UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE InAs AUTO-FORMADOS

MARCELO JACOB DA SILVA

Orientador

Prof. Dr. Alain André Quivy

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Eliermes Arraes Meneses (UNICAMP)
Profa. Dra. Maria Cecília da S. Salvadori (IFUSP)
Prof. Dr. Alain andré Quivy (IFUSP)

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS

São Paulo
-1999-

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex 2
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
3290
INSTITUTO DE FÍSICA

Dedico este trabalho à minha segunda mãe,

Tertonila M. dos Prazeres.

E ao primeiro "físico" que conheci na vida,

Irineu Ghirardello

537.622
S586c
M
ex. 2

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

Silva, Marcelo Jacob da

Crescimento e Caracterização de Pontos Quânticos de InAs Auto-formados. São Paulo. 1999

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

Orientador: Prof. Dr. Alain André Quivy
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. MBE; 2. InAs/GaAs; 3. Pontos Quânticos.

USP/IF/SBI-074/99

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Alain André Quivy, por ser meu orientador, meu amigo e um modelo para o resto de minha vida. Agradeço pela paciência, dedicação, e por ele ter muitas vezes sacrificado sua própria família para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao amigo Alexander Luz Sperandio, por ter me ensinado as primeiras noções de MBE.

Ao amigo Ademir Cavalheiro, pela ajuda nas medidas de fotoluminescência.

Ao amigo Sandro Martini, pela ajuda nas medidas de fotoluminescência, na interpretação dos resultados e auxílio na correção de parte do texto da tese.

Ao Prof. Dr. Pierre Basmaji e ao Prof. Dr. Euclydes Marega Júnior, por colocarem o sistema MBE de São Carlos a nossa disposição.

Aos crescedores de São Carlos, Pedro Pablo Gonzáles Borrero e Nicolay T. Moshegov, pela ajuda no crescimento das amostras.

À Prof. Dr. Maria Cecília B. da Silveira Salvadori, por ter colocado o AFM do Laboratório de Física de Plasmas à nossa disposição.

Ao Prof. Dr. José Roberto Leite, por manter esse grupo maravilhoso, o qual tenho o prazer de fazer parte.

Aos amigos, Negão, Sílvio, Tabata, Tomas, Geraldo, CB, César, Nilo, Kim, Renata e Paulinho, pelo companheirismo.

À FAPESP, pelo apoio financeiro.

À UNESP de Rio Claro, onde tudo começou.

Aos meus pais, Antonio e Vilma, por estarem sempre ao meu lado.

À meu irmão Marcos, por ser a melhor pessoa que eu conheço.

À Érica, por ser o meu amor.

Resumo

Neste trabalho, estudamos a evolução de pontos quânticos de InAs crescidos por MBE em função da quantidade de material depositado. O monitoramento das propriedades dos pontos quânticos ao longo de sua evolução foi possível graças ao crescimento de uma amostra onde a quantidade de InAs depositado variou continuamente sobre sua área. A estrutura das amostras empregada neste estudo é composta por duas camadas de pontos quânticos, uma na superfície da amostra e outra entre barreiras de GaAs. A primeira foi utilizada na caracterização morfológica das estruturas, através de imagens de AFM, e a segunda foi empregada nas medidas ópticas de fotoluminescência. Além disso, a estrutura inclui um poço quântico de $In_xGa_{1-x}As$ para ser usado como referência. A possibilidade de medidas ópticas e morfológicas poderem ser realizadas sobre a mesma amostra nos permitiu realizar comparações entre as características topográficas dos pontos quânticos e suas propriedades ópticas, revelando alguns resultados interessantes, tais como a dependência da emissão óptica com a ocupação da superfície pelas estruturas e a degradação dessa emissão quando a densidade de ilhas é superior à $1000\mu m^{-2}$.

Abstract

In this work, we studied the evolution of InAs quantum dots grown by MBE as a function of the amount of material deposited. The monitoring of the quantum-dot properties during their evolution was possible because of the growth of a sample in which the thickness of material was varied continuously on its area. The structure of the samples used in this work consists of two quantum-dot layers, one on the samples' surface and the other between GaAs barriers. The first quantum-dot layer was used in the morphological characterization, through AFM images, and the second one was probed by photoluminescense measurements. Moreover, the structure includes an $In_xGa_{1-x}As$ quantum well to be used as a reference. The possibility of carrying out optical and morphological measurements on the same sample provided us with a way to make comparisons between the topographical and optical features, yielding some interesting results, as the dependence of the optical emission with the surface quantum-dot coverage and its degradation when the islands density is higher than $1000\mu m^{-2}$.

Introdução

A densidade de estados discreta, presente nos pontos quânticos em razão do confinamento tridimensional de portadores, foi prevista por Arakawa em 1982 (ref. 36), como uma característica capaz de incrementar a performance óptica de dispositivos semicondutores, especialmente dos laseres. Contudo, a dificuldade na fabricação de pontos quânticos com qualidade suficiente para o uso em dispositivos tornava a possibilidade da aplicação dessas estruturas pouco mais que um sonho. As primeiras tentativas de se produzir pontos quânticos utilizaram as técnicas de foto e eletro-litografia de alta resolução, bem como técnicas de crescimento sobre substratos pré-gravados ("pre-patterned"). Contudo, os filmes fabricados com esses métodos apresentavam diversos tipos de problemas, desde a má qualidade cristalina das estruturas (presença de uma alta densidade de impurezas e defeitos estruturais gerados pelo processamento) até a dificuldade de produzi-las pequenas o bastante para garantirem-se efeitos de confinamento tridimensional, já que para terem aplicações em optoeletrônica, as estruturas deviam possuir dimensões da ordem do raio de Bohr do éxciton (de 100 a 200 Å num semicondutor). Um grande avanço, no entanto, foi obtido no início da década de 90, com a descoberta do processo de auto-organização ("self-organization") de pontos quânticos durante o crescimento epitaxial por MBE de camadas sob tensão. A alta qualidade cristalina e densidade de estruturas, assim como as dimensões nanométricas das estruturas crescidas por este método tornaram real a possibilidade de aplicação dos pontos quânticos na manufatura de dispositivos optoeletrônicos de alta performance, e a partir disso, a pesquisa em pontos quânticos cresceu rapidamente. Atualmente, o desempenho de laseres de pontos quânticos é comparável ao dos laseres tradicionais de poços quânticos, e progressos futuros ainda são esperados, já que essas estruturas são relativamente novas e muitas de suas propriedades ainda não são completamente entendidas. A possibilidade de estudo de um sistema extremamente atual, com grandes perspectivas de evolução quanto à aplicação tecnológica, foi a grande motivação para a proposta de pesquisa adotada para esta tese.

O objetivo de nosso trabalho é investigar as propriedades morfológicas e ópticas dos pontos quânticos em função da quantidade de InAs depositado sobre a amostra, que é reconhecidamente a variável mais crítica na evolução das estruturas. Para tanto, empregamos uma maneira criativa de se obter uma variação contínua da quantidade de InAs depositado ao longo de uma única amostra. Isso foi realizado explorando-se o fato de haver uma inomogeneidade do feixe incidente de In, intrínseca do sistema MBE. Além disso, empregamos uma estrutura original para nossas amostras, onde medidas ópticas e morfológicas podem ser realizadas em uma mesma amostra. Em geral, esses dois tipos de medidas são realizados em amostras diferentes, o que introduz uma série de limitações para a comparação entre os resultados. No nosso caso, como os dois tipos de medidas empregarão a mesma amostra, as comparações entre propriedades morfológicas e ópticas puderam ser realizadas, e resultados interessantes foram obtidos a partir dessas comparações. A introdução de conceitos básicos de crescimento MBE, a descrição dos sistemas usados para o crescimento e caracterização das amostras, bem como a apresentação dos resultados obtidos a partir dessa caracterização, são os tópicos que

compõem o texto da tese. Nos dois primeiros capítulos, serão apresentadas algumas idéias básicas a respeito do crescimento epitaxial em geral (capítulo 1) e do crescimento de filmes sob tensão (capítulo 2). No terceiro capítulo, haverá uma discussão a respeito das técnicas de caracterização usadas no trabalho: o RHEED ("reflection high-energy electron diffraction") para o monitoramento "in situ" do crescimento, o AFM ("atomic force microscope") para o estudo das características morfológicas dos pontos quânticos, e a PL ("photoluminesce") para a investigação das propriedades ópticas de nossas amostras. No quarto capítulo, serão analisados vários resultados obtidos até agora na pesquisa de pontos quânticos de InAs, destacando os principais tópicos investigados atualmente, bem como as interpretações mais comumente aceitas e divulgadas na literatura. Nos dois últimos capítulos, serão apresentados os resultados obtidos nesta tese. No capítulo 5 será discutida a estrutura empregada nas amostras, bem como os resultados da caracterização morfológica por AFM. Enfim, no capítulo 6, o trabalho se completará com a apresentação dos resultados das medidas ópticas (PL). Associações entre os resultados dessas medidas e as propriedades morfológicas identificadas no capítulo 5 serão freqüentemente realizadas afim de auxiliar a interpretação dos resultados.

Índice

Resumo.....i
Abstract.....ii
Introdução.....iii

Capítulo 1 - Crescimento Epitaxial.....1
1.1 – Introdução.....2
1.2 - Descrição do Sistema MBE.....3
1.3 – Processos de Superfície.....5
1.4 – Modelos de Crescimento.....6
1.5 – Relações entre o Substrato e a Camada Epitaxial.....9
1.6 – Preparação da Amostra e Condições de Crescimento.....12

Capítulo 2 – Crescimento de Estruturas sob Tensão.....15
2.1 – Introdução.....16
2.2 – Tensão e Deformação.....18
2.3 – Efeito da Tensão sobre a Estrutura de Bandas.....23

Capítulo 3 – Técnicas de Caracterização.....26
3.1 – RHEED.....27
3.1.1 – Introdução.....27
3.1.2 – Formulação de von Laue e Esfera de Ewald.....28
3.1.3 – Oscilações RHEED.....32
3.2 – Microscópio de Força Atômica.....35
3.2.1 – Introdução.....35
3.2.2 – Movimentação do "Scanner" e Sistema de Detecção.....35
3.2.3 – Ponta e Cantilever.....38
3.3 – Fotoluminescência.....40
3.3.1 – Introdução.....40
3.3.2 – Arranjo Experimental.....42

Capítulo 4 – Propriedades de Pontos Quânticos.....44
4.1 – Introdução.....45
4.2 – Crescimento de Pontos Quânticos de InAs.....46
4.2.1 – Preparação da Amostra.....46
4.2.2 – Modos de Crescimento de Filmes sob Tensão.....47
4.2.3 – Formação de Pontos Quânticos de InAs.....49
4.3 – Propriedades Morfológicas.....50
4.4 – Propriedades Ópticas.....53
4.4.1 – Níveis de energia e Densidade de Estados.....53
4.4.2 – Processos de Recombinação.....57

Capítulo 5 – Crescimento e Caracterização Morfológica.....60
5.1 – Objetivos da Tese.....61
5.2 – Amostras Crescidas.....61
5.2.1 – Imprecisões na quantidade de InAs Depositado.....61
5.2.2 – Utilização da Inomogeneidade do Fluxo de In.....63
5.2.3 – Estrutura das amostras.....65
5.3 – Resultados da Caraterização Morfológica.....68

Capítulo 6 – Caracterização Óptica.....82
6.1 – Introdução.....83
6.2 – Apresentação e Discussão dos Resultados.....85
6.2.1 – Medidas em Várias Regiões da Amostra.....85
6.2.2 – Medidas em Função da Potência de Excitação.....90
6.2.3 – Medidas em Função da Temperatura.....98
6.2.4 – Síntese dos Resultados da Caracterização Óptica.....101

Conclusão.....103
Referências.....104

Capítulo 1

Crescimento Epitaxial

Neste capítulo serão discutidos alguns dos aspectos básicos do crescimento epitaxial por MBE. O objetivo do capítulo é apresentar uma visão geral do sistema usado para o crescimento das amostras dessa tese e introduzir alguns pontos fundamentais da epitaxia, tais como os processos de superfície e as condições de crescimento. Também serão discutidas as idéias gerais que norteiam os principais modelos de crescimento e como esses modelos foram pesquisados. Referências interessantes sobre esses tópicos serão indicadas para uma investigação mais detalhada de pontos específicos.

1.1 - Introdução

A denominação epitaxia por feixe molecular (MBE, "molecular beam epitaxy") surgiu pela primeira vez em 1970 em trabalhos de A. Y. Cho*. Atualmente, o termo MBE é usado para denotar uma técnica de crescimento de filmes finos que envolve a reação de dois ou mais feixes moleculares com a superfície cristalina de um substrato, sob condições de ultra-alto vácuo (pressão menor que 10^{-9}torr). A denominação, feixe molecular, está associada com a natureza balística dos elementos direcionados para o substrato. E a palavra epitaxia refere-se ao fato de que cada camada cristalina em crescimento tende a seguir a orientação cristalográfica da camada imediatamente anterior. As condições de ultra-alto vácuo são exigidas principalmente pela necessidade de preservação dos feixes durante o processo de crescimento e pela desejável limitação do nível de impureza nas amostras.

A principal característica da técnica MBE é sua capacidade de produzir camadas monocristalinas com precisão atômica. O filme fino obtido a partir do crescimento dessas camadas possui uma larga aplicação na confecção de dispositivos de alta performance, tais como detetores, laseres e circuitos integrados. A produção e o desenvolvimento desses dispositivos motivou a utilização da técnica no crescimento dos mais variados tipos de compostos cristalinos. Entre os semicondutores, os principais são os das famílias III-V, II-VI e IV-IV. Ao longo desta tese, as discussões se restringirão ao crescimento dos elementos III (gálio e índio, principalmente) e V (arsênio).

A primeira tentativa de se produzir estruturas de compostos semicondutores III-V, em meados da década de 50, empregou o método da evaporação, onde a estrutura era obtida a partir da evaporação dos próprios compostos III-V que a integrariam. Por exemplo, uma interface GaAs-AlAs era obtida através da evaporação do composto GaAs seguida da evaporação do composto AlAs. No entanto, nas temperaturas onde a evaporação promove um transporte de massa suficiente para o crescimento, a pressão de vapor dos elementos V é muito maior que a dos elementos III, e consequentemente, a temperatura de evaporação do GaAs adequada para a produção do feixe de arsênio (As) é, em geral, insuficiente para a produção do feixe de gálio (Ga) num crescimento estequiométrico. A primeira tentativa bem sucedida de se obter feixes de As e Ga adequados ao crescimento estequiométrico do composto GaAs foi realizada por Günther[1] em 1958. No método de Günther, os feixes de As e Ga não eram obtidos a partir do composto GaAs, mas sim a partir de cargas individuais de As e Ga puros. Assim, no crescimento do GaAs, a carga de As era mantida em uma temperatura T_1, a carga de Ga em T_2 e o substrato em uma temperatura intermediária T_3, criando uma maneira eficiente de se obter uma razão de fluxos V/III suficiente para o crescimento estequiométrico. A técnica criada por Günther é freqüentemente chamada de método das três temperaturas.

Com essa técnica, Günther foi capaz de obter o crescimento estequiométrico de uma série de compostos III-V binários e ternários. Porém, como os filmes foram depositados sobre substratos de vidro, as camadas crescidas tornaram-se policristalinas. O crescimento de compostos III-V monocristalinos pelo método das três temperaturas só foi obtido em 1968 por Davey e Pankey[2], após uma grande evolução das condições de vácuo do crescimento e da produção de substratos monocristalinos. Assim, o método de Günther,

---

* A.Y. Cho é um dos pioneiros no estudo das interações entre feixes atômicos e moleculares com superfícies cristalinas.

aperfeiçoado pelo desenvolvimento das condições de vácuo, pela fabricação de substratos monocristalinos e pela produção de feixes puros e uniformes, deu origem à técnica que hoje denomina-se MBE.

1.2 – Descrição do Sistema MBE

As amostras usadas nessa tese foram crescidas no sistema MBE da USP de São Carlos. Portanto, a descrição a seguir refere-se à esse sistema e não ao sistema de nosso grupo de pesquisa. No entanto, as idéias básicas apresentadas são válidas para a maioria dos sistemas MBE.

O sistema é constituído por duas câmaras independentes* conectadas por uma válvula especial para ambiente de ultra-alto vácuo (válvula tipo gaveta). A primeira câmara, denominada câmara de entrada e saída, é utilizada na carga e descarga de amostras, e sua principal característica é a freqüente exposição à pressão atmosférica. Porém, como ela pode ser totalmente isolada do restante do sistema, as quebras de vácuo para troca de amostras em nada alteram o ambiente da segunda câmara. No interior da câmara de entrada, é possível acomodarem-se simultaneamente quatro blocos de molibdênio em um sistema de carrossel, onde cada bloco pode ser manipulado individualmente através de um braço mecânico tipo baioneta. No interior do sistema, as amostras a serem crescidas encontram-se fixadas sobre os blocos de molibdênio, que por sua vez são sustentados pelo carrossel. O molibdênio é freqüentemente usado para a fabricação de blocos de suporte de amostras em razão da boa condução térmica, da resistência à altas temperaturas e da baixa pressão de vapor desse material.

É na segunda câmara, denominada câmara de crescimento, que a deposição do filme de fato ocorre. Em seu interior, a amostra fixada ao bloco é sustentada por um suporte que a posiciona em frente às células de efusão, de onde são gerados os feixes (figura 1.1). O sistema possui seis células de Knudsen: duas delas preenchidas com As, uma com Ga, uma com In, uma com Al (alumínio) e uma com Si (silício). Esta última, é usada para a produção de camadas dopadas. À frente de cada célula, há um obturador móvel ("shutter") de acionamento manual♦, usado para a interrupção e liberação de cada um dos feixes incidentes envolvidos no crescimento. Um canhão de elétrons de alta energia é posicionado de modo a permitir uma incidência rasante (1°-2°) do feixe sobre a superfície e a projeção do padrão de difração em uma tela fluorescente localizada no lado oposto.

As condições de vácuo são possíveis graças a um conjunto de bombas acopladas a cada uma das câmaras. Para a obtenção do vácuo preliminar, que parte em geral da pressão atmosférica, há um par de bombas de adsorção capaz de levar o sistema a pressões da ordem de 10^{-4} torr. Duas bombas iônicas, uma na câmara de entrada e outra na câmara de crescimento, também integram o sistema. A bomba iônica da câmara de entrada possui uma potência de bombeamento de 120 l/s enquanto a da câmara de crescimento bombeia numa

---

* Outros sistemas mais sofisticados possuem uma ou duas câmaras adicionais para tratamentos térmicos ou caracterização "in situ".

♦ Alguns sistemas, como o de nosso grupo, possuem acionamento pneumático automatizado que permite uma maior precisão na espessura do filme depositado.

taxa de 400 l/s. Há ainda, acoplada à câmara de entrada, uma bomba turbo molecular que auxilia as bombas de adsorção nas freqüentes recuperações de vácuo (todas as vezes que amostras são retiradas ou introduzidas no sistema). Por fim, o sistema de bombeamento se completa com uma bomba de sublimação de titânio situada no interior da câmara de crescimento. Esse tipo de bomba é muito importante na eliminação de impurezas do ambiente e é altamente eficiente para a remoção das moléculas de O_2, N_2, CO_2, H_2, CO, e H_2O. Um painel criogênico, dentro do qual circula nitrogênio líquido, também desempenha um papel relevante na obtenção do alto nível de vácuo exigido pelo sistema. Na verdade, esse painel possui duas partes independentes, uma que circunda a região central da câmara de crescimento e outra que envolve as células de efusão. Essa segunda parte do painel tem, além da função que diminuir a pressão no interior da câmara pela atuação de sua superfície fria, a função adicional de promover a isolação térmica entre as diferentes células de efusão que, durante o crescimento, podem estar em temperaturas muito diferentes.

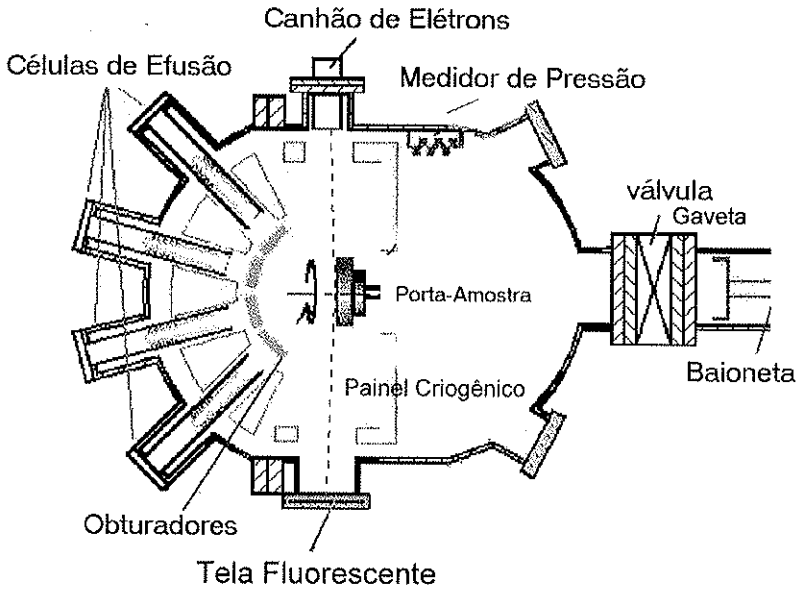


Figura 1.1 – Esboço das principais partes do interior de uma câmara de crescimento padrão (vista de cima).

Um conjunto de medidores de pressão (Pirani, Bayard-Alpert) é responsável pelo monitoramento das condições de vácuo do sistema e encontra-se distribuído nas duas câmaras do sistema. Além disso, a determinação dos elementos químicos que fazem parte do ambiente da câmara de crescimento é realizada por um espectrômetro de massa quadrupolar.

Uma descrição mais detalhada do funcionamento e da operação de cada um dos tipos de bombas de vácuo e dos detetores de pressão empregados em sistemas MBE pode ser encontrada em uma tese de mestrado recém apresentada em nosso grupo[3]. Informações mais completas a respeito do sistema MBE da USP de São Carlos podem ser obtidas na tese de doutorado de P. P. Gonzalez[4].

1.3 – Processos de Superfície

No processo de crescimento por MBE, o substrato e todas as espécies químicas (As_4, Ga, In, etc.) dirigidas à superfície do filme em crescimento estão em diferentes temperaturas. Poder-se-ia, portanto, esperar que a formação de um filme sempre ocorra muito fora do equilíbrio térmico, já que o equilíbrio pressupõe a existência de um estado isotérmico. Por outro lado, apesar das diferenças iniciais de temperatura, a formação do filme cristalino é precedida por um imenso número de processos de superfície, que poderiam promover a acomodação térmica das espécies, ou seja, os átomos e moléculas adsorvidos sobre o substrato poderiam trocar energia entre si, e com a superfície, aproximando o sistema do equilíbrio termodinâmico, e só então serem incorporados. Como será discutido a seguir, a proximidade do equilíbrio durante a formação do cristal possui um papel importante na qualidade do filme, e portanto, foi um dos tópicos mais estudados nos estágios iniciais do desenvolvimento da técnica MBE.

A taxa de chegada dos átomos na superfície do substrato é descrita pelo fluxo de incidência, que dá o número de átomos que atingem o substrato por unidades de área e tempo. Para o crescimento MBE de compostos semicondutores típicos[5], esses fluxos estão na faixa de 10^{18}-10^{20} átomos m^{-2} s^{-2}. Uma vez sobre o substrato, os elementos são envolvidos em diversos tipos de processos de superfície. Estes processos estão ilustrados na figura 1.2 e pode-se destacar cinco deles como os mais importantes no crescimento MBE:

1. adsorção dos átomos e moléculas que atingem a superfície do substrato;
2. migração dos átomos e das moléculas adsorvidas;
3. dissociação das moléculas adsorvidas;
4. incorporação dos átomos na rede cristalina;
5. desadsorção dos elementos não incorporados.

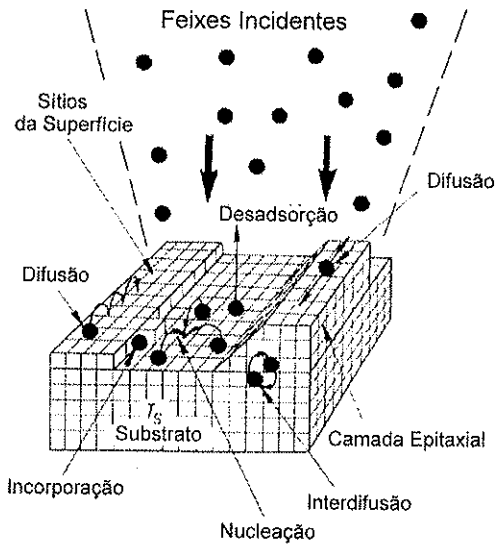


Figura 1.2 – Ilustração dos processos de superfície presentes durante o crescimento epitaxial.

Sobre a superfície do cristal existe um grande número de regiões, denominadas sítios, onde os átomos ou moléculas adsorvidos possuem uma alta probabilidade de interação (a figura 1.2 mostra esquematicamente tais regiões). Um sítio pode ser criado por uma ligação química pendente, uma vacância, um degrau, etc. A interação entre um átomo adsorvido com a superfície do substrato ocorre na presença dos sítios e pode ser separada em dois tipos. Se a interação é mantida sem que haja transferência de elétrons entre o elemento adsorvido e a superfície, e a força que mantém a interação é do tipo van der Waals, então, o átomo encontra-se fisicamente adsorvido. Por outro lado, se a interação é tal que há transferência de elétrons, caracterizando uma reação química, então o estado do átomo é dito quimicamente adsorvido. Em geral, a energia de ligação de um estado quimicamente adsorvido é maior que a de um estado fisicamente adsorvido, de modo que um átomo fisicamente adsorvido pode, através de interações na superfície, receber uma quantidade de energia suficiente para ser desadsorvido. O estado quimicamente adsorvido, por sua vez, tende a ser mais estável e corresponde, de fato, à incorporação no cristal.

Os primeiros estudos dos processos de superfície estiveram associados com a investigação da proximidade do equilíbrio termodinâmico no processo de crescimento. Arthur e Brown[6] mostraram que a velocidade média de átomos de Ga sobre a superfície do GaAs em crescimento poderia ser descrita por uma função de distribuição de Maxwell-Boltzmann correspondente à temperatura da superfície do GaAs, indicando a existência de equilíbrio térmico. Considerando o grau de uniformidade do filme cristalino formado por MBE, Heckingbottom et al.[7] demonstraram que a incorporação dos átomos e moléculas no cristal deve ocorrer quando o sistema já está próximo de um estado de equilíbrio que minimiza a energia da superfície. Esse argumento apoia-se no fato do crescimento se processar em baixas velocidades e também na grande difusão dos elementos adsorvidos sobre a superfície. Considerando apenas esses fatores, para uma taxa de incidência típica de uma monocamada por segundo (1MC/s), um átomo de Ga sobre um substrato de GaAs a 600°C pode realizar aproximadamente um milhão de trocas entre sítios antes de ser incorporado definitivamente no cristal, o que proporciona uma oportunidade adequada para o alcance do estado isotérmico de mais baixa energia. Na verdade, muito se tem discutido a respeito da proximidade do equilíbrio termodinâmico durante a formação das camadas cristalinas, porém, ainda não existem resultados totalmente seguros e inquestionáveis a esse respeito. Atualmente, tem-se aceito a idéia de que deve existir ao menos um equilíbrio parcial entre a camada em crescimento e o substrato, afim de se justificar a homogeneidade e perfeição cristalina apresentada pelos filmes crescidos por MBE.

1.4 - Modelos de Crescimento

O estudo dos processos envolvidos na formação de camadas cristalinas de compostos III-V iniciou-se com os trabalhos de J. R. Arthur[8,9]. Basicamente, os experimentos baseavam-se na incidência de feixes moleculares sobre a superfície, e na detecção do fluxo de desadsorção. O maior problema nesse tipo de análise está relacionado com a dificuldade em se distinguir o sinal realmente proveniente da superfície, daquele do "background" de gases presente na câmara. No entanto, Arthur foi capaz de estudar a desadsorção do Ga e

As_2 a partir da superfície do GaAs realizando uma modulação do feixe incidente e então relacionando a freqüência de modulação com o sinal captado por um espectrômetro de massa. Antes, porém, de se apresentar os resultados encontrados por Arthur, é útil definir uma grandeza, β, chamada coeficiente de fixação ("sticking coefficient") como:

$$\beta = \frac{N_{ad}}{F} \quad , \tag{1.1}$$

onde N_{ad} é o número de átomos ou moléculas adsorvidas e F é o fluxo total incidente. Incidindo fluxos de Ga e As_2 (alternadamente) sobre a superfície cristalina do GaAs, Arthur obteve as seguintes constatações:

I – O coeficiente β para o Ga (β_{Ga}) é sempre maior que zero e torna-se igual a um abaixo de 480°C*;

II – O coeficiente β para o As_2 (β_{As2}) só é significativo em dois casos:

a – quando é feita uma deposição prévia de Ga sobre a superfície;

b – quando o substrato é aquecido acima de 500°C.

A observação I indica que o Ga tende a condensar-se sobre a superfície do GaAs quando é mantido um fluxo incidente. Se a temperatura está abaixo de 480°C a adsorção do fluxo incidente é total (β_{Ga}=1), mas mesmo em temperaturas mais elevadas essa adsorção é significativa. De maneira oposta, o observação II mostra que o As_2 incidindo sobre o GaAs não tende a condensar-se, sendo "refletido" (i.e. diretamente desadsorvido) pela superfície. Exceto, porém, quando a superfície está coberta com Ga (observação II-a), pois nesse caso o As_2 que atinge o substrato reage com a população de Ga existente, produzindo o composto GaAs, e sua desadsorção diminui bruscamente. Segundo Arthur, a magnitude da redução da desadsorção (aumento da adsorção) depende da dosagem de Ga, e para uma quantidade da ordem de uma monocamada (1MC) a adsorção é completa (β_{As2}=1). Diante disso, é correto afirmar que a fixação de moléculas de As_2 sobre o GaAs ocorre na presença de átomos de Ga sobre a superfície. Nessa direção, Arthur interpretou a observação II-b, de que o As_2 é também fixado se a temperatura do substrato for maior que 500°C, como resultado da existência de uma população de Ga na superfície, deixada pela evaporação do As que fazia parte do substrato, já que nesse caso observou-se a fixação do As (β_{As2}>0) sem qualquer recobrimento prévio da superfície com átomos de Ga. Assim, com base nesses resultados, Arthur aponta o seguinte raciocínio para se chegar à condição adequada ao crescimento estequiométrico do GaAs: *no composto binário GaAs, há um átomo de Ga para cada um de As. Portanto, na ausência de quaisquer perdas (desadsorção), a estequiometria exata é obtida quando o fluxo atômico de Ga (J_{Ga}) for igual ao dobro do fluxo molecular de As_2 (J_{As2}).* Na prática, no entanto, a desadsorção está sempre presente, sobretudo a do As_2, que possui duas partes: uma devida à dissociação do GaAs em altas temperaturas (conforme II-b) e outra devida às moléculas incidentes que deixam a

* Os valores absolutos de temperatura expressos em livros e artigos não devem ser aceitos como referências exatas, já que o valor encontrado para essa grandeza é fortemente dependente da instrumentação usada para sua medida. Isso torna-se mais crítico quando se observa que os experimentos de Arthur foram realizados a cerca de 25 anos atrás. A dinâmica do crescimento baseada nas observações de Arthur, no entanto, é válida e coerente com os resultados atuais.

superfície antes de serem incorporadas. Sendo assim, com o objetivo de se repor tais perdas de As, a relação $J_{Ga}<2J_{As2}$ deve ser mantida, sendo que qualquer excesso de As_2 é naturalmente reevaporado (conforme II). Com base em seus resultados, Arthur propôs um modelo de crescimento para o GaAs que envolve as seguintes reações:

$$As_{2(g)} \leftrightarrow As_2^* \qquad \text{(i)}$$

$$As_2^* + 2V^*_{(As)} \leftrightarrow 2As^*_{(As)} \qquad \text{(ii)}$$

$$As_{(volume)} \rightarrow As^*_{(As)} \qquad \text{(iii)}$$

$As_{2(g)}$ indica o arsênio incidente na fase gasosa, e $As_{(volume)}$ diz respeito ao arsênio presente no volume cristalino abaixo da superfície. O asterisco denota as espécies da superfície: As_2^* indica moléculas adsorvidas na superfície, $V^*_{(As)}$ diz respeito aos sítios vagos de As na superfície e $As^*_{(As)}$ representa os sítios de As ocupados. As flechas de duplo sentido indicam a possibilidade de reações inversas, como a desadsorção do As_2 (i) e a formação de As_2 a partir de dois átomos de As já incorporados (ii).

Com os trabalhos posteriores de Foxon e Joyce[10,11], o modelo de Arthur sofreu algumas alterações, como por exemplo a inclusão da possibilidade de formação da espécie tetramérica As_4 antes da desadsorção do arsênio em baixas temperaturas (~330°C). No entanto, talvez a maior contribuição de Foxon e Joyce nesse tópico da física do crescimento MBE tenha sido dada através da modelação do sistema Ga-As_4-GaAs. Apesar de Arthur ter lidado apenas com fluxos de arsênio dimérico (As_2), é possível, e na verdade até mais comum atualmente, o uso de feixes tetraméricos (As_4)♦. A figura 1.3 ilustra os processos envolvidos no crescimento do GaAs a partir de um feixe tetramérico de arsênio. Segundo esse modelo, a dissociação das moléculas de As_4 ocorre através de uma aproximação de duas dessas moléculas na vizinhança de átomos de Ga. Assim, a partir de duas moléculas de As_4 (totalizando oito átomos de As), quatro são incorporados na rede cristalina do GaAs e os quatro restantes desadsorvem-se na forma de As_4. Isto é consistente com a observação de que o valor máximo do coeficiente de fixação para o As_4 é 0,5.

♦ O fluxo de As_2 utilizado por Arthur foi obtido a partir da evaporação de uma carga de GaAs. O inconveniente desse método é a presença de um fluxo concomitante de Ga que não pode ser reduzido para menos de 15% do total do feixe incidente. Um fluxo de arsênio tetramérico, por outro lado, é obtido simplesmente pela sublimação de uma carga do elemento As puro (ao invés de GaAs). Atualmente, o fluxo de As_2 vem sendo produzido a partir do fluxo de As_4 através da quebra das moléculas tetraméricas em células especiais chamadas de "cracker cells".

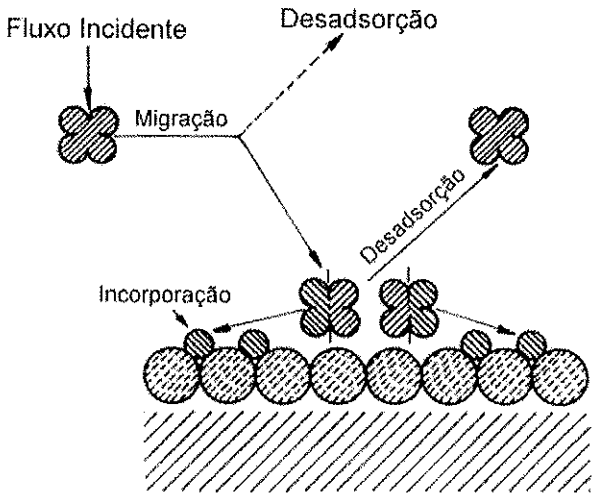


Figura 1.3 – Modelo para incorporação de moléculas tetraméricas de arsênio (As_4) em uma superfície de GaAs na presença de átomos de Ga.

1.5 – Relações entre o Substrato e a Camada Epitaxial

No crescimento epitaxial, os elementos depositados tendem a produzir um filme no qual o arranjo dos átomos seja o mesmo exibido pela superfície do substrato. Assim, a superfície cristalina tem um papel fundamental no processo de crescimento por MBE, já que o filme é formado a partir das interações dos elementos adsorvidos sobre ela. Muitos resultados experimentais têm mostrado que a orientação do substrato tem um importante papel no crescimento de compostos III-V, sobretudo na incorporação de dopantes. A orientação do substrato pode influenciar as propriedades ópticas e elétricas das heteroestruturas, uma vez que diferentes orientações podem produzir diferentes estruturas de banda (em poços quânticos, por exemplo). A maior parte dos efeitos da orientação cristalográfica do substrato sobre as propriedades das camadas pode ser entendida através da análise da geometria das ligações químicas sobre a superfície nas diferentes orientações. A figura 1.4 mostra essa geometria para algumas orientações particulares da superfície do GaAs. Um exemplo da influência da orientação do substrato sobre as propriedades do filme pode ser dado considerando-se um substrato de GaAs(111), isto é, um substrato de GaAs com a superfície paralela ao plano cristalino (111). Conforme mostra a figura 1.4a, a superfície pode exibir a face (111)A, terminada em átomos de Ga, ou (111)B, terminada em átomos de As. Se então for realizada uma dopagem com átomos de Si (elemento da família IV) sobre a superfície de GaAs(111)A, os átomos de Si se ligarão aos de Ga, ocupando sítios onde deveriam estar átomos de As, e portanto, tornando o filme dopado do tipo p. Por outro lado, se a deposição for sobre a superfície GaAs(111)B, os átomos de Si deverão ocupar sítios de átomos de Ga, e então dopar o filme negativamente (tipo n). Esses resultados foram comprovados experimentalmente por A. Y. Cho et al.[12].

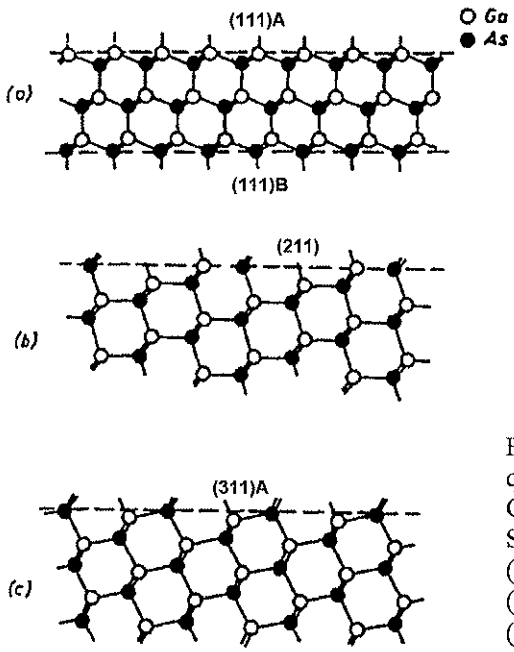


Figura 1.4 – Disposição das ligações químicas em superfícies cristalinas de GaAs sob diferentes orientações. Superfícies (111) (a); (211) (b) e (311)A (c). Em (a) são mostradas as superfícies (111)A, terminada em átomos de Ga, e (111)B, terminada em As.

Um outro fator importante para a formação do filme, e que está relacionado com a orientação do substrato, diz respeito à planicidade da superfície. Quando o substrato tem a orientação de um plano da rede cristalina de baixo índice de Miller, tal como (100), (111), etc., a superfície é atomicamente lisa e é dita nominalmente orientada. No entanto, a superfície do substrato pode ser obtida a partir de um corte levemente inclinado (de alguns graus) em relação a um plano de baixo índice, obtendo-se substratos vicinais (desorientados). Nesse caso, a superfície apresenta degraus de uma monocamada de altura separados por terraços planos (figura 1.5). Os degraus são regiões preferenciais para a incorporação dos átomos envolvidos na deposição, e portanto, a dinâmica do crescimento sobre este tipo de superfície é diferente da esperada para um substrato nominalmente orientado.

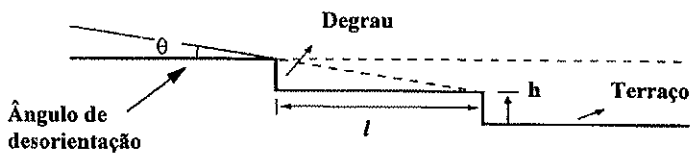


Figura 1.5 – Representação esquemática da disposição dos degraus de altura h e terraços de largura l sobre a superfície de um substrato desorientado de θ graus.

A maior parte do conhecimento dos detalhes da estrutura de superfícies semicondutoras cristalinas (especialmente (100), que é a orientação empregada nas amostras dessa tese) só pôde ser obtida nos últimos dez anos graças ao surgimento de técnicas de microscopia de alta resolução que possibilitaram o estudo de superfícies em nível atômico (STM, "scanning tunneling microscope"; AFM, "atomic force microscope"; etc.).

