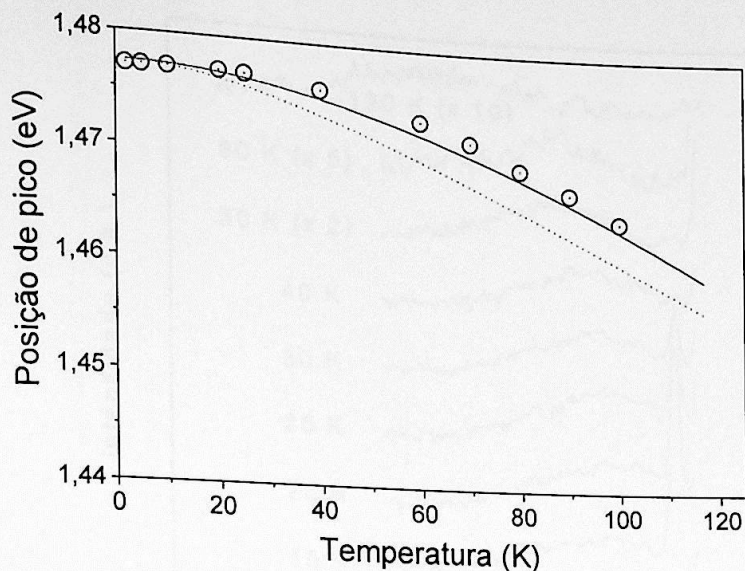


Figura 54 – Deslocamento em energia do pico da amostra 2186 em função da temperatura (⊙). As linhas correspondem às variações dos *gaps* de arsenetos de gálio (—) e de índio (.....), segundo a fórmula de Varshni.

Vemos que os pontos experimentais seguem melhor o *gap* de arseneto de gálio do que de índio, contrariamente ao esperado. No entanto, isso não significa que a camada de 1,0 MC seja constituída de GaAs. A causa é o fato de que essa fina camada é forçada a sofrer a mesma dilatação que a matriz de GaAs.

Num estudo mais detalhado, medimos os espectros de fotoluminescência ajustando o sistema de detecção numa escala de alta sensibilidade, empregando alta potência de excitação (120 mW). Como resultado, obtivemos a seqüência de espectros em função da temperatura que apresentamos na figura 55. O pico estreito na posição 1,45 eV em energia, que não aparece na figura 53, corresponde a um efeito de segregação de índio ocorrido na interface InGaAs/GaAs. [61, 78]

Verifica-se uma emissão extremamente fraca numa faixa de energia ligeiramente abaixo do pico apresentado na figura 53 (centro em 1,48 eV), de intensidade duas ordens de grandeza menor. Já que o alargamento de um poço quântico resulta na diminuição da energia de confinamento, deduzimos que esse sinal é o originado pelas estruturas em forma de platôs vistas nos histogramas de AFM (figura 13-b), que agem como "espessamentos" do poço quântico. Apesar de existirem em uma densidade relativamente alta ($\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$), sua intensidade de luminescência é muito baixa quando comparada com a *wetting layer*, que possui um volume total comparativamente maior (notemos que não é visível nas figuras 21-a, 53).

Concluindo, na amostra 2186 encontramos uma forte emissão de um poço quântico, que corresponde à *wetting layer*, a qual é acompanhada de um sinal oriundo da segregação de átomos nas interfaces, e uma fraca emissão associada a espessamentos localizados da *wetting layer*.

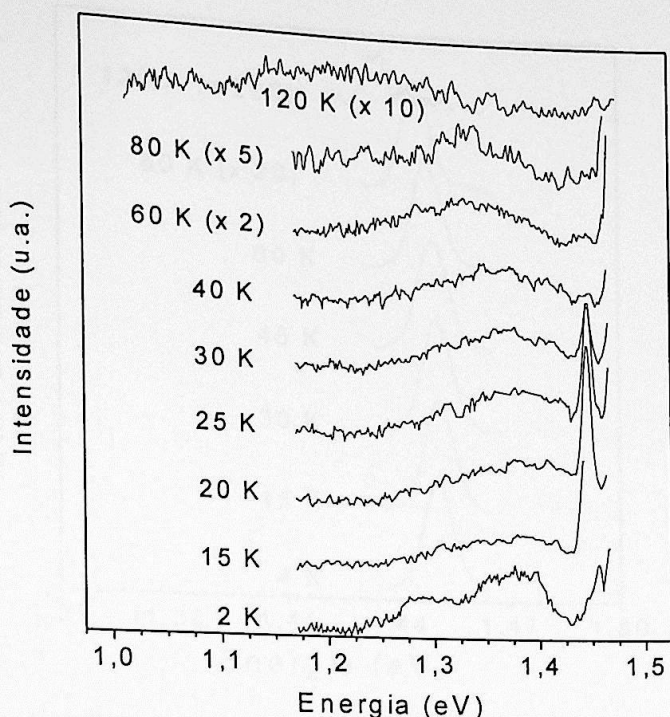


Figura 55 – Espectros da amostra 2186 de 1,0 MC em função da temperatura com alta sensibilidade de detecção na faixa de energia desde 1,02–1,17 eV até o surgimento do sinal da *wetting layer*. Potência: 120 mW.

Para a amostra 2185 de 1,5 MC, encontramos uma situação similar à da amostra 2186, como veremos a seguir.

Na figura 56, em que apresentamos as variações do espectro com a temperatura, também verificamos a existência de um pico estreito de emissão forte, como na amostra 2186. Aqui também se trata da emissão de um poço quântico, constituído por uma fina camada de arseneto de índio. Entretanto, por estar 26 meV abaixo do pico da amostra 2186, a camada de arseneto de índio na amostra 2185 deve ser em média ligeiramente mais espessa que na amostra 2186. Verificamos que a largura desse pico é maior do que a largura do pico da amostra 2186, o que significa uma maior irregularidade da superfície.

O deslocamento desse pico em função da temperatura (figura 57) também se aproxima mais da tendência do *gap* de GaAs, como no caso da amostra 2186.

Uma investigação detalhada desta amostra também revelou a existência de uma emissão extremamente fraca numa faixa de energia ligeiramente abaixo do poço quântico, conforme podemos ver na figura 58. Nessa figura, percebe-se que duas elevações com centros em 1,32 e 1,42 eV surgem quando se aumenta a potência de excitação de 2 para 20 mW.

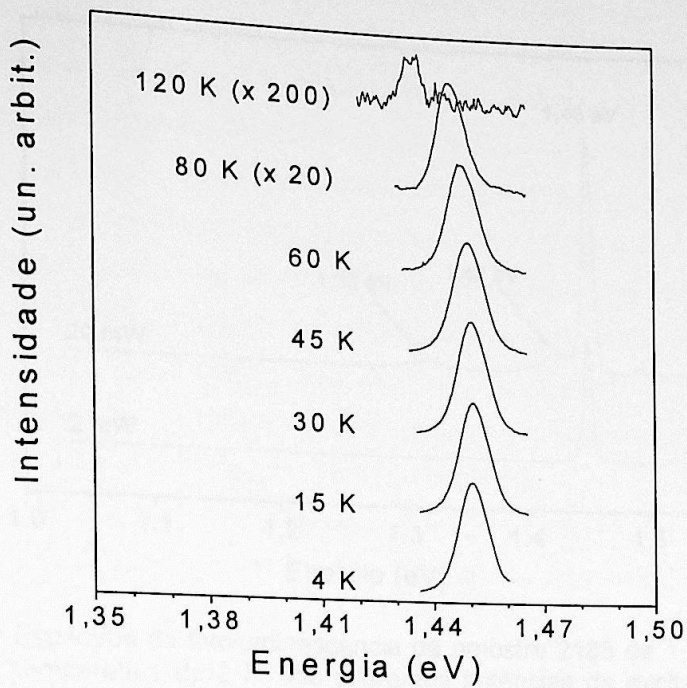


Figura 56 – Espectro da amostra 2185 de 1,5 MC em função da temperatura a uma excitação de 100 mW.

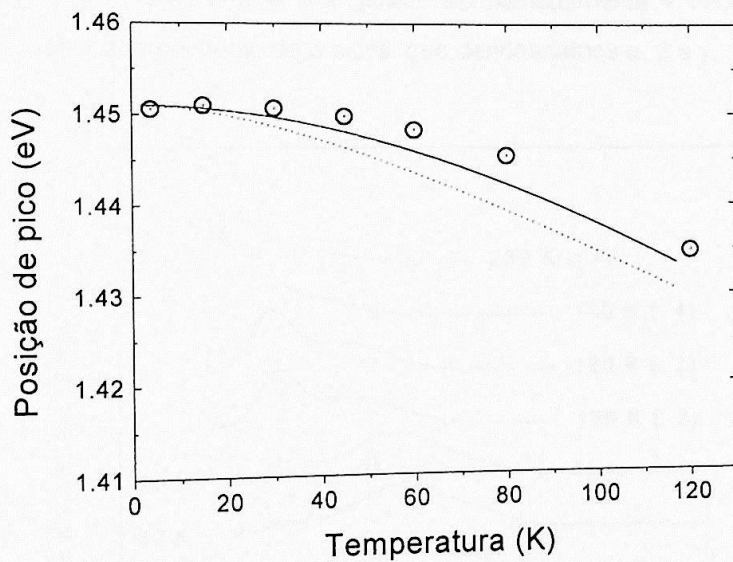


Figura 57 – Deslocamento do pico da amostra 2185 em função da temperatura (⊙) e *gaps* de GaAs (—) e InAs (- - -) pela fórmula de Varshni.

A elevação com centro em 1,42 eV, adjunta ao pico de emissão do poço quântico, decorre de segregação, como vimos na amostra 2186. Por outro lado, para investigar a elevação em 1,32 eV, fizemos uma série de medidas de fotoluminescência com alta potência e sensibilidade de detecção, analogamente ao caso da amostra 2186. O resultado é visto na figura 59.

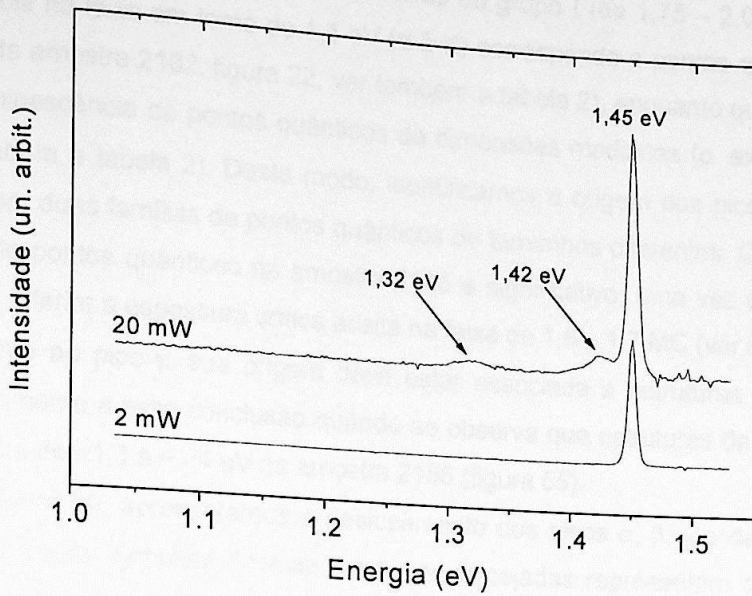


Figura 58 – Espectros de fotoluminescência da amostra 2185 de 1,5 ML à temperatura de 2 K, sob diferentes potências de excitação (2 mW, 20 mW). Obs.: a intensidade relativa dos espectros não é a real.

Nessa figura, podemos perceber que o espectro sofre grandes variações na sua forma, e à temperatura de ~200 K atingiu uma intensidade aproximadamente 4 vezes maior do que a 2 K. Verificamos o sucessivo aparecimento de 3 picos, que denominamos α , β e γ .

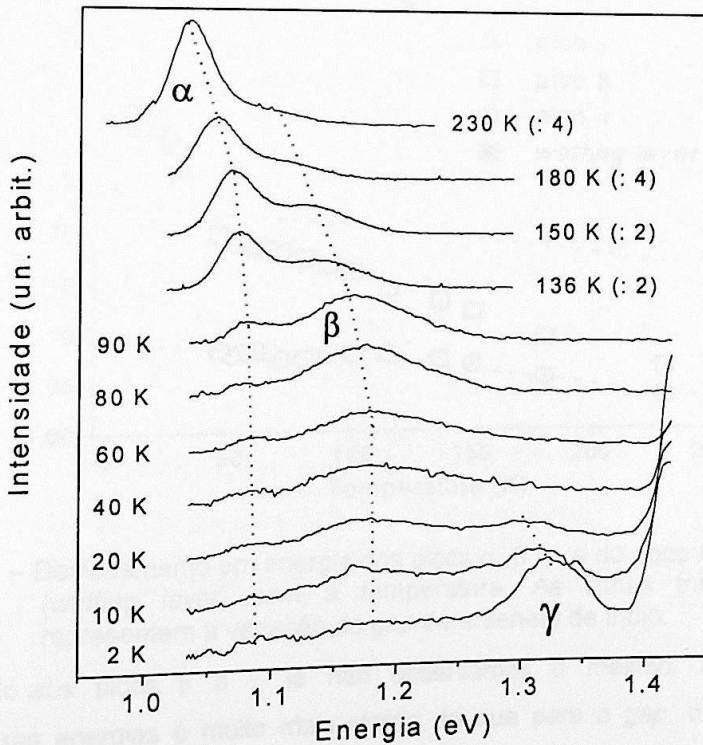


Figura 59 – Espectros da amostra 2185 em função da temperatura com alta sensibilidade de detecção. Potência: 100 mW.

Pela nossa experiência com as amostras do grupo I (de 1,75 – 2,0 e 2,5 MC), sabemos que a luminescência na faixa em torno de 1,1 eV (a 2 K) corresponde a pontos quânticos grandes (por exemplo, o caso da amostra 2182, figura 22; ver também a tabela 2), enquanto que em torno de 1,2 eV (2 K) temos a luminescência de pontos quânticos de dimensões medianas (p. ex., amostra 2184, vide figura 30; ver também a tabela 2). Deste modo, identificamos a origem dos picos α e β da figura 59 como originados por duas famílias de pontos quânticos de tamanhos diferentes. O fato de observarmos a luminescência de pontos quânticos na amostra 2185 é significativo, uma vez que nela a espessura nominal é 1,5 MC, inferior à espessura crítica aceita na faixa de 1,6 – 1,7 MC (ver capítulo 2).

Quanto ao pico γ , sua origem deve estar associada a estruturas de baixíssima altura. Chega-se imediatamente a essa conclusão quando se observa que estruturas de natureza semelhante luminescem na faixa de $\sim 1,3$ a $\sim 1,4$ eV na amostra 2186 (figura 55).

Na figura 60, apresentamos o deslocamento dos picos α , β , γ e da *wetting layer* com a elevação da temperatura. Simultaneamente, as linhas tracejadas representam a variação do *gap* de arseneto de índio.

Vemos que o pico α tem o mesmo comportamento da *wetting layer*, seguindo o *gap*. Uma vez que esse pico é gerado por pontos quânticos, esse fato significa a inexistência de significativos processos de escape térmico de portadores, ou seja, a existência de uma barreira elevada. Esse comportamento se assemelha ao verificado para os pontos quânticos da amostra 2182 (figura 26), cuja luminescência se dá na mesma faixa de energia.