Em semicondutores com estrutura "zincblende", cada átomo de uma espécie do interior do volume cristalino realiza ligações covalentes numa configuração tetraédrica, com os quatro vizinhos mais próximos de outra espécie. A ligação é formada pelo compartilhamento de dois elétrons, um de cada átomo participante. Os pares de elétrons tendem a se localizar parcialmente na região entre os átomos ligados e possuem "spins" anti-paralelos. Em uma superfície, no entanto, a ausência das camadas superiores impossibilita a saturação completa das quatro ligações covalentes de cada átomo, deixando-se duas ligações não saturadas ("Dangling Bonds", DB's) nos átomos da superfície. O não compartilhamento de parte dos elétrons dos átomos superficiais, em razão da formação de DB's, impõe um caráter metálico que eleva a energia total da superfície. Assim, dois processos de reestruturação denominados relaxação e reconstrução podem ocorrer como resultado da tendência natural do sistema de baixar a energia da superfície. A relaxação é um rearranjo atômico da superfície que conserva a simetria da célula unitária do interior do cristal, produzindo uma estrutura 1×1. Ela está presente, principalmente, em superfícies não polares*, onde o problema das ligações não saturadas é resolvido através de transferência de carga entre cátions e ânions, que estão presentes em mesmo número sobre a superfície e possuem cargas complementares. Já a reconstrução é uma reordenação que promove um incremento da célula unitária superficial em relação à célula do volume, conduzindo à uma estrutura $m\times n$ vezes maior que a da célula do volume. Ao contrário da relaxação, a reconstrução ocorre somente em superfícies polares, onde o plano atômico mais externo possui átomos de uma única espécie (cátions ou ânions), e a saturação das ligações pendentes não pode ser obtida por simples transferência de carga entre eles. Um remanejamento mais complexo, envolvendo compartilhamento e/ou remoção de átomos da superfície para expor a camada inferior é necessário, criando um ambiente não-polar onde a troca de carga entre cátions e ânions seja possível. Sobre superfícies (100), a formação da reconstrução envolve a aproximação de átomos de mesma espécie, resultando na produção de dímeros (figura 1.6a), e na formação de vacâncias de um ou mais átomos (figura 1.6b).

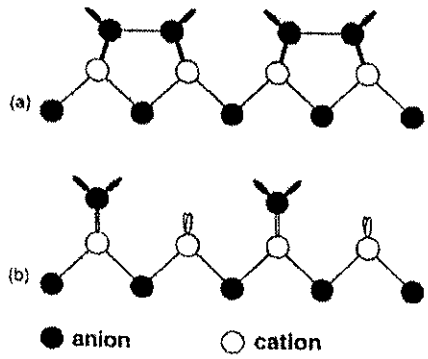


Figura 1.6 – Visão lateral esquemática de uma superfície (100) terminada em ânions e reconstruída com (a) dímeros e (b) vacâncias de átomos da superfície.

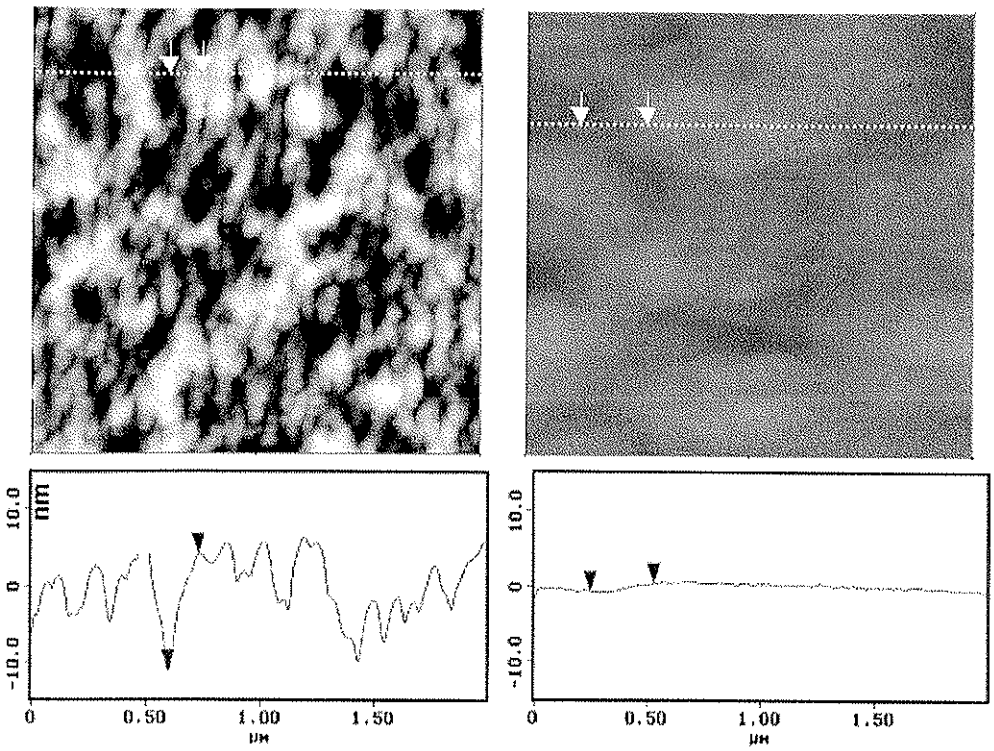
O resultado final da disposição dos átomos superficiais após a reconstrução varia sensivelmente com as condições da superfície (temperatura, composição química, etc.), porém, há um método[13] prático capaz de prever a formação das principais reconstruções presentes em compostos III-V e II-VI a partir de uma regra de contagem de elétrons na

* Superfícies não polares são as que terminam em um plano com o mesmo número de átomos de diferentes espécies (por exemplo: GaAs(110)). Por outro lado, superfícies polares possuem átomos de uma mesma espécie: cátions ou ânions (por exemplo: GaAs(100)).

superfície. Uma notação criada por Wood[14] descreve claramente cada possível reconstrução em uma superfície cristalina. Segundo essa notação, uma superfície denotada por GaAs(100)-c(m×n) indica que um cristal de GaAs, com superfície paralela ao plano (100), possui uma simetria de superfície, devido à reconstrução, cuja célula unitária é m×n vezes maior que a do interior do cristal. A letra "c" está presente para indicar se a célula unitária superficial é centrada. A reconstrução possui um impacto importante sobre os processos superficiais tais como adsorção, desadsorção, dissociação, migração, etc. O fato da ocorrência de uma determinada reconstrução ser altamente sensível às condições de crescimento[15] torna sua identificação uma fonte de informações a respeito das reais condições sob as quais a deposição do filme está ocorrendo. O monitoramento da reconstrução pode ser feito durante o crescimento pelo RHEED ("reflection high-energy electron diffraction"), através da observação do padrão de difração exibido pela superfície quando bombardeada por um feixe de elétrons. O RHEED é a principal ferramenta no controle do crescimento de camadas epitaxiais e na produção de pontos quânticos e, portanto, será abordado detalhadamente mais tarde (capítulo 3).

1.6 – Preparação da Amostra e Condições de Crescimento

Antes de ser introduzido no sistema MBE, o substrato cristalino apresenta uma camada de óxido sobre a superfície devido à exposição às condições atmosféricas. Portanto, estando o sistema em condições de ultra-alto vácuo, com os painéis criogênicos devidamente preenchidos com nitrogênio líquido, e as células de efusão nas temperaturas adequadas ao crescimento, inicia-se o aquecimento do substrato afim de se remover o óxido e preparar a superfície para o crescimento do filme. Em substratos de GaAs, a desoxidação ocorre em torno de 580°C. A eliminação total do óxido cria uma rugosidade de 50-100Å sobre a superfície, conforme ilustra a figura 1.7a. Como será discutido no capítulo 3, o padrão de difração do RHEED é altamente sensível ao surgimento dessa rugosidade, de modo que a observação do padrão durante o aquecimento do substrato é suficiente para indicar o momento onde a desoxidação foi total. Após a eliminação completa do óxido, a superfície, apesar de rugosa, é totalmente monocristalina, e o substrato está pronto para a epitaxia. A alta temperatura do substrato durante a deposição permite que os átomos adsorvidos difundam-se suficientemente sobre a superfície a fim de acessarem os sítios preferenciais de incorporação. Essa característica do crescimento faz com que a superfície, inicialmente rugosa (após a desgazeificação), torne-se atomicamente plana após o crescimento de algumas dezenas de monocamadas (fig. 1.7b). Em geral, a quantidade de GaAs depositada sobre a superfície recém desoxidada, a fim de torná-la plana o bastante para o crescimento das estruturas de interesse, é chamada de camada "buffer". A obtenção de uma superfície atomicamente plana e de aparência espelhada após o crescimento de algumas monocamadas indica que a razão de fluxos As/III foi suficiente para garantir que o excesso



(a) (b)

Figura 1.7 - . Imagens AFM* (2×2 µm^2) de um substrato desgazeificado (a), e após o seu recobrimento por um "buffer" de GaAs de 300Å (b). Abaixo de cada imagem uma linha de perfil da superfície dá uma visão da ordem de grandeza da rugosidade: ~ 130Å (a) e ~ 10Å (b), e a linha pontilhada nas imagens mostra onde o perfil foi observado.

de As repusesse a reevaporação desse elemento e ao mesmo tempo impedisse a formação de aglomerados do elemento III♦. Esses aglomerados destroem a estequiometria do crescimento e criam rugosidades indesejáveis na superfície. A temperatura do substrato, por sua vez, deve ser alta o suficiente para permitir que os átomos adsorvidos difundam sobre a superfície e ocupem sítios preferenciais. Nessas condições, se diz que o crescimento é estabilizado por arsênio. Quando, porém, há um excesso do elemento III, o crescimento pode ser estabilizado por Ga, no crescimento de GaAs, ou estabilizado por In, no crescimento de InAs. No crescimento do GaAs, a estabilização por Ga implica, em geral, na formação de gotas ("droplets"), devendo portanto ser evitada. Como a reevaporação de As da superfície depende da temperatura do substrato, então a razão As/III que assegura o crescimento estabilizado por As também é uma função da temperatura. Sob esse aspecto, o conhecimento do diagrama de fase[16] é muito útil para se estabelecer as condições de crescimento no regime estabilizado por As. Na figura 1.8, é apresentado o diagrama de fase para o GaAs. Como o aumento da temperatura de crescimento eleva a difusão dos átomos

* Como o AFM será uma das principais técnicas de caracterização das amostras dessa tese, será realizada uma discussão mais detalhada da técnica no capítulo 3.

♦ No caso do Ga, esses aglomerados são denominados "Ga droplets".

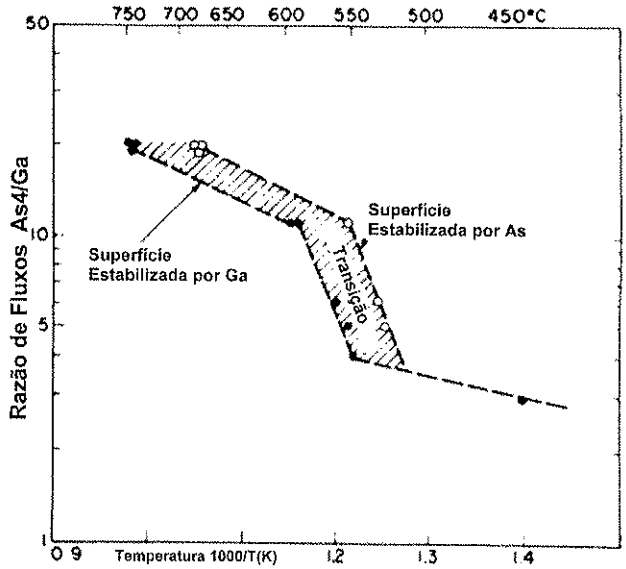


Figura 1.8 – Razão de fluxos As_4/Ga como função da temperatura do substrato, indicando as regiões onde o crescimento sobre GaAs(001) é estabilizado por arsênio e por gálio.

sobre a superfície, o que por sua vez favorece a qualidade do filme♦, há uma tendência de se empregar condições de crescimento que permitam maximizar a temperatura do substrato. O limite superior da temperatura é controlado pela disponibilidade do fluxo de As incidente, que, como já mencionado, deve ser suficiente para compensar a reevaporação de As da superfície aquecida. Por outro lado, se a temperatura for muito elevada, a reevaporação dos elementos III também deve ser considerada, pois a perda de elementos III implica em alterações na velocidade de crescimento. Para o crescimento de GaAs, a temperatura típica está entre 560-600°C e para o InAs, está em torno de 480-520°C.

♦ A constatação de que o incremento da temperatura favorece (até certo limite) a qualidade do filme é refletida, por exemplo, em medidas de fotoluminescência[17].

Capítulo 2

Crescimento de Estruturas sob Tensão

Neste capítulo serão abordados os efeitos da tensão e da deformação sobre a estrutura cristalina de filmes epitaxiais no crescimento de materiais com desacordo de parâmetro de rede. A motivação para o tratamento desse tema vem do fato de que os pontos quânticos, que são o foco dessa tese, são estruturas formadas a partir de filmes dessa natureza. O capítulo também tem o objetivo de discutir alguns pontos importantes do crescimento sob tensão, tais como os conceitos de "misfit" e de crescimento coerente. Alguns resultados do efeito da tensão sobre a estrutura de banda dos materiais são comentados ao final do capítulo.

2.1 - Introdução

Os átomos de gálio e arsênio, num filme cristalino de GaAs, estão dispostos em uma rede do tipo "zincblende", onde cada átomo de As da rede realiza ligações químicas covalentes com os quatro átomos de Ga que são seus vizinhos mais próximos (e de modo análogo, cada átomo de Ga realiza ligações com os quatro átomos de As de sua vizinhança). O comprimento das ligações As-Ga estabelece o espaçamento interatômico de equilíbrio do cristal, e o comprimento da aresta da célula convencional, denominado parâmetro de rede, é utilizado como unidade para expressar-se as distâncias interatômicas e interplanares da estrutura. Por exemplo, a distância entre vizinhos mais próximos em uma rede "zincblende" é $\sqrt{3}a/4$, e a distância entre dois planos sucessivos de átomos da mesma espécie, denominada monocamada (MC), é $a/2$, onde a é o parâmetro de rede. A figura 2.1 mostra esquematicamente a disposição dos átomos de As e Ga na célula convencional do GaAs, destacando as distâncias correspondentes ao parâmetro de rede e à monocamada.

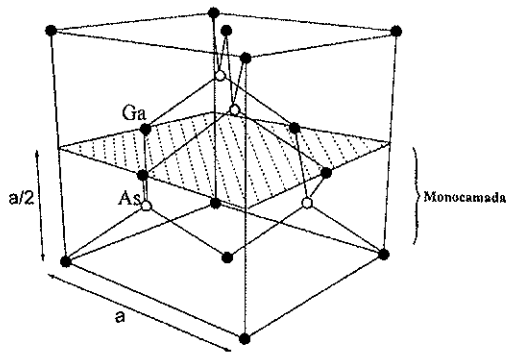


Figura 2.1 – Célula convencional da rede "zincblende" do composto binário GaAs. Na figura estão indicadas as distâncias referentes ao parâmetro de rede e à monocamada.

O cristal de InAs é totalmente análogo ao de GaAs, possuindo a mesma estrutura cristalina. Porém, como o comprimento das ligações As-In é maior que o das ligações As-Ga, então o espaçamento interatômico de equilíbrio na rede do InAs é maior que aquele do GaAs. Na verdade, vários compostos binários III-V, tais como AlAs, InP, GaP, etc., são estruturalmente análogos ao GaAs. A tabela 2.1 apresenta os parâmetros de rede de algumas dessas estruturas.

Material	**Parâmetro de rede (Å)**
GaP	5,450
GaAs	5,653
AlAs	5,660
InP	5,869
InAs	6,058

Tabela 2.1 – Parâmetros de rede (em ordem crescente) de alguns dos principais compostos binários III/V.

A técnica de crescimento MBE permite a produção de filmes onde diferentes ligas binárias (GaAs, InAs, etc.) podem ser combinadas para a formação de um composto misto, chamado de liga ternária. Uma liga ternária $III^1_xIII^2_{1-x}V$ é obtida mantendo-se fluxos simultâneos dos elementos III^1, III^2 e V durante o crescimento, e a fração de cada um dos elementos III na liga é proporcional à razão entre seus fluxos. Quando a liga ternária $In_xGa_{1-x}As$ (que é o sistema de interesse nessa tese) é obtida a partir da incidência de fluxos de In, Ga e As, o parâmetro de rede adotado pelo filme será, de acordo com a lei de Vegard[18], a média dos parâmetros de rede do GaAs e do InAs ponderada pelas frações desses elementos na liga:

$$a_{InGaAs} = (1-x)a_{GaAs} + xa_{InAs}$$

onde x é a fração de In, 1-x é a fração de Ga, e a_{GaAs} e a_{InAs} são os parâmetros de rede das ligas binárias GaAs e InAs, respectivamente. Assim, a liga $In_xGa_{1-x}As$ pode ser interpretada como um cristal ideal (ou virtual) com parâmetro de rede a_{liga}, dado pela lei de Vegard. De fato, medidas de raio-x[19] mostram que a distância de segundos vizinhos entre átomos do grupo III (ou entre átomos do grupo V) na rede é muito próxima de $a\sqrt{2}/2$ que é a distância esperada para um cristal perfeito. Por outro lado, a distância de primeiros vizinhos entre átomos dos grupos III e V é sensivelmente diferente dos $a\sqrt{3}/4$, que é o valor ideal. O que se observa é que as ligações As-Ga são mais curtas, e as ligações As-In mais longas que as ligações ideais do cristal virtual. Este comportamento é coerente, já que as ligações As-Ga num cristal de GaAs são menores que as ligações As-In num cristal de InAs, de modo que a tendência dos átomos de As é a de se manterem mais próximos dos átomos de Ga que dos átomos de In. Assim, ao invés dos átomos de As, Ga e In ocuparem exatamente os sítios previstos para o cristal virtual (onde os átomos de As seriam eqüidistantes dos átomos de In e Ga), eles tendem a aproximar sua disposição segundo aquela das ligas binárias GaAs e InAs, onde o As é mais próximo do Ga que do In. A figura 2.2 mostra um exemplo de um possível tetraedro♦ com cinco átomos presentes numa liga de $In_{0,5}Ga_{0,5}As$. Na figura, o átomo de As ocupa o centro do tetraedro e o espaçamento entre os átomos é o de um cristal "zincblende" perfeito. Nessa configuração, os ângulos das ligações sp^3 do cristal virtual são totalmente preservados em relação àqueles das ligas binárias GaAs e InAs, já que a célula é perfeitamente cúbica. A manutenção dos ângulos exige, no entanto, que os comprimentos das ligações As-Ga e As-In sejam diferentes dos encontrados nas ligas binárias GaAs e InAs. Assim, quando os comprimentos das ligações no cristal virtual são comparados com aqueles nas ligas binárias, as ligações As-In são curtas demais e as ligações As-Ga são muito longas. No entanto, se o átomo de As central fosse deslocado para baixo em relação à posição que ocupa na figura, então os comprimentos das ligações poderiam se aproximar daqueles das ligas binárias, abandonando-se, nesse caso, a preservação dos ângulos. Contudo, o estado real do cristal $In_xGa_{1-x}As$ depende do estabelecimento de uma condição de mínimo de energia para o sistema. As distorções nas ligações químicas, para conservar os ângulos ou os comprimentos, introduzem tensões nos

♦ A figura mostra os quatro átomos da família III ocupando quatro dos oito vértices de um cubo. O tetraedro em questão é formado pela região limitada pelos quatro planos que intersecionam cada trinca de átomos da família III.

inúmeros tetraedros que constituem o cristal, e a energia elástica associada à essas distorções é extremamente relevante para a obtenção do estado de equilíbrio do sistema. Esse tipo de tensão, chamado de tensão microscópica, está presente sempre que houver uma mistura entre diferentes compostos binários III/V para a produção de uma liga ternária.

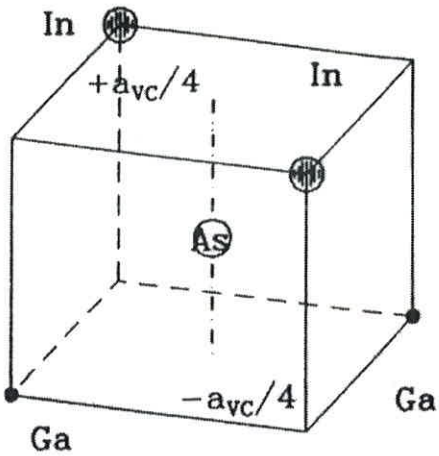


Figura 2.2 – Ilustração da disposição dos átomos de As, Ga e In formando um dos possíveis tetraedros em um cristal virtual de $In_{0,5}Ga_{0,5}As$. Na figura, a_{VC} é o parâmetro de rede do cristal virtual.

Um segundo tipo de tensão, chamado de tensão externa (ou tensão macroscópica), surge quando um determinado composto cristalino A é depositado sobre um segundo composto B que possui um parâmetro de rede diferente do primeiro. Nesse caso, a tensão sobre A é imposta externamente devido ao desacordo na disposição dos átomos na interface entre os dois meios. O papel desse tipo de tensão externa é decisivo para a produção de pontos quânticos, e será discutido em detalhe a seguir.

2.2 - Tensão e Deformação

Quando um filme epitaxial e o substrato sobre o qual ele é crescido possuem a mesma estrutura cristalina e composição química, há um acordo total entre os átomos dos dois meios e a camada depositada reproduz o arranjo de átomos do substrato. Nesse caso, a interface entre a camada epitaxial e o substrato é chamada de coerente. No entanto, na maioria das situações de crescimento, o interesse está justamente na produção de interfaces entre meios que possuem diferenças cristalográficas ou químicas. Mesmo assim, o crescimento tende, ao menos em seus estágios iniciais, a ser coerente. Para que o crescimento de uma estrutura com parâmetro de rede diferente do substrato seja coerente, é necessário algum tipo de deformação nas posições interatômicas da camada epitaxial que a obrigue a dispor seus átomos de modo a adotar o parâmetro de rede do substrato, ao invés

de seu parâmetro de rede natural♦, criando uma interface cristalograficamente perfeita. Em razão das deformações exigidas para o ajuste da camada epitaxial ao substrato, o sistema tende a acumular energia devido à tensão elástica sob a qual é mantido.

Um segundo tipo de interface, chamado de incoerente (ou semi-coerente) pode estar presente entre dois meios que diferem quanto ao parâmetro de rede. Uma interface incoerente apresenta regiões de desacordo entre os parâmetros de rede. Nessas regiões, onde existem numerosas deslocações, cada meio adota seu parâmetro de rede de "bulk". A presença de deslocações, atuando como centros de recombinação não radiativa, prejudica consideravelmente a performance óptica de dispositivos semicondutores. Em seus estágios iniciais, um filme epitaxial tende a ser coerente com o substrato, e a incoerência costuma surgir num estágio posterior, alcançado após certa espessura de filme depositado. Todas as amostras apresentadas e analisadas nessa tese estão na condição de crescimento coerente, onde a ausência de defeitos qualifica a estrutura para a aplicação na produção de dispositivos.

O tratamento das deformações elásticas presentes no crescimento coerente de heteroestruturas III/V pode ser abordado considerando-se um exemplo onde uma fina camada bidimensional de um determinado material é depositada epitaxialmente sobre um substrato espesso de material diferente. Como ilustrado na figura 2.3, na ausência de uma interface comum entre os meios, ambos estão livres de deformação, e portanto, adotam seus respectivos parâmetros de rede de "bulk": a_{epi} e a_{sub}. Se o parâmetro de rede de "bulk" da camada epitaxial for maior que o do substrato, como é o caso ilustrado pela figura 2.3, então a camada deve deformar-se no sentido de reduzir seu parâmetro de rede para que se estabeleça uma interface coerente com o substrato. Como o substrato é muito mais espesso que a camada epitaxial, a tensão média sobre sua superfície tende a ser muito menor que aquela sobre a epicamada, e como a tensão é proporcional à deformação do meio, então o substrato deve se deformar muito menos que a camada epitaxial. Assim, considera-se como uma boa aproximação que, durante o crescimento, todo o desacordo ("misfit") do parâmetro de rede dos dois meios é acomodado por deformações apenas na camada epitaxial, ao invés de deformações compartilhadas entre a epicamada e o substrato♣. Em razão disso, pode-se assumir que toda a energia devido à deformação (responsável pela coerência) armazena-se na rede cristalina da camada epitaxial. Esta é uma situação análoga ao caso de duas molas acopladas, onde, após a aplicação de uma força de tensão, a maior parte da energia se armazena na mola que mais facilmente se deforma.

♦ Parâmetro de rede natural, ou parâmetro de "bulk", é o parâmetro de rede de um filme epitaxial em equilíbrio, na ausência de qualquer interface com um meio de parâmetro de rede diferente.

♣ Em um caso mais geral, onde multicamadas epitaxiais de espessuras semelhantes são crescidas sucessivamente, deve-se considerar a possibilidade das deformações ocorrerem nos dois materiais.

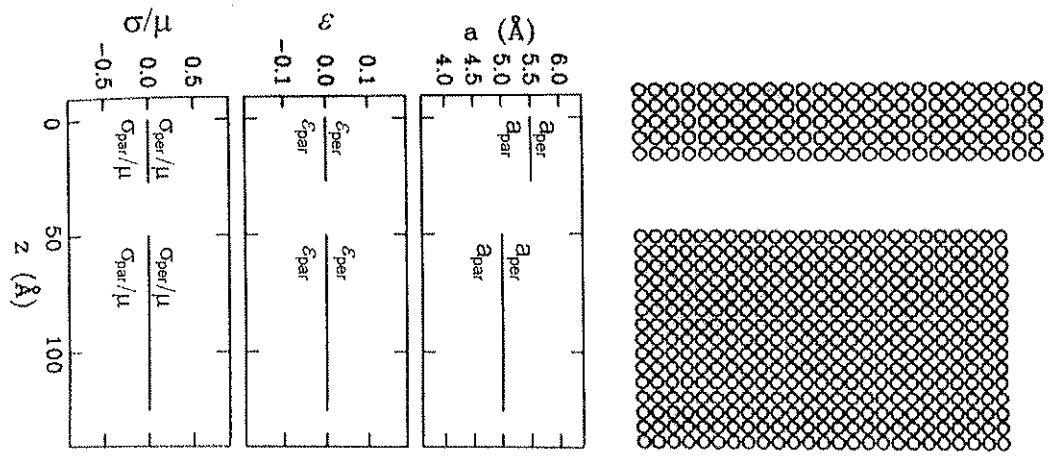


Figura 2.3 - Situação hipotética onde uma camada epitaxial com parametro de rede natural de 5,5Å e um substrato com parâmetro de rede de 5Å não estão conectados por uma interface comum. Da esquerda para a direita, o primeiro gráfico mostra que as tensões paralela (σ_{par}) e perpendicular (σ_{per}) à superfície são nulas (nos dois meios) na ausência de interação. De acordo com o segundo gráfico, também são nulas as deformações paralela (ε_{par}) e perpendicular (ε_{per}). O terceiro gráfico ilustra o fato de cada meio adotar seu próprio parâmetro de rede.

Para estimar as deformações e energias associadas à coerência no crescimento de heteroestruturas sob tensão, emprega-se a lei de Hooke generalizada para cristais cúbicos:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \end{pmatrix} \tag{2.1}$$

onde os ε_i (i=x,y,z) são as deformações longitudinais, os γ_i são as deformações de cisalhamento, os σ_i são as tensões longitudinais, os τ_i são as tensões de cisalhamento e os C_{ij} (i,j=x,y,z) são os coeficientes de elasticidade do meio. Usualmente, os coeficientes C_{ij} para materiais de simetria cúbica são escritos em termos da razão de Poisson, ν, e do módulo de cisalhamento, μ, que são constantes que dependem apenas do meio cristalino. Excluindo os termos de cisalhamento (pois só há tensão longitudinal) e empregando ν e μ, a equação 2.1 pode ter a forma:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix} = \frac{1}{2\mu(1+\nu)} \begin{pmatrix} 1 & -\nu & -\nu \\ -\nu & 1 & -\nu \\ -\nu & -\nu & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} \tag{2.2}$$

As relações entre os coeficientes de elasticidade C_{ij}, ν e μ são:

$$C_{11} = 2\mu\left(\frac{1-\nu}{1-2\nu}\right)$$
$$C_{12} = 2\mu\left(\frac{\nu}{1-2\nu}\right) \tag{2.3}$$

No caso particular de interesse dessa tese, onde os filmes epitaxiais e o substrato, além de possuírem estrutura "zincblende", são orientados na direção (100), as tensões e deformações paralelas ao plano de crescimento (ε_x, ε_y, σ_x e σ_y) são simétricas. Desse modo, pode-se simplificar a notação, fazendo:

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \varepsilon_y = \varepsilon_{//} \\ \sigma_x &= \sigma_y = \sigma_{//} \\ \varepsilon_z &= \varepsilon_\perp \\ \sigma_z &= \sigma_\perp \end{aligned} \tag{2.4}$$

Então, a equação 2.2 torna-se:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{//} \\ \varepsilon_\perp \end{pmatrix} = \frac{1}{2\mu(1+\nu)} \begin{pmatrix} 1-\nu & -\nu \\ -2\nu & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{//} \\ \sigma\perp \end{pmatrix} \tag{2.5}$$

A equação 2.5 contém dois parâmetros conhecidos e dois desconhecidos. O primeiro parâmetro conhecido é a deformação paralela, $\varepsilon_{//}$, que é determinada pelo desacordo entre os parâmetros de rede:

$$\varepsilon_{//} = \frac{a_{sub} - a_{epi}}{a_{sub}} \tag{2.6}$$

onde os a são os parâmetros de rede de "bulk" do substrato e da camada epitaxial. O segundo parâmetro conhecido é a tensão perpendicular, $\sigma_\perp$, que é nula, já que a camada é livre para se expandir verticalmente. Assim, a equação 2.5 permite escrever as duas quantidades desconhecidas (a tensão paralela, $\sigma_{//}$, e a deformação perpendicular, $\varepsilon_\perp$) em termos de $\varepsilon_{//}$, como:

$$\sigma_{//} = 2\mu\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)\varepsilon_{//}$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{-2\nu}{1-\nu}\varepsilon_{//} \tag{2.7}$$

Como expressado na primeira das equações 2.7 e ilustrado na figura 2.4, se a camada epitaxial for deformada na direção paralela à interface de tal maneira que o parâmetro de rede paralelo se ajuste àquele do substrato, haverá a introdução de tensão ($\sigma_{//}$) no plano da interface entre os meios. E de acordo com a segunda das equações 2.7, uma deformação perpendicular ($\varepsilon_{\perp}$) também estará presente em resposta à deformação paralela que estabelece a coerência. É interessante mencionar que para a maioria dos materiais, a razão de Poisson ν é tal (0,25-0,35) que as deformações paralelas e perpendiculares alteram a camada epitaxial de um modo particular, no qual o volume da célula unitária do cristal, antes e depois da deformação são aproximadamente os mesmos.

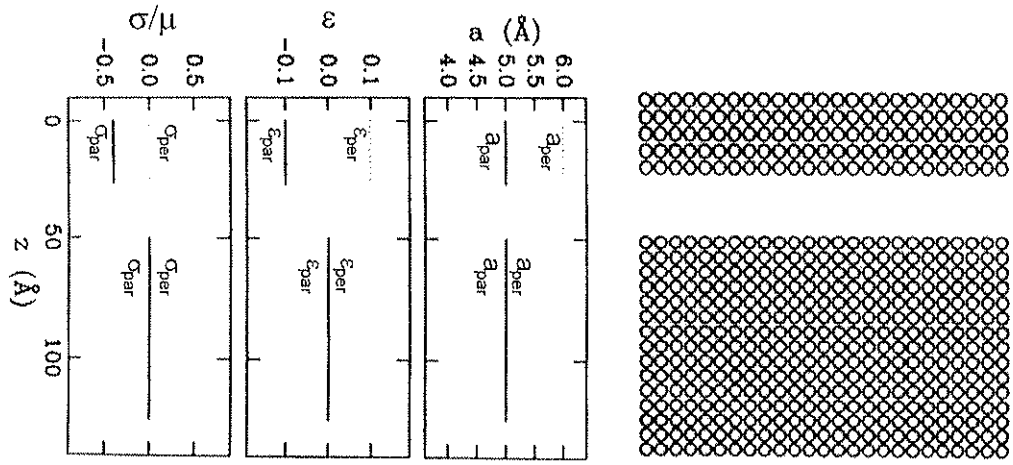


Figura 2.4 - Situação hipotética onde uma camada epitaxial com parâmetro de rede natural de 5,5Å foi deformada para ajustar-se a um substrato com parâmetro de rede de 5Å, analogamente ao que ocorre na produção de uma interface coerente entre dois meios cristalinos. Da esquerda para a direita, o primeiro diagrama ilustra a tensão não nula imposta à camada epitaxial na direção paralela (σ_{par}). O segundo diagrama atenta para o fato da tensão lateral provocar deformações nas duas direções (paralela, ε_{par}, e perpendicular, ε_{per}) na camada epitaxial. O terceiro diagrama mostra a mudança do parâmetro de rede da epicamada para adequar-se àquele do substrato. As linhas pontilhadas referem-se à tensão, deformação e parâmetro de rede da camada epitaxial perpendiculares à direção de crescimento.

A energia associada com a tensão em um crescimento epitaxial coerente pode então ser obtida[20] usando-se as equações 2.7:

$$u = \frac{1}{2}h\left(2\sigma_{//}\varepsilon_{//} + \sigma_{\perp}\varepsilon_{\perp}\right) = 2\mu\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)h\varepsilon_{//}^{2} \tag{2.8}$$

Ela depende da espessura do filme crescido, h, já que o número de camadas sob tensão aumenta com a deposição. Será visto nos capítulos seguintes que essa dependência da energia com a espessura do filme é decisiva para a formação de pontos quânticos, que de fato, são gerados para acomodar a energia acumulada pelo sistema.

2.3 – Efeito da Tensão sobre a Estrutura de Bandas

Na seção anterior foram discutidas as deformações da estrutura cristalina de um meio semicondutor sob tensão. O conhecimento das deformações $\varepsilon_{//}$ e $\varepsilon_{\perp}$ e da tensão no plano de crescimento, $\sigma_{//}$, pode agora ser empregado no estudo dos efeitos da tensão sobre as bandas de energia de materiais semicondutores. A figura 2.5 mostra esquematicamente a disposição das bandas de condução e de valência em compostos semicondutores III/V de "gap" direto, onde o fundo da banda de condução, Γ_6, e o topo da banda de valência, Γ_8, estão localizados no centro da zona de Brillouin. Conforme ilustrado na figura, a banda de valência, composta pela banda de buracos pesados (HH) e banda de buracos leves (LH), é degenerada no ponto Γ_8, na ausência de efeitos de tensão. A equação de autovalores de

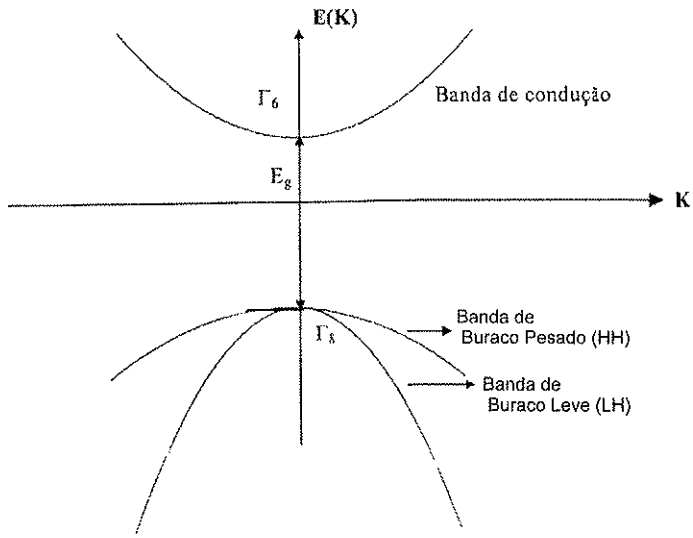


Figura 2.5 – Representação esquemática das bandas de condução e de valência (buracos pesados, HH, e buracos leves, LH) de um típico semicondutor de "gap" direto na ausência de qualquer efeito de tensão. Observa-se a degenerescência das bandas de buracos leves e pesados no ponto Γ_8.

energia para a Hamiltoniana de um cristal semicondutor livre de tensão pode ser escrita como:

$$\hat{H}_0 \Psi_{n\vec{k}} = \left(\frac{p^2}{2m} + V_0 \right) \Psi_{n\vec{k}} = E^0_{n\vec{k}} \Psi_{n\vec{k}} \tag{2.9}$$

onde n representa o índice de banda e $\vec{k}$ é o vetor de onda. Se, então, o cristal sofre uma deformação ε*, o potencial V_o é alterado para um potencial V_ε que numa aproximação linear para pequenas deformações, pode ser representado na forma[21]:

$$V_\varepsilon = V_0 + \sum_{ij} \frac{\partial V}{\partial \varepsilon_{ij}} \varepsilon_{ij} \tag{2.10}$$

Agora, a Hamiltoniana do sistema sob tensão pode ser escrita como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_\varepsilon \tag{2.11}$$

Onde,

$$\hat{H}_\varepsilon = \sum_{ij} \frac{\partial V}{\partial \varepsilon_{ij}} \varepsilon_{ij}$$

O estudo dos deslocamentos ("shift") em energia presentes nas estruturas de bandas sob tensão pode ser tratado pela teoria de perturbação em primeira ordem. Para a banda de condução, que é não degenerada, a teoria de perturbação prevê uma correção na energia, ΔE, dada por[22]:

$$\Delta E_{n\vec{k}} = \left\langle \Psi_{n\vec{k}} \middle| H_\varepsilon \middle| \Psi_{n\vec{k}} \right\rangle \tag{2.12}$$

Para a banda de valência, o método de perturbação em primeira ordem para estados degenerados permite a obtenção da correção ΔE^* através da solução do determinante:

$$\det\left| \sum_{ij} \left\langle \Psi_m \middle| \frac{\partial V}{\partial \varepsilon_{ij}} \middle| \Psi_n \right\rangle - \Delta E^* \delta_{mn} \right| = 0 \tag{2.13}$$

Portanto, a aplicação das equações 2.12 e 2.13 fornece os deslocamentos em energia (causados pela tensão) para a banda de condução, banda de buracos pesados e banda de buracos leves (ΔE, ΔE_{hh} e ΔE_{lh})[23]:

---

* Na notação que será usada a partir de agora, as variáveis ε_x, ε_y, ε_z, γ_{xy}, γ_{yz} e γ_{zx} foram renomeadas por ε_{11}, ε_{22}, ε_{33}, γ_{23}, γ_{31} e γ_{12}, respectivamente, de modo que os índices ij na equação 2.10 devem variar de 1 à 3.

$$\Delta E = a_c(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)$$

$$\Delta E_{hh} = \left[2a\left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}}\right) - b\left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}\right)\right]\varepsilon_{//} \qquad (2.14)$$

$$\Delta E_{lh} = \left[2a\left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}}\right) + b\left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}\right)\right]\varepsilon_{//}$$

onde ε_x, ε_y e ε_z são as deformações nas três direções; a_c, a, e b, são chamados potenciais de deformação, e os coeficientes C_{ij} são as constantes elásticas definidas na seção anterior (equação (2.1)). As equações 2.14 mostram que a degenerescência das bandas de buraco pesado e leve no ponto Γ é removida quando a estrutura cristalina está sob tensão. A figura 2.6 ilustra os deslocamentos em energia das bandas para os casos de tensão de compressão e de estiramento.

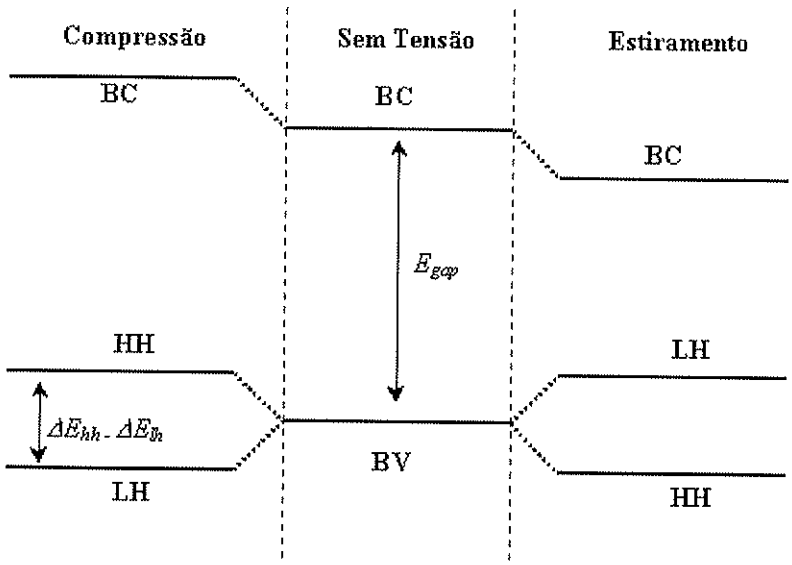


Figura 2.6 – Ilustração dos efeitos da tensão sobre as extremidades das bandas de condução (BC) e de valência (BV) no ponto Γ. A remoção da degenerescência está presente nos casos de tensão de compressão (à esquerda) e de estiramento (à direita). Nota-se que, sob tensão de compressão, a banda de buraco pesado (HH) é mais elevada que a banda de buraco leve (LH), porém a situação se inverte quando a tensão aplicada é de estiramento. Na região central da figura está ilustrada a situação onde não há efeitos de tensão, e E_{gap} representa a energia do "gap" do material.

A remoção da degenerescência das bandas HH e LH, provocada pela tensão, pode criar uma separação em energia da ordem de 100meV, de modo que a tensão é capaz de alterar sensivelmente a estrutura de banda das heteroestruturas e desempenhar um papel importante em suas propriedades ópticas e elétricas.

Capítulo 3

Técnicas de Caracterização

Nesse capítulo serão descritas as três técnicas usadas para caracterizar as amostras estudadas nessa tese. O RHEED ("reflection high-energy electron diffraction"), foi a técnica usada para estimar as espessuras de filme usadas no crescimento das heteroestruturas e também para acompanhar a formação dos pontos quânticos. As imagens AFM ("atomic force microscope") permitiram a investigação da morfologia dos pontos quânticos obtidos em nossas amostras. E as medidas de fotoluminescência possibilitaram o estudo das propriedades ópticas dessas estruturas. O capítulo se restringe a uma descrição das técnicas usadas, deixando a apresentação dos resultados para os capítulos seguintes.

3.1 – RHEED

3.1.1 - Introdução

O RHEED é um instrumento de caracterização de superfície ("in situ") largamente usado nos sistemas de crescimento de cristais em ambiente de ultra-alto vácuo. Basicamente, ele consiste na emissão de um feixe de elétrons de alta energia (5-50keV) que incide em ângulo rasante (~1°) sobre a superfície da amostra, produzindo um padrão de difração que é projetado em uma tela fluorescente, conforme ilustrado na figura 1.1 do capítulo 1. A alta energia dos elétrons e a incidência em tão baixo ângulo permitem que a penetração do feixe seja de apenas 1-5MC, o que significa que o feixe é, na prática, espalhado pela superfície da amostra. A compreensão qualitativa do padrão de difração exibido pelo RHEED e como esse padrão pode ser usado para a investigação de propriedades de um filme cristalino são os tópicos a serem abordados nessa seção.

Cada ponto em uma rede de Bravais está associado a um vetor $\vec{R}$, do tipo:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \tag{3.1}$$

onde n_1, n_2 e n_3 são números inteiros positivos ou negativos e $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são os vetores primitivos. Uma rede de Bravais, imaginada somente como um conjunto de pontos, não tem um significado físico imediato, tratando-se apenas de uma abstração matemática. Porém, se a cada ponto geométrico associa-se uma entidade física, como um átomo ou uma molécula, então a rede pode representar uma estrutura periódica real, denominada estrutura cristalina. A partir de uma rede de Bravais, pode-se definir uma segunda rede, chamada de rede recíproca. Para se interpretar o significado da rede recíproca, primeiro imagina-se uma rede de Bravais qualquer, onde cada ponto está associado a um vetor do tipo $\vec{R}$. Em seguida, supõe-se uma onda plana do tipo $e^{i\vec{K}'.\vec{r}}$, que em geral não tem a mesma periodicidade que a rede de Bravais considerada. Ou seja, em geral:

$$e^{i\vec{K}'.\vec{r}} \neq e^{i\vec{K}'.(\vec{R}+\vec{r})} \tag{3.2}$$

No entanto, sempre se pode escolher um vetor de onda particular, $\vec{K}$, para o qual:

$$e^{i\vec{K}.\vec{r}} = e^{i\vec{K}.(\vec{R}+\vec{r})} \tag{3.3}$$

O que implica em:

$$e^{i\vec{K}.\vec{R}} = 1 \tag{3.4}$$

Nesse caso, a onda plana associada ao vetor de onda $\vec{K}$ possui a periodicidade da rede de Bravais dada pelo vetor $\vec{R}$. Na verdade, a rede de Bravais é definida não por um, mas por uma infinidade de vetores $\vec{R}$, de modo que se pode obter um conjunto de vetores $\vec{K}$ para os quais a condição 3.4 seja verdadeira. E finalmente, se o conjunto de vetores $\vec{R}$, dado pela equação 3.1, define uma rede de Bravais no espaço real, então o conjunto de vetores $\vec{K}$ representa, no espaço-*k*, uma segunda rede de Bravais, denominada rede recíproca. Nota-se que a formação da rede recíproca pressupõe a existência de uma rede de Bravais associada a ela no espaço real, que é chamada de rede direta. Pode-se dizer então, que a rede recíproca é formada pelo conjunto de vetores $\vec{K}$ associados à todas as ondas planas que possuem a periodicidade da rede direta, e que, analogamente à equação 3.1, podem ser escritos na forma:

$$\vec{K} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2 + k_3\vec{b}_3 \tag{3.5}$$

onde k_1, k_2 e k_3 são inteiros, e os vetores primitivos $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$ são obtidos a partir dos vetores primitivos da rede direta ($\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$) através do seguinte algoritmo:

$$\vec{b}_1 = 2\pi\frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \qquad \vec{b}_2 = 2\pi\frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \qquad \vec{b}_3 = 2\pi\frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \tag{3.6}$$

Uma vez definido, o conceito de rede recíproca pode ser aplicado no estudo da difração em redes cristalinas, como será visto a seguir.

3.3.2 – Formulação de von Laue e Esfera de Ewald

A formulação de von Laue é semelhante à formulação de Bragg para o espalhamento de raios-x e pode ser usada para analisar de que modo a difração revela o arranjo de átomos de uma estrutura cristalina. Na formulação de von Laue, o cristal é interpretado como uma sucessão de centros espalhadores (átomos ou moléculas) situados em cada um dos pontos da rede direta. Segundo o modelo, cada um desses centros pode espalhar em qualquer direção. Porém, picos de intensidade são formados em direções particulares, nas quais a interferência das ondas espalhadas por diferentes centros é construtiva. A condição de interferência construtiva pode ser obtida com a ajuda da figura 3.1, onde dois centros espalhadores são separados por uma distância *d*, e sobre eles incide uma onda plana com vetor de onda $\vec{k}$. O vetor de onda $\vec{k}'$ representa uma das possíveis ondas espalhadas, e os vetores $\vec{k}$ e $\vec{k}'$ são tais que:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{n} \quad \text{e} \quad \vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{n}' \tag{3.7}$$

onde λ é o comprimento de onda e o versor $\hat{n}$ indica a direção e o sentido de propagação. As relações (3.7) pressupõem o fato de que se está considerando o espalhamento perfeitamente elástico, já que:

$$\left|\vec{k}\right| = \left|\vec{k}'\right| \tag{3.8}$$

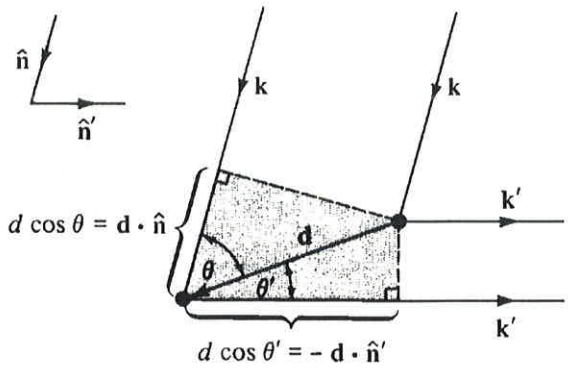


Figura 3. 1 – Modelo de von Laue para a interferência de ondas espalhadas elasticamente por uma estrutura cristalina.

Observando a diferença de caminho entre as ondas espalhadas pelos dois centros, pode-se escrever a condição para interferência construtiva como:

$$d\cos\theta + d\cos\theta' = m\lambda \qquad m = \pm1, \pm2, \pm3... \tag{3.9}$$

Ou, analogamente:

$$\vec{d}\cdot\hat{n} - \vec{d}\cdot\hat{n}' = m\lambda \tag{3.10}$$

$$\vec{d}\cdot\left(\hat{n} - \hat{n}'\right) = m\lambda \tag{3.11}$$

Usando então a equação (3.7), obtém-se:

$$\vec{d}\cdot\left(\vec{k} - \vec{k}'\right) = 2\pi m \tag{3.12}$$

O vetor $\vec{d}$, que conecta os centros espalhadores pode, na verdade, ser qualquer vetor $\vec{R}$ da rede direta, logo:

$$\vec{R}\cdot\left(\vec{k} - \vec{k}'\right) = 2\pi m \tag{3.13}$$

Como m é inteiro, então:

(3.14)

$$e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}} = 1$$

Agora, comparando a equação (3.14) com a definição de rede recíproca dada pela equação (3.4), chega-se a:

$$e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} \tag{3.15}$$

Ou seja:

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K} \tag{3.16}$$

Desse modo, a equação (3.16) estabelece que: "*haverá interferência construtiva sempre que a diferença entre vetores de onda incidente e espalhada for igual a um vetor da rede recíproca*".

Uma construção simples, devida a Ewald[24], permite uma visualização geométrica da condição de von Laue para interferência construtiva de ondas espalhadas elasticamente por um meio cristalino. Esse esquema, conhecido como esfera de Ewald, ilustra as condições $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ e $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}$. A esfera de Ewald é construída tomando o vetor de onda incidente $\vec{k}$ com origem em um ponto da rede recíproca e traçando uma esfera de raio $|\vec{k}|$ centrada na ponta do vetor $\vec{k}$, de modo que qualquer ponto que interceptar a superfície da esfera possa ser conectado ao centro por um vetor $\vec{k}'$, satisfazendo a condição de von Laue. A figura 3.2 ilustra a projeção (num plano) da esfera de Ewald assim obtida. Desse modo, a construção de Ewald fornece imediatamente todos os vetores de onda espalhada (k') que representam máximos de intensidade no padrão de difração.

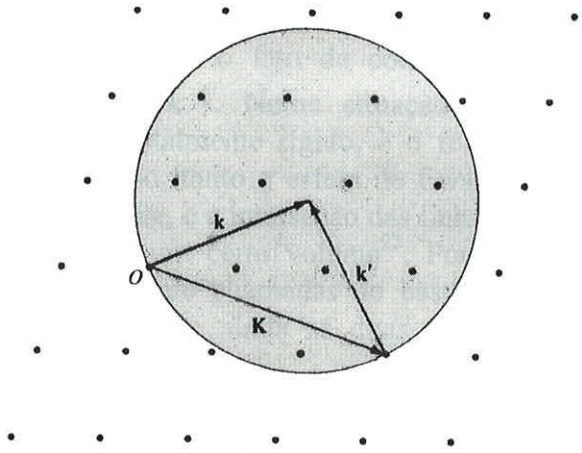


Figura 3. 2 – Projeção da esfera de Ewald no plano, onde **k** e **k'** são os vetores de onda das ondas incidente e espalhada, respectivamente, e **K**, é um vetor qualquer da rede recíproca.

Num caso geral (tridimensional), deve haver um número finito de pontos da rede recíproca intersecionando a esfera, de modo a existir um número finito de vetores de onda espalhada, $\vec{k}'$. Em um experimento de difração, a projeção desse conjunto de ondas sobre uma tela fluorescente fornece um padrão de difração formado por pontos discretos. Em outras palavras, o resultado da interação de uma onda incidente $\vec{k}$ com uma estrutura cristalina tridimensional é um padrão de difração formado por pontos. Em um sistema RHEED utilizado em câmaras MBE, no entanto, a interação do feixe de elétrons com a amostra se dá apenas na superfície, não havendo uma grande penetração no cristal. Nesse caso, a condição de von Laue, bem como a construção de Ewald, devem ser modificadas para considerarem apenas a interação da onda incidente com a superfície (rede bidimensional). Pela equação (3.16), sabe-se que a condição para interferência construtiva é que os vetores de onda $\vec{k}$ (incidente) e $\vec{k}'$ (espalhada) difiram por um vetor da rede recíproca da estrutura espalhadora. Se considerar-se o espalhamento devido apenas à uma superfície, então a rede recíproca associada será bidimensional, e conseqüentemente, todos os vetores $\vec{K}$ da rede terão apenas duas componentes. Desse modo, a condição de von Laue atuará somente nas componentes de $\vec{k}$ e $\vec{k}'$ paralelas à superfície.

$$\begin{aligned} \vec{k} &= \vec{k}_{//} + \vec{k}_{\perp} \\ \vec{k}' &= \vec{k}_{//}' + \vec{k}_{\perp}' \end{aligned} \tag{3.17}$$

A condição adequada para interferência construtiva de ondas elasticamente espalhadas por uma estrutura bidimensional deve, então, ser escrita como:

$$k_{//}' - \vec{k}_{//} = \vec{g} \tag{3.18}$$

onde $\vec{g}$ é um vetor da rede recíproca bidimensional associada à superfície. A construção de Ewald adequada às condições (3.18) é esboçada na figura 3.3, onde cada ponto da rede recíproca é substituído por retas perpendiculares à superfície, de tal modo que qualquer vetor que conecte a origem da esfera com o ponto onde as retas interceptam a sua superfície satisfaça (3.18). A presença de linhas retas na construção de Ewald para uma estrutura bidimensional está associada com o fato da condição de von Laue não restringir a componente perpendicular de $\vec{k}'$[♦]. Numa situação real, o meio espalhador não é perfeitamente cristalino nem totalmente rígido, e o feixe incidente não é perfeitamente monocromático. Em razão disso, tanto a esfera de Ewald quanto as linhas da figura 3.3 possuem uma espessura relevante, e a interseção das linhas com a esfera não ocorre em um ponto geométrico, mas possui um certo volume[25]. Por possuirem alguma espessura, as linhas da rede são freqüentemente chamadas de bastões da rede recíproca ("reciprocal lattice rods"). A figura 3.3 ilustra ainda as duas principais características do sistema RHEED: (1) sendo a incidência rasante, o vetor de onda $\vec{k}$ (k_i, na figura) é quase perpendicular aos bastões da rede recíproca; (2) a alta energia do feixe de elétrons torna os vetores de onda incidente e espalhada muito maiores que a distância entre os bastões. Como conseqüência dessas características, a interseção da esfera de Ewald com os bastões da rede

[♦] A condição de von Laue é relaxada na direção perpendicular à superfície.

ocorre ao longo de linhas contínuas, e o padrão de difração é formado por linhas, diferentemente do padrão de pontos de uma rede cristalina tridimensional.

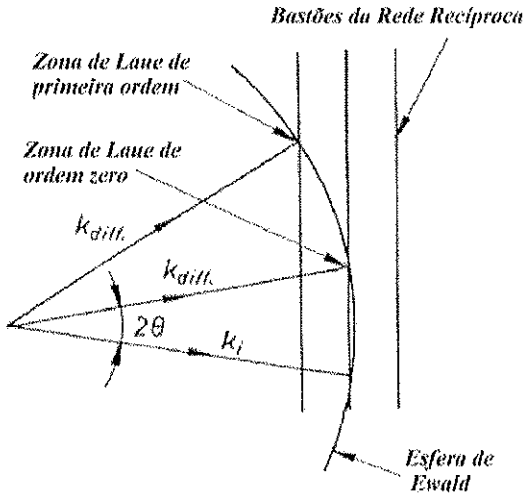


Figura 3. 3 – Ilustração da interseção da esfera de Ewald (vista de perfil) com os bastões da rede recíproca. O raio da esfera é maior que o espaçamento entre os bastões e o vetor de onda incidente é quase perpendicular à eles.

Uma característica extremamente importante do RHEED é sua enorme sensibilidade a mudanças de rugosidade da superfície[26]. O padrão de difração formado por linhas desaparece rapidamente quando um relevo tridimensional é formado sobre a superfície, dando lugar a um padrão de pontos, típico da difração por uma estrutura volumétrica. Essa capacidade da técnica de indicar transições 2D-3D (bidimensional-tridimensional) a torna imprescindível no estudo de amostras de pontos quânticos, já que permite a determinação precisa do momento de formação das estruturas. A evolução do padrão do RHEED durante a formação de pontos quânticos, mudando de linhas para pontos, será discutida com mais detalhes no próximo capítulo.

3.3.3 – Oscilações RHEED

A equação (3.18) estabelece que o padrão de difração de uma superfície cristalina atomicamente lisa é formado por uma figura de linhas paralelas. Na realidade, além das linhas de difração, o padrão possui um ponto extremamente intenso, que é associado à reflexão especular do feixe incidente sobre a superfície. Durante o crescimento de um filme, a formação sucessiva das camadas altera a planicidade da superfície, tornando-a mais ou menos refletora. Assim, a intensidade do feixe especular, que é sensível à refletividade da superfície, varia com a formação das camadas[27]. A forma particular com que a intensidade do feixe especular varia com a deposição de um filme a torna extremamente útil para a determinação de taxas de crescimento, composições químicas de ligas e até mesmo para o estudo da dinâmica de crescimento[28,29]. A figura 3.4 ilustra qualitativamente as alterações no relevo de uma superfície durante o crescimento do filme e de que modo a intensidade do feixe especular acompanha essas alterações. Conforme ilustrado pela figura, a interpretação das oscilações é a seguinte: inicialmente (extremo

superior da figura, onde θ=0[♦]), partindo de uma superfície completamente plana, o feixe incidente é facilmente refletido de modo que a intensidade do ponto especular é máxima. Quando o crescimento é iniciado, os elementos depositados aglomeram-se sobre a superfície, formando centros de nucleação que passam a espalhar o feixe de elétrons incidente. Em razão disso, a intensidade do ponto especular tende a baixar (θ=0,25 na figura). A diminuição prossegue até que aproximadamente metade da superfície esteja coberta pelos centros bidimensionais (θ=0,5). A partir desse ponto, eles tendem a coalescer, recuperando a refletividade da superfície (θ=0,75) e incrementando a intensidade do ponto especular. O incremento continua até que a superfície esteja completa (θ=1) e o mais refletora possível. Se o crescimento prosseguir, novos centros de nucleação são formados sobre a camada recém criada (θ=1,25) e o ciclo completo de alternância da refletividade ocorre novamente.

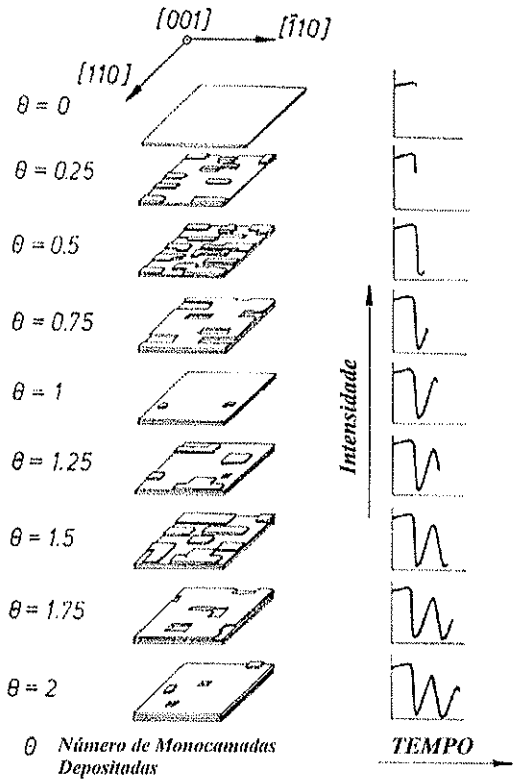


Figura 3. 4 – Ilustração das oscilações de intensidade do ponto especular durante a formação das camadas epitaxiais.

De acordo com a interpretação ilustrada pela figura 3.4, o período de cada oscilação RHEED (*T*) é o tempo necessário para o crescimento de uma monocamada completa de filme, de modo que o registro das oscilações fornece uma maneira prática de determinar a velocidade de crescimento do cristal. Em número de monocamadas por segundo (*MC/s*), a velocidade de crescimento pode ser escrita como:

$$v = \frac{1}{T} \tag{3.19}$$

[♦] θ é a fração de monocamada crescida.

onde T é obtido a partir das oscilações do feixe especular. Como a espessura de uma monocamada é $a/2$ Å, então a velocidade pode ser escrita, em *Å/s*, na forma:

$$v = \frac{a}{2T} \tag{3.20}$$

A figura 3.5 ilustra oscilações típicas de intensidade do ponto especular durante o crescimento do GaAs.

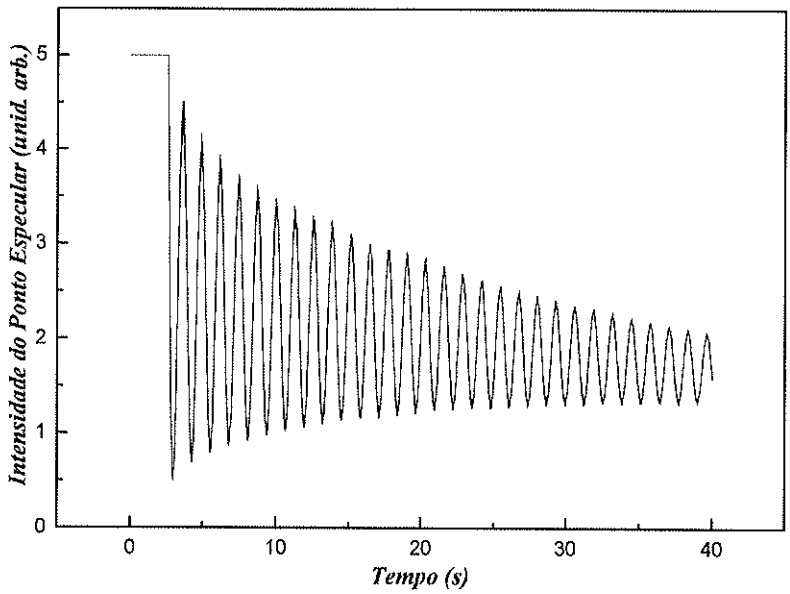


Figura 3. 5 – Gráfico típico das oscilações de intensidade do ponto especular durante o crescimento do GaAs.

O registro das oscilações RHEED, seguido da aplicação da equação 3.20, foi a maneira usada para estimar as taxas de crescimento em todas as amostras apresentadas nessa tese. Além disso, a sensibilidade do padrão de difração à mudanças de rugosidade da superfície nos permitiu acompanhar ("in situ") a formação das estruturas de pontos quânticos, como será discutido nos capítulos seguintes.

3.2 – Microscópio de Força Atômica

3.2.1 - Introdução

Em 1986, G. Binning, C. F. Quate e C. Gerber construíram o primeiro microscópio de força atômica[30] (AFM), numa colaboração entre a IBM e a Universidade de Stanford♦. Atualmente, o AFM integra uma família de microscópios denominados microscópios de varredura por ponta de prova. Em um microscópio desse tipo, uma sonda percorre a amostra monitorando algum tipo de interação com a superfície. No caso específico do AFM em modo de contato♣, a interação a ser monitorada é a força de compressão entre a sonda e a superfície sobre a qual ela se move. Em um AFM convencional, a sonda é composta por uma ponta fixada na extremidade de uma haste flexível, denominada "cantilever". Inicialmente, o "cantilever" é aproximado da amostra até que uma força de compressão da ordem do *nN* seja exercida sobre a superfície. De acordo com a lei de Hooke, a aplicação da força implica na deformação do "cantilever", de modo que, se for mantida uma força constante durante a varredura, então a deformação do "cantilever" não deve se alterar ao longo do processo. Basicamente, o sistema procura manter a deformação (e conseqüentemente, a força) sobre o "cantilever" constante, e associa qualquer mudança na deformação com alterações de relevo da superfície. Cada vez que uma mudança de topografia altera a deformação, o sistema move o "cantilever" na direção z (normal à superfície) afim de recuperar a deformação original. O valor de quanto o "cantilever" tem de se mover para manter a deformação constante é associado ao relevo da superfície e convertido em uma imagem topográfica da amostra. O mecanismo de movimentação da ponta, o sistema de detecção das deformações do "cantilever" e a associação das deformações com alterações de relevo serão abordados a seguir.

3.2.2 – Movimentação do "Scanner" e Sistema de Detecção

A movimentação da ponta sobre a superfície durante a varredura é realizada pelo "scanner" piezelétrico♠. Através da aplicação de tensões alternadas sobre o "scanner", é possível produzir a movimentação de varredura da ponta sobre a superfície (plano x-y), tal como ilustrado esquematicamente na figura 3.6. Durante a varredura, o "scanner"

♦ Nesse mesmo ano Binning recebeu o prêmio Nobel de física pela invenção do STM ("Scannig Tunneling Microscope"), em 1982.

♣ Nesse modo de operação, a sonda é mantida continuamente em contato com a superfície durante a varredura da amostra. Existem, no entanto, modos alternativos onde o contato direto com a superfície pode ser intermitente ou até mesmo não ocorrer. Esses modos alternativos de operação são recomendados para amostras deformáveis, tais como líquidos ou pós. Como todas as imagens de pontos quânticos dessa tese foram obtidas através de medidas AFM no modo de contato, nós restringiremos a discussão a essa modalidade de operação.

♠ Um material piezoelétrico tem a propriedade de se deformar quando submetido a uma diferença de potencial. O "scanner" é uma haste de material piezoelétrico elaborada de modo a permitir a movimentação relativa da ponta com a superfície nas direções x, y e z.

movimenta a ponta rapidamente (alta freqüência) em uma das direções, enquanto a desloca lentamente (baixa freqüência) em uma direção perpendicular, percorrendo assim toda a superfície dentro de uma área estipulada. A movimentação na direção z, que está associada

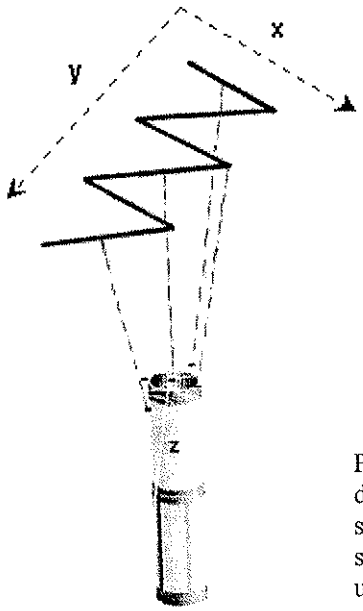


Figura 3. 6 – Ilustração dos movimentos do "scanner" piezelétrico no plano da superfície. A varredura no plano da superfície é feita através da aplicação de uma rampa de voltagem rápida na direção x e lenta na direção lateral y.

ao relevo da superfície, é obtida através de uma tensão aplicada ao "scanner" em resposta às mudanças topográficas. A tensão responsável pela movimentação na direção z contrai ou distende o cilindro♦ piezelétrico para manter a deformação do "cantilever" constante durante a varredura.

O mecanismo de detecção das deformações do "cantilever" pode ser descrito com a ajuda da figura 3.7. A figura ilustra a posição do "cantilever" e da ponta em relação à superfície durante a varredura. Um feixe de laser incide sobre o "cantilever" e é refletido na direção de um detector. O detector é constituído por duas regiões foto-sensíveis (A e B), separadas por um pequeno espaçamento. Quando é fixada a deformação (força) a ser mantida constante, o feixe do laser refletido pelo "cantilever" incide simetricamente sobre os fotodetectores e nenhuma diferença de potencial é observada entre eles. Se ao longo da varredura, uma mudança de relevo introduzir alterações na deformação do "cantilever", então o feixe será desviado e passará a incidir mais sobre um dos foto-detectores, criando uma diferença de potencial mensurável entre eles que possibilitará a detecção da deformação do "cantilever". Em seguida, um sistema eletrônico de controle movimenta o "scanner" na direção z até que o feixe de laser seja recolocado simetricamente sobre os detectores. Esse mesmo sistema de controle armazena a voltagem aplicada ao "scanner" e a converte em imagem topográfica da amostra.

♦ Um "scanner" formado por três barras piezelétricas mutuamente perpendiculares, denominado "tripod scanner" também é comum em alguns tipos de microscópios de varredura. No entanto, sua difícil manufatura e limitações na área máxima de varredura o tornam menos empregados que os "scanners" cilíndricos.

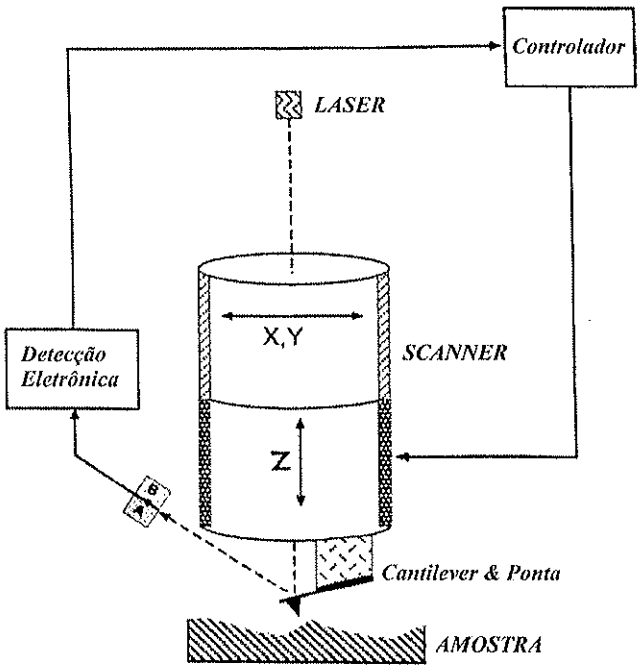


Figura 3. 7 – Esboço do sistema de detecção de um AFM padrão. Durante a varredura, a deflexão do "cantilever" provoca um deslocamento do feixe de laser refletido sobre o fotodetector. Então, o sistema eletrônico movimenta o "cantilever" afim de recuperar a configuração inicial, reposicionando o feixe refletido na região central do fotodetector.

A movimentação relativa entre a ponta e a superfície durante a varredura pode ser realizada mantendo-se a amostra fixa enquanto o "scanner" movimenta o "cantilever" ou mantendo-se o "cantilever" fixo e movimentando-se a amostra. A escolha da configuração depende da arquitetura do microscópio e em geral varia entre os principais fabricantes. Toda a caracterização morfológica das amostras dessa tese foi realizada junto ao Laboratório de Física de Plasmas com o microscópio Nanoscope IIIa da Digital, colocado a nossa disposição pela Prof. Maria Cecília B. da Silveira Salvadori. Este microscópio emprega a configuração onde o "cantilever" é mantido fixo e a amostra, localizada na extremidade do "scanner", é movimentada. O processo de varredura e detecção desse microscópio é ilustrado pela figura 3.8. Na figura A, o "cantilever" varre uma região plana da superfície e mantém uma deflexão fixa, refletindo o laser num ponto entre os dois fotodetectores. Na figura B, o "cantilever" é deformado como resultado de uma alteração da topografia da superfície. Conseqüentemente, o laser ilumina um dos fotodetectores, e uma diferença de potencial é produzida. A figura C ilustra a movimentação do "scanner" (para baixo) que recupera a deflexão original do "cantilever", reposicionando o feixe do laser na região entre os detetores. Na figura D, uma nova alteração do relevo muda a reflexão do "cantilever" e na figura E a posição é novamente corrigida pela movimentação do "scanner" na direção z. Desse modo, os movimentos do "scanner" durante a varredura reproduzem o perfil do relevo da superfície para a produção da imagem AFM.

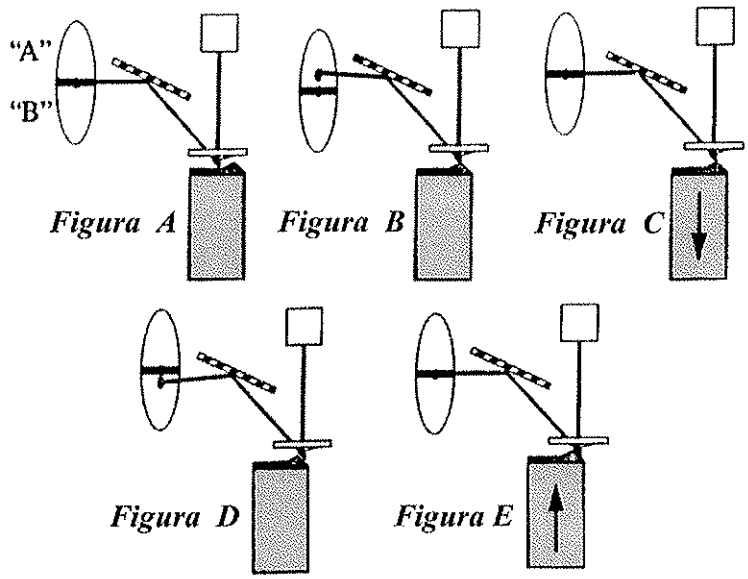


Figura 3. 8 – Ilustração do sistema de detecção e de movimentação do "scanner" no Nanoscope IIIa da Digital, operando no modo de contato. A movimentação do "scanner", registrada ponto-a-ponto durante a varredura, é usada para a obtenção da imagem topográfica da superfície.

3.2.3 – Ponta e Cantilever

O conjunto formado pelo "cantilever" e a ponta recebe o nome de sonda ou sensor de força do AFM. O cantilever e a ponta podem ser fabricados separadamente e depois anexados, ou o cantilever pode ser diretamente produzido com a ponta em sua extremidade. Seja qual for o caso, o sensor deve satisfazer várias exigências:

1 – A constante de mola deve ser pequena o bastante para permitir a detecção de forças extremamente baixas;
2 – A freqüência de ressonância deve ser alta para minimizar a sensibilidade às vibrações mecânicas;
3 – As pontas devem ser o mais agudas possível, capazes de penetrar nas depressões da superfície e obter alta resolução nas imagens;

Uma fina haste de alumínio de 4mm de comprimento, possui uma constante de mola de cerca de $0{,}1 Nm^{-1}$ e deforma-se cerca de 10Å sob a ação de uma força de apenas $10^{-10}N$. Essa deformação seria facilmente medida pelo sistema de detecção descrito na seção anterior. No entanto, uma haste tão longa possui uma freqüência de vibração da ordem de 1kHz, que é baixa demais para a aplicação em um AFM. Para aumentar-se a freqüência de ressonância, deve-se diminuir consideravelmente a massa e o tamanho do sensor. Nesse sentido, métodos de microfabricação e fotolitografia são atualmente empregados na produção de sensores de força de silício (Si), óxido de silício (SiO_2) ou nitreto de silício (Si_3N_4). A escolha do material a ser usado, bem como da geometria a ser adotada, possui um impacto decisivo sobre as propriedades do sensor (constante de mola, freqüência de

ressonância, etc). Para o AFM em modo de contato, o sensor deve ser flexível o bastante para se deformar sob a ação de pequenas forças, e ao mesmo tempo possuir uma alta freqüência de ressonância para evitar instabilidades vibracionais. A figura 3.9 mostra uma imagem de um "cantilever" de SiO_2 com geometria em forma de "V". A constante de mola é da ordem de $1Nm^{-1}$ e a freqüência é próxima de 120kHz. A geometria em "V"

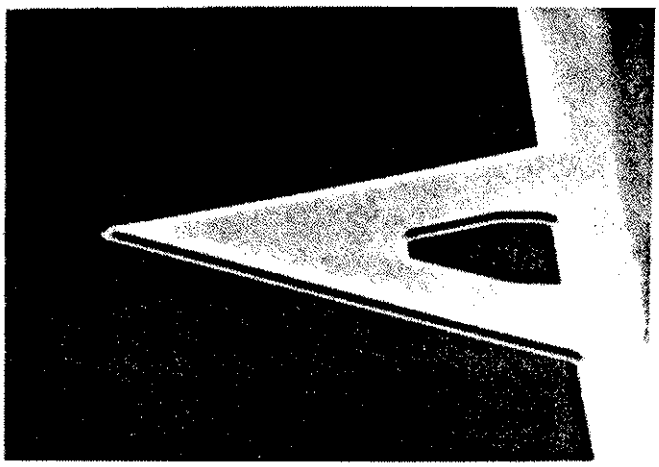


Figura 3. 9 – Imagen SEM ("scanning electron microscope") de um "cantilever" de SiO_2 na forma de "V".

possui uma rigidez lateral que minimiza as eventuais deformações causadas pela fricção durante a varredura. Todas as imagens apresentadas ao longo dessa tese foram obtidas usando-se "cantilevers" em forma de "V" com pontas piramidais em sua extremidade. Apenas a título de ilustração, a figura 3.10 mostra uma imagem da extremidade de um "cantilever" de SiO_2, onde se pode observar uma ponta cônica de dimensões da ordem de $5\mu m$.

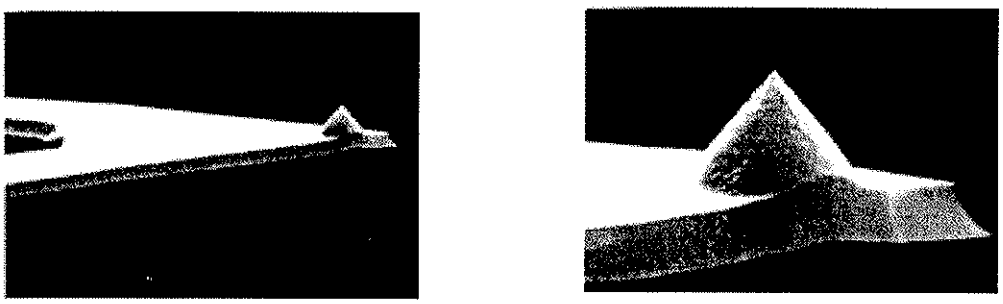


Figura 3.10 – Imagens SEM da ponta cônica próxima à extremidade de um cantilever de SiO_2.

3.3 – Fotoluminescência

3.3.1 – Introdução

O sucesso da fotoluminescência (PL, "photoluminescence") como principal ferramenta na caracterização óptica de amostras semicondutoras se deve em grande parte a uma série de características dessa técnica:

1 – Uma medida de PL é um processo não destrutivo, e necessita-se apenas de uma pequena quantidade de material para sua realização;
2 – A técnica permite a investigação de propriedades de portadores minoritários, sendo assim capaz de fornecer resultados complementares a medidas elétricas;
3 – Não se necessita de nenhum tipo de preparação especial das amostras;
4 – É possível a detecção qualitativa de impurezas, mesmo em baixas densidades;

As limitações da PL, no entanto, residem principalmente em dois pontos:

1 - As informações se restringem a processos de recombinação radiativos;
2 - Não é possível uma investigação direta da densidade de dopantes ou impurezas.

Basicamente a técnica de fotoluminescência, aplicada a amostras semicondutoras, consiste na criação de pares elétron-buraco através da incidência de luz (com energia superior ao "gap" do material estudado), seguida da detecção da radiação emitida no processo de recombinação do par fotogerado. Um material semicondutor puro (não dopado), na temperatura (idealizada) do zero absoluto, é um meio isolante. Nessa condição, todos os estados da banda de valência estão ocupados por elétrons e a banda de condução possui todos os seus estados disponíveis. A existência de uma região de estados proibidos, denominada "gap", impede que os elétrons da banda de valência possam, por exemplo, ser acelerados por um campo elétrico externo. Se, no entanto, incidir-se luz sobre a amostra, com fótons de energia $h\nu$ maior que o "gap", então um elétron pode acessar os estados de energia da banda de condução, vencendo a região proibida. A presença de um elétron ocupando um estado que anteriormente estava disponível na banda de condução implica na criação de um estado disponível (para elétrons) na banda de valência, que antes estava totalmente preenchida. Na prática, o estado disponível para elétrons na banda de valência é tratado como um estado ocupado por um buraco, e se diz que a absorção do fóton criou um par elétron-buraco. Com essa configuração, o material semicondutor encontra-se excitado, já que tanto o elétron na banda de condução quanto o buraco na banda de valência possuem excesso de energia em relação ao estado fundamental do sistema. O comportamento inicial dos portadores recém criados envolve um processo denominado termalização, que é a relaxação do elétron para o fundo da banda de condução (e do buraco para o topo da banda de valência) através da emissão de fônons (transições não radiativas). Em seguida, a recombinação radiativa do par elétron-buraco tende a ocorrer a partir dos mínimos de energia das duas bandas, e então um fóton de energia correspondente ao valor do "gap" é emitido. Na realidade, a interação coulombiana entre o elétron e o buraco (que possuem cargas opostas) cria um estado ligado, denominado éxciton, no qual a energia de

recombinação é um pouco menor que a energia do "gap" do material. Portanto, em condições de baixa temperatura e potência de excitação moderada, o sinal luminoso (luminescência) detectado em um experimento de fotoluminescência, é exatamente a emissão de fótons provenientes da recombinação excitônica do par elétron-buraco.

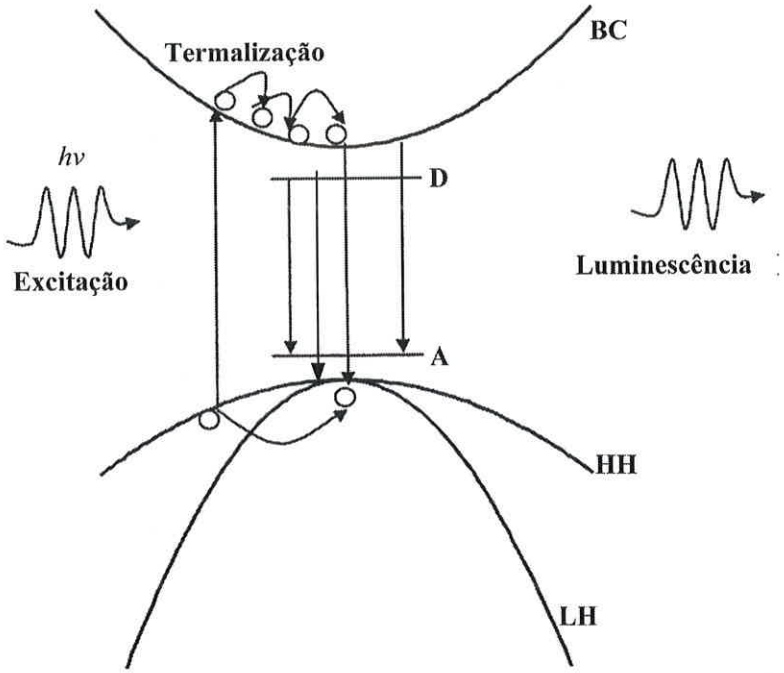


Figura 3. 11 – Representação esquemática dos processos de absorção, termalização e recombinação radiativa presentes em experimentos de fotoluminescência de amostras semicondutoras. Os níveis D (doador) e A (aceitador) ilustram os efeitos da presença de impurezas no cristal.