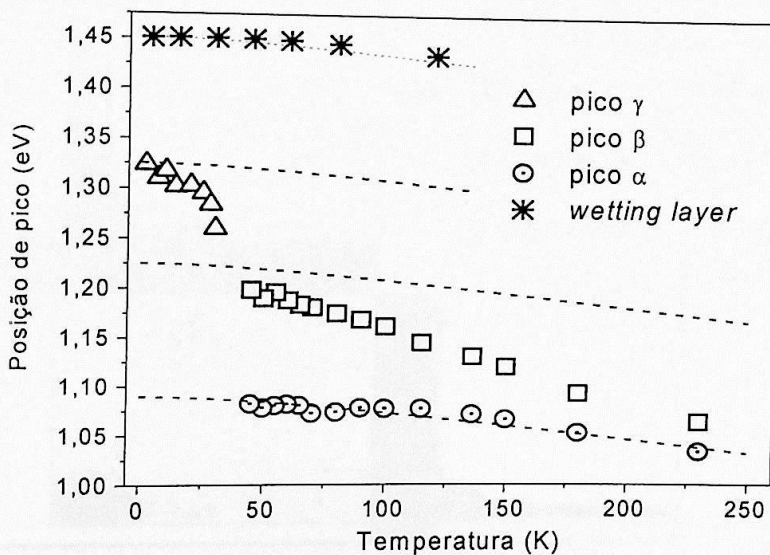


Figura 60 – Deslocamento em energia dos picos α , β , γ e do poço quântico (*wetting layer*) com a temperatura. As linhas tracejadas representam a variação do *gap* de arseneto de índio.

Quanto aos picos β e γ , já não observamos o mesmo. Em ambos os casos, o *redshift* para baixas energias é muito mais rápido do que para o *gap*, o que deve denunciar a existência de fortes processos de escape térmico de portadores. O deslocamento do pico β é mais acentuado do que o do pico β da amostra 2184, ao qual se assemelha, como já dissemos. Isso significa

que os processos de escape térmico são, no caso, mais acentuados. O pico γ tem um deslocamento ainda mais acentuado: de 2 a 25 K sofreu um deslocamento de 60 meV. Neste caso temos um elevado processo de escape térmico que ocorre já a baixíssimas temperaturas, significando que a barreira é muito pequena, facilitando a perda de portadores. Isso está de acordo com nossa dedução da origem desse pico estar ligada a estruturas de pequena altura: nessas condições, o confinamento espacial é muito grande, e os níveis de energia são portanto muito elevados, aproximando-se ao nível da barreira. Outro fator que torna mais fácil a perda de portadores por parte dessas estruturas de altura reduzida do que no caso de pontos quânticos, cuja altura é muito maior, é a força de oscilador. Para um éxciton, ou um portador qualquer, a fraca distinção entre a espessura da camada fina constituída pela *wetting layer* e a de seus "espessamentos" que constituem essas estruturas de baixa altura contrasta com a intensa localização imposta pela forma espacialmente limitada dos pontos quânticos. Esse fato intensifica as integrais de superposição (ver Introdução Geral, pág. 5), que aumentam a força de oscilador.

Neste momento, é interessante comparar nossas conclusões obtidas por meio da fotoluminescência com os histogramas de AFM. Reportando-nos à figura 14-b, aparentemente torna-se difícil a associação das várias famílias encontradas aos três picos de emissão α , β , γ . Entretanto, uma vez que a altura em todos os casos é muito maior do que a base, ela é que será o fator mais significativo do confinamento. Deste modo, os níveis de energia são muito mais fortemente dependentes da altura do que da base (vide Introdução Geral, pág. 7), e podemos reclassificar a distribuição em função das *alturas*, conforme apresentamos na figura 61:

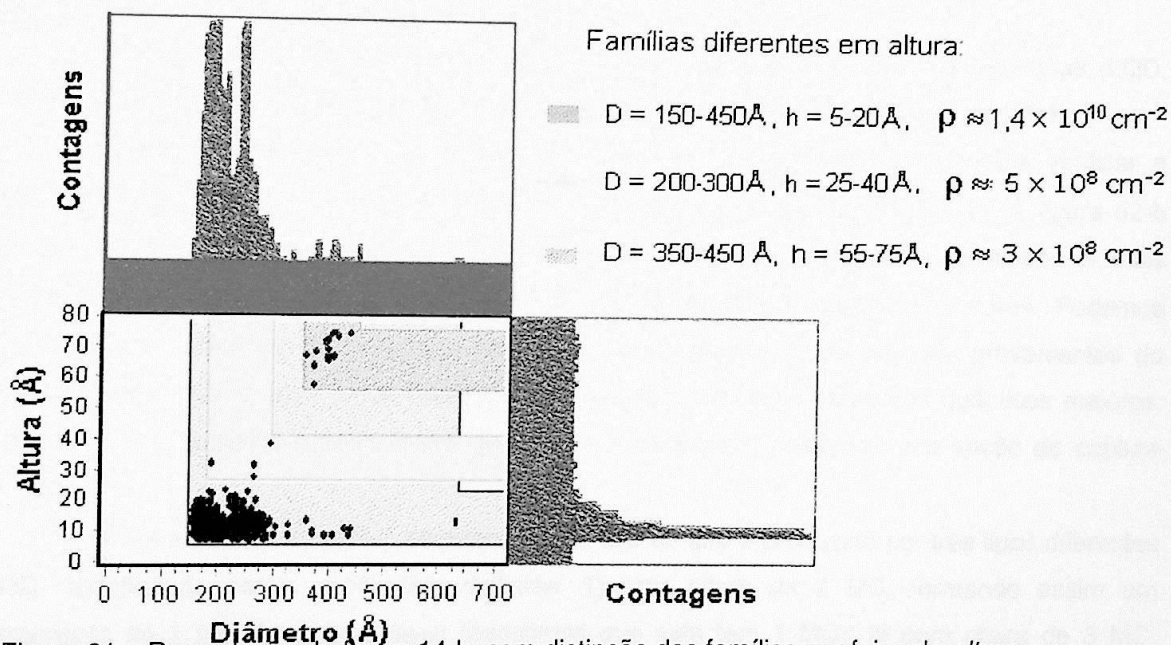


Figura 61 – Reprodução da figura 14-b, com distinção das famílias por faixa de *altura*.

Vemos agora que a distribuição se divide em famílias de 3 alturas médias, às quais daremos uma nomenclatura empregada por Heitz *et al.* [55] (modificando ligeiramente as faixas de valores em face à realidade da amostra 2185):

- ☛ **Q3D**, *quasi-tridimensional islands*, com alturas entre 2 a 4 MC (6 a 12 Å). São, tipicamente, pequenos platôs, e por isso mesmo ainda herdamos as propriedades de poço quântico bidimensional, e não podem ser considerados como verdadeiros pontos quânticos tridimensionais. São algo próximo a espessamentos localizados da *wetting layer*;
- ☛ **SQD**, *small quantum dots*, pontos quânticos com alturas entre 25 e 40 Å;
- ☛ **LQD**, *large quantum dots*, pontos quânticos com altura entre 55 e 75 Å.

Deste modo, concluímos a associação direta entre os picos e as estruturas da amostra: o pico α é resultante da emissão dos "LQD", enquanto que o pico β resulta dos "SQD". E o pico γ , cuja posição varia rapidamente com a temperatura (figura 60), vemos que de fato provém de estruturas de altura muito pequena, e assim com nível de energia muito próximo da barreira, facilitando o escape térmico.

Na figura 59 observamos claramente que há uma progressiva transferência de portadores das estruturas que luminescem a altas energias para as que luminescem a baixas energias. Esse efeito entendemos imediatamente como consequência do crescente escape térmico de portadores que ultrapassa as barreiras pequenas nas estruturas de potencial confinante raso, que correspondem aos picos de maior energia.

Nossa preocupação agora reside unicamente em explicar o aumento da intensidade total do espectro por um fator 4. Também consiste em algo novo o fato da emissão dos LQD e dos SQD aumentar com a temperatura, quando o natural seria o inverso, já que fenômenos de recombinação não radiativa se intensificam com a temperatura, degradando a luminescência.

Na figura 62-a apresentamos a variação da intensidade total das três estruturas (LQD, SQD, Q3D) com a temperatura. Podemos confirmar a crescente intensificação a partir de 100 K.

Deconvolucionando os espectros por uma série de gaussianas, pudemos verificar a evolução individual dos picos correspondentes aos LQD (pico α) e aos SQD (pico β). A figura 62-b mostra que cada um desses picos aumenta de intensidade, sendo que esse fenômeno é mais acentuado para o caso do pico α , proveniente da família de pontos quânticos maiores. Podemos concluir que esse processo de crescente captura e recombinação de portadores, provenientes do substrato e/ou da *wetting layer* (onde possivelmente circulem) privilegia os pontos quânticos maiores, que, devido a seu tamanho e seus níveis de energia mais baixos, possuem uma seção de captura maior.