A figura 3.11 ilustra o processo de absorção da radiação para a criação do par elétron-buraco, seguido da relaxação, que posiciona os portadores nas extremidades das bandas, e enfim a recombinação radiativa que provoca a emissão dos fótons a serem detectados no experimento. Os níveis D e A, na região proibida, ilustram a possibilidade da existência de impurezas doadoras (D) ou aceitadoras (A) no cristal. A presença desses níveis cria novas vias de recombinação radiativa: transição da banda de condução para o nível aceitador; transição do nível doador para a banda de valência e a transição entre os níveis doador e aceitador. A interação coulombiana entre o par elétron-buraco pode ser alterada pela presença dos níveis de impurezas. Essa alteração envolve a formação de um estado complexo, denominado éxciton ligado. A figura 3.12 ilustra as principais transições radiativas que podem ser investigadas pela técnica de fotoluminescência usando a nomenclatura padrão para representar tais transições[31].

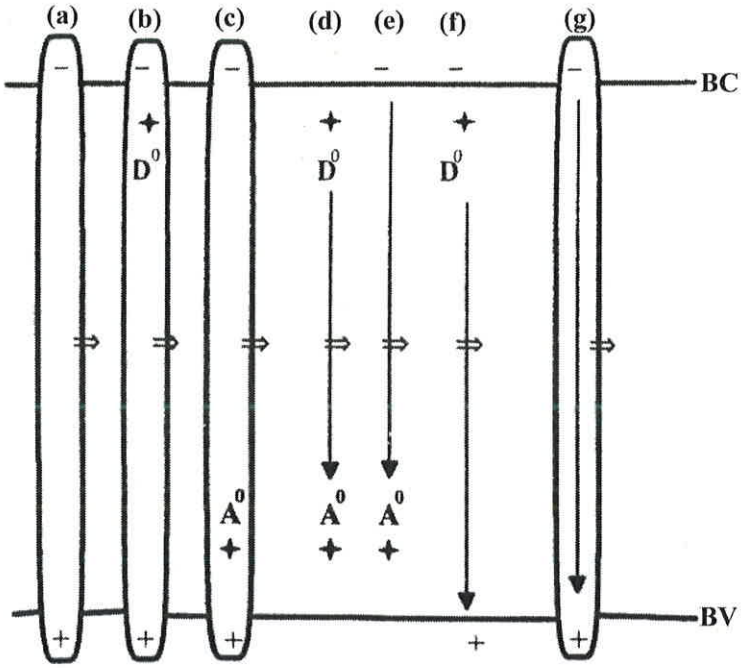


Figura 3. 12 – Esquema dos possíveis processos de recombinação radiativa em amostras semicondutoras: (a) éxciton livre, EX; (b) éxciton ligado a doador, D^o-X; (c) éxciton ligado a aceitador, A^o-X; (d) doador-aceitador, D^o-A^o; (e) emissão da banda de condução para nível aceitador, e-A^o, (f) emissão do nível doador para a banda de valência, D^o-h; (g) transição da banda de condução para a banda de valência, e-h.

3.3.2 – Arranjo Experimental

A figura 3.13 apresenta o aparato experimental usado em todas as medidas de fotoluminescência dessa tese. A amostra é posicionada no interior de um criostato óptico da marca JANIS capaz de mantê-la em qualquer temperatura entre 1,6 e 300K. As temperaturas abaixo de 4K são obtidas através do bombeamento do banho de hélio líquido no qual a amostra está mergulhada. Medidas em temperaturas mais elevadas podem ser realizadas removendo-se o He líquido que envolve a amostra e fornecendo um fluxo de hélio gasoso. O gás é obtido a partir do reservatório de hélio líquido do criostato. O sistema de controle de temperatura possui um conjunto de resistências elétricas que podem ser usadas simultaneamente com o fluxo de He gasoso para a obtenção de qualquer temperatura entre 4 e 300K. A fonte de excitação usada é um laser de argônio (Ar) refrigerado com água, que emite luz com comprimentos de onda de 5145Å. O feixe de laser é desviado por espelhos (S_1, S_2) e focalizado perpendicularmente sobre a amostra por uma lente (L_2). A luminescência é coletada pela mesma lente L_2 e focalizada por L_1 sobre a fenda de entrada de um espectrômetro da marca SPEX com distância focal de 0,75m e uma grade de difração de 1200 linhas/mm. A captação do sinal na fenda de saída do espectrômetro é realizada por um detector de germânio da marca North Coast refrigerado com nitrogênio líquido. O resultado é então filtrado e amplificado por um sistema de detecção síncrona, composto por um "lock-in" e um "chopper". O registro do espectro de intensidade luminosa em função da energia, bem como o controle da movimentação da

grade de difração do espectrômetro durante a medida, são realizados por um microcomputador convencional.

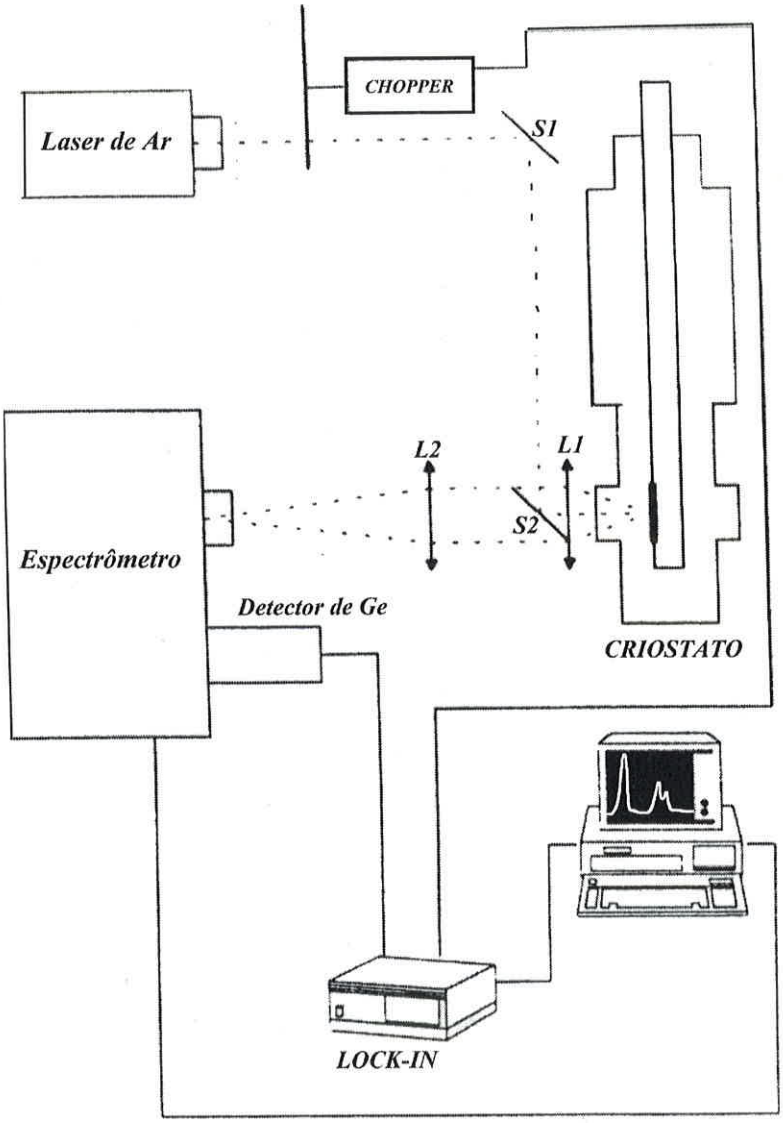


Figura 3. 13 – Ilustração do aparato experimental usado nas medidas de fotoluminescência.

Capítulo 4

Propriedades de Pontos Quânticos

O objetivo desse capítulo é apresentar alguns detalhes do crescimento de pontos quânticos e mostrar como essas estruturas vêm sendo estudadas atualmente. Serão apresentados os principais resultados da literatura a respeito da caracterização morfológica e óptica de amostras de pontos quânticos. Esses resultados, além de nos permitirem ilustrar as principais propriedades das estruturas 0D, servirão como referência para a interpretação de nossos próprios resultados nos capítulos seguintes.

4.1 – Introdução

A pesquisa de nano-estruturas semicondutoras iniciou-se no final da década de 60[32] com a proposição teórica das super-redes. Alguns anos mais tarde, Dingle[33] observou efeitos quânticos de confinamento unidimensional em uma estrutura de poço quântico, onde uma fina camada de um material semicondutor é colocada entre duas camadas espessas de um segundo material, de "gap" maior. O confinamento de portadores em uma das direções (direção de crescimento) presente em poços quânticos revelou novas propriedades ópticas que não eram observadas em materiais semicondutores maciços ("bulk")♠. O impacto dessas novas descobertas sobre a pesquisa em semicondutores foi imediato, e os poços quânticos foram rapidamente aplicados na produção de vários tipos de dispositivos ópticos, tais como laseres[34] e chaves ópticas[35]. Em 1982, Arakawa e Sakaki[36] propuseram que estruturas com confinamento em duas direções (fios quânticos) e em três direções (pontos quânticos) poderiam incrementar a performance de dispositivos ópticos, sobretudo dos laseres. O melhor desempenho de estruturas 1D e 0D♦, em relação aos poços quânticos (2D), é causado principalmente pelo fato de que a redução das dimensões da estrutura muda a densidade de estados no sentido de tornar o espectro de transições ópticas mais estreito. As previsões de Arakawa e Sakaki aceleraram os esforços para a obtenção de estruturas com potenciais de confinamento lateral. As primeiras tentativas de se produzir estruturas com esses potenciais (principalmente pontos quânticos) utilizaram as técnicas de foto e eletrolitografia de alta resolução, bem como técnicas de crescimento sobre substratos pré-gravados. Contudo, os filmes fabricados com esses métodos apresentavam diversos tipos de problemas, desde a má qualidade cristalina das estruturas até a dificuldade de produzi-las pequenas o bastante para garantir-se efeitos de confinamento. Um grande avanço, no entanto, foi obtido no início da década de 90, com a descoberta do processo de auto-organização de pontos quânticos durante o crescimento epitaxial de camadas sob tensão. A excelente qualidade cristalina, a alta densidade de objetos e as dimensões nanométricas dos pontos quânticos crescidos por MBE tornaram real a possibilidade de aplicação dessas estruturas na manufatura de dispositivos ópticos de alta performance. Atualmente, a densidade de estados discreta dos pontos quânticos vem sendo verificada experimentalmente e utilizada na fabricação de laseres de grande eficiência na temperatura ambiente[37].

Além dos pontos quânticos de InAs, que serão abordados nessa tese, uma variedade de outros materiais podem ser usados para a produção dessas estruturas através do processo de auto-organização. Esses materiais incluem InGaP[38], CdTe[39] e GaN[40]. Nesse capítulo, serão apresentadas as propriedades básicas de pontos quânticos de InAs crescidos por MBE no processo de auto-organização sobre uma matriz de GaAs. Serão discutidas algumas características particulares do crescimento de pontos quânticos e como essas estruturas vêm

---

♠ Materiais semicondutores maciços ou "bulks" são materiais que não apresentam heterointerfaces, sendo constituídos por uma única liga, como um volume de GaAs, por exemplo. Em oposição, existem as heteroestruturas, que são camadas de diferentes materiais unidas por interfaces comuns. Um poço quântico de AlAs/GaAs, por exemplo, é um tipo de heteroestrutura onde uma camada espessa de AlAs é seguida por uma fina camada de GaAs, que por sua vez, é coberta por uma segunda camada espessa de AlAs.

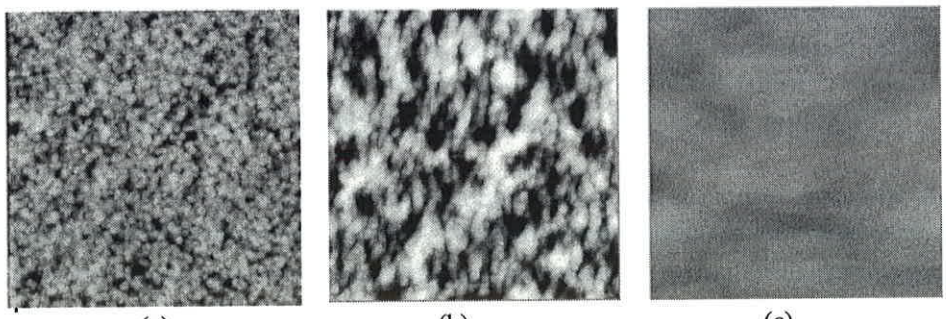
♦ De agora em diante, usaremos o número de dimensões livres para nos referirmos aos diversos tipos de estruturas, de modo que os poços quânticos serão estruturas 2D, os fios quânticos serão 1D e os pontos quânticos serão 0D.

sendo estudas. As principais propriedades morfológicas e ópticas de amostras de pontos quânticos serão apresentadas e, posteriormente (capítulos 5 e 6), confrontadas com os resultados encontrados durante a execução dessa tese.

4.2 – Crescimento de Pontos Quânticos de InAs

4.2.1 – Preparação da Amostra

Quando um substrato é recém introduzido em um sistema MBE, em geral, possui uma superfície oxidada. A camada de óxido é formada pela exposição do substrato ao ar durante sua armazenagem e manipulação antes do crescimento. A presença do óxido destrói o caráter cristalino da superfície e inviabiliza a epitaxia. Assim, após a introdução do substrato no sistema, um processo térmico de desoxidação deve ser realizado. Nesse processo, a temperatura do substrato é elevada até cerca de 580°C sob um fluxo de As_4 por alguns minutos. A retirada do óxido impõe uma rugosidade à superfície de até 50Å, conforme ilustra a figura 4.1a. Um segundo processo térmico de preparação do substrato, denominado desgaseificação, consiste na elevação da temperatura até cerca de 620°C por cinco minutos. O objetivo da desgaseificação é remover impurezas nativas do substrato. Após esse segundo tratamento a rugosidade da superfície eleva-se até 120Å (figura 4.1b). Para que as amostras de pontos quânticos exibam a cristalinidade e homogeneidade desejadas, a superfície do substrato deve ser o mais plana possível. Para eliminar a rugosidade criada durante os processos térmicos de preparação, uma camada de GaAs♦ de cerca de 3000Å é depositada sobre o substrato antes do crescimento dos pontos quânticos. A figura 4.1c mostra que, após a deposição do GaAs, a superfície torna-se extremamente plana, apresentando uma rugosidade de apenas duas monocamadas atômicas. O GaAs é crescido em condições padrão, mantendo-se a temperatura do substrato em torno de 580°C, o fluxo de As entre 6 e 10×10^{-6}torr e a velocidade de crescimento entre 0,5 e 1,0 MC/s.



(a) (b) (c)

Figura 4. 1 – Imagens AFM ($2\times2\mu m^2$) da superfície de um substrato de GaAs (100) após a desoxidação (a), após a desgaseificação (b) e após o crescimento de cerca de 3000Å de GaAs em condições padrão. As três imagens possuem a mesma escala de cinza (200Å).

♦ Na literatura do crescimento epitaxial, essa camada inicial, depositada para o alisamento da superfície, é chamada de camada "buffer".

Após a deposição da camada "buffer", a superfície do substrato encontra-se em condições adequadas para o crescimento dos pontos quânticos. A planicidade da superfície pode ser constatada "in situ" pela observação do padrão de difração do RHEED, que deve exibir uma figura formada por linhas paralelas, conforme discutido no capítulo 3. A figura 4.2 mostra uma fotografia da tela do RHEED quando o feixe de elétrons incide sobre uma superfície plana de GaAs(100), como a ilustrada na imagem AFM da figura 4.1c. Na verdade, a alta sensibilidade do padrão de difração do RHEED a mudanças de rugosidade na superfície (capítulo 3) pode ser explorada para monitorar-se a formação dos pontos quânticos, como será visto a seguir.

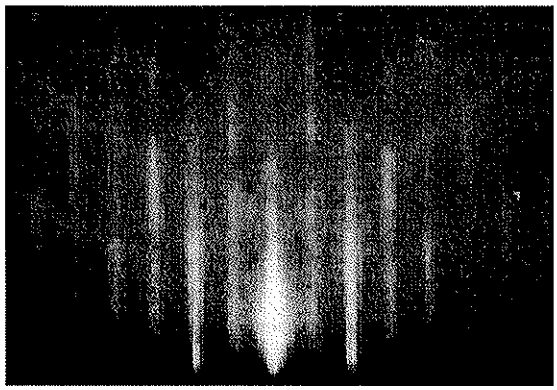


Figura 4. 2 – Padrão de difração exibido pelo RHEED a partir de uma superfície plana a nível atômico.

4.2.2 – Modos de Crescimento de Filmes sob Tensão

Baseado em um modelo de balanço energético, Daruka et al.[41] propuseram um diagrama de fase para representar os possíveis modos de crescimento em sistemas sob tensão. O diagrama, ilustrado na figura 4.3, leva em conta a minimização da energia em termos de dois parâmetros experimentais relevantes: a quantidade de material depositado H e o "misfit" ε. A quantidade total de material em um crescimento coerente pode ser dividida em duas partes: n_1 e n_2, onde n_1 é a fração do material depositado bidimensionalmente e n_2 é a fração dedicada à formação de ilhas tridimensionais coerentes (pontos quânticos). Os possíveis modos de crescimento indicados no diagrama de fase são os seguintes:

(i) **Modo FM:** Nessa região do diagrama, o filme cresce coerentemente de modo totalmente bidimensional (2D). O balanço energético é tal que $n_2=0$ (não se formam ilhas) e $n_1=H$. Para "misfits" inferiores à 0,1, o crescimento prossegue no modo 2D para quaisquer espessuras abaixo das interfaces com as regiões R_1 e SK_1. Esse modo de crescimento é conhecido como Frank-van der Merwe*.

(ii) **Modo R_1:** Quando $0<\varepsilon<\varepsilon_1$ e a espessura excede um valor crítico, inicia-se o modo de crescimento R_1. Nesse modo, formam-se ilhas tridimensionais relaxadas (através de deslocações) sobre a camada 2D que havia sido depositada anteriormente, quando o crescimento era do tipo FM. Como o crescimento não é totalmente coerente, então, $H \neq n_1$.

* Esse é o principal modo de crescimento em sistemas onde não há tensão.

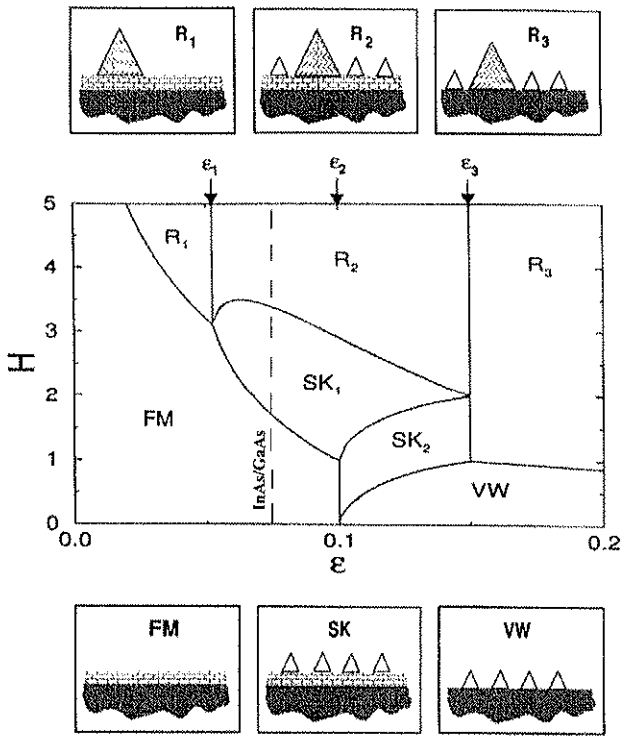


Figura 4. 3 – Diagrama de fase proposto por Daruka et al. para o crescimento de sistemas sob tensão. A linha pontilhada representa o crescimento do InAs sobre GaAs, que é o sistema de interesse nessa tese. Acima e abaixo do diagrama são apresentadas algumas ilustrações da frente de crescimento para cada um dos modos existentes.

(iii) **Modo SK_1:** Esse modo, conhecido como Stranski-Krastanov, ocorre para $\varepsilon_1<\varepsilon<\varepsilon_2$, quando a espessura cruza a interface FM-SK_1. O mínimo de energia nesse modo de crescimento é tal que $n_1\neq0$ e $n_2\neq0$ ($H=n_1+n_2$), e ilhas coerentes formam-se sobre a camada bidimensional depositada até então no modo FM. A densidade de ilhas coerentes, ou pontos quânticos, cresce rapidamente com a espessura na região onde o crescimento é SK_1, como será discutido mais detalhadamente a seguir.

(iv) **Modo R_2:** Esse modo de crescimento surge quando os pontos quânticos evoluem até um tamanho máximo, acima do qual ilhas relaxadas aparecem. Inicialmente, ilhas relaxadas e coerentes coexistem, mas o crescimento pode prosseguir até que todas as ilhas coerentes relaxem e aglutinem-se. A existência de ilhas relaxadas implica em $H\neq n_1+n_2$.

(v) **Modo VW:** Esse modo de crescimento, chamado de modo Volmer-Weber, está presente para altos "misfits" ($\varepsilon>0,1$) e pequenas deposições. A energia favorece a situação onde, $n_2=H$ e $n_1=0$. Em razão do grande "misfit", o crescimento bidimensional é suprimido totalmente.

(vi) **Modo SK_2:** Esse modo de crescimento segue o modo VW para "misfits" entre ε_2 e ε_3. O crescimento das ilhas iniciado no modo VW é suprimido quando o modo SK_2 inicia-se, dando lugar à formação de uma camada 2D. O crescimento

prossegue bidimensionalmente até cerca de 2MC, e só depois disso as ilhas começam novamente a evoluir (H=n_1+n_2).

(vii) **Modo R_3:** Nesse modo, presente para $\varepsilon > \varepsilon_3$ e espessuras superiores a 1MC, o crescimento é totalmente tridimensional com a formação de ilhas relaxadas através da introdução de deslocações (n_1=0 e $H \neq n_2$).

A linha pontilhada na figura 4.3 representa a trajetória do crescimento do InAs sobre o GaAs, que é o sistema a partir do qual são formados os pontos quânticos estudados nessa tese. A seguir, serão discutidas em detalhe as etapas do crescimento dos pontos quânticos de acordo com os modos de crescimento previstos pelo diagrama de fase.

4.2.3 – Formação de Pontos Quânticos de InAs

A figura 4.4 ilustra as etapas do ciclo de formação de pontos quânticos de InAs♦ sobre GaAs(100). Inicialmente (4.4a), o volume de InAs depositado sobre a camada "buffer" de GaAs cresce bidimensionalmente, formando um filme coerente (crescimento do tipo FM). Algumas linhas do padrão de difração do RHEED desaparecem em razão da mudança de geometria da superfície causada pela presença do In, mas o padrão permanece sendo aquele de uma superfície 2D. Como discutido no capítulo 2, a deformação da rede cristalina do InAs para o estabelecimento da coerência implica num acúmulo de energia no filme epitaxial que depende da espessura. Após uma espessura crítica de InAs depositado, em torno de 1,6MC[42], o balanço energético do sistema favorece a formação de ilhas tridimensionais coerentes sobre a superfície (crescimento do tipo SK_1), e pontos quânticos são formados (4.4b). O processo de formação dos pontos envolve um rearranjo da camada de InAs bidimensional que havia sido formada antes da criação das ilhas. Nesse rearranjo, parte da camada 2D é transferida para suprir a geração dos pontos quânticos. Tem-se observado que a camada bidimensional de cerca de 1,6MC, que precede a formação dos pontos quânticos, pode ser reduzida para cerca de 1,2MC após transferir parte de seu conteúdo para a formação das estruturas 3D. A camada bidimensional remanescente é chamada de "wetting layer" (WL) na literatura do crescimento de pontos quânticos. Quando os pontos quânticos são formados, o padrão de difração do RHEED muda abruptamente para uma figura formada por pontos (figura 4.5), indicando a criação de uma frente de crescimento tridimensional. Quando o crescimento prossegue, o InAs depositado abastece a geração de novos pontos e incrementa as dimensões dos pontos quânticos existentes. A evolução no tamanho dos pontos quânticos (ilhas tridimensionais coerentes) é limitada, e a formação de deslocações ocorre quando os pontos quânticos excedem um tamanho máximo (transição para o modo de crescimento R_2) acima do qual a energia devida à tensão não pode mais ser satisfatoriamente acumulada nas ilhas 3D coerentes (4.4c). As amostras estudadas ao longo dessa tese estão sempre abaixo do ponto onde as

♦ Na verdade, o comportamento qualitativo do ciclo de evolução dos pontos quânticos é o mesmo para amostras de $In_xGa_{1-x}As$ com x variando entre 0,2 e 1,0.

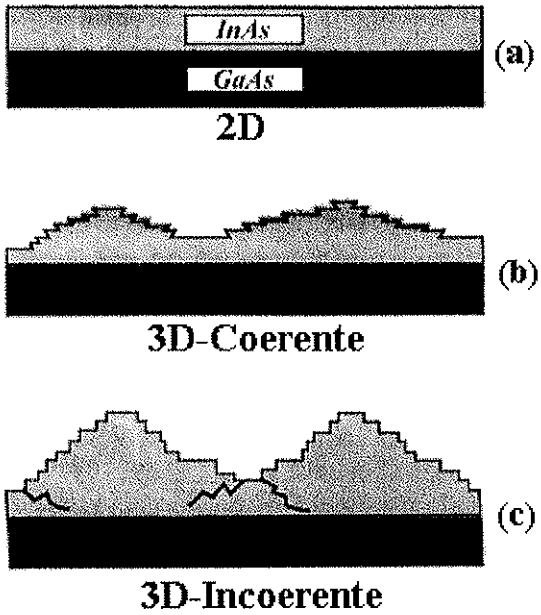


Figura 4. 4 – Ilustração das etapas do crescimento de InAs sobre GaAs(100). Inicialmente, a deposição é puramente bidimensional (a). Após alcançar a espessura crítica, a distribuição de material sobre a superfície se rearranja para acomodar a tensão imposta pelo desacordo de parâmetro de rede entre os dois meios, formando pontos quânticos (b). Finalmente, após a evolução até um tamanho crítico, os pontos quânticos relaxam, e deslocações são formadas (c).

deslocações são formadas, já que o interesse na aplicação de pontos quânticos em dispositivos ópticos pressupõe a minimização da densidade de defeitos.

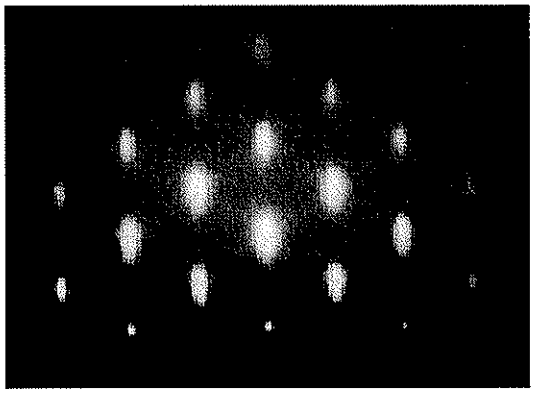


Figura 4. 5 – Imagem do padrão de difração após a introdução de ilhas tridimensionais sobre a superfície. É possível observar a mudança do padrão em relação àquele de uma superfície plana ilustrado na figura 4.2.

4.3 – Propriedades Morfológicas

As principais ferramentas aplicadas ao estudo da morfologia de pontos quânticos são o STM ("scanning tunneling microscope"), o TEM ("transmission electron microscope") e o AFM. O STM, por ser adequado apenas à amostras condutoras, exige que a caracterização seja "in situ", pois a camada de óxido formada sobre a superfície do InAs (ou GaAs), quando a amostra é retirada do sistema MBE, é suficiente para inviabilizar a obtenção de

boas imagens. O TEM, quando aplicado à amostras de pontos quânticos, tem a vantagem de permitir a observação da morfologia abaixo do "cap layer", o que não é possível com o STM e AFM. As principais desvantagens do TEM estão nos problemas de determinação das dimensões dos pontos quânticos e na dificuldade de preparação das amostras para as medidas. O AFM tem (sobre o STM) a vantagem de ser aplicado a amostras não condutoras e (sobre o TEM) a de não necessitar de qualquer preparação prévia das amostras a serem medidas. Como discutido no capítulo anterior, o AFM foi a ferramenta de caracterização morfológica usada nessa tese. Em geral, o estudo das propriedades morfológicas de amostras de pontos quânticos emprega dois tipos de conjuntos de amostras:

Tipo 1 - Várias amostras são produzidas sob as "mesmas" condições de crescimento (temperatura, pressão de As, velocidade de crescimento), e se varia a quantidade de InAs depositada;

Tipo 2 - As amostras crescidas recebem a mesma quantidade de InAs, mas varia-se as condições de crescimento.

No primeiro♦ tipo de análise, o interesse é investigar de que modo evoluem os pontos quânticos com a continuidade da deposição, ou seja, de que modo o InAs depositado se distribui sobre a superfície após a formação dos primeiros pontos quânticos. No segundo tipo de análise, investiga-se o papel da difusão dos elementos As e In♠ sobre a forma e distribuição dos pontos quânticos.

Vários resultados vêm sendo reportados a partir da caracterização morfológica de conjuntos de amostras dos dois tipos mencionados acima. Com um conjunto de amostras do tipo 1, Leonard et al.[43] demonstraram (através de medidas de AFM "ex situ") que, nos estágios iniciais do crescimento, quando a quantidade de InAs depositada é inferior à 1,5MC♣, uma baixa densidade de pequenas estruturas (com altura entre 5 e 20Å) está presente sobre a superfície. Tais estruturas foram interpretadas por esses pesquisadores como estados precursores da formação de pontos quânticos. A criação de pontos quânticos, com dimensões em torno de 300Å de diâmetro e 70Å de altura, exibindo um formato do tipo lente com grande uniformidade, ocorre em cerca de 1,5MC. Com a continuidade da deposição, observou-se que a densidade de pontos quânticos crescia rapidamente, variando de zero para $2{,}0\times10^{9}\ cm^{-2}$ com uma deposição de apenas 0,1MC. A figura 4.6, extraída da

---

♦ Na verdade outros tipos de investigação podem incluir variações nos substratos, nos materiais usados para a formação dos pontos quânticos e até mesmo na maneira como esses materiais são depositados sobre a superfície. No entanto, é dada ênfase em dois tipos particulares de análise porque seus resultados (divulgados na literatura) são compatíveis com o estudo realizado nessa tese e poderão ser confrontados, no próximo capítulo, com nossos próprios resultados.

♠ A difusão desses elementos é variada através da variação de quaisquer das condições de crescimento: temperatura do substrato, pressão de As ou velocidade de crescimento.

♣ As medidas de velocidade de crescimento e espessura de filme serão sempre mencionadas em respeito aos dados presentes nos artigos que estiverem sendo discutidos aqui. No entanto, deve-se manter em mente que o valor dessas quantidades é fortemente dependente do equipamento usado e da técnica empregada para sua medida, de modo que comparações entre valores absolutos provenientes de diferentes artigos devem ser realizadas com cuidado.

referência 46, ilustra o comportamento da densidade de pontos com a deposição de InAs.

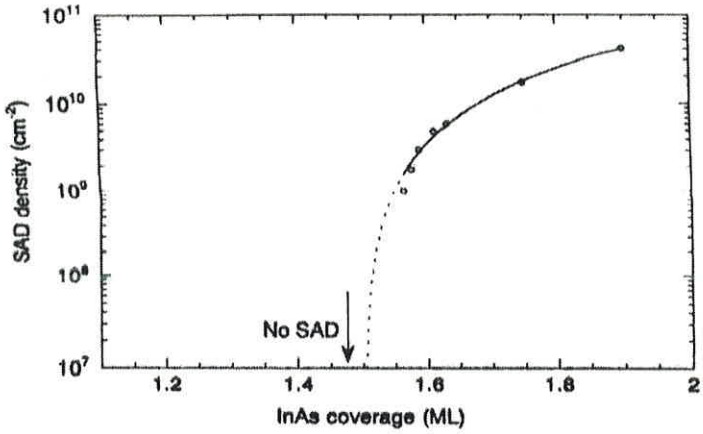


Figura 4. 6 – Comportamento da densidade de ponto quânticos ("SAD Density") em função da quantidade de InAs depositada (em MC)[46].

Quanto à qualidade cristalina, imagens TEM mostraram[44] que as estruturas obtidas por Leonard eram coerentes com o substrato e, portanto, livres de defeitos.

Recentes trabalhos[45] têm usado imagens STM "in situ" para investigar mais pormenorizadamente a distribuição de InAs na vizinhança da transição 2D-3D. Ramanchandran et al.[46] observaram que antes da formação dos pontos quânticos, quando a quantidade de InAs depositado está abaixo de 1,45MC, a superfície é coberta por ilhas bidimensionais (1 a 2MC de altura) com dimensões laterais de dois valores diferentes: pequenas ilhas 2D de 200Å de largura e imensas estruturas de cerca de milhares de ângstrons. Em seguida, quando a quantidade de InAs depositado estava em torno de 1,45MC, era observada a presença de pequenas ilhas 3D (2 a 4MC de altura), semelhantes às que foram relatadas por Leonard. A formação de ilhas 3D maiores, com alturas entre 20 e 40Å, consideradas como pontos quânticos, é identificada quando a quantidade de InAs depositada é de cerca de 1,57MC. Após a criação dos primeiros pontos quânticos, Ramachandran observou um acelerado aumento da densidade, semelhante ao mostrado na figura 4.6. Também foi observado que, quando os pontos quânticos aproximam-se do máximo de sua densidade ($\sim 10^{11} cm^{-2}$), as ilhas bidimensionais com dimensões laterais de 200Å e as pequenas estruturas 3D com alturas menores que 12Å não estão mais presentes na superfície da amostra.

Diversos resultados a respeito da forma e densidade de pontos quânticos vêm sendo reportados a partir da caracterização de conjuntos de amostras do tipo 2, onde é mantida fixa a quantidade de InAs depositado e se varia a difusão do In sobre a superfície. A forma mais freqüente de se variar o comprimento de difusão do In é através da temperatura de crescimento. A figura 4.7 mostra o diâmetro da base e a densidade de pontos quânticos (presentes após o crescimento de 2,1MC de InAs) em função da temperatura do substrato[47]. É possível observar que o diâmetro médio dos pontos quânticos varia de cerca de 150Å à 450Å (e a densidade diminui) quando a temperatura varia de 470°C à 560°C. Essa dependência com a temperatura é devido ao comprimento de difusão superficial do In que

aumenta com o aumento da temperatura do substrato. Na verdade, o aumento da temperatura também eleva a difusão vertical, e portanto, a altura dos pontos também tende a aumentar[48].

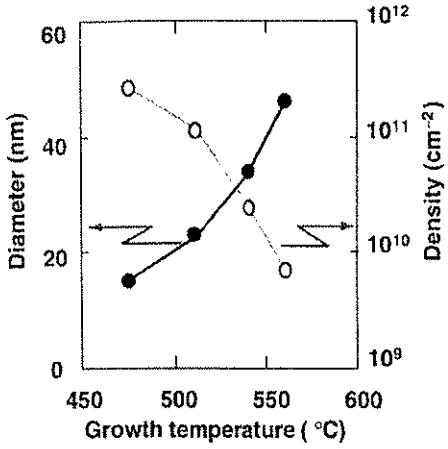


Figura 4. 7 – Diâmetro ("Diameter") e densidade ("Density") dos pontos quânticos (presentes após o crescimento de 2,1MC de InAs sobre GaAs(100)) em função da temperatura. Os círculos cheios dizem respeito à evolução do diâmetro e os vazios à densidade.

A variação da pressão de As ou da razão de fluxos V/III durante o crescimento também é uma maneira de se alterar a difusão do In e, consequentemente, de atuar sobre a forma dos pontos quânticos. Assim, o incremento da pressão de As pode diminuir a migração do In e portanto atuar no sentido de diminuir o tamanho médio dos pontos quânticos, de uma maneira semelhante ao que acontece quando a temperatura é o parâmetro variado.

4.4 – Propriedades Ópticas

4.4.1 – Níveis de Energia e Densidade de Estados

Quando o tamanho de uma estrutura cristalina é reduzido para a escala nanométrica em uma das direções, e a estrutura é envolvida por um segundo cristal que atua como barreira de potencial, então a liberdade de movimento dos portadores naquela direção é restringida. A altura da barreira é estabelecida pelo "band offset" entre os dois materiais nas bandas de condução e valência. Assim, os portadores em um poço quântico são livres no plano x-y; em um fio quântico, movem-se na direção x; e em um ponto quântico, encontram-se completamente localizados. Esses tipos de confinamento resultam na quantização da energia e em vários tipos de densidade de estados para elétrons e buracos que são as características de maior interesse para a tecnologia de semicondutores de baixa dimensionalidade. Usando a aproximação da massa efetiva, os estados eletrônicos em um semicondutor podem ser obtidos a partir da solução da equação de Schröedinger:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + V(r)\right)\Psi_{n\vec{k}} = E_{n\vec{k}}\Psi_{n\vec{k}} \tag{4.1}$$

onde m^* é a massa efetiva, h é a constante de Planck, $r(x,y,z)$ é o vetor posição do elétron, $V(r)$ é o potencial de confinamento, E representa as auto-energias e Ψ as auto-funções. Assumindo, como uma simplificação, que as barreiras de potencial são infinitas, então as auto-energias e a densidade de estados para as diferentes heteroestruturas e para o material "bulk" podem ser obtidas analiticamente[21,22,24].

Material Semicondutor Maciço ("bulk"):

A equação (4.1) aplicada ao "bulk" fornece a seguinte solução para a energia:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{4.2}$$

O vetor de onda $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ satisfaz as condições de contorno periódicas[49] $k_x = (2\pi n_x)/L$; $k_y = (2\pi n_y)/L$; $k_z = (2\pi n_z)/L$, onde n_x, n_y e n_y são inteiros, e $V = L^3$ é o volume do cristal. A figura 4.8 ilustra o volume cristalino (a) e a densidade de estados (b) por unidade de volume♦.

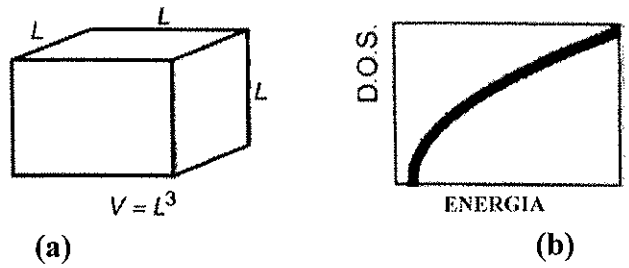


Figura 4. 8 – Representação de um volume de material semicondutor (a) e de sua densidade de estados (b).

Poços Quânticos ("quantum wells"):

O potencial de confinamento para poços quânticos quadrados é do tipo, $V(r)=V(z)$, onde $V(z)=\infty$ (aproximação) quando $|z| \geq L_z/2$, e $V(z)=0$ quando $|z| < L_z/2$, onde L_z é a largura do poço. Para esse tipo de potencial, ilustrado na figura 4.9a, os autovalores de energia são:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k_{//}^{\ 2}}{2m^*} + E_{n_z} = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left[k_{//}^{\ 2} + \left(\frac{n_z \pi}{L_z}\right)^2\right] \tag{4.3}$$

♦ "D.O.S., Density Of States".

onde $k_{//}=(k_x, k_y)$ é o vetor de onda no plano do poço quântico e $n_z=1,2,3...$ A equação (4.3) permite constatar que o mínimo de energia e a separação entre estados quantizados adjacentes aumentam quando a largura do poço diminui. A figura 4.9b ilustra a curva de dispersão parabólica das bandas de condução e de valência no plano do poço quântico. As massas efetivas do elétron (na banda de condução) e do buraco (na banda de valência) são escritas como $m_e^{*//}$ e $m_h^{*//}$, respectivamente. Na figura 4.9a, E_{nez} e E_{nhz} são as energias quantizadas para elétrons e buracos, respectivamente.

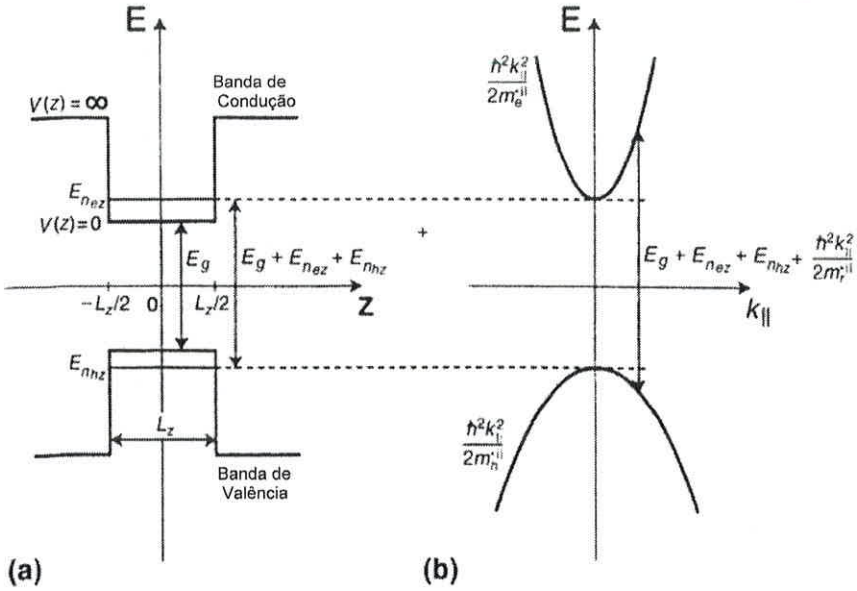


Figura 4. 9 – (a) Potencial de confinamento para um poço quadrado, ilustrando os níveis quantizados para elétrons e buracos. (b) Bandas de condução e de valência no plano do poço, onde não há quantização.

Uma estrutura de poços quânticos, bem como o diagrama da densidade de estados (na forma de degraus), são mostrados na figura 4.10.

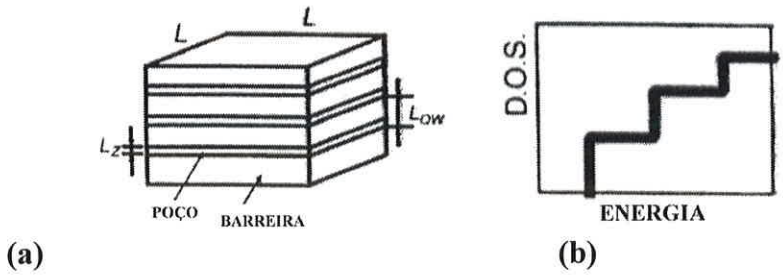


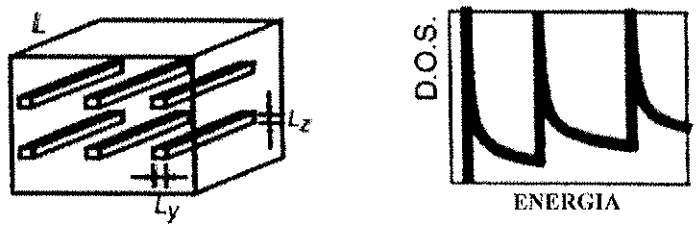
Figura 4. 10 – (a) Ilustração de um poço quântico de largura L_z e barreira L_{QW}, e da respectiva densidade de estados (b).

Fios Quânticos ("Quantum Wires"):

O potencial de confinamento no fio quântico de seção retangular tem a forma, $V(r)=V(y)+V(z)$, onde $V(y)$ é o potencial de confinamento adicional, com $V(y)=\infty$ para $|y|\geq L_y/2$ e $V(y)=0$ para $|y|<L_y/2$, e L_y é a largura da seção transversal do fio na direção y. Os autovalores de energia para o modelo do fio infinito podem serem escritos na forma:

$$E(k)=\frac{\hbar^2 k_x^{\,2}}{2m^*}+E_{ny}+E_{nz}=\frac{\hbar^2}{2m^*}\left[k_x^{\,2}+\left(\frac{n_y\pi}{L_y}\right)^2+\left(\frac{n_z\pi}{L_z}\right)^2\right] \tag{4.5}$$

onde, $n_y, n_z=1,2,3...$ A densidade de estados é ilustrada juntamente com a heteroestrutura na figura 4.11.



(a) **(b)**

Figura 4. 11 – (a) Representação de uma estrutura de fios quânticos de seção transversal retangular, acompanhada da densidade de estados correspondente (b).

Pontos Quânticos ("Quantum Dots"):

Assumindo um potencial de altura infinita em todas as direções, o potencial de confinamento de uma ponto quântico cúbico será da forma: $V(r)=V(x)+V(y)+V(z)$. Portanto, os autovalores de energia serão:

$$E(k)=E_{nx}+E_{ny}+E_{nz}=\frac{\hbar^2}{2m^*}\left[\left(\frac{n_x\pi}{L_x}\right)^2+\left(\frac{n_y\pi}{L_y}\right)^2+\left(\frac{n_z\pi}{L_z}\right)^2\right] \tag{4.7}$$

onde, n_x, n_y e $n_z=1,2,3...$e $k=(n_x\pi/L_x;\ n_y\pi/L_y;\ n_z\pi/L_z)$. Os estados de energia são completamente discretos e a densidade de estados é uma série de funções delta, conforme ilustrado na figura 4.12. A densidade de estados discreta, inerente ao confinamento nas três direções, é uma das características mais importantes das estruturas de pontos quânticos, e suas implicações nos processos de recombinação de pares elétron-buraco criam propriedades ópticas de grande interesse para a aplicação em dispositivos.

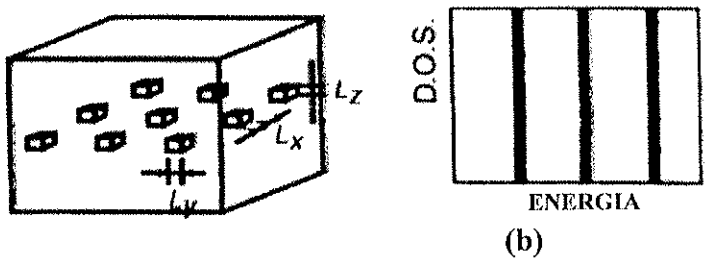


Figura 4. 12 – (a) Ilustração de pontos quânticos envolvidos por um meio semicondutor de *gap* maior. O confinamento de portadores nas três direções conduz à densidade de estados discreta (b).

4.4.2 – Processos de Recombinação

Uma das questões fundamentais a serem consideradas a respeito do confinamento de portadores em três dimensões envolve o estudo da captura de portadores fotogerados e da relaxação desses portadores através das vias disponíveis no sistema. Além do interesse meramente científico e acadêmico, a compreensão dos processos de recombinação é um importante passo para o aperfeiçoamento de dispositivos optoeletrônicos que empregam os pontos quânticos como meio ativo. A dinâmica de portadores confinados em estruturas semicondutoras que possuem estados contínuos em pelo menos uma direção (poços e fios quânticos) conduz a um rápido processo de termalização que permite, preferencialmente, recombinações radiativas a partir dos estados de energia mais baixos. Em pontos quânticos, no entanto, a densidade de estados discreta torna a relaxação de portadores para o estado fundamental (através da emissão de fônons) um processo mais lento que em sistemas 1D, 2D e 3D. De fato, a presença de níveis discretos limita severamente o número e a energia dos fônons envolvidos no processo de termalização. Essa limitação às interações com fônos, causada pela densidade de estados discreta, é chamada na literatura de "phonon bottleneck" ("afunilamento de fônons")[50]. A questão a respeito das vias de termalização em pontos quânticos ainda é inconclusiva e taxas de relaxação inconsistentes com o conceito de "phonon bottleneck" estão sendo observadas[51]. Vias de recombinação eficientes envolvendo processos de múltiplos fônons[52] e outros mecanismos também estão sendo propostos.

Devido às baixas taxas de relaxação entre sub-níveis, os pares elétron-buraco fotogerados podem recombinar antes de alcançar o menor estado de energia, e o sinal de fotoluminescência de estados excitados pode ser observado em amostras de pontos quânticos, mesmo em potências de excitação moderadas[53]. A natureza dos estados excitados, no entanto, ainda não é clara[54], e alguns cálculos da estrutura eletrônica de pontos quânticos auto-formados apresentam resultados conflitantes. Por exemplo, os resultados de Grundmann, Stier e Bimberg[55] prevêem apenas um estado confinado para elétrons, com transições para vários estados de buraco pesado. Por outro lado, Marzin e Bastard[56] afirmam que deve haver pelo menos um par de estados confinados para elétrons. Medeiros-Ribeiro, Leonard e Petroff[57], por sua vez, realizaram medidas de capacitância-voltagem (C-V) em amostras de pontos quânticos de cerca de 200Å de diâmetro e concluíram que deveria existir dois estados para elétrons e um único para buracos.

A largura à meia altura dos picos de emissão em um espectro de fotoluminescência de poços quânticos está em torno de alguns meV e aumenta rapidamente com a temperatura. A origem da largura está relacionada com a ocupação dos estados contínuos no plano do poço, onde o movimento dos portadores não é quantizado. Por outro lado, em um sistema onde a densidade de estados é discreta nas três direções, como é o caso para os pontos quânticos, poder-se-ia esperar uma largura do tipo δ (independente da temperatura) para os picos de fotoluminescência. O que se observa na verdade são picos relativamente largos (50-80meV). Diferentemente do que acontece em poços quânticos, a origem da largura dos picos de emissão em amostras de pontos quânticos não está relacionada com a ocupação de estados contínuos, mas sim com a variação da posição do estado fundamental de cada ponto. A variação da posição dos autovalores de energia se deve à distribuição estatística gaussiana das dimensões dos pontos quânticos presentes. Se fosse possível excitar um único ponto quântico, ao invés de uma grande quantidade deles, como é o caso típico♦, então o sinal proveniente da recombinação radiativa dos portadores deveria ser um pico extremamente estreito (da ordem do μeV). A tentativa de se excitar pontos quânticos individualmente foi realizada com sucesso pela primeira vez por M. Grundmann *et al.*[58] em 1995, através de medidas de catodoluminescência resolvida no espaço. A largura à meia altura incrivelmente estreita encontrada por Grundmann a partir da excitação de um único ponto quântico foi de 0,15meV (que é a limitação de resolução dos instrumentos usados na medida). A figura 4.13 mostra os resultados obtidos nesse experimento para medidas em função da temperatura, onde nas palavras do próprio Grundmam: *"Vê-se que o alargamento térmico do espectro é ausente, o que demonstra evidências concretas da densidade de estados do tipo δ para pontos quânticos de escala nanométrica"*. A figura 4.13 também ilustra o alargamento esperado para um "bulk" e um poço quântico. A estabilidade térmica

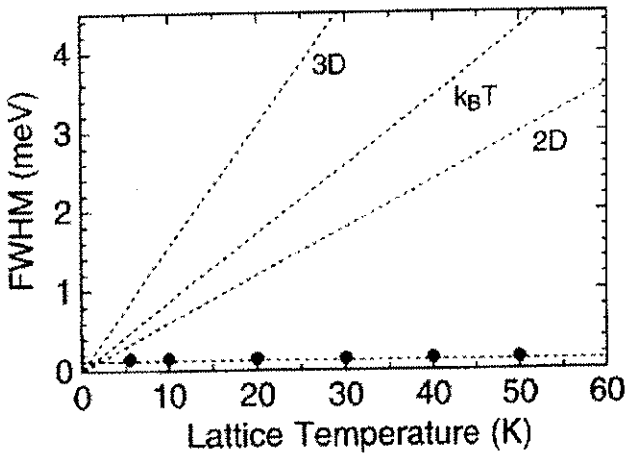


Figura 4. 13 – Largura à meia altura do espectro de um ponto quântico individual em função da temperatura. As linhas pontilhadas são a energia térmica K_BT e as larguras ideais (calculadas) para o *bulk* (3D) e para o poço quântico (2D).

♦ A densidade típica de pontos quânticos de InAs em uma amostra destinada a medidas de fotoluminescência está em torno de 10^{10} cm^{-2}. Supondo que o "spot" do laser seja um círculo com raio de $100\mu m$, então, cerca de 3×10^6 pontos quânticos são excitados simultaneamente.

de estruturas de pontos quânticos, não apenas quanto à largura à meia altura dos picos, mas também quanto à intensidade e posição, é fundamental para a aplicação dessas amostras na confecção de dispositivos de elevada performance. Nesse sentido, diversas medidas de fotoluminescência em função da temperatura foram realizadas nessa tese e forneceram alguns dos resultados interessantes que serão apresentados nos próximos capítulos.

Capítulo 5

Crescimento e Caracterização Morfológica

Inicialmente, esse capítulo apresentará a estrutura usada para as amostras dessa tese e os procedimentos de crescimento utilizados. Além disso, serão discutidos os resultados da caracterização morfológica por AFM, apresentados na forma de histogramas, que serão interpretados com base em processos de auto-organização enunciados nos principais modelos presentes na literatura do crescimento de pontos quânticos. No capítulo 6, esses resultados serão usados para a análise dos espectros de fotoluminescência.

5.1 – Objetivos da Tese

Atualmente, a pesquisa em pontos quânticos está concentrada principalmente na aplicação em laseres. Para essa finalidade, a eficiência de amostras de pontos quânticos está relacionada com o número de centros de recombinação radiativa e com a possibilidade de emissão em uma faixa estreita de energia. Em outras palavras, uma amostra de pontos quânticos adequada para a aplicação em laseres exige alta densidade de pontos e grande uniformidade entre eles. Assim, tendo como motivação a aplicação futura de nossas amostras em estruturas laser, estabelecemos os seguintes objetivos para essa tese:

a) Estudar a criação e evolução de pontos quânticos de InAs, atentando para a maximização da densidade e uniformidade dos tamanhos;
b) Analisar a evolução de pontos quânticos em termos da deposição de InAs em uma sucessão de amostras onde a quantidade de material varia em pequenos intervalos (décimos ou centésimos de monocamada);
c) Caracterizar cada etapa da evolução dos pontos quânticos óptica e morfologicamente, tentando associar os dois tipos de resultados;

5.2 – Amostras Crescidas

5.2.1 – Imprecisões na Quantidade de InAs Depositado

O método mais comum de se estudar a formação e evolução dos pontos quânticos de InAs em função da quantidade de material (sob tensão) depositado é através do crescimento de um conjunto de amostras com diferentes espessuras. Por exemplo, a faixa de deposição de 1MC a 3MC poderia ser estudada com um conjunto de três amostras onde a quantidade nominal de material depositado seria 1MC, 2MC e 3MC. O estudo pode ser mais pormenorizado aumentando-se o número de amostras e diminuindo-se o intervalo (em espessura) entre elas. Assim, poder-se-ia analisar a faixa 1-3MC com cinco amostras: 1MC; 1,5MC; 2MC; 2,5MC e 3MC. A escolha da largura da faixa a ser estudada, bem como do número de amostras e do intervalo entre elas, depende do sistema de interesse.

Tem-se demonstrado[59] que, em seus estágios iniciais, a evolução de pontos quânticos de InAs é fortemente sensível à quantidade de material depositado♦. O estudo da evolução dessas estruturas deve, portanto, empregar amostras que difiram entre si de décimos ou até centésimos de monocamada, e a faixa de estudo deve estar (aproximadamente) entre 1,5 e 2,0MC. A necessidade de se acompanhar a evolução dos pontos quânticos através de intervalos tão pequenos entre as amostras cria a primeira dificuldade desse estudo. O método de calibração das taxas de crescimento através do monitoramento das oscilações RHEED (capítulo 3) impõe uma incerteza (na melhor das hipóteses) de 0,1MC. Além disso, limitações na reprodutibilidade das taxas fazem com que duas amostras crescidas com a

♦ Conforme mencionado no capítulo 4, Leonard et al.[43] demonstraram que a densidade de pontos quânticos pode variar de zero à $2{,}0\times10^{9}\ cm^{-2}$ com uma deposição de apenas 0,1MC além da espessura crítica.

mesma espessura nominal* recebam, na realidade, uma quantidade de material diferente. A figura 5.1 mostra o comportamento da densidade de pontos quânticos de InAs em função do material depositado obtido por Kobayashi et al.[60]. A dupla de setas A aponta para duas amostras onde a deposição nominal foi a mesma, 1,61MC. Nota-se que, apesar da tentativa de se crescer a mesma espessura de InAs, a densidade de pontos quânticos é diferente em cada uma das amostras, indicando diferenças na quantidade de In realmente depositado. A dupla de setas B ilustra o mesmo fato, porém, para uma amostra onde a deposição nominal foi de 1,57MC.

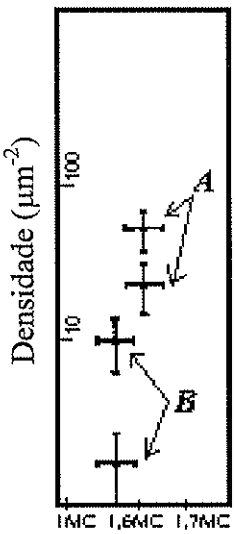


Figura 5. 1 – Ilustração das imprecisões na quantidade de material depositado. A dupla de amostras indicada por A recebeu (nominalmente) a mesma quantidade de InAs (1,61MC), mas a diferença da densidade de pontos quânticos mostra que na verdade a quantidade depositada foi diferente. O mesmo acontece para a dupla de amostras indicadas por B, onde a espessura nominal é 1,57MC.

Uma segunda fonte de incertezas a respeito da quantidade real de InAs depositado diz respeito à inomogeneidade do fluxo de índio. Ela está relacionada com a geometria das células de efusão, e, na medida do possível, tende a ser minimizada pelos fabricantes de sistemas MBE. O bloco de molibdênio que sustenta a amostra durante o crescimento possui uma superfície circular de cerca de 4cm de diâmetro♦, de modo que uma amostra pode ocupar diferentes posições em relação às células de efusão, dependendo da região da superfície do bloco onde ela é fixada. A figura 5.2 ilustra a posição do substrato (fixado no bloco de Mo) em relação às células de efusão. O fluxo de In na borda do substrato que está mais próxima à célula (F_I) é maior que o fluxo na borda oposta (F_{II}). Leonard et al.[43] observaram que duas amostras crescidas simultaneamente e separadas entre si (sobre o bloco de Mo) por 2mm, apresentam diferenças consideráveis na densidade de pontos quânticos. Essas diferenças são interpretadas como resultado da localização da célula de In, que possui um fluxo incidente variável sobre a superfície do bloco de Mo. Em conseqüência disso, qualquer estudo que objetive investigar a evolução dos pontos quânticos em função da quantidade de material depositado deve, certamente, levar em consideração os problemas de reprodutibilidade e homogeneidade.

---

* A espessura nominal é a espessura de filme depositada de acordo com a calibração das células de efusão. Como existem erros e limitações nos métodos de calibração, então, em geral, a quantidade de material realmente depositado difere da quantidade nominalmente esperada.

♦ As dimensões dos blocos podem variar entre os diferentes fabricantes de sistemas MBE. No sistema de nosso grupo, por exemplo, que é um Varian modelo Gen II, o diâmetro dos blocos é de 7,5cm.

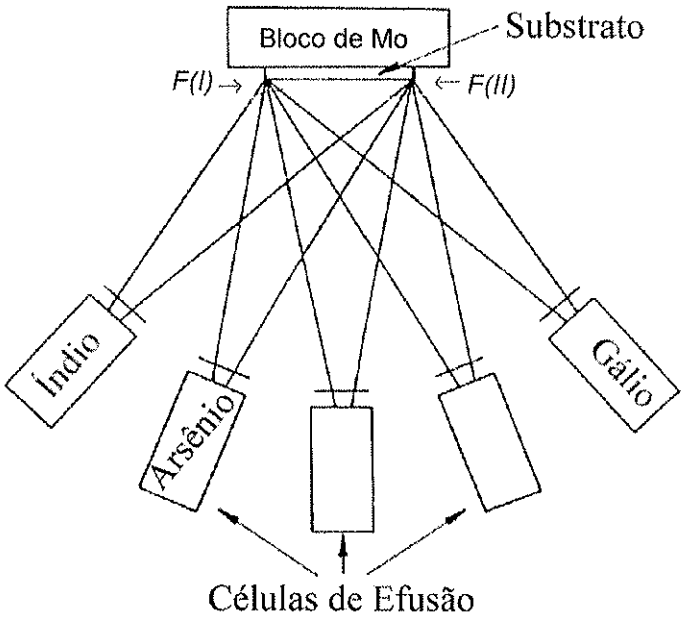


Figura 5. 2 – Esquema da posição mantida entre as células de efusão e o substrato durante o crescimento MBE.

5.2.2 – Utilização da Inomogeneidade do Fluxo de In

Durante o período de execução dessa tese, tivemos uma série de problemas envolvendo vazamentos de água em nosso sistema MBE. Cientes da possibilidade de alguma demora no reparo completo do sistema, e afim de cumprir com o programa de mestrado sem riscos de atrasos, iniciamos em novembro de 1998 uma colaboração com o grupo de crescimento de cristais semicondutores da USP de São Carlos, liderado na época pelo prof. Dr. Pierre Basmaji. Assim, todas as amostras apresentadas ao longo dessa tese foram crescidas em São Carlos.

A idéia de se estudar a evolução dos pontos quânticos, conforme proposto nos objetivos da tese, pretendia seguir o método empregado por Kobayashi et al.[60], onde seriam crescidas várias amostras com espessuras variando em décimos ou centésimos de monocamada. Em princípio, os problemas relacionados com a imprecisão das deposições não deveriam ser diferentes daqueles encontrados por outros grupos de crescimento, já que a precisão máxima em torno de 0,1MC é uma limitação da técnica de calibração, que é comum para todos. Por outro lado, espera-se que a homogeneidade da célula de In seja diferente para diferentes sistemas, já que depende fortemente da geometria empregada pelo fabricante de sistemas MBE. Desse modo, realizamos (no sistema MBE da USP de São Carlos) o crescimento de uma amostra-teste de pontos quânticos para verificar de que modo a existência de uma eventual inomogeneidade poderia afetar os resultados. A estrutura crescida consistiu apenas de uma camada "buffer" de GaAs de cerca de 3000Å, sobre a qual foram crescidos os pontos quânticos. A superfície seria então analisada através de imagens AFM. A espessura nominal de InAs depositado foi de 1,9MC, e o substrato tinha a

forma de um quadrado de cerca de 3cm de lado♦. Após o crescimento a amostra foi dividida em vinte e cinco pedaços, e foram realizadas medidas de AFM sobre cada um deles. A figura 5.3 ilustra os resultados obtidos a partir dessas imagens. Observa-se uma grande variação da densidade de pontos quânticos sobre toda a superfície da amostra de teste, indicando que a quantidade de material realmente depositado sobre a amostra varia em cada ponto. A figura também indica a posição da célula de In em relação ao substrato durante o crescimento. Pode-se perceber que a extremidade mais próxima à

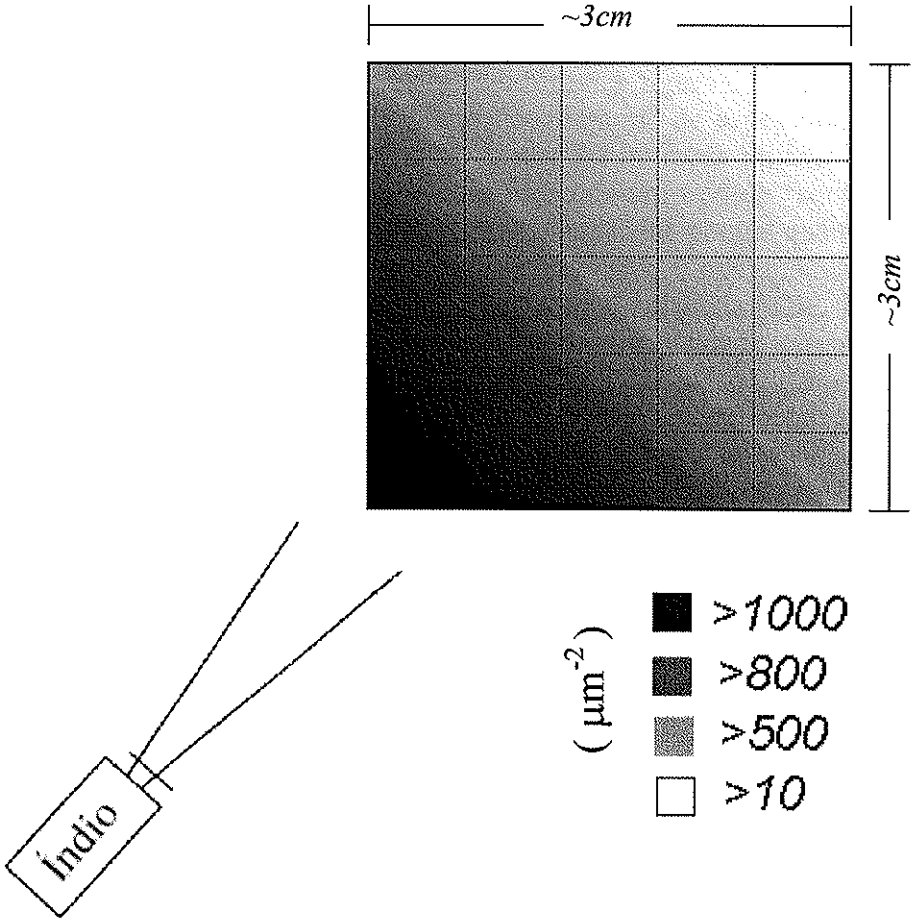


Figura 5. 3 - Ilustração da posição da amostra de teste em relação à célula de In durante o crescimento de pontos quânticos. A densidade de pontos na superfície varia de duas ordens de grandeza ao longo da superfície, indicando a presença de inomogeneidade no fluxo de In.

célula possui a maior densidade de pontos quânticos (>1000μm^{-2}), o que evidencia o fato do fluxo ser mais intenso nessa região. Por outro lado, a extremidade oposta apresenta uma baixa densidade de pontos (10-100μm^{-2}), o que é coerente com a existência de um fluxo menor naquela região.

♦ Em geral as amostras não possuem dimensões maiores que 1cm. No entanto, como estávamos interessados em analisar a homogeneidade do fluxo sobre toda a área do bloco de Mo, utilizamos uma amostra com dimensões suficientes para cobrir quase que completamente o bloco.

A constatação de fluxo extremamente inomogêneo para amostras de pontos quânticos dificulta sensivelmente o estudo da evolução dessas estruturas através do crescimento de um conjunto de amostras, pois a quantidade de material depositado passa a depender também da posição do substrato no bloco de molibdênio. Isso não impede que a idéia inicial do crescimento de várias amostras seja mantida, mas exige que cada amostra do conjunto seja crescida na mesma região do bloco para minimizar os efeitos do perfil de fluxo. No entanto, a existência da inomogeneidade sugere uma maneira muito interessante de se estudar a evolução da estrutura de pontos quânticos. Entre as duas extremidades da amostra-teste a densidade de pontos quânticos varia de cerca de $10\mu m^{-2}$ até $1000\mu m^{-2}$, de modo que uma grande parte do ciclo de evolução dos pontos quânticos está presente na região intermediária ao longo da amostra (conforme a figura 5.3 ilustra). Utilizar algum tipo de variação de fluxo para produzir um "continuum" de espessuras sobre uma única amostra já foi realizado por Leonard et al.[43], mas ao invés de utilizar a inomogeneidade intrínseca do sistema, eles optaram pela construção de um tipo de "shutter" que se movia lentamente à frente do substrato durante o crescimento dos pontos quânticos. A utilização do perfil de fluxo, ao contrário do método de Leonard, é extremamente simples e não necessita de nenhum tipo de modificação da estrutura do sistema MBE. Em relação ao uso do método de várias amostras, o emprego da inomogeneidade possui a vantagem de fornecer uma variação contínua da quantidade de InAs depositada, além de ser um método isento de problemas de reprodutibilidade, já que apenas um crescimento é realizado.

Diante desse primeiro resultado, abandonamos a idéia de estudar a evolução dos pontos quânticos através do crescimento de sucessivas amostras (como fez Kabayashi[60]), e optamos por fazê-lo através do uso da inomogeneidade do fluxo de In. Desse modo, algo que inicialmente apresentava-se como um empecilho para o estudo, tornou-se uma ferramenta de considerável valor.

5.2.3 – Estrutura das Amostras

Como discutido acima, a existência de inomogeneidades no fluxo de In pode ser usada para obter-se a evolução contínua da estrutura de pontos quânticos em função da quantidade de InAs depositado. Nesse sentido, crescemos uma estrutura sobre um substrato quadrado de cerca de 3cm de lado que ocupava praticamente toda a área do bloco de molibdênio. A estrutura adotada para a amostra está ilustrada na figura 5.4, e é composta de:

A – Uma camada "buffer" de GaAs de 3000Å;
B – Um poço quântico de $In_{0,13}Ga_{0,87}As$ de 8MC;
C – Uma barreira de GaAs de 1000Å;
D – Um camada de pontos quânticos de InAs (de espessura variável);
E – Uma segunda barreira de GaAs de 1000Å;
F – Um segunda camada de pontos quânticos de InAs (idêntica à camada D);

A camada "buffer" de GaAs de 3000Å de espessura (A, na figura 5.4), como mencionado no capítulo anterior, tem a função de reconstituir a superfície do substrato, ora deformada pelos processos térmicos de desoxidação e desgazeificação. Essa camada foi

crescida em condições padrão: velocidade de crescimento de 0,5MC/s, fluxo de As_4 da ordem de $3\text{-}4\times10^{-6}$torr e temperatura do substrato de 580°C. Após o "buffer", o crescimento foi interrompido e a temperatura do substrato foi elevada até 630°C e mantida por cerca de um minuto. Esse procedimento é conhecido como "annealing" e tem o objetivo de alisar a superfície da amostra através do aumento da difusão dos elementos adsorvidos. Após o "annealing", a temperatura do substrato foi reduzida até cerca de 520°C, e então foi crescido um poço quântico (B) de $In_{0,13}Ga_{0,87}As$ de oito monocamadas de espessura (~23Å). O poço quântico foi incluído na estrutura para servir de referência para as medidas de fotoluminescência (capítulo 6). A comparação se dará tanto do ponto de vista

InAs, 1,7MC, 520°C	→	F
GaAs, 1000Å, 580°C	→	E
InAs, 1,7MC, 520°C	→	D
GaAs, 1000Å, 580°C	→	C
$In_{0,13}Ga_{0,87}As$, 8MC, 520°C	→	B
GaAs, 3000Å, 580°C	→	A
Substrato de GaAs(100)		

Figura 5. 4 – Ilustração da estrutura crescida para a caracterização óptica e morfológica da evolução de pontos quânticos em função da quantidade de InAs depositado.

da qualidade óptica, quanto do ponto de vista das propriedades de confinamento. Em seguida, uma barreira de GaAs de 1000Å (C) foi depositada. A deposição foi feita em duas etapas: logo após o crescimento do poço, a temperatura do substrato foi reduzida para 450Å e a primeira parte da barreira, com espessura de 50Å, foi crescida. Então, a temperatura foi elevada para 580°C (temperatura padrão para o GaAs), e o restante da barreira (450Å) foi crescido. A primeira parte, crescida em tão baixa temperatura, é utilizada para minimizar a segregação do In, que é um efeito muito bem conhecido no crescimento de poços quânticos de $In_xGa_{1-x}As$[61]. Ao final do crescimento da barreira, um segundo "annealing" foi realizado, e então a temperatura foi reduzida para 520°C para o crescimento dos pontos quânticos de InAs (D). A quantidade de InAs nominalmente depositada para a formação das ilhas foi de 1,7MC, numa taxa de aproximadamente 0,1MC/s. Com isso, esperamos ter obtido todo o perfil de evolução dos pontos (desde densidade zero até densidades superiores à $1000\mu m^{-2}$) através da inomogeneidade do fluxo de In. A formação dos pontos quânticos foi observada "in situ" pela transição abrupta do padrão de difração do RHEED (capítulo 4). Uma interrupção de crescimento de cerca de um minuto foi feita após a formação dos pontos para maximizar a homogeneidade, e em seguida a temperatura do substrato foi reduzida

para 420°C para o crescimento da primeira parte da barreira de GaAs sobre as ilhas. Essa primeira parte da barreira, crescida em baixa temperatura (450°C), e com espessura de 150Å, possui dois objetivos: (a) minimizar os efeitos de reevaporação do In a partir das ilhas; (b) minimizar a segregação do In. A seguir, a temperatura foi elevada para 580°C, e 850Å de GaAs (E) completaram a barreira. Da mesma forma que em poços quânticos, a segunda barreira de GaAs possui duas funções: (a) criar um degrau de potencial e (b) afastar a heteroestrutura da superfície da amostra, afim de minimizar as vias de recombinação não radiativas♦. Em nossa estrutura, essa camada de pontos quânticos, inserida entre as barreiras de GaAs (C e E) será caracterizada opticamente através de medidas de fotoluminescência. Na seqüência, após o término da barreira, uma segunda camada de pontos quânticos foi crescida. Nominalmente, essa segunda camada é uma réplica da primeira♣, tendo sido crescida após o "annealing" na interface com o GaAs, tal como a primeira camada de pontos quânticos (D). Por fim, foi realizada uma espera de um minuto para homogeneização, e então a temperatura do substrato foi reduzida rapidamente, terminando o processo de crescimento da estrutura. A segunda camada de ilhas não possui "cap layer" porque destina-se exclusivamente à caracterização morfológica por AFM, e portanto precisa ter seu relevo conservado.

Em resumo, nossa estrutura é constituída de um poço quântico de referência de $In_{0,13}Ga_{0,87}As$ e duas camadas de pontos quânticos "idênticas", uma com "cap layer" para caracterização óptica por PL, e uma segunda sem "cap layer", para caracterização morfológica por AFM. Desse modo, cada ponto da amostra pode ser caracterizado morfologicamente através de imagens AFM (da superfície) e opticamente através de medidas de PL (da camada de pontos abaixo do "cap layer"), bastando apenas o cuidado em se realizar as duas medidas no mesmo ponto. Isso permite a associação do caráter morfológico com as propriedades ópticas da estrutura em cada ponto da superfície da amostra♠. Na verdade, foi recentemente observado[62] que a tensão compressiva imposta pelo "cap layer" tende a reduzir o tamanho das ilhas abaixo dele, de modo que não se pode esperar que a forma (principalmente a altura) das duas camadas de pontos quânticos coincidam. Isso não nos impede, no entanto, de realizar comparações qualitativas entre as diferentes regiões da amostra. Por exemplo, se a densidade de pontos, medida através de imagens AFM da segunda camada de pontos quânticos (na superfície), aumenta de um extremo ao outro da amostra (devido à inomogeneidade), então, podemos supor que o mesmo acontece com as ilhas da primeira camada (abaixo do "cap layer"). Se o diâmetro (ou altura) médio, medido na segunda camada, diminui ao longo de determinada direção sobre a amostra, esperamos que a mesma tendência esteja presente na camada inferior.

Empregando a estrutura ilustrada na figura 5.4 em uma amostra grande o bastante para explorar ao máximo o perfil de inomogeneidade, nós fomos capazes de realizar medidas ópticas e morfológicas de todo o ciclo de nascimento e evolução dos pontos quânticos. O

♦ Na literatura, a camada de material com essas funções recebe o nome de "cap layer".

♣ A segunda camada de pontos quânticos foi crescida apenas 12 minutos após a primeira, o que nos faz crer que as condições de crescimento não devem ter variado.

♠ Isso só é possível porque as camadas de pontos quânticos com e sem "cap layer" estão presentes na mesma amostra e são similares. Na literatura, o estudo da evolução dos pontos quânticos emprega um conjunto de amostras para medidas ópticas e um segundo para medidas morfológicas, o que, em geral, dificulta a associação dos resultados.

fato da camada de pontos quânticos, de onde foram obtidas as imagens AFM, e a camada de onde foi medida a fotoluminescência terem sido crescidas em condições muitos próximas nos permitiram associar propriedades ópticas e morfológicas dessas estruturas de uma maneira inequívoca que, até onde sabemos, ainda não foi realizada. Alguns trabalhos estudaram minuciosamente o ciclo de formação e evolução dos pontos quânticos exclusivamente do ponto de vista morfológico[42,43,60,63], enquanto outros inferiram sobre a evolução dessas estruturas unicamente a partir das propriedades ópticas[64,65]. A seguir serão apresentados os resultados da parte morfológica de nosso estudo.

5.3 – Resultados da Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica das amostras de pontos quânticos foi realizada a partir de imagens AFM de $1\mu m^2$ de área sobre diferentes regiões da superfície (parte F da figura 5.4). Como mencionado na seção 5.2, a inomogeneidade do fluxo de In nos permite a variação contínua da quantidade de InAs depositada para a formação dos pontos quânticos. Assim, obtivemos ao longo de uma única amostra todo o perfil de formação e evolução dessas estruturas. Como uma amostra tão grande (aproximadamente $3\times3cm^2$) não pode ser acomodada pelo porta-amostras do AFM, optamos por dividi-la em trinta partes aproximadamente iguais e realizar medidas em cada uma delas. Após a realização de uma série de imagens em todas as trinta partes da amostra original, obtivemos um perfil completo da evolução dos pontos quânticos em função da quantidade de InAs depositado. A figura 5.5 refere-se a uma região da amostra onde a quantidade de InAs depositado ainda não foi suficiente para a formação dos pontos quânticos. Observa-se a presença de dois tipos de estruturas bidimensionais (i.e. com altura de 1MC) sobre a superfície. O primeiro tipo, indicado pela letra A na figura, representa imensos terraços cuja existência é associada

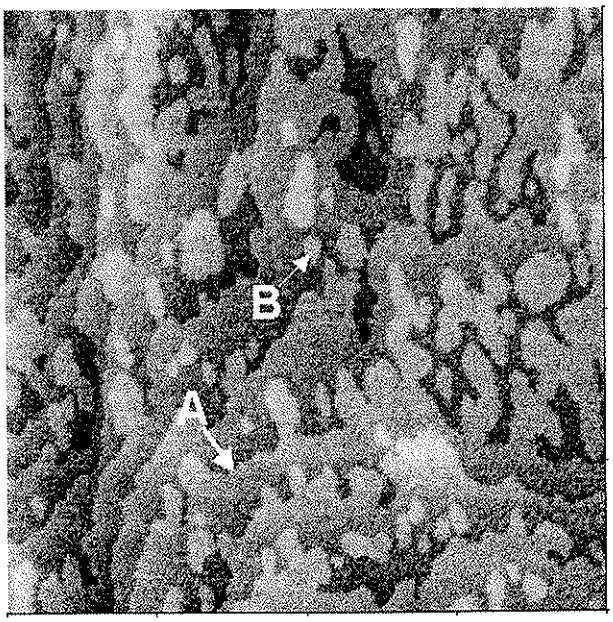


Figura 5. 5 – Imagem AFM ($1\mu m\times1\mu m$) da superfície de um filme onde a quantidade de InAs depositado ainda não é suficiente para a formação de pontos quânticos. A seta "A" aponta para um dos terraços da superfície e a letra "B" indica a presença de ilhas bidimensionais.

com a imprecisão de cerca de 0,1° no corte dos substratos[63]. O segundo tipo, indicado por B, é formado por ilhas bidimensionais com dimensões laterais que podem variar de 100 à 1000Å, e com uma densidade de cerca de 50μm^{-2}. Os terraços do tipo A são intrínsecos do substrato e não dependem do fato da estrutura crescida estar sob tensão ou não. Por outro lado, as ilhas bidimensionais do tipo B estão diretamente ligadas à existência de tensão no filme em crescimento. Segundo Grandjean et *al.*[66], as ilhas 2D não estão sujeitas à deformação tetragonal♦ porque apenas a base está sob tensão biaxial. Desse modo, o espaçamento interatômico nas ilhas, sobretudo nas bordas, é relaxado em relação àquele esperado em um crescimento coerente bidimensional. Em razão desse relaxamento parcial nas bordas das ilhas, a energia da superfície é minimizada quando o InAs depositado sobre o GaAs segmenta-se na forma de ilhas ao invés de formar uma camada compacta, como é o caso para o crescimento sem tensão. A figura 5.6 ilustra qualitativamente as situações onde uma ilha bidimensional deforma-se tetragonalmente (a) e não-tetragonalmente (b). A formação das ilhas 2D sobre a superfície desde o início do

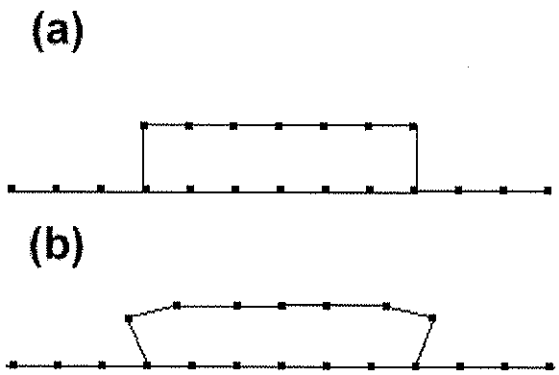


Figura 5. 6 – Representação esquemática de uma ilha bidimensional tetragonalmente deformada (a) e de uma parcialmente relaxada nas bordas (b).

crescimento sob tensão também pode ser constatada a partir da observação do comportamento das oscilações RHEED. Antes do crescimento sob tensão se iniciar, a única rugosidade da superfície é aquela causada pela presença dos terraços do tipo A. Nessa situação a superfície é extremamente refletora e a intensidade do feixe especular é alta. Quando o crescimento sob tensão começa, a formação das ilhas 2D do tipo B criam uma rugosidade que torna a superfície mais espalhadora, e então a intensidade do fixe especular cai bruscamente[67].