Para a análise do pico γ , consideramos o fato de que é produzido por três tipos diferentes de Q3D, constituindo assim *subfamílias* distintas: **1)** com altura de 2 MC, formando assim um espessamento de 3 MC da *wetting layer* (admitimos que esta tem 1 MC); **2)** com altura de 3 MC, formando com a *wetting layer* 4 MC; e **3)** com altura de 4 MC, formando com a *wetting layer* 5 MC. Essas três espessuras diferentes provocam confinamentos distintos para o éxciton, de modo que sua luminescência deve ter comportamentos diversos com a temperatura. Cálculos ^[79] mostram que poços quânticos de InAs em substrato de GaAs com espessuras de 2, 3 e 4 MC formam níveis de confinamento para éxcitons cuja diferença em energia é da ordem de 55 meV. Com base nisso,

Separamos o pico γ em três gaussianas diferentes, separadas em energia por esse valor. Como resultado, obtivemos uma seqüência das intensidades conforme apresentamos na figura 62-c.

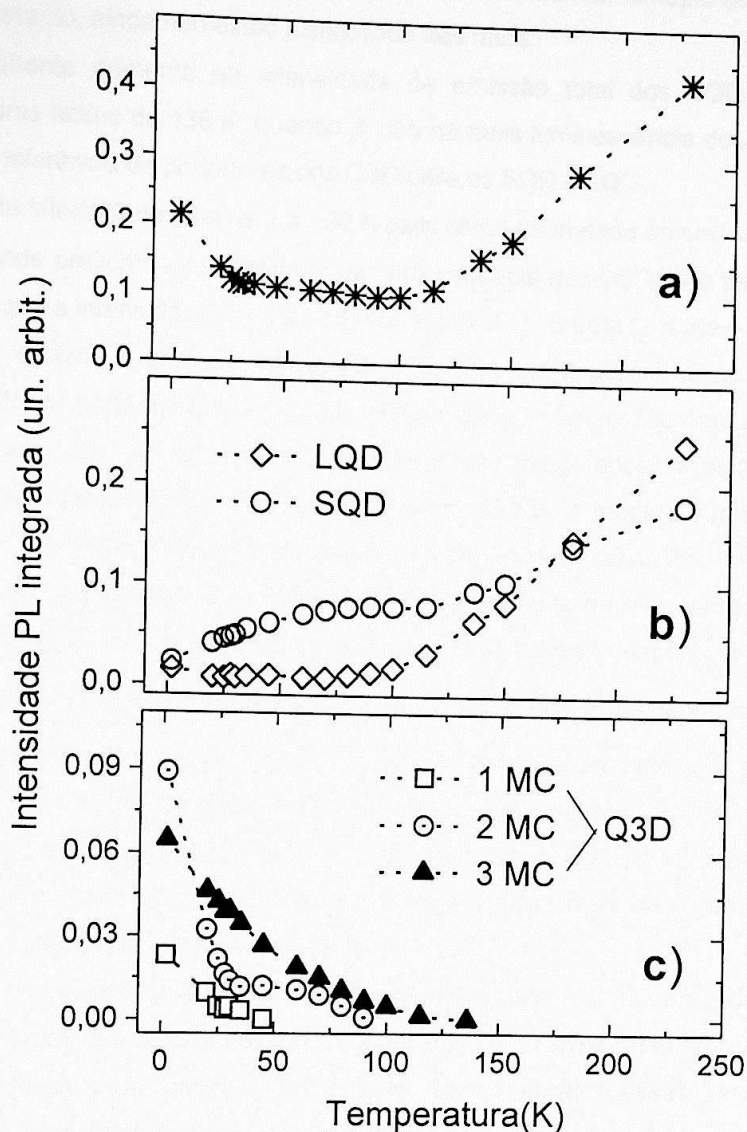


Figura 62 – Intensidade total de luminescência das diversas estruturas encontradas na amostra 2185 (exceto a *wetting layer*). Explicação no texto.

Na figura 62-c, podemos verificar a degradação seqüencial da luminescência dos três tipos de Q3D. Para os Q3D de 1 MC, a luminescência cai praticamente a zero a ~50 K. Para os Q3D de 2 MC, cujos níveis de energia são ligeiramente mais baixos e, portanto, a transposição da barreira é mais difícil, isso ocorre a cerca de 90 K. Por fim, no caso dos Q3D de 3 MC, a luminescência desaparece somente a cerca de 140 K.

Observando os gráficos da figura 62 notamos outro fato interessante: de ~30 K a ~100 K a intensidade total se mantém praticamente constante. Isso indica que a quantidade de portadores em

recombinação é invariável. Uma vez que a luminescência dos Q3D decai continuamente, concluímos que os portadores que sofrem escape térmico dos Q3D são capturados gradualmente para os SQD e/ou para os LQD. Na figura 62-b, vemos que, de fato, nessa faixa de temperatura as intensidades de emissão dos SQD e dos LQD crescem (não monotônica e simultaneamente), o que comprova esse fato.

Entretanto, ainda não estão justificados três fatos:

- O subsequente aumento da intensidade de emissão total dos SQD e dos LQD para temperaturas acima de 136 K, quando já não há mais luminescência dos Q3D, que atesta o fim da transferência de portadores dos Q3D para os SQD e LQD;
- A queda da intensidade total de 2 a ~30 K para cerca da metade de seu valor (figura 62-a);
- A intensidade praticamente constante da luminescência dos LQD para temperaturas baixas, enquanto que a intensidade correspondente aos SQD aumenta (2 K até ~75 K).

Para explicar o primeiro fenômeno, consideramos a possibilidade da ocorrência de um processo de difusão de portadores ao longo da *wetting layer*, os quais são capturados gradativamente por SQD e LQD cada vez mais distantes do local onde são fotogerados (a região compreendida pelo *spot* do *laser* de excitação). Realmente, a elevação da temperatura tende a aumentar a energia média de portadores livres na *wetting layer* (e no substrato), o que lhes dá condições para migrar por maiores distâncias sem serem capturados (em outras palavras, o aumento de sua energia diminui a seção de captura por poços de potencial quaisquer). Como consequência, espera-se que o aumento da temperatura aumente o processo de difusão de portadores, o que é mencionado por Yoon *et al.* [80], possibilitando a eles atingirem regiões mais distantes e serem capturados por pontos quânticos das vizinhanças, onde recombina radiativamente. Isso causa um crescente aumento na luminescência. De fato, a densidade superficial de LQD e SQD é muito baixa, de modo que facilmente seus estados são saturados, obrigando portadores adicionais a migrar para regiões mais distantes onde são capturados por outros pontos quânticos das vizinhanças (SQD ou LQD).

Podemos acreditar que esse processo de difusão ocorra em todas as amostras que contém pontos quânticos que estudamos (2182, 2183 e 2184). Talvez o fato de não termos observado um aumento progressivo de intensidade a altas temperaturas nessas amostras se deva às (relativamente) altas densidades de pontos quânticos nelas encontradas, o que disponibiliza vários níveis de ocupação para portadores em pequenas regiões do espaço, de modo que estes são rapidamente capturados antes de se difundirem para as vizinhanças. Ou, sob outro ponto de vista, talvez a magnitude da contribuição da difusão de portadores à intensidade de luminescência total seja insignificante em relação à intensidade total. De qualquer maneira, o comportamento da intensidade na amostra 2185 revela-se portanto singular, e o aprofundamento do estudo dessa questão será interessante.

O segundo fenômeno, a queda de intensidade pela metade a baixas temperaturas (de 2 a ~30 K), atribuímos a uma "devolução" de portadores à *wetting layer* com o escape térmico, sem contudo serem capturados pelos SQD/LQD devido a, nessa faixa de temperaturas baixas, os processos de difusão na *wetting layer* serem muito limitados. Sua causa não invalida nossos argumentos baseados na idéia de difusão de portadores na faixa de temperaturas elevadas.

Quanto à mencionada diferença entre o comportamento das intensidades dos SQD e dos LQD (figura 62-b), esta tem uma explicação baseada na diferença existente entre o processo de captura de portadores pelos SQD e pelos LQD, que ilustramos na figura 63.

Nessa figura, representamos o processo de captura de elétrons livres na *wetting layer* por pontos quânticos de dois tamanhos diferentes. No início, os elétrons sofrem relaxação por efeito da temperatura na *wetting layer* até atingirem o mínimo de energia (na figura, representamos a banda de energia em marrom). Quando atingem o mínimo, que corresponde na figura ao nível de energia E_b , passam por um processo de perda de energia com a geração de um certo número de fônons longitudinais ópticos (LO) rapidamente mais um fônons acústico (LA) mais lentamente até atingirem os níveis de energia de confinamento dos pontos quânticos [81, 82] (representados por linhas vermelhas na figura). Esse processo é tanto mais fácil de ocorrer quanto menor a quantidade de fônons necessária para isso, e assim, quanto menor for a diferença entre E_b e o nível de energia do ponto quântico, uma vez que a energia dos fônons LO é constante (~ 36 meV) e a dos fônons LA é pequena em comparação à destes. Assim, a captura é relativamente mais fácil em pontos quânticos menores. Por outro lado, se há uma grande densidade de fônons resultante do aumento da temperatura, o elétron consegue encontrar melhores condições para relaxar do nível E_b para o nível de energia dos pontos quânticos, e a quantidade de fônons necessária para isso deixa de ser um obstáculo tão grande. Nessa situação, imperam as maiores força de oscilador e volume dos pontos quânticos maiores em relação à dos menores como fatores determinantes, e a captura passa a ocorrer preferencialmente nos pontos quânticos maiores. O mesmo raciocínio podemos empregar para o caso dos buracos.

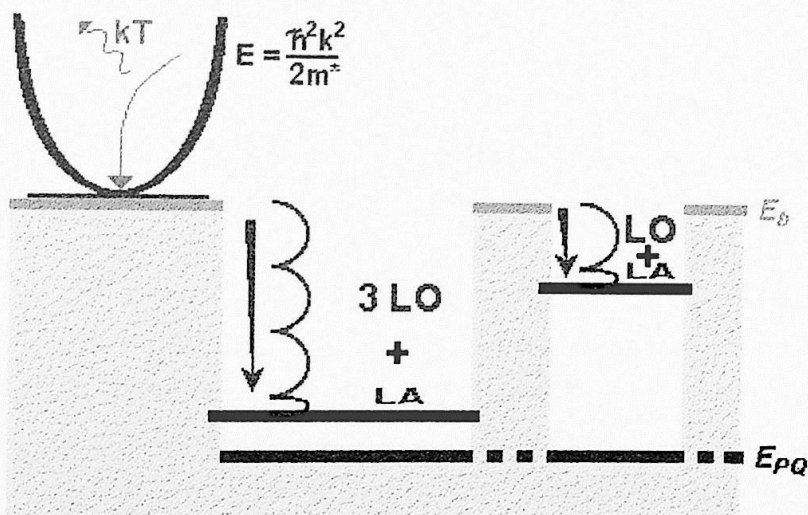


Figura 63 – O processo de captura de portadores por pontos quânticos de tamanhos diferentes, envolvendo a criação de fônons longitudinais ópticos (LO) e acústicos (LA). E_b é o nível da barreira (*wetting layer*) e E_{pq} é o nível da banda de condução dos pontos quânticos, respectivamente. (explicação no texto).

De fato, segundo experimentos de fotoluminescência com resolução temporal de Adler *et al.* [83], pontos quânticos grandes tem *rise times* * da ordem de 156 ps, enquanto que no caso de pontos quânticos menores este é da ordem de 20 ps, o que revela um rápido processo de captura e recombinação radiativa dos pontos quânticos pequenos em relação aos grandes.

Por essa razão, acreditamos que, para temperaturas menores que ~75 K (figura 62-b), a captura pelos SQD seja a predominante; por outro lado, a temperaturas elevadas (> 100 K), a densidade de fônons é alta, e assim a relaxação de portadores para níveis dos LQD se torna mais fácil. Nessa situação, verificamos que a inclinação da curva de intensidade dos LQD na figura 62-b de ~100 K a 150 K aumenta progressivamente, se tornando bem maior do que a inclinação da curva de intensidade dos SQD, atestando assim o fato de que os LQD se tornaram o centro preferencial de captura.

Concluimos assim que na amostra de 1,5 MC a diversidade de tamanhos das estruturas nela encontradas determina picos de emissão fotoluminescente cujas características são fortemente dependentes da temperatura, a qual afeta processos de difusão e captura de portadores.

* *rise time*, numa experiência de fotoluminescência com resolução temporal, é definido como o tempo necessário para a intensidade de luminescência atingir seu máximo, a partir do instante zero de excitação.

Conclusões

A partir de nossas investigações que apresentamos nesta dissertação, pudemos chegar às seguintes conclusões:

Em primeiro lugar, encontramos facilmente analogias entre os espectros de fotoluminescência das amostras e as investigações por meio da microscopia de força atômica – AFM. Essa analogia não somente apresentou coerência no que diz respeito à associação entre tamanhos e energias de emissão, como também entre densidades superficiais de pontos quânticos e suas intensidades de luminescência.

Constatamos também que o processo de formação de pontos quânticos não se dá de forma abrupta a partir de um determinado valor de espessura nominal de deposição; ele é um processo gradual e complexo, envolvendo várias etapas em que há formação e dissolução de estruturas (platôs ou ilhas), que dão origem a formas mais “maduras”; o conceito de “espessura crítica”, entretanto, serve como parâmetro indicativo médio da transição entre dois regimes de crescimento predominantes: o de estruturas bidimensionais e o de estruturas tridimensionais. Observamos que a formação dos pontos quânticos é acompanhada da formação de uma camada plana de arseneto de índio, usualmente denominada *wetting layer*, cujo pico de emissão fotoluminescente tem todas as propriedades de um poço quântico ordinário (de confinamento em duas dimensões).

E nesse âmbito, pudemos verificar a existência e a luminescência de ilhas tridimensionais numa amostra cuja espessura nominal (1,5 MC) situa-se abaixo da faixa de valores correntemente atribuída para a espessura crítica (1,6 – 1,7 MC). Nessa mesma amostra, constatamos também a existência de estruturas “quase tridimensionais”, isto é, pequenos relevos superficiais cuja altura é de apenas algumas monocamadas atômicas, que são precursores da formação dos pontos quânticos.

Apesar de já haver referências na literatura tanto sobre a existência de estruturas precursoras quanto de pontos quânticos em amostras de espessuras abaixo do valor crítico, tivemos a oportunidade de fazer um estudo completo e inédito sob variação da temperatura, o que revelou uma grande influência desta sobre os espectros.

No estudo das amostras cujas espessuras nominais situam-se acima da faixa de valores da espessura crítica (amostras 2184 de 1,75 MC, 2183 de 2,0 MC e 2182 de 2,5 MC), verificamos que não há um tamanho definitivo comum nas três amostras, e nem há um gradual aumento de tamanho: diferentemente disso, observamos que de início, a 1,75 MC, há uma família de pontos quânticos de tamanho intermediário, a qual persiste a 2,0 MC; mas neste último valor de espessura nominal surge uma outra família independentemente, cujas dimensões são maiores. E em seqüência, observamos que a 2,5 MC a família menor desapareceu em favor da família maior, a qual manifesta-se presente em alta densidade superficial.

Nossos estudos sob variação da temperatura para essas amostras (2182, 2183 e 2184) revelou a existência ou não de processos de escape térmico de portadores, conforme a altura da barreira de confinamento dos pontos quânticos fosse pequena (facilitando o escape) ou não, respectivamente. Isso foi traduzido nos espectros como uma diminuição na largura dos picos de emissão em conjunto com um *redshift* mais acentuado do que a variação do *gap* de arseneto de índio, em altas temperaturas.

E ainda, o estudo dos espectros das amostras 2182, 2183 e 2184 sob variação da potência da fonte excitadora nos revelaram a existência de sucessivos estados excitados, os quais são preenchidos gradativamente a partir do estado fundamental com a elevação da potência. Verificamos também um processo de saturação dos níveis, a potências elevadas.