A figura 5.7 refere-se a uma região da amostra imediatamente posterior àquela da figura 5.5, quanto à quantidade de InAs depositado. Nessa situação, observa-se a formação dos primeiros pontos quânticos com dimensões de 3-17Å de altura e 30-180Å de diâmetro, e com uma densidade de apenas 40μm^{-2}. Além dos pontos quânticos, a superfície exibe uma densidade de ilhas 2D cerca de duas vezes maior que aquela da figura 5.5. É muito interessante observar que todos os pontos quânticos são formados nas bordas de um terraço (tipo A) ou de uma ilha 2D (tipo B). Esse comportamento demonstra, sem nenhuma

♦ A deformação tetragonal é a deformação da rede causada pelo desacordo entre os parâmetros de rede do substrato e da camada epitaxial em um crescimento bidimensional (capítulo 2, seção 2.2).

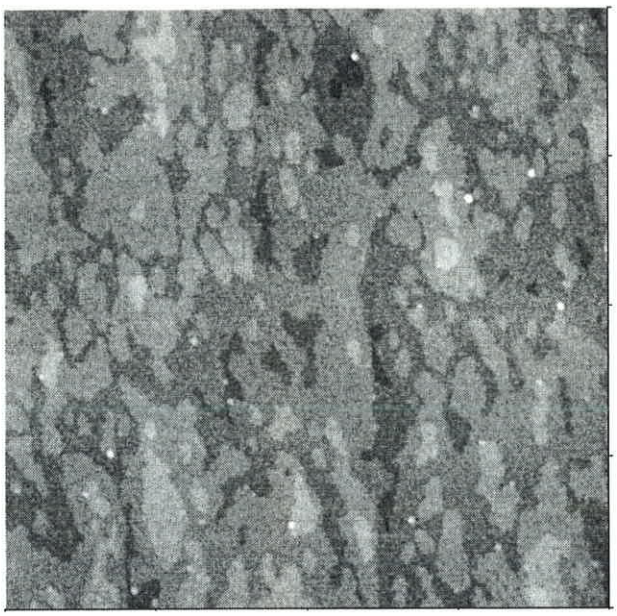


Figura 5.7 – Imagem AFM (1μm×1μm) da superfície de um filme no estágio inicial de formação de pontos quânticos. A superfície apresenta estruturas 2D dos tipos A e B e pontos quânticos de 3-17Å de altura e cerca de 30-180Å de diâmetro. A densidade de pontos está em torno de $40\mu m^{-2}$.

dúvida, que sob as condições em que essa amostra foi crescida, os degraus criados pelas estruturas bidimensionais são sítios preferenciais para a geração de pontos quânticos. Como os degraus possuem um maior número de ligações pendentes que qualquer outra região sobre a superfície, então, os átomos de In e As adsorvidos tendem a migrar em sua direção. Esse fato conduz a um tipo de deposição espacialmente seletiva, onde a incorporação dos elementos ocorre preferencialmente ao longo dos degraus que cobrem a superfície. Em conseqüência disso, a espessura crítica de InAs para a formação de pontos quânticos ocorre primeiro sobre os degraus, o que conduz à situação mostrada na figura 5.7.

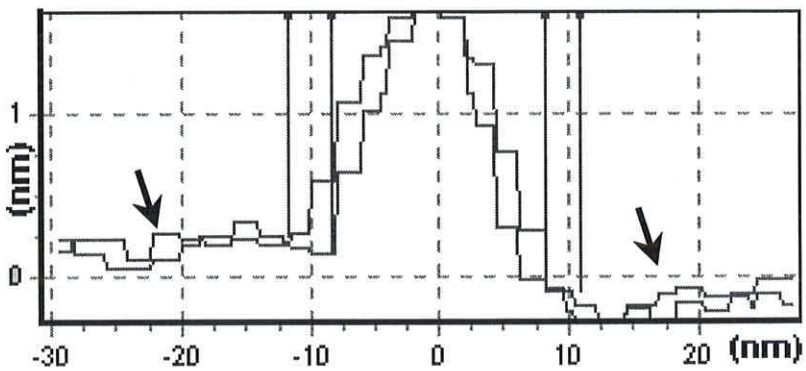
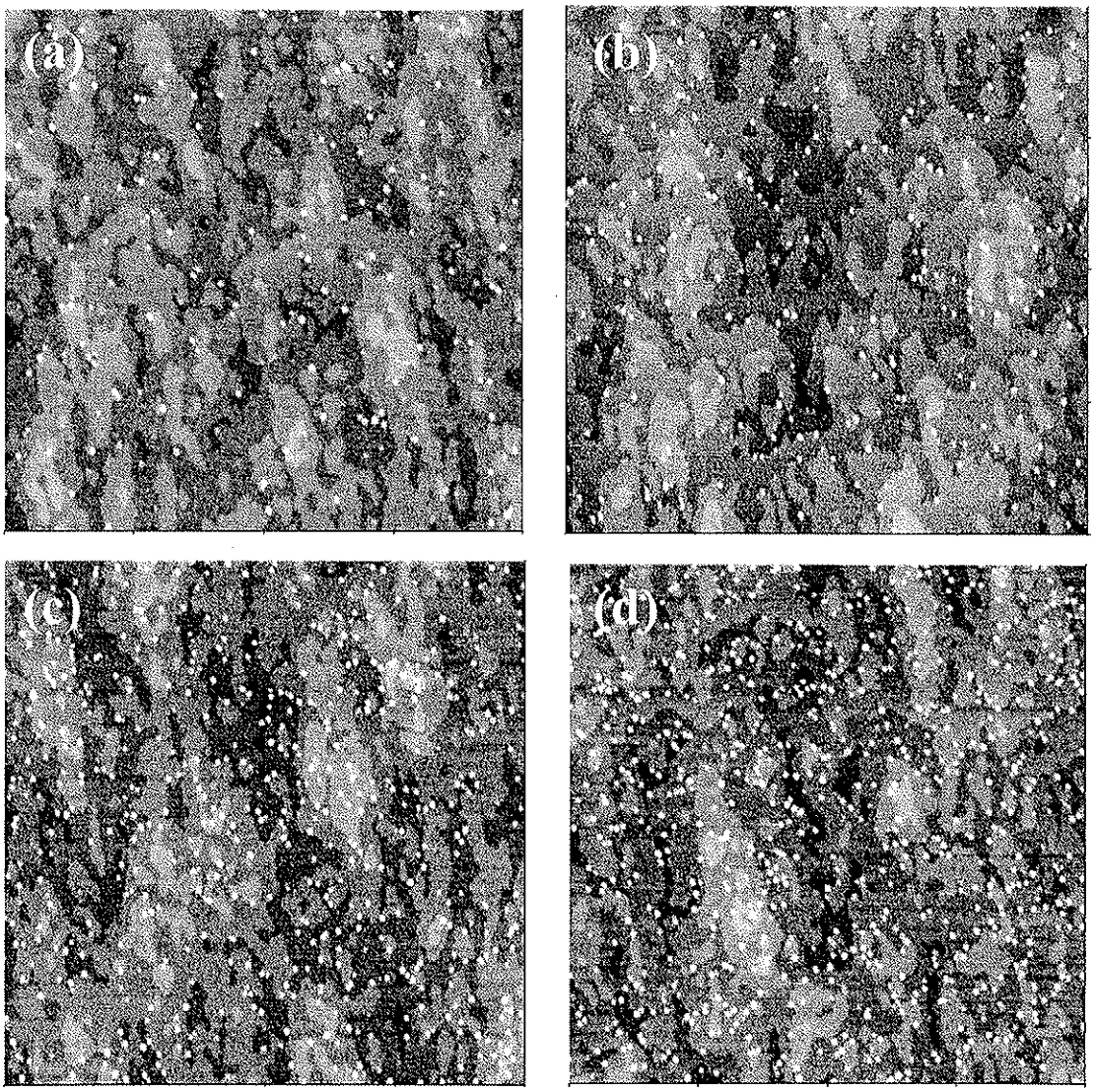


Figura 5. 8 – Típico perfil de um ponto quântico em duas direções perpendiculares. As setas à esquerda e à direita indicam os terraços entre os quais a ilha é formada.

Apesar de nenhuma teoria, até onde sabemos, incorporar esse fato, ele não é novo e já foi reportado por outros[68,69,70].

A figura 5.8 mostra um perfil de um dos pontos quânticos da imagem 5.7 em duas direções perpendiculares (no plano da imagem). As regiões planas na vizinhança do ponto (indicadas pelas setas) estão desniveladas por cerca de 3Å (1MC), evidenciando a formação das estruturas 3D exatamente nos degraus da superfície. A figura 5.9 exibe seis imagens AFM ($1\times1\mu m^2$) de etapas posteriores na evolução dos pontos quânticos, onde observa-se que a tendência de formação nas bordas das estruturas 2D persiste ao longo de todo o ciclo de evolução. O acentuado aumento da densidade de pontos desde de $200\mu m^{-2}$ (a) até $1500\mu m^{-2}$ (d) é uma característica marcadamente interessante revelada por essas imagens.



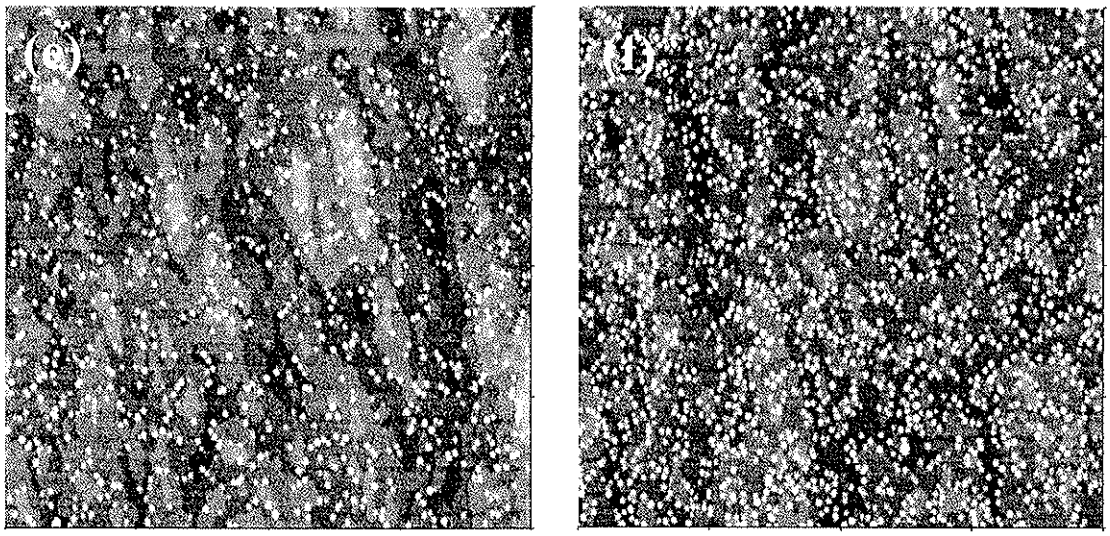


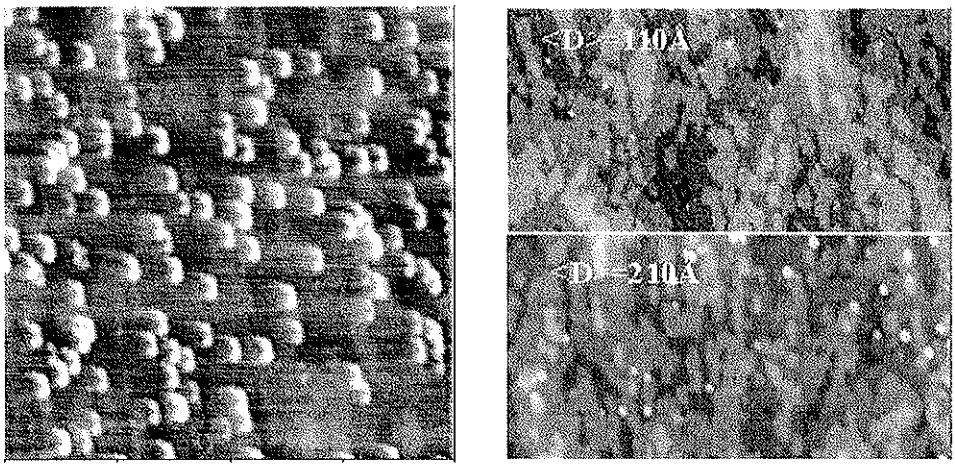
Figura 5.9 - Conjunto de seis imagens AFM (1μm×1μm) em ordem crescente de espessura de InAs depositado. Observa-se a tendência de alinhamento dos pontos quânticos com as bordas das estruturas 2D e a rápida evolução da densidade: 200μm^{-2} (a), 300μm^{-2} (b), 600μm^{-2} (c), 730μm^{-2} (d), 900μm^{-2} (e) e 1500μm^{-2} (f). As dimensões das ilhas ao longo do conjunto são da ordem de 14Å de altura e 125Å de diâmetro.

O aumento da densidade (ao invés do tamanho)♦ com a quantidade de InAs depositado revela a existência de algum tipo de barreira de potencial para a incorporação do material depositado nos pontos quânticos preexistentes. Em outras palavras, é energeticamente favorável para o sistema formar novos pontos quânticos com o InAs depositado do que aumentar o volume dos pontos já formados, o que mostra uma grande sensibilidade da densidade com a quantidade de InAs depositado. Como, em nosso estudo, estamos utilizando uma amostra onde a quantidade de InAs depositado varia localmente em razão de um perfil de fluxo inomogêneo intrínseco do sistema MBE, não podemos determinar exatamente a quantidade de InAs nominalmente depositado em cada uma das regiões estudadas (seção 5.2.1). No entanto, de acordo com tudo o que se tem reportado a respeito da evolução de amostras semelhantes às que estamos empregando, é possível garantir que a densidade de pontos quânticos sempre aumenta com o aumento da quantidade de InAs depositada. Assim, a partir de agora, utilizaremos a densidade de pontos quânticos, ao invés da quantidade nominal de InAs, como uma variável mais adequada para descrever a evolução das estruturas.

As oito imagens AFM apresentadas nas figuras 5.5, 5.7 e 5.9 são apenas algumas das centenas de imagens realizadas ao longo dessa tese para o estudo da evolução morfológica dos pontos quânticos. As imagens das figuras 5.5 (0μm^{-2}) e 5.9f (1500μm^{-2}) são os dois extremos do estudo, e juntamente com as seis imagens intermediárias (5.7, 5.9a, 5.9b, 5.9c, 5.9d e 5.9e) fornecem um panorama geral do comportamento do sistema. É válido mencionar o grau de dificuldade na obtenção de imagens com alta resolução em z (direção perpendicular). Como já mencionado, o contraste claro-escuro das ilhas 2D (tipo B) revela um desnível de apenas 3Å de altura. Sob essas condições, a varredura é extremamente delicada e exige a otimização da interação da ponta do microscópio com a superfície, além

♦ Veremos a seguir que, na verdade, o tamanho médio dos pontos quânticos também aumenta com a quantidade de InAs depositada, porém, a dependência da densidade é muito mais acentuada.

da minimização de quaisquer ruídos elétricos ou acústicos. As condições da ponta devem ser altamente satisfatórias para a varredura na escala que utilizamos, de modo que qualquer tipo de imperfeição pode conduzir a imagens que não refletem adequadamente a morfologia da superfície. A figura 5.10 mostra dois exemplos de artefatos de ponta. Em 5.10a, nota-se que cada ponto quântico da imagem está associado a duas estruturas germinadas, o que é um caso típico de uma ponta dupla. Essa duplicidade pode ser causada por uma deformação da ponta ou pela adsorção de material da superfície sobre ela. A figura 5.10b exibe duas imagens ($1\times0{,}5\mu m^2$ cada) de uma mesma amostra, onde se pode observar um segundo tipo de artefato. A imagem superior foi obtida com condições de varredura otimizadas e o diâmetro médio dos pontos quânticos (<D>) foi estimado em 110Å. Na imagem inferior, a má interação da ponta com a superfície (ou má qualidade da ponta) causa uma ampliação do tamanho das estruturas (<D>=210Å) e uma perda de nitidez na observação das ilhas 2D. Assim, para garantir a qualidade das imagens, substituímos as pontas inúmeras vezes entre as amostras, e para garantir a reprodutibilidade, cada vez que uma ponta era substituída, nós a testávamos com uma amostra de referência. A alta qualidade de nossas imagens pode ser conferida comparando-as com imagens análogas presentes na literatura[43,60,70].



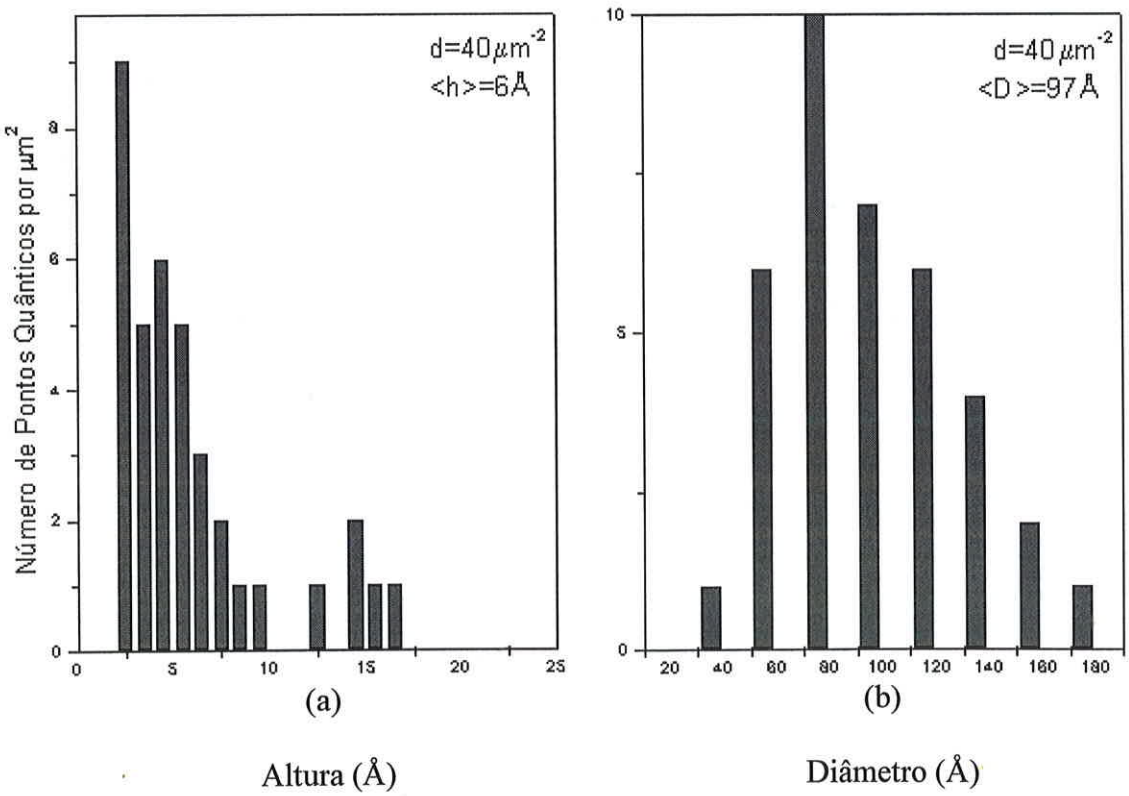
(a) (b)

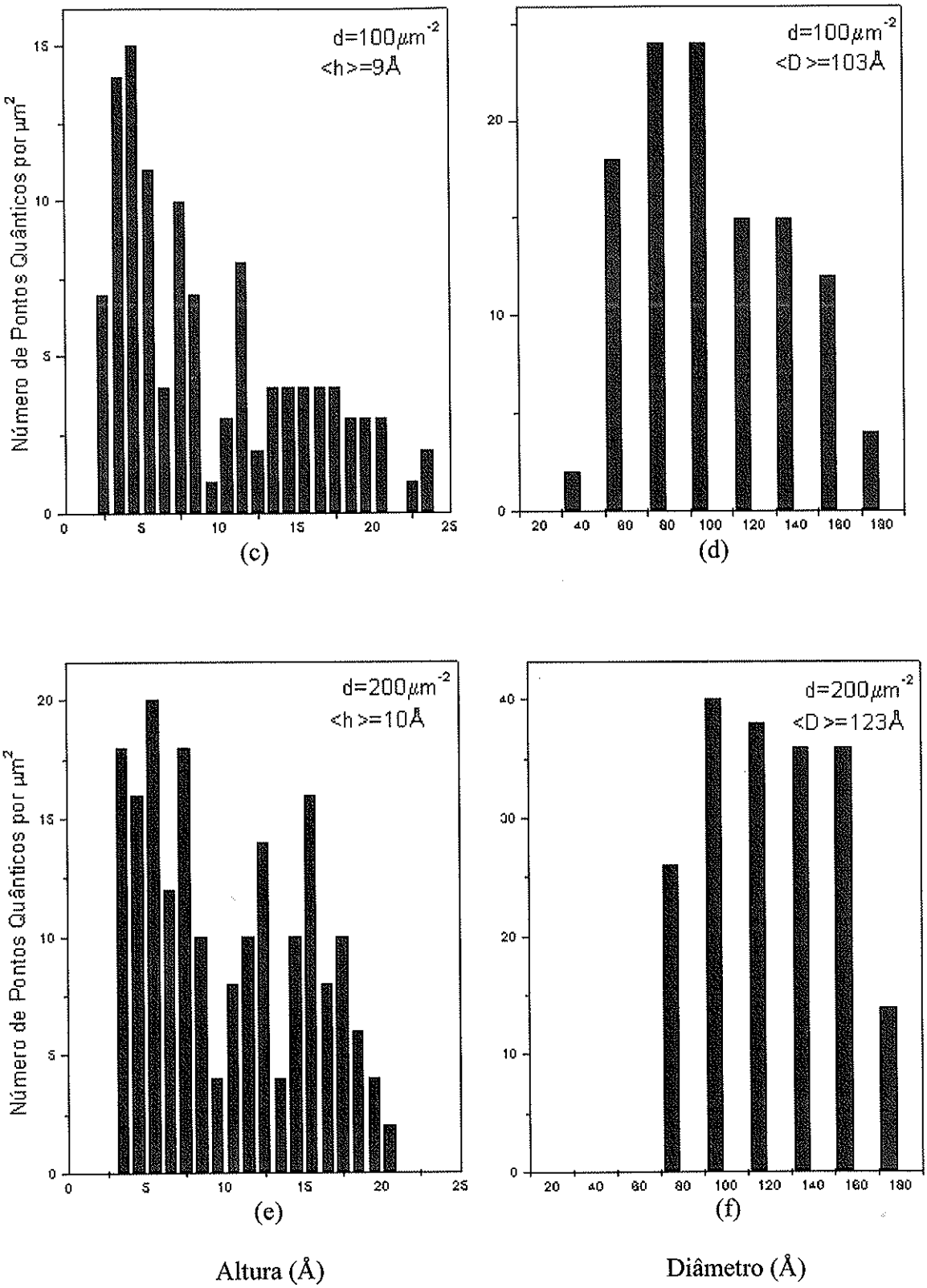
Figura 5. 10 – (a) Imagem AFM ($1\mu m\times1\mu m$) de uma estrutura de pontos quânticos ilustrando um típico artefato de medida conhecido como "ponta dupla". (b) Imagem AFM ($1\times0{,}5\mu m^2$) real da amostra-teste (acima) e imagem da mesma amostra com a presença de um artefato de ponta que aumenta o tamanho das estruturas (em baixo).

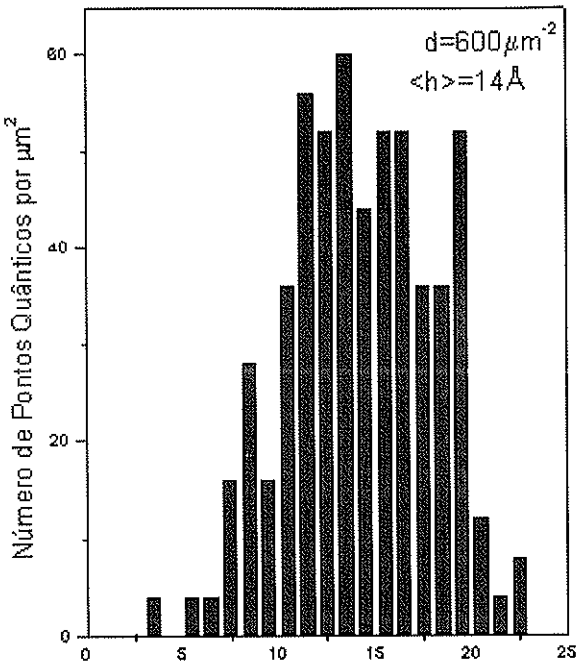
A análise da evolução dos pontos quânticos em função da quantidade de InAs depositado pode ser realizada através das distribuições de altura e diâmetro das estruturas em cada região da amostra. As distribuições, apresentadas na forma de histogramas, foram obtidas através de imagens AFM de $1\mu m\times1\mu m$, tais como as mostradas nas figuras 5.7 e 5.9. A figura 5.11 mostra um conjunto desses histogramas em ordem crescente de densidade de pontos quânticos. A densidade é indicada pela letra "d" no canto superior direito de cada histograma, e as letras <h> e <D> indicam a altura e o diâmetro médio, respectivamente. Inicialmente, logo após a formação dos primeiros pontos quânticos ($d=40\mu m^{-2}$), observa-se que a altura apresenta duas distribuições (5.11a), uma centrada aproximadamente em 5Å e uma segunda centrada em 15Å. O diâmetro exibe uma distribuição larga, variando de 30 a 180Å (5.11b), onde também pode-se perceber duas

distribuições, uma em torno de 80Å e outra em 140Å. Em uma região posterior (maior deposição de In), onde a densidade é de 100μm^{-2}, nota-se que a distribuição da altura ainda é larga e prioriza a região em torno de 5Å. Há, no entanto, um aumento do número de pontos quânticos com altura em torno de 15Å, e a altura média aumenta de 6Å (em 5.11a) para 9Å (5.11c). O diâmetro apresenta um comportamento semelhante, mantendo aproximadamente uma distribuição tão larga quanto a anterior, mas apresentando uma evolução na região em torno de 130Å, o que eleva o diâmetro médio de 97Å (5.11b) para cerca de 103Å (5.11d). Em seguida, quando a densidade evolui para 200μm^{-2} (5.11e e 5.11f), a distribuição da altura ainda apresenta duas regiões, porém, com intensidades semelhantes. Essa evolução da distribuição na região em torno de 15Å eleva a altura média para cerca de 10Å. Paralelamente, a distribuição do diâmetro estreita-se e evolui na direção dos diâmetros maiores, aumentando o valor médio para 123Å. Posteriormente (5.11g e 5.11h), quando a densidade é de 600μm^{-2}, observa-se que a distribuição de altura é aproximadamente simétrica, possuindo um valor médio de cerca de 14Å. A parte da distribuição em torno de 5Å, que dividia o histograma em duas regiões desde o início, praticamente desaparece, causando um estreitamento do espectro. Na distribuição do diâmetro, o estreitamento do histograma é ainda mais acentuado, e observa-se um padrão simétrico com valor médio de 126Å. Nos histogramas seguintes, onde a densidade cresce para 900μm^{-2} (5.11i e 5.11j), 1300μm^{-2} (5.11k, 5.11l) e 1500μm^{-2} (5.11m e 5.11n), nota-se que as distribuições de altura e diâmetro pouco se alteram, mantendo valores médios aproximadamente fixos de 14Å e 125Å, respectivamente.

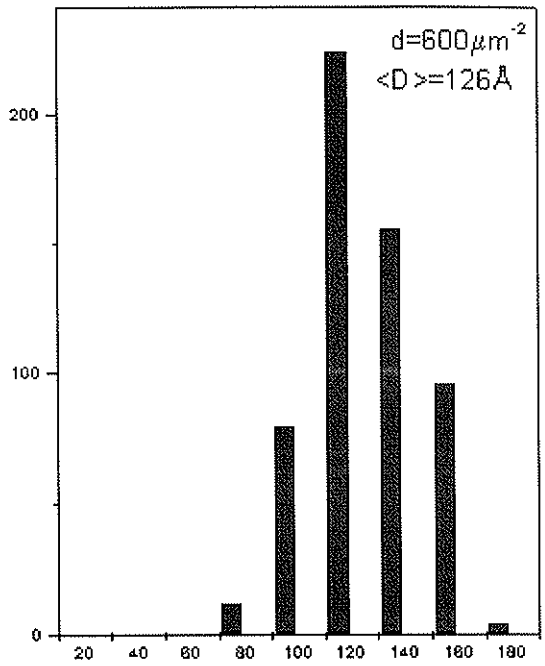
Figura 5.11



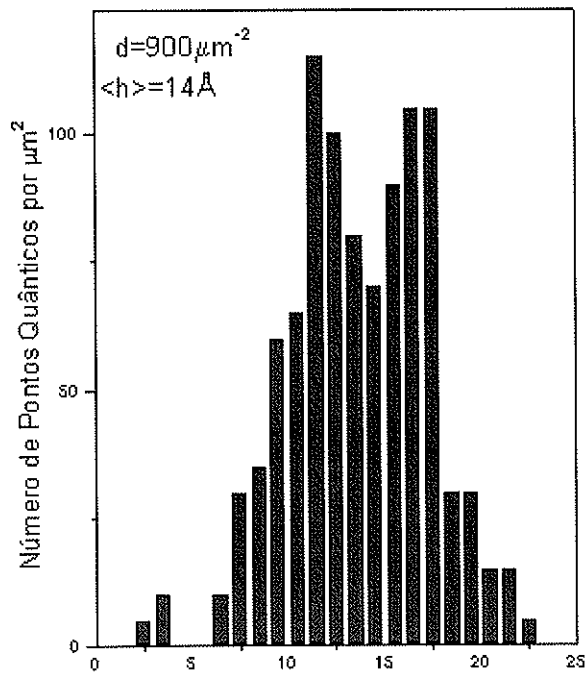

d=100μm⁻²
<h>=9Å
Número de Pontos Quânticos por μm²
(c)
d=100μm⁻²
<D>=103Å
(d)
d=200μm⁻²
<h>=10Å
Número de Pontos Quânticos por μm²
(e)
d=200μm⁻²
<D>=123Å
(f)
Altura (Å)
Diâmetro (Å)



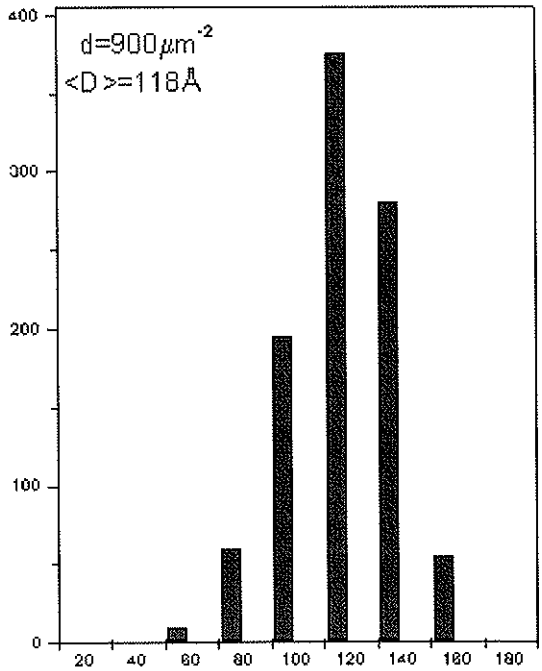
(g)



(h)



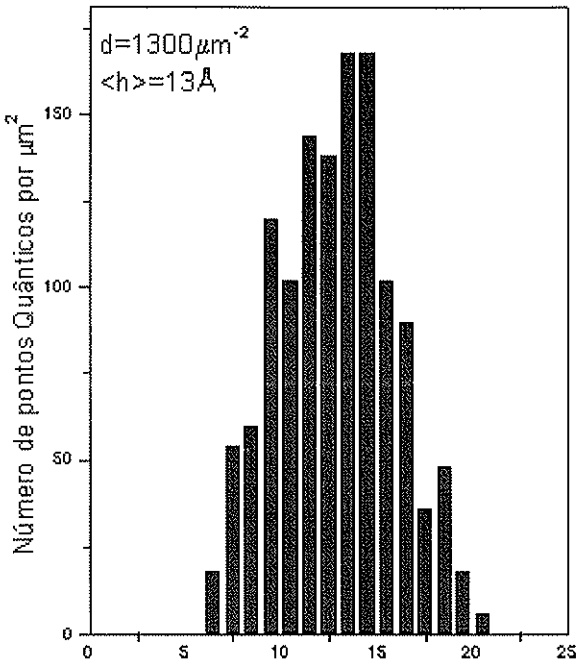
(i)



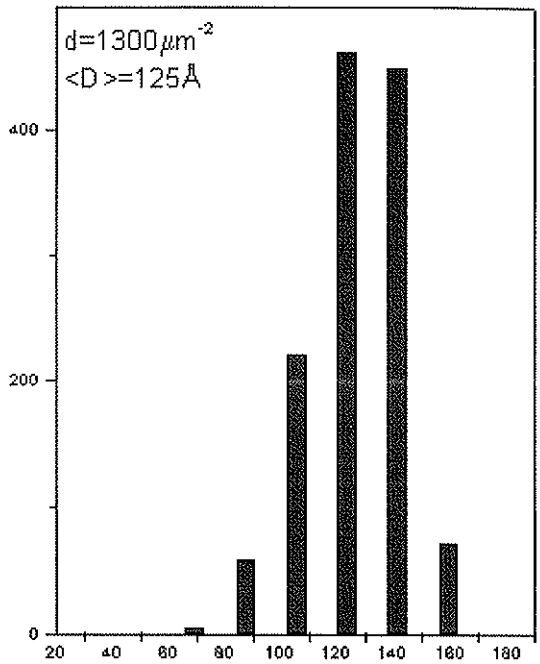
(j)

Altura (Å)

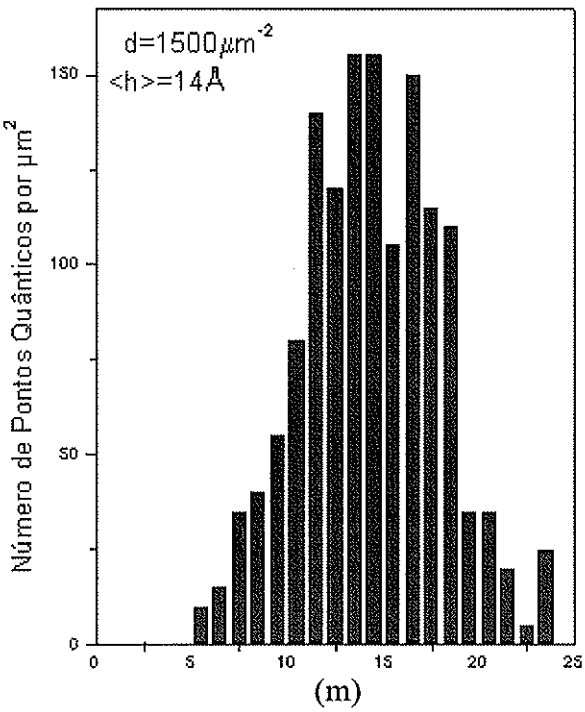
Diâmetro (Å)



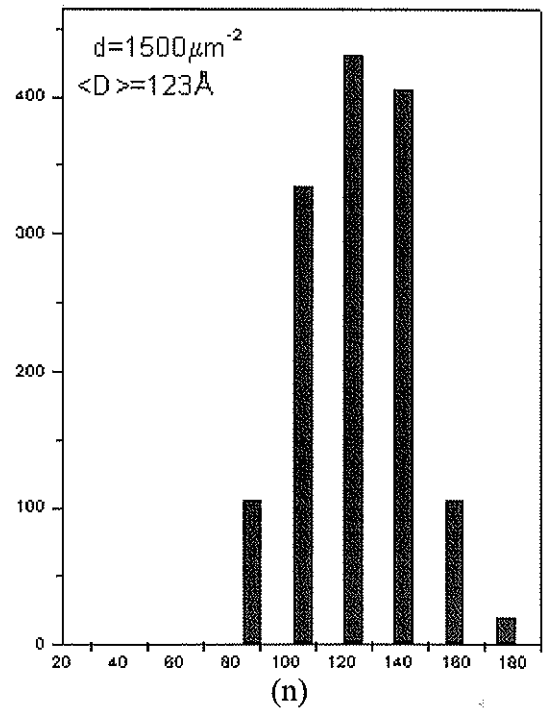
(k)



(l)



(m)



(n)

Altura (Å)

Diâmetro (Å)

Em resumo, a observação dos histogramas da figura 5.11 nos permite estabelecer as seguintes constatações:

1) Inicialmente, quando a densidade é baixa, as distribuições de altura e diâmetro são largas e assimétricas;
2) A cada estágio da evolução, a distribuição tende a se homogeneizar, aumentando a altura e o diâmetro médios;
3) Apesar da quantidade de In depositada aumentar progressivamente, as dimensões máximas dos pontos quânticos ao longo de toda a evolução praticamente não se alteram (22Å de altura e 180Å de diâmetro);
4) A densidade aumenta continuamente com a deposição;
5) A partir de uma densidade de cerca de $550\mu m^{-2}$, as distribuições não se alteram mais.

Para interpretar as cinco constatações extraídas dos histogramas, vamos primeiro considerar dois efeitos propostos em trabalhos teóricos da literatura: (a) o primeiro é a sugestão, baseada em considerações termodinâmicas, de que a taxa de crescimento das ilhas tende a diminuir com o aumento do tamanho em razão do acúmulo de energia devido à tensão elástica[71]. Essa elevação da barreira de potencial para incorporação nos pontos quânticos com a evolução da estrutura faz com que as ilhas menores cresçam mais rapidamente que as maiores; (b) o segundo efeito é o aumento da taxa de desadsorção dos átomos nos pontos quânticos[72]. Esse efeito surge quando as ilhas maiores evoluem até o ponto onde a energia acumulada, devida à tensão, torna-se da ordem da energia de ligação dos átomos. Nessa situação o material depositado sobre o ponto quântico é facilmente desprendido, migrando para além da estrutura, onde pode ser usado para aumentar as dimensões de ilhas menores ou para formar novas ilhas.

Esses efeitos são coerentes com o comportamento observado em nossas amostras e podem ser usados para analisar as observações dos histogramas. O alargamento inicial nos histogramas da altura e do diâmetro (constatação 1) pode ser entendido considerando-se que, nesse estágio da evolução, o crescimento de cada ilha é independente da existência das demais, e o tamanho de cada ponto quântico é determinado apenas pelo tempo transcorrido desde sua criação. No entanto, com a continuidade da deposição, os histogramas revelam uma diminuição da porção referente aos pontos menores (altura de ~5Å e diâmetro de ~80Å) simultaneamente com um aumento da parcela que representa os pontos maiores (altura de ~15Å e diâmetro de ~120Å). Esse comportamento, que conduz a uma homogeneização das distribuições (constatação 2), é coerente com a evolução acelerada das ilhas menores em relação às maiores (efeito a). Ao longo de toda a evolução, observa-se que a evolução das dimensões das ilhas é limitada a ~22Å de altura e 180Å de diâmetro (constatação 3). Isso é consistente com o fato de um ponto quântico evoluir apenas até um tamanho crítico, limitado pelo aumento da taxa de desadsorção (efeito b). O aumento contínuo da densidade de ilhas (constatação 4) é coerente com a existência de uma barreira de energia para incorporação dos elementos adsorvidos (efeitos a e b) que torna a formação de novos pontos quânticos favorável em relação à incorporação em estruturas preexistentes. Com o aumento da densidade, a atuação conjunta dos efeitos a e b conduz o sistema a uma configuração de equilíbrio onde as dimensões médias já não se alteram mais (constatação 5). Os efeitos a e b devem ter uma importância acentuada sobre as distribuições dos pontos quânticos quando a distância média entre pontos vizinhos for

comparável ao comprimento de difusão do In. Um átomo de In pode deixar de incorporar-se em uma ilha grande (menos favorável) para fazê-lo em uma ilha menor (mais favorável) apenas se o comprimento médio de difusão for suficiente para permitir-lhe alcançar a segunda estrutura. O mesmo é válido para a competição entre a incorporação em ilhas preexistente e a formação de novas ilhas. De acordo com os histogramas da figura 5.11, a equalização definitiva da forma dos pontos quânticos estabelece-se em uma densidade de cerca de $600\mu m^{-2}$ (5.11g e 5.11h). No entanto, a tendência de homogeneização é clara desde o estágio inicial, quando a densidade evolui de $40\mu m^{-2}$ para $100\mu m^{-2}$. Portanto, o comprimento de difusão durante o crescimento de nossas amostras deve ter sido suficiente para que os efeitos a e b atuassem fortemente desde os estágios inicias do ciclo de evolução das ilhas. Se imaginarmos, como aproximação, uma distribuição uniforme de pontos quânticos sobre a superfície da amostra, então, o espaçamento médio entre vizinhos mais próximos, para uma densidade de $40\mu m^{-2}$, estaria em torno de 1600Å, o que seria uma estimativa do limite inferior do comprimento de difusão do In para o crescimento dessas amostras.

A tabela 5.1 resume a discussão dos resultados da análise dos histogramas.