Por fim, no estudo das amostras de espessuras nominais abaixo do valor crítico, pudemos constatar que na amostra de 1,5 MC a diversidade de famílias de estruturas nela encontrada dá margem à existência de grandes processos de transferência de portadores entre essas famílias, os quais são fortemente dependentes da temperatura. As estruturas precursoras (quase tridimensionais) facilmente perdem portadores por escape térmico com o aumento da temperatura mesmo a baixas temperaturas, enquanto que as estruturas tridimensionais (os pontos quânticos) desempenham o papel de captura de portadores com o progressivo aumento da temperatura, já que possuem elevada força de oscilador e seus níveis de energia são mais profundos, impedindo o escape térmico. Na região de temperaturas intermediárias, identificamos a existência de um processo de competição entre pontos quânticos grandes (LQD) e médios (SQD) na captura de portadores, o qual atribuímos a diferentes razões de relaxação por processos multifônons do tipo $n.LO + LA$, em que há forte dependência quanto à temperatura. E, na região de temperaturas elevadas, concluímos existirem fenômenos de difusão de portadores ao longo da *wetting layer*, e sua captura preferencialmente pelos pontos quânticos maiores (LQD), nos quais o escape térmico é menos provável.

Apêndice

A SATURAÇÃO COM A POTÊNCIA DA FONTE EXCITADORA

Neste apêndice apresenta-se um modelo simples para o preenchimento dos níveis de energia de uma distribuição de pontos quânticos por um fluxo de portadores gerado por uma excitação externa com potência P (*laser*), o qual leva a uma lei de saturação da intensidade de luminescência I da forma $I \propto 1 - e^{-\text{const.} \cdot P}$ (capítulo 2, página 36).

Suporemos a princípio que cada ponto quântico só possui um nível de energia, e desconsideraremos desigualdade dos valores dos níveis de energia dos pontos quânticos da distribuição devido aos diferentes tamanhos.

Se inicialmente a amostra é bombardeada por uma potência de excitação P , será gerada uma densidade de portadores da qual uma parte será armadilhada no potencial dos pontos quânticos. Nestes, os portadores ocuparão níveis acessíveis.

Se o nível de um ponto quântico se encontra ocupado com 2 portadores de spins opostos, a probabilidade de capturar um portador adicional, que denominaremos $\Pi_{\uparrow\downarrow}$, é zero, em virtude do princípio da exclusão de Pauli. Se se encontra ocupado com apenas 1 portador, designaremos a probabilidade por $\Pi_{\uparrow\downarrow}$, e se estiver completamente vazio, $\Pi_{\uparrow\uparrow}$. Em virtude da interação Coulombiana entre portadores de mesma carga, a probabilidade $\Pi_{\uparrow\uparrow}$ de captura de um portador quando o nível está completamente desocupado é maior do que a probabilidade $\Pi_{\uparrow\downarrow}$ quando já existe um portador no nível; em outras palavras, $\Pi_{\uparrow\downarrow} < \Pi_{\uparrow\uparrow}$. No entanto, desprezaremos esse efeito, considerando $\Pi_{\uparrow\downarrow} \approx \Pi_{\uparrow\uparrow} = \Pi$. Uma vez que um portador seja armadilhado num ponto quântico, sofrerá recombinação radiativa num tempo τ_{rr} , após o que o nível ficará novamente desocupado.

Se o fluxo de portadores fotogerados na matriz por unidade de tempo é g , isso representará um intervalo de tempo de $1/g$ entre o surgimento de portadores sucessivos. Uma vez que isso ocorra, suporemos que estão sujeitos a processos de recombinação radiativa nos pontos quânticos e radiativa/não radiativa na matriz num tempo médio τ_r . Em outras palavras, um portador gerado só é capturável durante esse período de tempo τ_r , após o que passa por outros processos.

Se o fluxo de portadores é baixo, de modo que $1/g \ll \tau_{rr}$, o nível de ocupação no ponto quântico estará praticamente sempre desocupado e suscetível de armadilhá-los. Neste caso, o fator limitante e determinante é a probabilidade intrínseca de captura Π , e então a taxa de portadores armadilhada será proporcional ao fluxo de portadores gerados: $R \propto g$.

Se, ao contrário, o fluxo de portadores gerado é relativamente alto, podemos supor que imediatamente que o nível de um ponto quântico seja desocupado ele armadilhará um novo portador. Nesse caso, esse nível praticamente não ficará desocupado, tendo em vista que supomos que o tempo de recombinação radiativa é muito maior, de modo que age como fator limitante. A taxa de portadores capturados pelo ponto quântico R será constante, e assim, neste caso, o nível está *saturado*.

No caso de fluxos de magnitude intermediária, trataremos o problema da seguinte maneira. Consideremos um fluxo inicial de portadores g . Se há uma quantidade N de estados acessíveis nos pontos quânticos que podem capturar portadores, admitamos que uma certa fração $R = \gamma g$ é capturada nos níveis dos pontos quânticos, onde γ é um fator de captura que é proporcional ao número de estados acessíveis N e de uma função $f(\Pi)$ da probabilidade de captura intrínseca Π ,

$$\gamma = f(\Pi).N$$

Se a potência de excitação é ligeiramente aumentada num valor δP , o fluxo aumentará δg . Em função disso, a taxa adicional de captura δR será proporcional a esse aumento. Tendo em vista a ocupação parcial dos estados, o número de estados acessíveis é agora subtraído da quantidade de estados já ocupados, $a.R.g$, onde a é uma constante. Deste modo, teremos $N' = N (1 - a.R)$ estados acessíveis, e o fator de captura será $\gamma' = f(\Pi).N'$, e assim

$$\delta R = \gamma'.\delta g = \gamma(1 - a.R).\delta g$$

A solução para isso é

$$(\alpha.1) \quad R = a^{-1}(1 - e^{-a\gamma g})$$

que é a lei da variação da intensidade de emissão luminescente em função da potência excitadora, uma vez que é proporcional à quantidade de portadores que ocupam os níveis dos pontos quânticos (R), e que g é a medida da potência excitadora.

A solução acima satisfaz, como podemos ver, as situações-limite: para potências baixas, a intensidade da luminescência é de fato proporcional à potência excitadora, uma vez que, nesse caso (expandindo a equação $[\alpha.1]$),

$$R = \gamma.g$$

e, no caso de potências elevadas, a exponencial na equação $[\alpha.1]$ cai a zero, de modo que há convergência para o valor de saturação

$$R_{sat} = a^{-1}$$

Quando se trata do caso de pontos quânticos com mais de um nível de confinamento para um dado tipo de portador (elétron ou buraco), podemos tentar resolver o problema da seguinte maneira: para uma dada potência de excitação, o fluxo de portadores fotogerados g inicialmente decai em energia para os níveis excitados nos pontos quânticos, e destes sofrem relaxação para os níveis fundamentais. Se, dados os tempos de relaxação τ_r e de recombinação radiativa τ_{rr} , a taxa de relaxação de portadores do nível excitado para o fundamental é invariável, isto é, *independente* da potência de excitação, a razão entre a densidade instantânea de ocupação dos níveis fundamental e excitado é constante, e portanto seguem a mesma lei em função da potência, que é da forma exponencial da equação $\alpha.1$. Por outro lado, se supomos que a taxa de relaxação depende da potência, e portanto de g , então as taxas de ocupação dos estados fundamental e excitado devem variar de forma diferente.

Em nossos resultados para as amostras 2182, 2183 e 2184, verificamos que para o estado fundamental a equação $[\alpha.1]$ encontra boa aplicabilidade, e quanto aos estados excitados, somente se teve pontos experimentais suficientes para ajuste no caso do primeiro estado excitado – para o qual verificamos que a equação $[\alpha.1]$ também é aplicável. Neste caso podemos concluir que a razão entre τ_r e τ_{rr} não sofre variações apreciáveis com a elevação da potência excitadora.

Raymond *et al.* [73] e Grundmann e Bimberg [74, 81] fizeram modelos também baseados numa lei de preenchimento arbitrário de níveis por portadores, mas seguindo raciocínio diferentes. Os resultados de ambos os trabalhos têm em comum a forma gráfica da variação das intensidades dos estados excitados: exceto no estado fundamental, a inclinação das curvas é zero, à potência zero. Isso difere dos nossos resultados experimentais, pois as intensidades do primeiro estado de excitação nos gráficos das amostras 2182, 2183 e 2184 (figuras 24, 31, 44) têm inclinações não nulas a potências próximas de zero. A equação $[\alpha.1]$, em que para baixas potências $R = \gamma.g \neq 0$, parece portanto ser mais indicada para o ajuste dos nossos resultados experimentais.

Finalizando, à parte quaisquer considerações a respeito da forma exata da lei de saturação, o emprego da equação $[\alpha.1]$ tem a vantagem de, com apenas um parâmetro de ajuste c , descrever com qualidade razoável os dados experimentais. E também no caso da intensidade total dos espectros, através do emprego da equação $[\alpha.1]$ pôde-se constatar de maneira clara a aproximada igualdade do parâmetro c para as três amostras (conforme na página 53, situando-se na faixa de $1,6 - 1,9 \times 10^{-2}$ mW), revelando assim uma propriedade intrínseca comum das amostras.

Referências bibliográficas

- | | |
|----|--|
| 1 | L. Bányai, S. W. Koch – <i>Semiconductor Quantum Dots</i> (World Scientific, 1993) |
| 2 | R. Dingle – <i>Confined carrier quantum states in ultrathin semiconductor heterostructures</i> , FestKörp. XV (1975), pág. 21 |
| 3 | G. P. Agrawal, N. K. Dutta – <i>Semiconductor lasers</i> (Van Nostrand Reinhold, New York, 2 nd edition) |
| 4 | G. P. Agrawal (ed.) – <i>Semiconductor lasers – past, present and future</i> (American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1995) |
| 5 | Y. Arakawa, H. Sakaki – <i>Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current</i> , Appl. Phys. Lett., 40 (11) 1982, pág. 939 |
| 6 | H. Temkin, G. C. Dolan, M. B. Panish, S. N. G. Chu – <i>Low temperature photoluminescence from InGaAs/InP quantum wires and boxes</i> , Appl. Phys. Lett., 50 , pág. 413 (1997) |
| 7 | P. M. Petroff, A. C. Gossard, R. A. Logan, W. Wiegmann – <i>Toward quantum well wires: fabrication and optical properties</i> , Appl. Phys. Lett., 41 , pág. 635, (1982) |
| 8 | S. Sanguinetti, M. Henini, P. Frigeri, S. Franchi – <i>Carrier thermal escape and retrapping in self-assembled quantum dots</i> , Phys. Rev. B 60 (11) 1999 |
| 9 | G. Bastard – <i>Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures</i> (John Wiley Professional, 1991) |
| 10 | L. Jacak, P. Hawrilak, A. Wójs – <i>Quantum dots</i> (Springer-Verlag, 1998) |
| 11 | A. V. Baranov, V. Davydov, H.-W. Ren, S. Sugou, Y. Masumoto – <i>Phonon-enhanced intraband transitions in InAs self-assembled quantum dots</i> , Jour. of Luminescence 87-89 (2000) 503-505 |
| 12 | U. Bockelmann, G. Bastard – <i>Phonon scattering and relaxation in two-, one- and zero-dimensional electron gases</i> , Phys. Rev. B 42 (14) 1990, pág. 8947 |
| 13 | S. Fafard, R. Leon, D. Leonard, J. L. Merz, P. M. Petroff – <i>Phonons and radiative recombination in self-assembled quantum dots</i> , Phys. Rev. B 52 (8) 1995 |
| 14 | T. Inoshita, H. Sakaki – <i>Electron relaxation in a quantum dot: significance of multiphonon processes</i> , Phys. Rev. B 46 (11) 1992, pág. 7260 |
| 15 | K. Mukai, N. Ohtsuka, H. Shoji, M. Sugawara – <i>Emission from discrete levels in self-formed InGaAs/GaAs quantum dots by electric carrier injection: influence of phonon bottleneck</i> , Appl. Phys. Lett. 68 (21) 1996 |
| 16 | K. Mukai, N. Ohtsuka, H. Shoji, M. Sugawara – <i>Phonon bottleneck in self-formed In_xGa_{1-x}As/GaAs quantum dots by electroluminescence and time resolved photoluminescence</i> , Phys. Rev. B 54 (8) 1996 |
| 17 | T. Boggess, L. Zhang, D. G. Deppe, D. L. Huffaker, C. Cao – <i>Spectral engineering of carrier dynamics in In(Ga)As self-assembled quantum dots</i> , Appl. Phys. Lett. 78 (3) 2001 |
| 18 | M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, A. E. Wetsel – <i>Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure</i> , Phys. Rev. Lett. 60 (6), p. 535, 1988 |
| 19 | A. D. Yoffe – <i>Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems</i> , Advances in Physics, 2001, 50 (1), págs. 1-208 |
| 20 | M. Sugawara (ed.) – <i>Self-Assembled InGaAs/GaAs Quantum Dots</i> , Semiconductors and Semimetals, vol. 60 (Academic Press, USA, 1999) |
| 21 | J. I. Pankove – <i>Optical processes in semiconductors</i> (Dover Publications, Inc., 1975) |
| 22 | P. Roussignol, D. Ricard, C. Flyzanis, N. Neuroth – <i>Phonon broadening and spectral hole burning in very small semiconductor particles</i> , Phys. Rev. Lett., 62 (3), 1989 |
| 23 | H. Yu, C. Roberts, R. Murray – <i>Influence of indium segregation on the emission from InGaAs/GaAs quantum wells</i> , Appl. Phys. Lett., 66 (17), 1995 |
| 24 | S. Tarucha, D. G. Augusting, T. Honda – <i>Shell filling and spin effects in a few electron quantum dot</i> , |