Observação	Interpretação
(1) Distribuição inicial larga	Evolução quase independente dos pontos quânticos individuais
(2) Tendência constante de homogeneidade	Crescimento acelerado das ilhas menores em relação às maiores
(3) Existência de um tamanho máximo	Limitações quanto à incorporação de material em ilhas grandes. Aumento da taxa de desadsorção
(4) Aumento contínuo da densidade	Há uma barreira de potencial para a incorporação de In nas ilhas, o que torna a formação de novas estruturas um processo favorável
(5) Equilíbrio na distribuição	Os processos que promovem a homogeneização tornam-se muito efetivos em altas densidades

Tabela 5.1 – Resumo das observações e interpretações do comportamento das distribuições de pontos quânticos ao longo de sua evolução.

Como comentado na seção 5.1, a grande motivação para o estudo dos pontos quânticos é a tentativa de aplicação dessa estrutura na manufatura de dispositivos ópticos, sobretudo de laseres. Um dos pontos relevantes para essa aplicação é a homogeneidade da distribuição, pois, como visto no capítulo 4, o alargamento da distribuição implica no alargamento do espectro óptico do sistema. Assim, se a eficiência de um laser de pontos

quânticos depende da obtenção de um espectro estreito, então, a distribuição de tamanho deve ser o mais estreita possível para que a amostra seja otimizada para essa aplicação. Portanto, a investigação da homogeneidade, tal como a apresentada nessa tese, é fundamental para se estabelecer a quantidade de material ideal a ser depositada. Nesse contexto, a figura 5.12 ilustra qualitativamente a tendência de homogeneização da altura, mostrando a evolução dos pontos quânticos menores que 9Å (inicialmente predominantes na distribuição, conforme 5.11a) em relação aos de maior altura. Do ponto de vista da homogeneidade, os histogramas da figura 5.11 mostram que as amostras com densidades de 600, 900, 1300 e 1500μm^{-2} são equivalentes, já que a distribuição apresenta equilíbrio desde 600μm^{-2}. No entanto, a forma da distribuíção não é o único parâmetro relevante para a aplicação da estrutura em dispositivos. A densidade também tem um grande impacto nas propriedades ópticas das amostras, já que cada ilha é um centro de recombinação radiativa, e o aumento da densidade aumenta a intensidade do espectro óptico. Sob esse aspecto, o aumento contínuo da densidade de pontos quânticos, atingindo um patamar superior à maioria dos resultados presentes na literatura[43,60,73], também é um resultado expressivo de nossas amostras. Considerando esses dois pontos, juntamente com os resultados da caracterização morfológica de nossas amostras, é possível concluir que, apesar da tendência espontânea de equalização da forma permitir um estreitamento rápido das distribuições de altura e diâmetro, as amostras devem receber uma quantidade adicional de material, se a maximização da densidade também for um objetivo desejado.

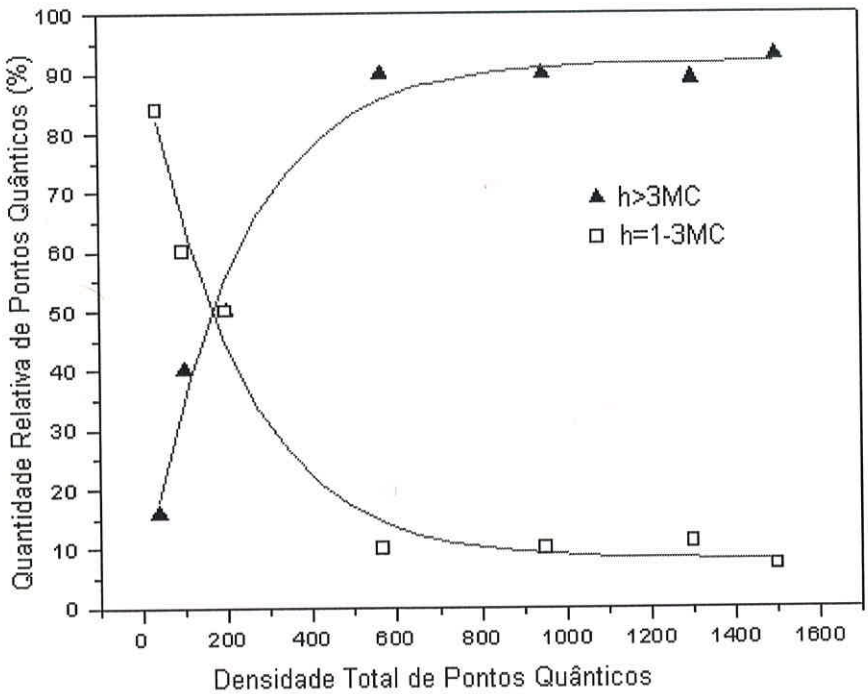


Figura 5. 12 – Representação da tendência de uniformização da altura dos pontos quânticos em função da densidade de estruturas.

A tabela 5.2 resume as informações (densidade, altura média, diâmetro médio e distância média) dos histogramas. O parâmetro <L> indica o espaçamento médio entre pontos quânticos vizinhos considerando (como aproximação) uma ocupação uniforme da

superfície. As células escuras indicam a partir de onde as dimensões deixam de variar significativamente.

Densidade (μm^{-2})	<h> (Å)	<D> (Å)	<L> (Å)
40	6	97	1600
100	9	103	1000
200	10	123	700
600	14	126	420
900	14	118	330
1300	13	125	280
1500	14	123	260

Tabela 5.2 – Resumo das informações obtidas a partir dos histogramas da figura 5.11. A coluna <L> refere-se ao espaçamento aproximado entre pontos vizinhos. A região escurecida realça os valores a partir dos quais as dimensões já não variam mais significativamente.

No próximo capítulo, serão apresentados os resultados da caracterização óptica dessas amostras, e os resultados aqui obtidos serão usados para auxiliar a interpretação dos espectros de fotoluminescência.

Capítulo 6

Caracterização Óptica

Neste capítulo serão discutidos os resultados da caracterização óptica das amostras crescidas nessa tese. Inicialmente, será apresentado um típico espectro de fotoluminescência da estrutura de nossas amostras, e cada emissão presente será interpretada. Em seguida, a investigação das propriedades ópticas dos pontos quânticos será abordada através de medidas em diferentes regiões da amostra e sob diferentes condições (potência de excitação e temperatura da amostra).

6.1 - Introdução

Como descrito no capítulo anterior, a estrutura de nossas amostras (figura 5.4) permite a caracterização da evolução dos pontos quânticos tanto do ponto de vista morfológico quanto óptico. A análise da morfologia foi realizada através de uma série de imagens AFM em diversas regiões de uma amostra onde a quantidade de InAs depositado variava continuamente de ponto a ponto. De modo análogo, a caracterização óptica, que será discutida a partir de agora, envolveu medidas de fotoluminescência realizadas em vários pontos dessa mesma amostra. A figura 6.1 ilustra um espectro de fotoluminescência típico da amostra que estamos estudando. A medida foi realizada em baixa temperatura (1,6K) e com densidade de potência de excitação de 200W/cm^2. Apesar das formas e intensidades relativas dos picos variarem entre as diferentes regiões da amostra, o espectro da figura 6.1, tomado em uma região particular, nos permite ilustrar as diversas transições ópticas

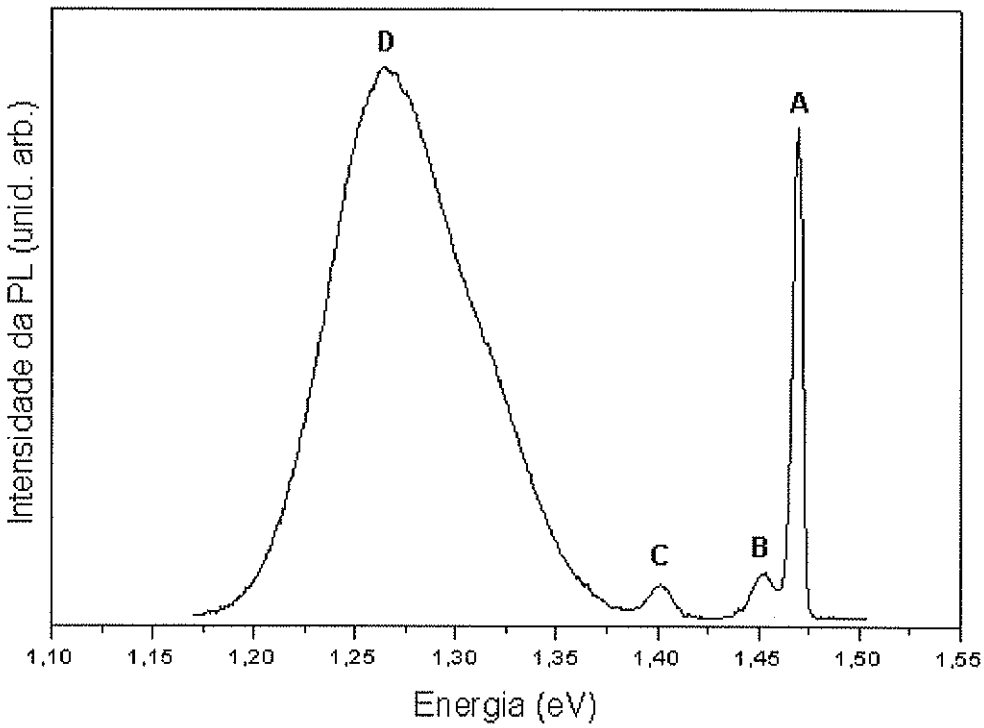


Figura 6.1 – Típico espectro de fotoluminescência da estrutura empregada em nossas amostras. Os picos A e B representam emissões associadas ao poço quântico de referência. Os picos C e D representam as emissões da "wetting layer" e dos pontos quânticos, respectivamente. A medida foi realizada em 1,6K e a densidade de potência usada foi de 200W/cm^2.

presentes na estrutura em estudo. Cada um dos picos, identificados como A, B, C, e D, representa uma dessas transições. A amostra usada possui um poço quântico de referência e duas camadas de pontos quânticos, uma colocada entre barreiras de GaAs e outra sobre a superfície, conforme discutido em detalhe no capítulo anterior. A figura 6.2 mostra de modo simplificado a estrutura em questão. As letras A, B, C e D, nas figuras 6.1 e 6.2,

relacionam os picos presentes no espectro com as estruturas presentes na amostra. O pico A, posicionado em 1,470eV e com uma largura♦ de 5,5meV, está relacionado com o poço quântico de $In_{0,13}Ga_{0,87}As$ (de 8MC de espessura) presente na amostra. O baixo valor da largura da emissão indica uma boa qualidade das interfaces entre o $In_{0,13}Ga_{0,87}As$ e o GaAs, o que significa que as condições e os procedimentos de crescimento (interrupções, "annealing", etc.) foram satisfatórios. O poço quântico foi incluído na estrutura de nossas amostras por tratar-se de um sistema muito estudado e com propriedades ópticas bem conhecidas, o que o torna uma estrutura adequada para servir de referência no estudo dos pontos quânticos. As comparações entre essas duas estruturas servirão para atestar a qualidade óptica das amostras de pontos quânticos e para analisar algumas diferenças entre a densidade de estados discreta de uma estrutura 0D em relação à densidade de estados contínua dos poços. O pico B, em 1,453eV, é uma emissão conhecida em poços quânticos de InGaAs, e está associada com uma deformação do potencial do poço causada pela segregação do In durante o crescimento[74]. Como, em nosso estudo, o poço quântico é apenas uma estrutura de referência, não iremos nos ater a uma exploração mais detalhada dessa emissão. Uma discussão aprofundada a respeito das propriedades ópticas de poços quânticos de InGaAs, incluindo uma ampla abordagem a respeito da emissão do pico B, pode ser encontrada em uma tese de mestrado recentemente apresentada em nosso grupo[61]. O pico C, em 1,402eV, possui uma largura de 12,6meV e é interpretado como uma emissão associada à camada 2D de InAs que antecede a formação dos pontos quânticos (WL,

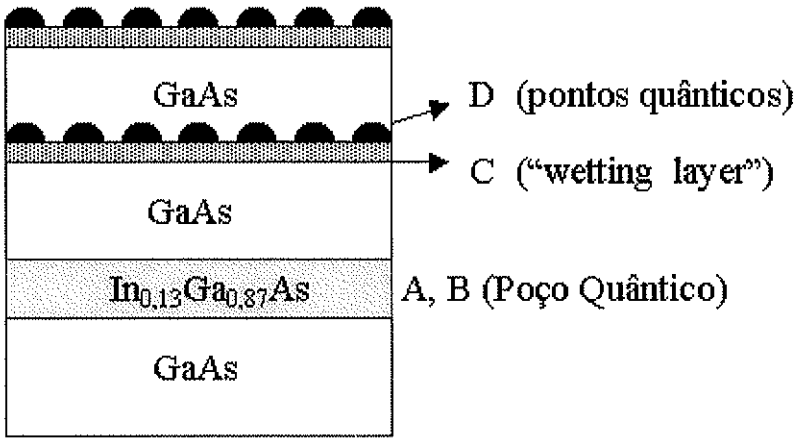


Figura 6.2 – Ilustração simplificada da estrutura de nossas amostras. As letras A, B, C e D relacionam as diversas partes da estrutura com as emissões do espectro de PL da figura 6.1.

"wetting layer"). A posição e a largura do pico C são coerentes com os dados presentes na literatura para a caracterização da WL em amostras de pontos quânticos de InAs[52], e além disso, os resultados discutidos a seguir se mostrarão consistentes com essa interpretação. Finalmente, o pico D, com máximo em 1,271eV e largura de 88meV, representa os processos de recombinação excitônica nos pontos quânticos. Como mencionado no capítulo 4, a largura do pico D deve ser interpretada como um conjunto de emissões muito estreitas (da ordem de μeV), provenientes dos estados discretos de um conjunto de pontos quânticos com uma distribuição contínua de tamanho. Ainda que um espectro isolado não seja

♦ Nos referimos à largura à meia altura do pico, ou FWHM ("full width at half-maximum").

suficiente para se analisar toda a evolução das estruturas de pontos quânticos, é possível extrair um importante resultado da figura 6.1. Apesar do volume de InAs total nos pontos quânticos ser cerca de dez vezes menor que o volume de InGaAs no poço quântico, a integral do sinal associado aos pontos quânticos é cerca de treze vezes maior que a integral do sinal do poço quântico de referência. Esse resultado reflete a eficiência dos pontos quânticos na recombinação radiativa de portadores elétron-buraco e a qualidade da interface dessas estruturas com o GaAs. A eficiência óptica dos pontos quânticos de nossas amostras, mostrada pelo espectro da figura 6.1, é igual ou melhor que a maioria dos resultados presentes na literatura[47,75,76,77,78].

A seguir, apresentaremos todos os resultados obtidos na caracterização óptica de nossas amostras, num processo que envolveu, basicamente, três tipos de medidas:

a) Medidas em várias regiões da amostra;
b) Medidas em função da potência de excitação;
c) Medidas em função da temperatura da amostra.

As medidas em várias regiões da amostra (tipo a) têm como objetivo investigar as propriedades ópticas dos pontos quânticos em diferentes "momentos" de seu ciclo de evolução. A interpretação dos resultados será, sempre que possível, associada aos resultados já obtidos a partir da caracterização morfológica realizada no capítulo anterior. As medidas em função da potência de excitação (tipo b) serão realizadas para verificar a consistência das interpretações dos primeiros resultados. Finalmente, as medidas em função da temperatura da amostra (tipo c) servirão para aprofundar o estudo das propriedades ópticas da estrutura de pontos quânticos de nossas amostras. Uma grande motivação para medidas em função da temperatura é a importância das propriedades ópticas das heteroestruturas na vizinhança da temperatura ambiente, onde, de fato, operam os dispositivos ópticos.

6.2 - Apresentação e Discussão dos Resultados

6.2.1 – Medidas em Várias Regiões da Amostra

As medidas de fotoluminescência em várias regiões da mostra nos permitem obter um panorama das propriedades ópticas dos pontos quânticos ao longo de seu ciclo de evolução. Essas medidas foram realizadas nas mesmas posições onde foram obtidas as imagens AFM discutidas no capítulo 5, o que nos possibilita associá-las aos resultados da caracterização morfológica. A figura 6.3 mostra seis espectros[♠] de fotoluminescência, realizados a 1,6K, e com densidade de potência de excitação de 200W/cm^2, em regiões onde a densidade de pontos quânticos varia progressivamente (de 0μm^{-2} em (a) até 1300μm^{-2} em (f)). Todos os espectros estão normalizados em relação à emissão do poço quântico de referência, em

[♠] Na verdade foram realizadas medidas em dezenas de pontos sobre diferentes regiões da amostra e sob diferentes condições. No entanto, os cinco espectros apresentados na figura 6.3 fornecem uma visão geral dos resultados obtidos.

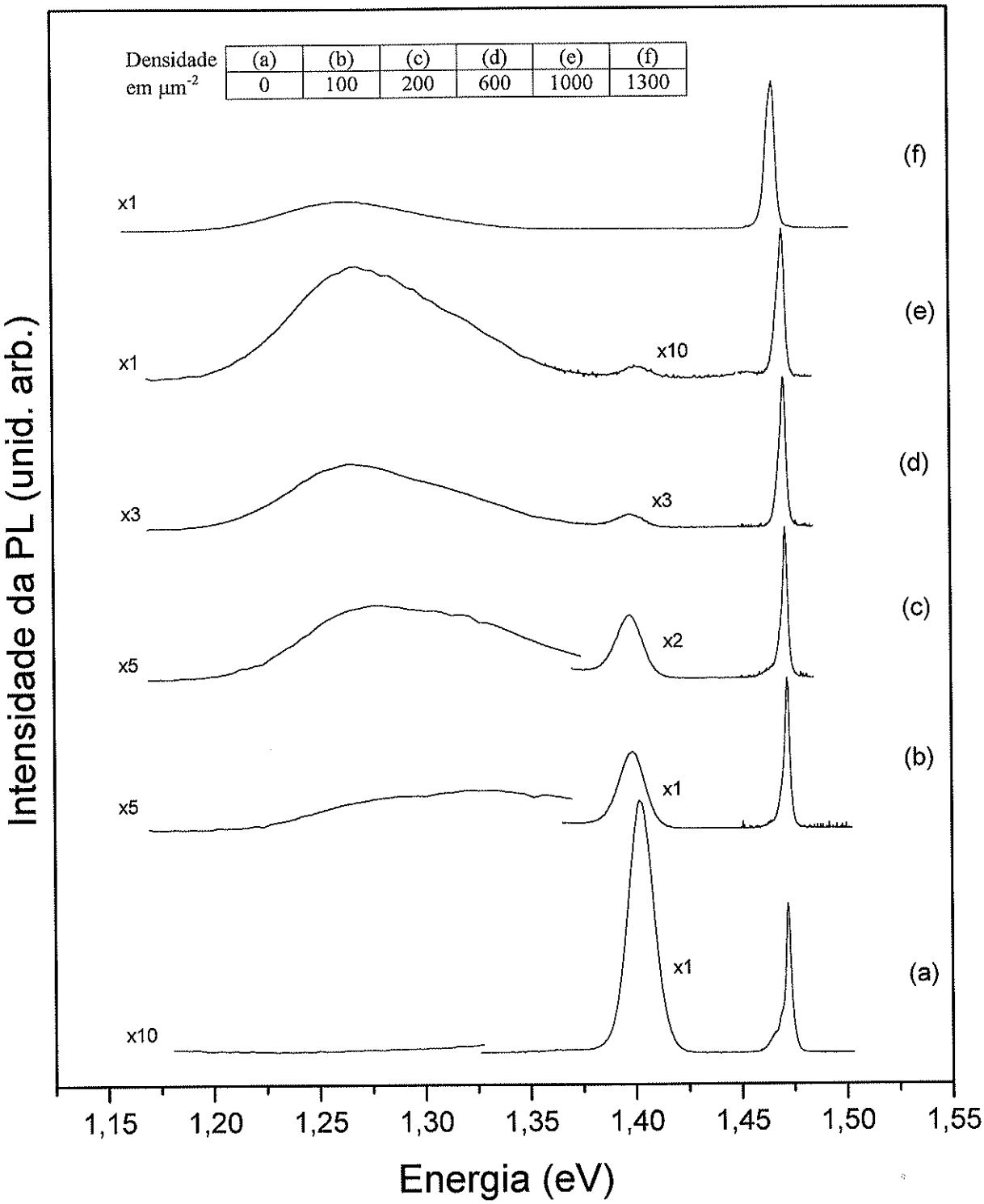


Figura 6.3 – Medidas de fotoluminescência sobre diferentes regiões da amostra, onde a densidade de pontos quânticos varia progressivamente de (a) a (f), conforme indicado na tabela no canto superior esquerdo da figura. As medidas foram realizadas a 1,6K, e com densidade de potência de excitação de 200W/cm^2.

torno de 1,470eV. Os fatores multiplicativos usados para a exibição dos espectros estão indicados ao lado dos picos da WL♦ e dos pontos quânticos. A tabela, no canto superior esquerdo da figura, indica a densidade de pontos quânticos na região da amostra onde cada espectro foi realizado. A observação atenta dos espectros da figura 6.3 nos permite extrair as seguintes constatações:

1) Há um deslocamento da emissão do poço quântico para baixa energia ("red shift") de (a) a (f);
2) Há um "red shift" da emissão associada à WL em baixa densidade de pontos quânticos (entre (a) e (b));
3) Há um "red shift" da emissão dos pontos quânticos quando a densidade de estruturas aumenta;
4) Existem mudanças na forma de linha da emissão associada aos pontos quânticos ao longo de seu ciclo de evolução;
5) Existem variações na intensidade relativa entre os picos da WL e dos pontos quânticos;
6) A emissão associada aos pontos quânticos é degradada quando a densidade de estruturas excede $1000\mu m^{-2}$ (f).

A caracterização topográfica dos pontos quânticos de superfície, realizada antes das medidas ópticas (capítulo 5), nos assegura que a quantidade de In depositado é crescente de (a) a (f). Assim, o "red shift" do pico referente ao poço quântico (constatação 1) é interpretado como resultado da variação contínua da concentração de In na liga ternária InGaAs. Como a quantidade de In aumenta de (a) a (f), então, a concentração de In na liga que compõe o poço quântico também cresce nessa direção, tornando o "gap" da liga cada vez menor, e consequentemente, deslocando o sinal de fotoluminescência para baixa energia. O "red shift" total entre os espectros mais extremos da figura 6.3 é de cerca de 6meV. Há um "red shift" de cerca de 3meV no sinal da WL (constatação 2) entre os espectros (a) e (b). Nos espectros seguintes o sinal praticamente não varia, mantendo-se em torno de 1,399eV. A interpretação para esse comportamento é a de que, inicialmente, quando ainda não houve a formação de pontos quânticos, o InAs depositado incorpora-se na WL tornando-a mais espessa, o que desloca o sinal de fotoluminescência para baixa energia♠. Espectros realizados em regiões onde a quantidade de InAs depositado foi ainda menor que a do espectro (a) mostram um deslocamento de até 20meV para alta energia, indicando que a WL de fato evoluiu em espessura, confirmando nossa interpretação. Quando a transição 2D-3D inicia-se, o InAs depositado tende a continuar abastecendo a WL, porém, com uma taxa menor[41], já que grande parte do material é usado na formação dos pontos quânticos. Além disso, como mencionado no capítulo 4, existem evidências[43,44] de que parte do material incorporado na WL pode ser usado na formação dos pontos quânticos. Assim, o efeito conjunto da diminuição da taxa de incorporação na WL e da

♦ A partir de agora, a camada 2D sobre a qual são formados os pontos quânticos será chamada apenas de WL ("wetting layer").

♠ Tanto em poços quânticos quanto em pontos quânticos, a energia dos níveis é inversamente proporcional ao quadrado da espessura do filme na direção de confinamento[47].

perda de material para a formação das ilhas, podem conduzir a uma taxa de crescimento líquida próxima de zero, o que explicaria a permanência fixa da posição do pico C a partir do espectro (b). Desse modo, se há alguma variação líquida da quantidade de material incorporado na WL na região entre os espectros (b) e (e), essa variação é pequena o bastante para não ser detectada através dos espectros de fotoluminescência. O "red shift" do pico associado aos pontos quânticos (constatação 3) pode ser interpretado com a ajuda dos resultados da caracterização morfológica (figura 5.11 e tabela 5.2). No espectro (a) a ausência do sinal relativo aos pontos quânticos é coerente com a não observação de ilhas nas imagens AFM (d=0, conforme a tabela na figura 6.3). Entre os espectros (b) e (c) há um "red shift" de cerca de 47meV que pode ser interpretado como conseqüência de um aumento do tamanho (altura e diâmetro) médio das estruturas (tabela 5.2). Analogamente, o "red shift" de cerca de 13meV entre os espectros (c) e (d) também é coerente com a evolução do tamanho médio indicada pelos histogramas da figura 5.11. Entre os espectros (d) e (f) o "red shift" é menor que 2meV, o que é totalmente consistente com a obtenção de um tamanho de equilíbrio, confirmando os resultados apontados no capítulo anterior (tabela 5.2). Além disso, os histogramas da figura 5.11 mostram que o alcance do tamanho de equilíbrio é acompanhado de uma homogeneização da forma das estruturas que estreita as distribuições de altura e diâmetro. Isso pode ser associado às mudanças na largura dos picos dos pontos quânticos (constatação 4). Entre (b) e (c) a largura diminui em 34meV, e entre (c) e (d) a diminuição é de cerca de 23meV. Esse comportamento é interpretado como conseqüência do estreitamento progressivo das distribuições da forma quando a densidade de pontos quânticos aumenta de 100μm^{-2} (espectro (b)) para 200μm^{-2} (espectro (c)), até atingir algo em torno de 600μm^{-2} (espectro (d)). Entre (d) e (f) não há mudanças substanciais na largura, o que é entendido como conseqüência da estabilidade alcançada pela distribuição de tamanhos, conforme os histogramas 5.11. A figura 6.3 mostra ainda

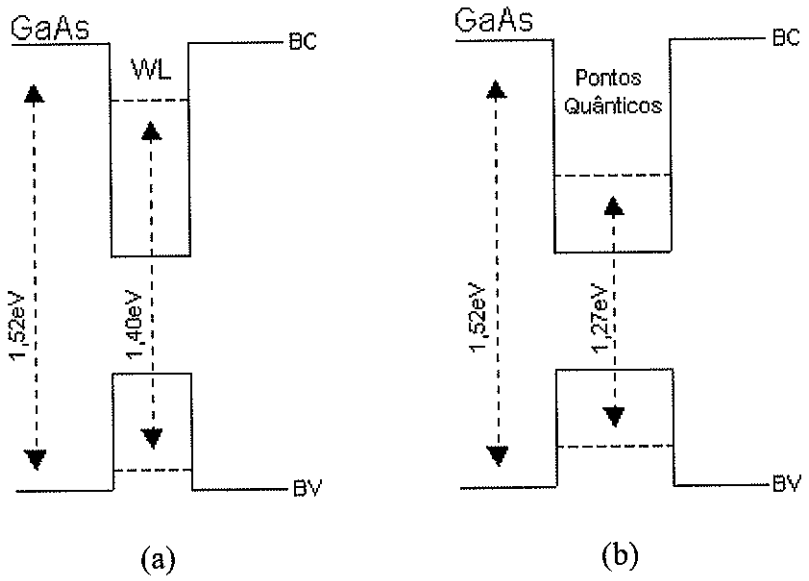


Figura 6.4 – Representação esquemática dos tipos de potenciais aos quais os portadores foto-gerados na barreira de GaAs podem ser submetidos. O poço de potencial formado pela "wetting layer" (a) produz níveis mais rasos que os presentes nos pontos quânticos (b). Os valores de energia das transições foram obtidos a partir da figura 6.1.

que o aumento do sinal associado aos pontos quânticos (quando a densidade aumenta até $1000\mu m^{-2}$) é acompanhado por uma diminuição no sinal da WL (constatação 5). Isso pode ser entendido com a ajuda da figura 6.4, onde estão ilustrados os dois tipos de potencial aos quais os portadores fotogerados estão sujeitos: um associado à WL (6.4a), e outro associado aos pontos quânticos (6.4b). A transição nos pontos quânticos (~1,27eV) envolve níveis mais profundos em relação à barreira de GaAs, e portanto, tende a ser um processo de recombinação radiativa mais favorecido em relação aos processos na WL (~1,40eV). No entanto, quando a densidade de pontos quânticos é muito baixa, o(s) nível(eis) associado(os) aos pontos quânticos pode(em) ser facilmente saturado(s), o que conduz à ocupação de estados na WL (alto sinal em 1,40eV). Quando a densidade de pontos quânticos aumenta (de (a) a (f)), o número de vias de recombinação em torno de 1,27eV cresce, e o sinal da WL tende a diminuir, conforme observado nos espectros da figura 6.3. Observa-se ainda, que mesmo no espectro (e), onde a densidade de pontos quânticos é da ordem de $1000\mu m^{-2}$, o número de estruturas não é suficiente para eliminar completamente o sinal da WL. Para comprovar essa interpretação, realizamos um segundo conjunto de medidas semelhante ao da figura 6.3, porém, com uma potência de excitação dez vezes menor. Qualitativamente, o comportamento foi idêntico ao anterior, exceto pelo fato de não ser detectado nenhum sinal da WL a partir de uma densidade de pontos quânticos de cerca de $750\mu m^{-2}$. Esse comportamento é justificado pelo fato da baixa potência criar um número menor de pares elétron-buraco (por unidade de tempo), e permitir que uma densidade menor de pontos quânticos seja suficiente para acomodar todos os processos de recombinação radiativa, não permitindo a ocupação dos estados na WL. Quando a densidade de estruturas é superior a $1000\mu m^{-2}$ a emissão dos pontos quânticos diminui em relação ao sinal do poço de referência (constatação 6). Essa perda de sinal com o aumento da densidade de estruturas é contrária à tendência apresentada nos espectros de (a) a (e), onde o sinal sempre aumenta com o aumento da densidade. A interpretação para esse fato é a de que, nesse estágio extremamente avançado do ciclo de evolução das ilhas ($d>1000\mu m^{-2}$), a tensão adicional imposta pelo "cap layer" de GaAs que cobre as ilhas pode ser suficiente para promover o relaxamento de parte delas, introduzindo deslocações e degradando o sinal de fotoluminescência. Espectros realizados em regiões onde a densidade de estruturas é maior ($\sim1500\mu m^{-2}$) mostram uma emissão mais fraca ainda para os pontos quânticos, o que confirma essa tendência. Medidas de TEM devem ser realizadas para uma comprovação inequívoca dessa interpretação♦, pois a microscopia de transmissão é uma técnica que permite a observação da presença de defeitos em regiões abaixo do "cap layer"[79]. Esse resultado mostra que, apesar da máxima densidade de estruturas em nossas amostras estar em torno de $1500\mu m^{-2}$ (capítulo 5), a degradação da emissão, causada pela tensão do "cap layer", limita a quantidade de pontos quânticos em uma amostra opticamente eficiente para algo em torno de $1000\mu m^{-2}$. Esse comportamento indica que se fosse possível diminuir a tensão entre o "cap layer" e a camada de pontos quânticos, então, a densidade de estruturas poderia evoluir para além de $1000\mu m^{-2}$ sem se degradar, promovendo uma emissão ainda superior à do espectro (e). Uma possível maneira de se

♦ Essas medidas não foram realizadas porque o TEM é uma técnica sofisticada que exige uma considerável prática e conhecimento técnico. Infelizmente, o tempo limitado para a conclusão do mestrado não foi suficiente para que pudéssemos explora-la. No entanto, as medidas serão realizadas na continuidade de nossa pesquisa em nível de doutorado.

conseguir isso seria utilizando um "cap layer" de InGaAs ou InAlAs com baixa concentração de In. Essa possibilidade é muito interessante, pois a maximização do sinal de PL dos pontos quânticos é um dos pré-requisitos para a aplicação dessas estruturas em dispositivos ópticos. Para maior clareza, as observações obtidas até aqui, bem como as suas respectivas interpretações, são listadas na tabela 6.1.

Observação	Interpretação
(1) "Red shift" do poço quântico	Aumento da concentração de In na liga de $In_xGa_{1-x}As$ que compõe o poço
(2a) "Red shift" da WL nos estágios iniciais	Presença de crescimento de InAs no modo 2D
(2b) Fixação da posição do pico da WL	Crescimento (líquido) quase nulo da camada 2D
(3) "Red shift" dos pontos quânticos	Aumento do tamanho médio das estruturas
(4) Estreitamento da emissão dos pontos quânticos com o aumento da densidade	Aumento da homegeneidade da distribuição de tamanhos com o aumento da densidade
(5) Mudanças na intensidade relativa dos picos dos pontos quânticos e WL	Competição entre as vias de recombinação através dos pontos quânticos e WL.
(6) Degradação da emissão dos pontos quânticos quando a densidade é superior à $1000\mu m^{-2}$	Relaxamento e introdução de deslocações nos pontos quânticos em razão da tensão adicional imposta pelo "cap layer"

Tabela 6.1- Resumo das observações obtidas a partir dos espectros de PL realizados em função da densidade de pontos quânticos.

6.2.2 – Medidas em Função da Potência de Excitação

Uma observação cuidadosa dos espectros da figura 6.3 (sobretudo do espectro (e), onde o sinal dos pontos quânticos é mais intenso) nos permite notar que há uma assimetria na forma de linha dos picos associados aos pontos quânticos. Na tentativa de explorar as causas dessa assimetria, realizamos um ajuste gaussiano ("fit") da curva experimental associada a essa emissão. A figura 6.5 ilustra o resultado do ajuste, onde se pode ver que duas gaussianas (linhas pontilhadas), centradas em 1,263eV e 1,312 eV, foram usadas para reproduzir o espectro original (linha contínua). A soma das duas gaussianas é representada

pelos círculos vazios♦. Em princípio, a necessidade de duas curvas para o ajuste matemático pode ter duas razões. A primeira é a existência de uma inomogeneidade na distribuição da forma dos pontos quânticos que priorize dois tamanhos para as estruturas. A segunda possibilidade é a presença de recombinações a partir do estado fundamental e também do primeiro estado excitado. Os histogramas da figura 5.11 mostram que, apesar de

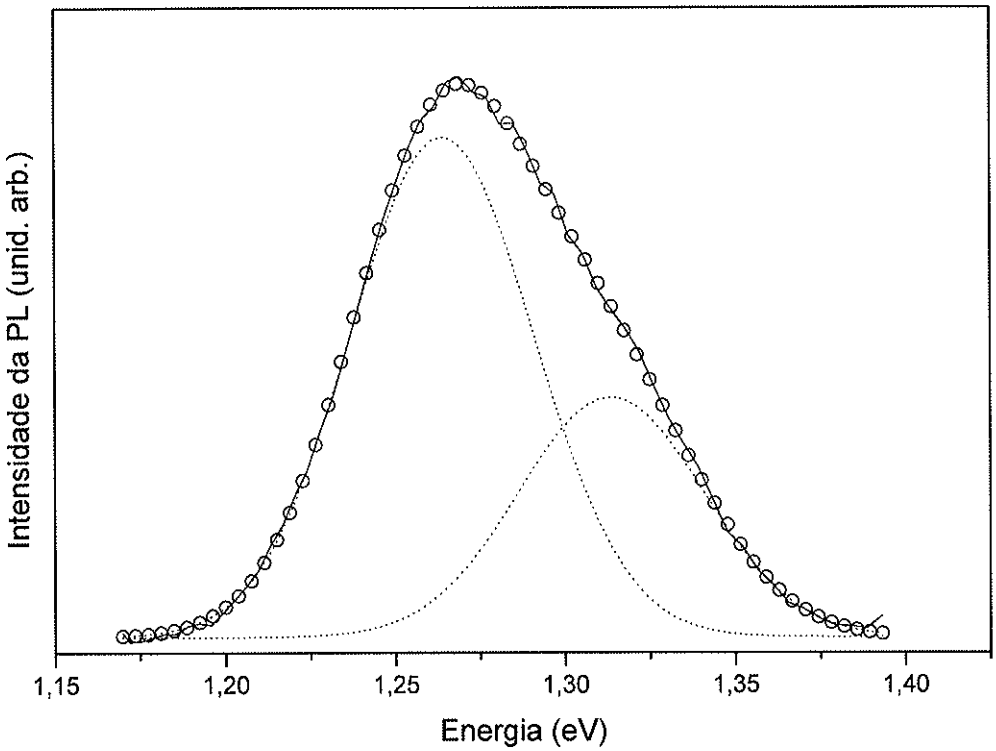


Figura 6.5 – Emissão dos pontos quânticos extraída do espectro (e) da figura 6.3, onde ilustra-se a possibilidade de ajuste da emissão (linha contínua) com duas curvas gaussianas (linhas pontilhadas). Observa-se que a soma das duas curvas (círculos), de fato, reproduz a assimetria para alta energia.

inicialmente existir uma distribuição que priorize dois tamanhos (duas alturas em 5.11a, 5.11c e 5.11e), a tendência natural do sistema de se homogeneizar o conduz a uma situação de equilíbrio (acima de 200μm^{-2}), onde as distribuições são centradas em torno de um único valor de altura e diâmetro (14Å e 125Å, respectivamente). Como a região da amostra onde o espectro da figura 6.5 foi realizado possui uma densidade de pontos quânticos da ordem de 1000μm^{-2}, então, a inomogeneidade não deve ser considerada como uma possível causa da assimetria. Além disso, não há resultados na literatura que apontam para a existência de dois tamanhos preferenciais de pontos quânticos em altas densidades[43-47]. A hipótese a respeito da existência de um segundo estado confinado (primeiro estado excitado) parece ser mais plausível, já que, conforme mencionado no capítulo 4, a recombinação a partir de estados excitados vem sendo reportada freqüentemente na literatura[80,81,82]. Assumindo essa

♦ Todos os ajustes matemáticos apresentados nesse capítulo foram realizados no "software" Microcal™ Origin™ 5.0, que utiliza o método dos mínimos quadrados em seu algoritmo.

interpretação para a assimetria do pico dos pontos quânticos, então, a primeira gaussiana, centrada em 1,263eV e com uma largura de 53meV, representa as recombinações da distribuição de pontos quânticos a partir do estado fundamental, e a segunda gaussiana, centrada em 1,312eV e com largura de 55mev, é a emissão a partir do primeiro estado excitado. Tanto a separação em energia entre as duas curvas (49meV), quanto suas respectivas larguras, são coerentes com o que se tem observado na literatura[83,84,85] e reforçam nossa interpretação. Afim de obter maior informação a respeito da existência de múltiplos níveis nas estruturas de pontos quânticos e investigar a ocupação desses níveis pelos pares elétron-buraco foto-gerados, realizamos uma série de medidas de fotoluminescência variando a potência de excitação. Essas medidas foram realizadas em baixa temperatura (1,6K), e tanto a posição sobre a amostra quanto a energia de excitação (2,41eV) foram mantidas fixas. A figura 6.6 apresenta os resultados, de onde as seguintes observações podem ser realizadas[♦]:

1) A largura da emissão associada aos pontos quânticos aumenta com o aumento da potência;
2) O sinal dos pontos quânticos diminui em relação ao do poço quântico de referência em altas potências;
3) O sinal associado à WL aumenta com a potência.