	Phys. Rev. Lett. 77 (17) 1996
25	J.-Y. Marzin, G. Bastard – Calculation of the energy levels in InAs/GaAs quantum dots, Sol. State Commun., 92 (5), págs. 437 a 442, 1994
26	P. Hawrylak, A. Wojs – Electronic structure and optical properties of self-assembled quantum dots, Semic. Sci. Tech., 11 (1996), págs. 1516 a 1520
27	M. Cusak, P. R. Briddon, M. Jaros – Electronic structure of InAs/GaAs self assembled quantum dots Phys. Rev. B 54 (4) 1996
28	M. Grundmann, O. Stier, D. Bimberg – InAs/GaAs pyramidal quantum dots: strain distribution, optical phonons, and electronic structure, Phys. Rev. B 52 (16) 1995
29	M. J. Silva – Crescimento e caracterização de pontos quânticos de InAs auto-formados, dissertação de mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999
30	H. Kissel, U. Müller, C. Walther, T. Masselink, Yu. I. Mazur, G. G. Tarasov, M. P. Lisitsa , – Size distribution in self-assembled InAs quantum dots on GaAs (001) for intermediate InAs coverage, Phys. Rev. B 62 (11) 2000
31	K. W. Berryman, S. A. Lyon, M. Segev – Electronic structure and optical behavior of self-assembled InAs quantum dots, J. Vac. Sci. Technol. B 15 (4) 1997
32	W.-H. Chang, T.-M. Hsu, K.-F. Tsai, T.-E. Nee, J.-I. Chyi, N.-T. Yeh – Excitation density and temperature dependent photoluminescence of InGaAs self-assembled quantum dots, Jpn. J. Ap. Phys., 38 (1999), págs. 554 a 557
33	I. E. Itskevich, M. S. Skolnick, D. J. Mowbray, I. A. Trojan, S. G. Lyapin, L. R. Wilson, Steer, M. Hopkinson, L. Eaves, P. C. Main – Excited states and selection rules in self-assembled InAs/GaAs quantum dots, Phys. Rev. B 60 (4) 1999
34	M. Grundmann, N. N. Ledestov, O. Stier, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, Z. I. Alferov – Excited states in self-organized InAs/GaAs quantum dots: theory and experiment, Appl. Phys. Lett. 68 (7) 1996
35	R. Leon, S. Marcinkevicius, X. Z. Liao, J. Zou, D. J. H. Cockayne, S. Fafard – Ensemble interactions in strained semiconductor quantum dots, Phys. Rev. B, 60 (12), 1999
36	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, L. L. Chang – Carrier relaxation and thermal activation of localized excitons in self-organized InAs multilayers grown on GaAs substrates, Phys. Rev. B 54 (16) 1996
37	G. Bacher, R. Weigand, J. Seufert, V. D. Kulakovskii, N. A. Gippius, A. Forchel – Biexciton versus exciton lifetime in a single semiconductor quantum dot, Phys. Rev. Lett. 83 (21) 1999
38	E. Beham, A. Zrenner, F. Findeis, M. Bichler, G. Abstreiter – Nonlinear ground-state absorption observed in a single Quantum dot, Appl. Phys. Lett. 79 (17) 2001
39	H. Y. Liu, B. Xu, Q. Gong, D. Ding, F. Q. Liu, Y. H. Chen, W H. Jiang, X. L. Ye, Y. F. Li, Z. Z. Sun, J. F. Zhang, J. B. Liang, Z. G. Wang - Temperature and excitation power dependence of the optical properties of InAs self-assembled quantum dots grown between two Al _{0.5} Ga _{0.5} As confining layers, J. of Crystal Growth 210 (4), pág. 451, 2000
40	S. Raymond, S. Fafard, P. J. Poole, A. Wojs, P. Hawrilak, S. Charbonneau, D. Leonard, R. Leon, P. M. Petroff, J. L. Merz - State filling and time-resolved photoluminescence of excited states in In _x Ga _{1-x} As/GaAs self-assembled quantum dots, Phys. Rev. B 54 (16) 1996
41	K. H. Schmidt, G. Medeiros-Ribeiro, M. Oestreich, P. M. Petroff – Carrier relaxation and electronic structure in InAs self-assembled quantum dots, Phys. Rev. B 54 (16) 1996
42	M. Grundmann, N. N. Ledestov, O. Stier, Böher, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, Z. I. Alferov – Nature of optical transitions in self-organized InAs/GaAs quantum dots, Phys. Rev. B 53 (16) 1996
43	S. Fafard, Z. R. Wasiliewski, C. Ni. Allen, D. Picard, M. Spanner, J. P. McCaffrey, P. G. Piva , - Manipulating the energy levels of semiconductor quantum dots, Phys. Rev. B 59 (23) 1999
44	N. W. Ashcroft, N. D. Mermin – Solid state physics (Saunders College Publishing, 1976)
45	Al. L. Éfros, A. L. Éfros – Interband absorption of light in a semiconductor sphere, Sov. Phys. Semicond. 16 (1982) pág. 772
46	I. Kamiya, I. Tanaka, H. Sakaki – Optical properties of near surface-InAs quantum dots and their formation processes, Physica E 2 (1998) 637-642

- 47 J.-Y. Marzin, J.-M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, G. Bastard – Photoluminescence of single InAs Quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs, Phys. Rev. Lett., **73** (5), 1994
- 48 J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. André, O. Vatel – Self-organised growth of regular nanometer-scale InAs dots on GaAs, Appl. Phys. Lett. **64** (2) 1994
- 49 M. Colocci, F. Bogani, L. Carreresi, R. Mattolini, A. Bosacchi, S. Franchi, P. Frigeri, M. Rosa-Clot, S. Taddei – Growth patterns of self-assembled InAs quantum dots near the two-dimensional to three-dimensional transition, Appl. Phys. Lett. **70** (23), 1997
- 50 M. Grassi Alessi, M. Capizzi, A. S. Bhati, A. Frova, F. Martelli, P. Frigeri, A. Bosacchi, S. Franchi – Optical properties of InAs Quantum dots: common trends, Phys. Rev. B **59** (11) 1999
- 51 C. Priester, M. Lannoo – Origin of self-assembled quantum dots in highly mismatched heteroepitaxy, Phys. Rev. Lett. **75** (1) 1995
- 52 D. Leonard, K. Pond, P. M. Petroff – Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs, Phys. Rev. B **50** (16) 1994
- 53 A. Polimeni, A. Patané, M. Capizzi, F. Martelli, F. Nasi, G. Salviati - Self-aggregation of Quantum dots for very thin InAs layers grown on GaAs, Phys. Rev. B, **53** (8), 1996
- 54 A.-L. Barabási – Self-assembled island formation in heteroepitaxial growth, Appl. Phys. Lett. **70** (19) 1997
- 55 R. Heitz, T. R. Ramachandran, A. Kalburge, Q. Xie, I. Mukhametzhanov, P. Chen, A. Madhukar – Observation of reentrant 2D to 3D morphology transition in highly strained epitaxy: InAs on GaAs, Phys. Rev. Lett. **78** (21) 1997
- 56 A. S. Bhatti, M. Grassi Alessi, M. Capizzi, P. Frigeri, S. Franchi - Optical spectroscopy of Quasimonolayer InAn at the onset of quantum-dot nucleation, Phys. Rev. B **60** (4) 1999
- 57 Z. Zhu, E. Kurtz, K. Arai, Y. F. Chen, D. M. Bagnall, P. Tomashini, F. Lu, T. Sekiguchi, T. Yao, T. Yasuda, Y. Segawa – Self-organized growth of II-VI wide bandgap quantum dot structures, Phys. Stat. Sol. B **202** (1997) pág. 827
- 58 P. N. Fawcett, B. A. Joyce, X. Zhang, D. W. Pashley – Interface structure of InAs grown on GaAs(001) surfaces by molecular beam epitaxy, J. of Crystal Gr., **116** (1992) 81-86
- 59 H. J. Kim, Y. J. Park, B. D. Min, C. K. Hyon, S. K. Park, E. K. Kim, T. Q. Kim – Dependence of buffer layer on the distribution of InAs quantum dots, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001), págs. 2146-2149
- 60 T. Kaizu, K. Yamaguchi – Self size-limiting process of InAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 1885-1887
- 61 M. J. Silva, A. A. Quivy, P. P. González-Borrero, N. T. Moshegov, E. Marega Jr. – Correlation between structural and optical properties of InAs quantum dots along their evolution, J. of Crystal Growth **227-228** (2001) 1025-1028
- 62 H. Saito, K. Nishi, S. Sugou – Shape transition of InAs quantum dots by growth at high temperature, Appl. Phys. Lett. **74** (9) 1999
- 63 K. Zhang, Ch. Heyn, W. Hansen, Th. Schmidt, J. Falta – Structural characterization of self-assembled InAs quantum dots grown by MBE, Journal of Crystal Growth **227-228** (2001) 1020-1024
- 64 C.-C. Yang, Y.-S. Huang – The energy spectrum of parabolic quantum dots, Physics Letters A **278** (2000) 88-94
- 65 S. Fafard, S. Raymond, G. Wang, R. Leon, D. Leonard, S. Charbonneau, J. L. Merz, P. M. Petroff, J. E. Bowers – Temperature effects on the radiative recombination in self-assembled quantum dots, Surf. Sci. **361/362** (1996) 778-782
- 66 H. Lee, W. Yang, P. C. Sercel – Temperature and excitation dependence of photoluminescence line shape in InAs/GaAs quantum-dot structures, Phys. Rev. B **55** (15) 1997
- 67 Z. Y. Xu, Z. D. Lu, Z. L. Yuan, X. P. Yang, B. Z. Zheng, J. Z. Xu, W. K. Ge, J. Wang, L. L. Chang – Thermal activation and thermal transfer of localized excitons in InAs self-organized quantum dots, Superl. and Microstruct. **23** (2) 1998
- 68 L. Brusaferrri, S. Sanguinetti, E. Grilli, M. Guzzi, A. Bignazzi, F. Bogani, L. Carreresi, M. Colocci, A. Bosacchi, P. Frigeri, S. Franchi – Thermally activated carrier transfer and luminescence line shape in self-organized InAs quantum dots, Appl. Phys. Lett. **69** (22) 1996
- 69 D. I. Lubyshev, P. P. González-Borrero, E. Marega Jr., E. Petitprez, N. La Scala Jr., P. Basmaji – Exciton localization and temperature stability in self-organized InAs quantum dots, Appl. Phys. Lett. **68**