O alargamento do pico associado aos pontos quânticos (observação 1) pode ser melhor interpretado através dos ajustes gaussianos que separam a parte do sinal proveniente das recombinações do estado fundamental daquela proveniente do primeiro estado excitado. A figura 6.7 apresenta os resultados dos ajustes, onde o par de gaussianas usado está representado através de linhas pontilhadas, os círculos representam a curva composta pela soma das duas gaussianas, e a linha contínua é o espectro experimental. A primeira gaussiana (estado fundamental) está centrada em torno de 1,260eV e a segunda (estado excitado) está em cerca de 1,310eV. Ao longo de toda a faixa de variação da potência (de (a) a (e)) a largura da gaussiana do estado fundamental se mantém em 55meV, exceto, nos dois últimos espectros, onde há um aumento de cerca de 8mev. Esse aumento pode ser causado na verdade pela dificuldade em se isolar adequadamente as duas gaussianas usadas no ajuste, já que em altas potências ((d) e (e)) o sinal associado à WL passa a sobrepor-se ao dos pontos quânticos em torno de 1,37eV. Por outro lado, a largura da gaussiana associada ao primeiro estado excitado aumenta continuamente com a potência (desde 49meV em (a) até 101meV em (e)). Uma possível interpretação para esse fato é a de que, inicialmente, a recombinação a partir do primeiro estado excitado inicia-se nos pontos quânticos maiores, onde o nível é mais profundo, e estende-se para os menores (níveis mais rasos) a medida que os estados mais baixos vão sendo populados. No entanto, a proximidade da segunda gaussiana com o sinal da WL pode afetar fortemente o ajuste, de modo que parte do alargamento do sinal pode ser causado pela superposição dos dois picos (WL e segunda gaussiana). A posição das gaussianas é mantida aproximadamente constante

[♦] Na verdade, realizamos uma grande quantidade de medidas envolvendo várias regiões da amostra. No entanto, os espectros da figura 6.6 (tomados em uma posição fixa) fornecem um panorama geral dos resultados.

em todos os espectros, o que é consistente com a interpretação física de que cada curva

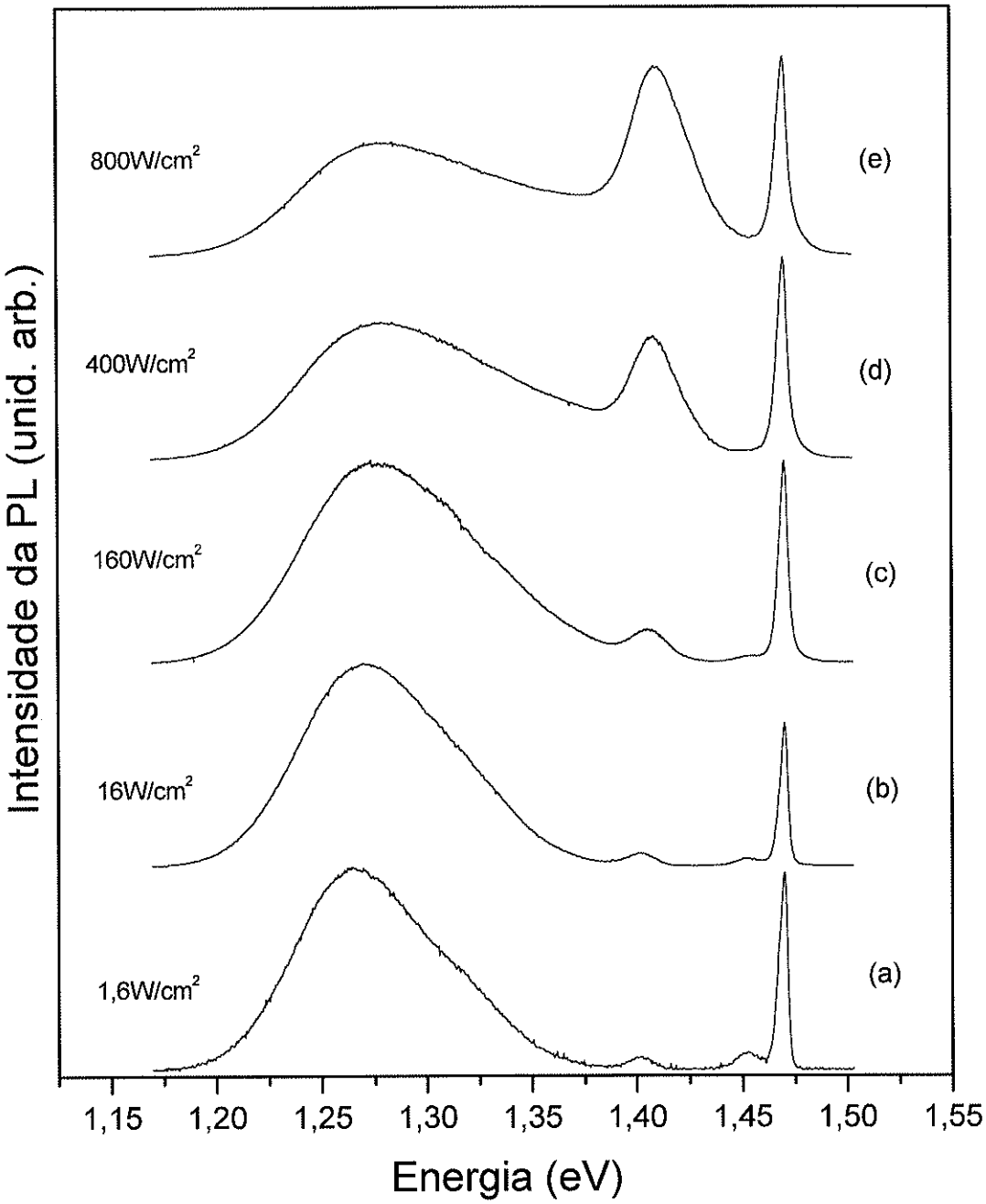


Figura 6.6 – Medidas de fotoluminescência (1,6K) em função da potência de excitação realizadas na mesma região da amostra de onde foi obtido o espectro (e) da figura 6.3 (onde a densidade de pontos quânticos é de $1000\mu m^{-2}$).

representa a emissão de um estado confinado nos pontos quânticos. O comportamento das intensidades relativas das duas gaussianas mostra que em baixas potências (1,6-16W/cm^{-2}) a recombinação favorável através do estado fundamental torna a intensidade (máxima) da primeira gaussiana mais de duas vezes maior que a da segunda. Quando a potência eleva-se (160-800W/cm^{-2}), no entanto, elas tendem a se equiparar. Esse fato, mais a observação de que há uma diminuição da emissão dos quânticos em relação ao do poço quântico de referência (observação 2) quando a potência aumenta, indica a possibilidade de algum tipo de saturação dos estados associados aos pontos quânticos. A densidade discreta de estados e a existência de um número finito de pontos quânticos torna plausível essa possibilidade. fato, medidas da integral do sinal da PL de cada um dos dois estados dos pontos quânticos e do sinal do poço de referência são mostradas na figura 6.8, onde se pode constatar a tendência de saturação dos estados associados aos pontos quânticos, diferentemente do comportamento linear típico dos poços quânticos bidimensionais[86]. As linhas contínua,

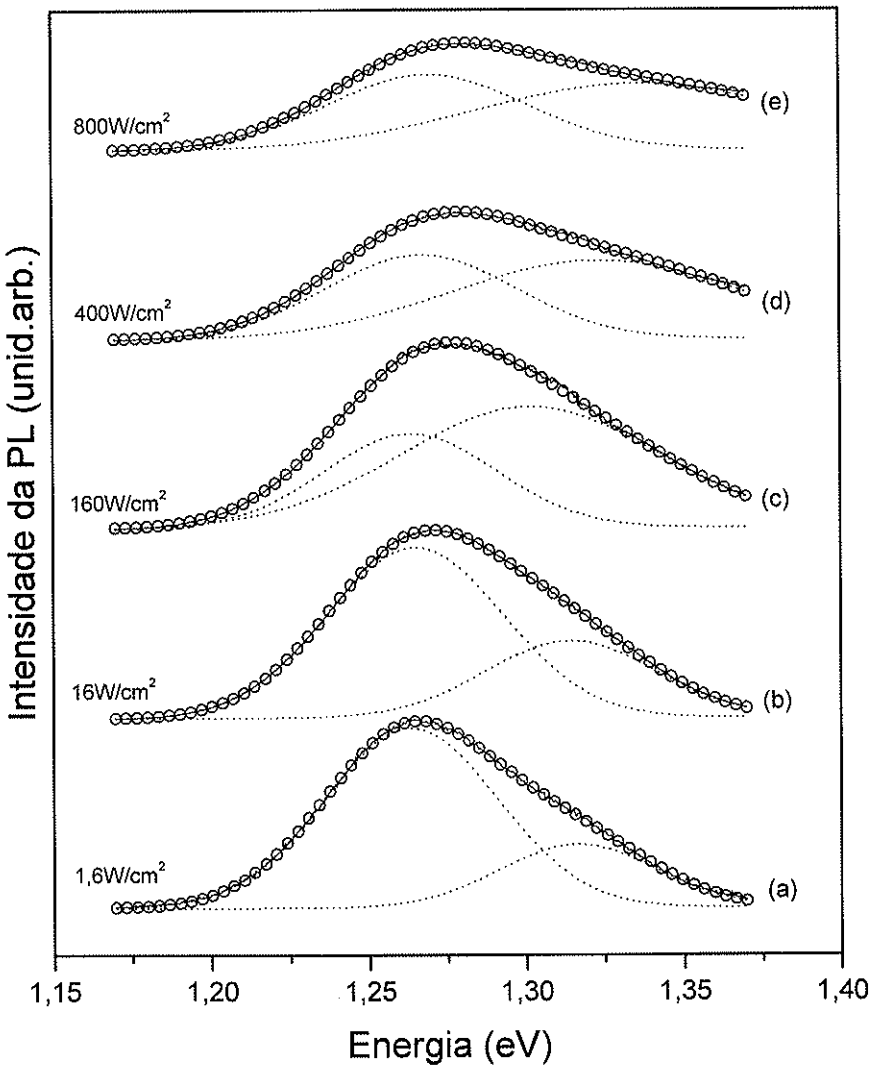


Figura 6.7 – Resultados do ajuste gaussiano da emissão dos pontos quânticos presentes nos espectros da figura 6.6.

pontilhada e tracejada na figura 6.8 não são nenhum tipo de ajuste matemático, e servem apenas para ajudar na visualização dos resultados. A integral do sinal da WL apresenta um comportamento linear semelhante ao do poço de referência (observação 3). O aumento do sinal da WL é conseqüência da ocupação crescente dos dois estados presentes nos pontos quânticos a medida que a potência de excitação aumenta. Com base nesses resultados, é possível concluir que a interpretação inicial, de que o alargamento para alta energia era causado pela existência de dois estados confinados, é correta. Sob esse ponto de vista, se poderia esperar que, analogamente ao que acontece em poços quânticos bidimensionais[87],

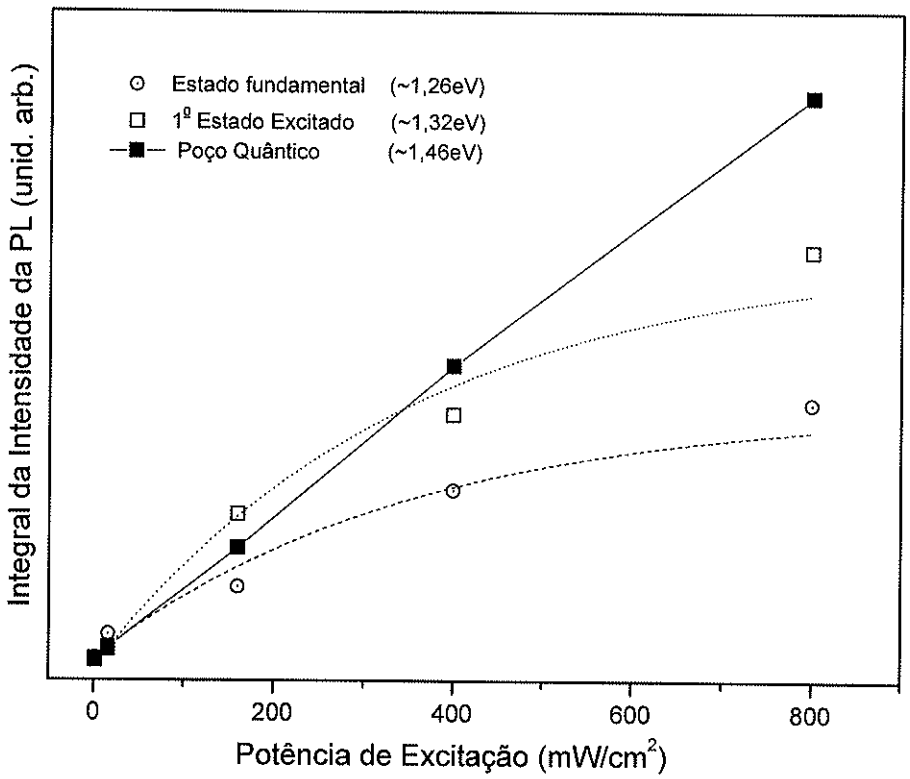


Figura 6.8 – Gráfico das integrais do sinal de PL em função da potência de excitação para as emissões do poço quântico de referência (-■-), do estado fundamental dos pontos quânticos (-o-), e para o primeiro estado excitado (-□-). É possível notar a tendência de saturação dos estados dos pontos quânticos em oposição ao comportamento linear do poço de referência.

um maior número de estados confinados poderia ser obtido se os pontos quânticos de nossas amostras fossem maiores. Motivados por essa possibilidade realizamos o crescimento de uma segunda amostra, com o objetivo de produzir estruturas maiores, capazes de acomodar um número maior de estados confinados. Para essa finalidade, as condições de crescimento dos pontos quânticos foram um pouco mudadas em relação às usadas na primeira amostra. É conhecido da literatura[88,89] que o tamanho (altura e diâmetro) médio de pontos quânticos de InAs aumenta com o aumento da difusão do In sobre a superfície durante a transição 2D-3D. Desse modo, o crescimento da segunda amostra foi realizado sob uma pressão de arsênio cerca de 5 vezes menor que a empregada no

crescimento da primeira amostra, já que a diminuição da pressão de As é uma das maneiras de se aumentar a difusão do In[66]. Estruturalmente, a segunda amostra é idêntica à primeira, sendo composta de um poço quântico de referência e de duas séries de pontos quânticos, uma entre barreiras de GaAs e outra sobre a superfície. A imagem AFM na parte superior esquerda da figura 6.9 mostra pontos quânticos com altura média de 25Å

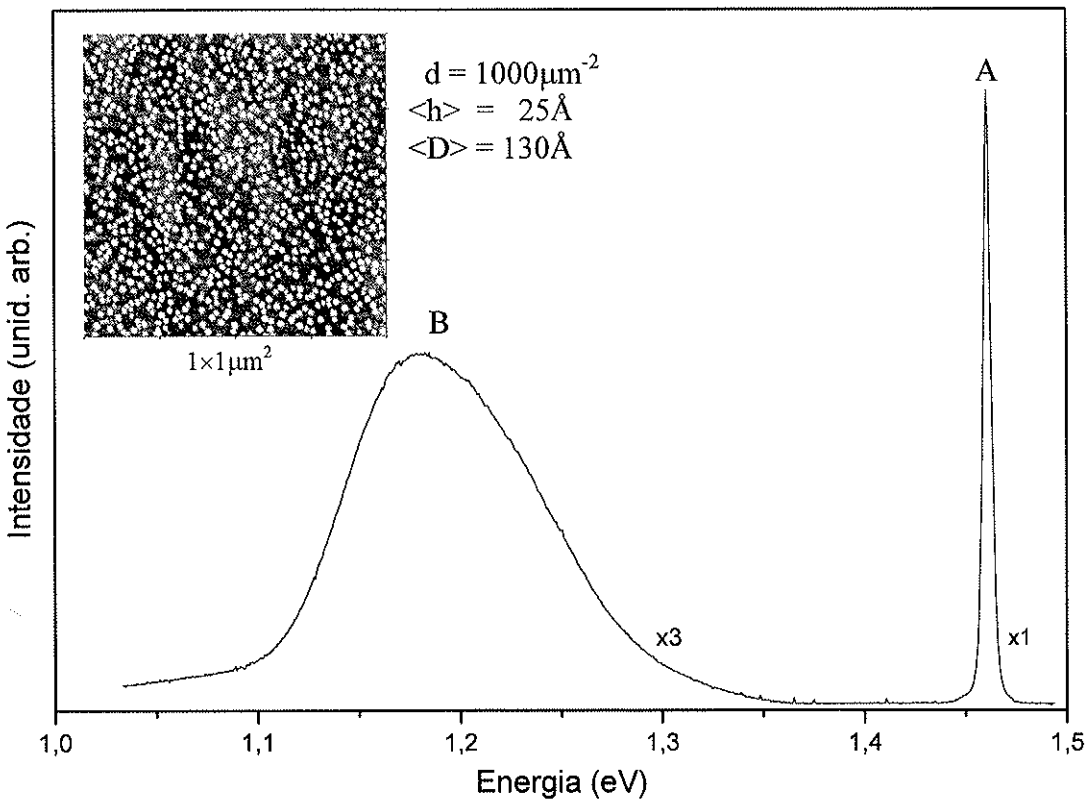


Figura 6.9 – Espectro de PL da segunda amostra, em uma região onde a densidade de pontos quânticos é de 1000μm^{-2}. A medida foi realizada em 1,6K e com uma densidade de potência de 16W/cm^2. A imagem AFM no canto superior direito indica estruturas com altura média de 25Å e diâmetro de 130Å.

e diâmetro de 230Å, o que comprova que a tentativa de se produzir estruturas maiores que as presentes na primeira amostra foi bem sucedida. A densidade de estruturas está em torno de 1000μm^{-2} (assim como na região da primeira amostra onde os espectros da figura 6.3 foram obtidos). O espectro de PL da figura 6.9 foi obtido na mesma região da amostra onde foi realizada a imagem AFM. A medida foi realizada em baixa temperatura (1,6K) e com potência de excitação moderada (16W/cm^{-2}). O pico A, centrado em 1,460eV e com largura de 4meV, está associado ao poço quântico de referência, e o pico B, em torno de 1,18meV e com largura de 110meV, é a emissão dos pontos quânticos. A posição do pico B, cerca de 80meV abaixo da emissão dos pontos quânticos da primeira amostra, é consistente com a obtenção de pontos quânticos maiores, onde os níveis são mais profundos. A investigação da existência de estados excitados seguiu o mesmo caminho que o usado para a primeira amostra, ou seja, realizamos diversas medidas em função da potência de excitação e

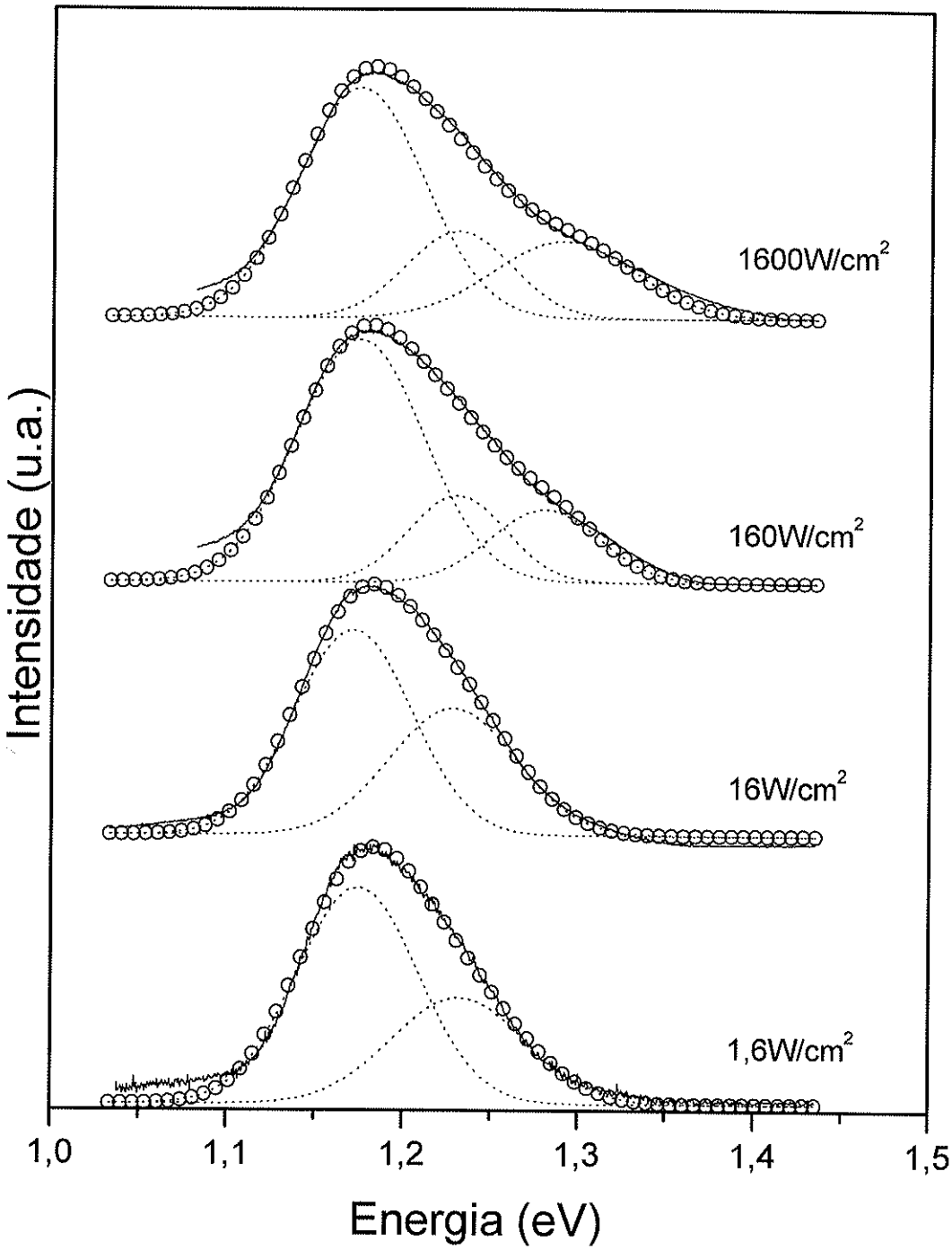


Figura 6.10 – Espectros de PL (1,6K) em função da potência de excitação realizados sobre a segunda amostra (que possui pontos quânticos maiores). Os resultados dos ajustes gaussianos mostram o preenchimento do segundo estado excitado a partir de uma densidade de potência de excitação de 160W/cm^2.

procuramos ajustar os espectros experimentais usando curvas gaussianas. Os resultados estão ilustrados na figura 6.10, onde pode-se observar que, analogamente ao que acontece para a primeira amostra, há um alargamento para alta energia com o aumento da potência de excitação. Mais interessante que isso, é o fato de haver a necessidade de uma terceira curva para ajustar o espectro experimental em densidades de potência acima de $160W/cm^{-2}$, o que indica a existência de um terceiro nível (segundo estado excitado). Esse resultado é, portanto, consistente com a interpretação inicial de que a assimetria dos espectros (do lado de alta energia) é uma conseqüência da presença de estados excitados, e não de inomogeneidades no tamanho das estruturas. Um outro fato a se considerar é a ausência de um sinal associado à WL na segunda amostra (figura 6.9), mesmo em altas potências. Como a densidade de pontos quânticos é a mesma ($1000\mu m^{-2}$) que a presente na região da primeira amostra onde os espectros da figura 6.6 foram feitos, poder-se-ia esperar a existência de uma emissão relativa à WL. No entanto, apesar da igualdade na densidade de estruturas, o maior diâmetro dos pontos quânticos da segunda amostra implica numa ocupação de cerca de 41% da superfície, enquanto que apenas 12% é coberta pelas estruturas da primeira amostra. Aparentemente, a maior ocupação superficial dos pontos quânticos da segunda amostra conduz a uma escassez de regiões onde os portadores possam ser submetidos a um potencial do tipo ilustrado em 6.4a, o que pode inibir a emissão da WL. De fato, o sinal da WL pode ser observado na segunda amostra apenas em regiões onde a densidade é menor que $400\mu m^{-2}$, o que implica numa ocupação inferior a 14% (comparável à das regiões dos espectros da figura 6.6 da primeira amostra). Até onde sabemos, o impacto da ocupação da superfície por pontos quânticos sobre as propriedades ópticas da WL jamais foi abordado na literatura. Há ainda um segundo fato que pode ser associado à ausência de sinal da WL na segunda amostra. As medidas de PL nessa amostra revelaram uma intensidade do sinal dos pontos quânticos mais de duas vezes menor que o apresentado pela primeira amostra. Isso pode estar associado a imperfeições na interface com o GaAs, causadas principalmente pela mudança das condições de crescimento realizadas para a obtenção de maiores estruturas. É portanto sensato esperar que tais imperfeições possam degradar também o sinal proveniente da WL, aumentando a dificuldade em sua detecção.

Afim de obter maiores informações a respeito das propriedades ópticas da estrutura de pontos quânticos presente em nossas amostras, realizamos diversas medidas de fotoluminescência em função da temperatura, cujos resultados serão discutidos na próxima seção.

6.2.3 – Medidas em Função da Temperatura

Além da tentativa de se obter maiores informações a respeito dos processos ópticos em nossas amostras, as medidas de PL em temperatura possuem uma motivação adicional. Como mencionado nos capítulos 4 e 5, a possibilidade de aplicação de amostras de pontos quânticos em dispositivos optoeletrônicos é a principal razão para o intenso estudo desse tipo de estrutura. Como, em geral, os dispositivos são usados na temperatura ambiente (~300K), então, o estudo dos processos de recombinação radiativa em função da temperatura é algo de grande interesse. A figura 6.11 ilustra um conjunto de oito espectros realizados na primeira amostra, em uma região onde a densidade de pontos quânticos foi

estimada em 750μm^{-2}. A figura também mostra as curvas (linhas pontilhadas) usadas para o ajuste matemático das medidas entre 1,6 e 80K (círculos). Em todas as medidas foi usada uma densidade de potência de excitação de cerca de 200W/cm^{-2}. O "red shift", de cerca de 95meV, do sinal dos pontos quânticos com o aumento da temperatura de 1,6K a 300K é interpretado como conseqüência do efeito bem conhecido[90] de diminuição do "gap" com a elevação da temperatura, também presente em poços quânticos e materiais semicondutores maciços ("bulk"). É ainda possível observar que, entre 60K e 80K, a emissão passa a ser ajustada por uma única gaussiana, indicando a ausência do sinal de fotoluminescência associado ao primeiro estado excitado. Esse comportamento indica a presença de mecanismos de fuga de portadores a partir dos estados confinados dos poços quânticos. Na verdade, a perda de portadores com o aumento da temperatura atinge os dois estados presentes nos pontos quânticos, porém, o primeiro estado excitado, que possui uma menor energia de confinamento, é mais afetado que o estado fundamental. Além disso, uma comparação entre o comportamento do sinal dos pontos quânticos e do poço quântico de referência mostra que a fuga de portadores na segunda estrutura é muito mais acentuada. De fato, isso pode ser constatado a partir do gráfico exibido no canto superior direito da figura 6.11, onde se observa que o sinal do poço quântico (-■-) esvanece rapidamente com a temperatura, não sendo mais detectado a partir de 80K. Por outro lado, a integral do sinal dos pontos quânticos (-o-) é insensível à temperatura nessa faixa de variação. Essa estabilidade térmica da estrutura de pontos quânticos está associada com a discretização dos estados de energia nas três direções (k_x, k_y, k_z). Esse tipo de confinamento impõe sérias limitações aos processos de transferência de energia (espalhamento elétron-elétron, interações com fônons, etc.) necessários para a fuga de portadores. Na verdade, ainda não há uma total compreensão dos processos de termalização[52,91] e de fuga de portadores[92,93] em pontos quânticos, e alguns modelos[77,94] têm proposto que a degradação do sinal dos pontos quânticos em temperaturas maiores que 100K pode estar associada à existência de níveis de impureza na interface com o GaAs. De qualquer maneira, conforme ilustra a figura 6.11, o confinamento de portadores nas três direções permite um desempenho superior dos pontos quânticos de nossas amostras em relação ao poço quântico de referência, no que diz respeito aos processos radiativos em altas temperaturas.

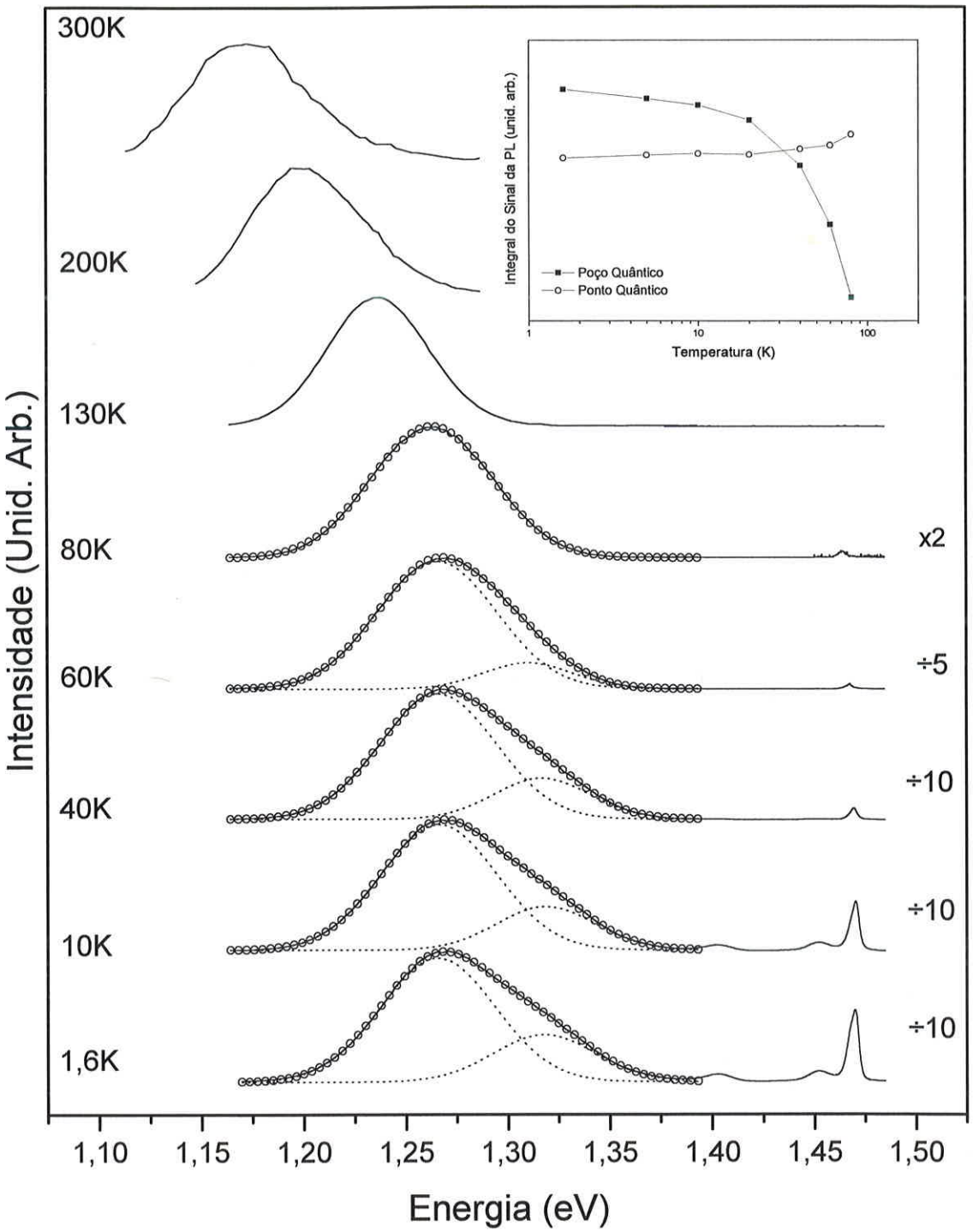


Figura 6.11 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura da amostra. A densidade de potência usada nas medidas foi de 200W/cm^{-2}. O gráfico no canto superior direito mostra a alta estabilidade térmica da emissão dos pontos quânticos em relação à do poço de referência.

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 3290
ex. 2

6.2.4 – Síntese dos Resultados da Caracterização Óptica

A tabela 6.2 resume os resultados obtidos a partir da caracterização óptica de nossas amostras, bem como as interpretações assumidas e a importância de cada observação. Esses resultados demonstram que a emissão associada aos pontos quânticos varia consideravelmente ao longo da evolução das ilhas. Uma associação entre os espectros de fotoluminescência e as imagens AFM (obtidas no capítulo 5) nos permite dizer que, em geral, a emissão dos pontos quânticos aumenta com o aumento da densidade de estruturas, podendo conduzir a uma grande eficiência óptica, na qual a integral do sinal associado aos pontos quânticos é mais de dez vezes maior que a integral do sinal de um poço quântico padrão. Há a possibilidade de elevar essa performance, já que como mostramos, o melhor sinal de PL é obtido quando a densidade de estruturas ainda está abaixo de seu máximo. Esse tipo de resultado, que combina informações provenientes de uma medida óptica com dados obtidos em uma análise morfológica, mostra que a estrutura que adotamos em nossas amostras é extremamente adequada para o estudo das propriedades dos pontos quânticos. Com medidas de fotoluminescência em função da potência de excitação, observamos que a assimetria exibida pelas emissões dos pontos quânticos está relacionada com a presença de estados excitados, e não com possíveis inomogeneidades no tamanho. Além disso, observamos uma tendência de saturação da emissão, o que é consistente com a quantidade finita de estruturas e com a densidade discreta de estados. Constatamos ainda que é possível atenuar a emissão proveniente da WL através de uma maior ocupação da superfície da amostra pelos pontos quânticos, o que é relevante, já que a WL proporciona uma via de recombinação que compete com a emissão nas ilhas. Esse resultado é mais uma conseqüência da possibilidade de comparações entre medidas ópticas e morfológicas em nossas amostras. As medidas em função da temperatura mostram que a fuga de portadores é muito menos acentuada nos pontos quânticos que nos poços, o que proporciona uma emissão óptica eficiente das estruturas 0D mesmo em temperatura ambiente. Esse comportamento é devido às severas limitações nos processos de espalhamento para os portadores confinados nas três direções, o que é uma motivação importante para a aplicação dessas estruturas em dispositivos ópticos, já que os dispositivos operam, em geral, na temperatura ambiente. Enfim, esse conjunto de resultados mostra que o imenso esforço, realizado atualmente para a utilização de pontos quânticos como meio ativo em dispositivos ópticos, se justifica totalmente, pois essas estruturas, além de possuírem uma eficiência óptica a baixa temperatura comparável à dos poços quânticos, possuem uma estabilidade térmica única, que não é exibida por outros tipos de estrutura. Além disso, constatamos que mudanças na composição química do "cap layer" ou a maximização da área ocupada pelos pontos quânticos podem ser duas maneiras de incrementar ainda mais a performance óptica dessas estruturas, o que estimula a continuidade dessa pesquisa.

Resultado	Interpretação	Importância
A emissão óptica das estruturas de pontos quânticos pode ser superior à de um poço quântico.	Essa eficiência é atribuída principalmente às condições e procedimentos de crescimento usados em nossas amostras e ao alto confinamento das estruturas 0D.	A aplicação de pontos quânticos em dispositivos exige uma alta qualidade cristalina e eficiência óptica.
A intensidade e a forma do sinal de PL dos pontos quânticos dependem fortemente da quantidade de InAs depositado.	Isso reflete a dependência das distribuições de tamanho com a quantidade de material depositado, constatada através dos resultados do capítulo 5.	É importante conhecer o comportamento das propriedades ópticas ao longo do ciclo de evolução para se determinar até onde a deposição de material deve prosseguir para a obtenção de estruturas de boa qualidade óptica.
Observação de estados excitados mesmo em baixas potências de excitação.	A observação de estados excitados em amostras de pontos quânticos vem sendo reportada com freqüência na literatura, e a interpretação para sua ocorrência é normalmente atribuída às severas limitações impostas pela densidade discreta de estados sobre os processos de termalização.	A emissão monocromática é exigida por muitos dispositivos ópticos, sobretudo os laseres, de modo que a emissão a partir de múltiplos estados nos pontos quânticos representa um empecilho em sua aplicação.
Detecção da saturação dos estados nos pontos quânticos.	Esse é um comportamento esperado, já que tanto a densidade discreta de estados quanto o número limitado de estruturas favorecem a ocupação total das vias de recombinação disponíveis .	Essa é uma nova propriedade em heteroestruturas semicondutoras, exclusiva do sistema 0D. Novos dispositivos podem explorar essa característica.
Possibilidade de atenuação da emissão da WL.	Isso pode ocorrer quando a ocupação da superfície, pelos pontos quânticos, diminui as regiões onde o confinamento pode ser unidimensional.	É uma dependência que jamais foi abordada. Como a WL compete com os pontos quânticos, no sentido de que ela fornece um via opcional de recombinação radiativa, então, sua eliminação pode ser algo extremamente vantajoso para amplificar a eficiência das estruturas 0D.
Constatação de uma boa emissão óptica até 300K.	Provavelmente em razão da densidade discreta de estados que limita fortemente os processos de fuga de portadores.	Como os dispositivos operam, em geral, na temperatura ambiente, então, a limitação das vias de fuga de portadores é uma propriedade excelente para a aplicação tecnológica.

Tabela 6.2 – Resumo das características ópticas de nossas amostras de pontos quânticos.

Conclusão

A utilização da inomogeneidade do fluxo incidente para a produção de uma amostra onde a quantidade de material depositado varia continuamente ao longo da área, mostrou-se uma maneira extremamente adequada para o estudo da formação e evolução dos pontos quânticos. Além disso, a utilização de uma estrutura original, onde duas camadas de pontos quânticos são crescidas, uma na superfície e outra entre barreiras de GaAs, nos permitiu uma associação entre resultados morfológicos e ópticos que, até onde sabemos, ainda não havia sido realizada. A extensa quantidade de medidas de AFM que caracterizaram a evolução das estruturas sob o ponto de vista topográfico, nos permitiu monitorar a evolução dos tamanhos (altura e diâmetro) das ilhas, desde a sua formação até a obtenção de altas densidades (~1500μm^{-2}). Ao longo desse monitoramento, obtivemos uma comprovação inequívoca a respeito da ordenação lateral dos pontos quânticos ao longo dos degraus da superfície, algo que já havia sido reportado na literatura, porém, não com tanta nitidez em imagens AFM "ex situ". Observamos também que a evolução das estruturas em função da quantidade de material depositado se dá através de um aumento contínuo da densidade de objetos e, exceto nos estágios iniciais, as dimensões médias das estruturas pouco variam, mantendo-se em torno de certos valores de equilíbrio. Esse estudo sistemático, capaz de caracterizar a topografia da superfície da amostra ao longo de todo o ciclo de evolução das ilhas pode, por exemplo, servir para testar teorias a respeito da dinâmica de formação de pontos quânticos. Em adição, a possibilidade de acompanhar a evolução dos pontos quânticos opticamente, através de medidas de fotoluminescência, nos permitiu extrair resultados importantes. Observamos que, em geral, a emissão óptica associada aos pontos quânticos aumenta com o aumento da quantidade de InAs depositado, o que é entendido como conseqüência do aumento contínuo da densidade de estruturas. No entanto, a eficiência óptica do sistema se degrada em um momento do ciclo de evolução, onde a densidade de estruturas ainda não atingiu seu valor máximo. Até onde sabemos, essa observação é um resultado original, e só foi possível graças à possibilidade de associações entre os resultados ópticos e morfológicos. Durante o estudo, diversas propriedades dos pontos quânticos, tais como a emissão de estados excitados, a estabilidade térmica que permite uma alta eficiência óptica mesmo em temperatura ambiente, a tendência de saturação dos estados discretos e a competição entre as vias de recombinação radiativa das ilhas e da WL, puderam ser observadas.

Finalmente, ao longo deste trabalho, que marca o início da pesquisa de pontos quânticos em nosso grupo, fomos capazes de propor um método extremamente fértil para a investigação das propriedades dessas estruturas, de onde extraímos alguns resultados novos, e reproduzimos algumas das observações já existentes na literatura. A partir de agora, após obtermos essa experiência inicial a respeito do estudo dos pontos quânticos, podemos procurar aprofundar nossas pesquisas, seja estendendo nosso método para a investigação de amostras crescidas sob diferentes condições ou incorporando outras técnicas de caracterização, como TEM ("transmission electron microscope"), PLE ("photoluminescense excitation"), RPL ("resonant photoluminescense") , Raman, etc.

Referências

[1] K. G. Günther, Z. Naturforsch. A. **13a**, 1081 (1958).

[2] J. E. Davey, T., J.Pankey, Appl. Phys. **39**, 1941 (1968).

[3] A.L.Sperandio, *Crescimento Epitaxial de Camadas para Aplicações em Dispositivos,* Dissertação de Mestrado do Inst. de Física – USP (1998).

[4] P.P.G.Borrero, *Crescimento e Caracterização de Pontos Quânticos Naturais de InAs e $In_{0,5}Ga_{0,5}As$ sobre Diferentes Orientações Cristalográficas do Substrato de GaAs,* Dissertação de Doutorado do IFQSC – USP (1998).

[5] M. A. Herman, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy,* Spring Series in Materials Science (1996).

[6] J.R.Arthur, J. Vac. Sci. Technol. **12**, 200 (1975).

[7] R.Heckingbottom, G.J.Davies, K.A.Prior, Surface Sci. **132**, 375 (1983).

[8] J.R.Arthur, J. Appl. Phys. **39**, 4032 (1968).

[9] J.R.Arthur, Surf. Sci. **43**, 449 (1974).

[10] C.T.Foxon, B.A.Joyce, Surf. Sci. **64**, 293 (1977).

[11] C.T.Foxon, B.A.Joyce, Surf. Sci. **50**, 434 (1975).

[12] A. Y. Cho, M. B. Panish, I. Hayashi, *Proc. 3rd Int'l Symp. GaAs and Related Compounds,* (1970).

[13] A. Kahn, Surf. Sci. Lett. **3**(4), 1579 (1996).

[14] E. A. Wood, J. Appl. Phys. **35**, 1306 (1964).

[15] A. Y. Cho, J. Appl. Phys. **41**, 2780 (1970).

[16] A. Y. Cho, Thin Solid Films, **100,** 291 (1983).

[17] H. C. Casey, A. Y. Cho, P. A. Barnes, IEEE J. Quantum Electron. **11**, 467 (1975).

[18] A. M. Ceschin, *Crescimento e Caracterização de Heteroestruturas Tensionadas de $In_xGa_{1-x}As$ /GaAs*, Dissertação de Doutorado USP-São Carlos, (1992).

[19] J. C. Mikkelsen, J. B. Boyce, Phys. Rev. B **28**, 7130 (1983).

[20] J. Y. Tsao, *Materials Fundamentals on Molecular Beam Epitaxy*, Academic Press (1993).

[21] M-Fu Li, *Modern Semiconductor Quantum Physics,* World Scientific, Londres (1994).

[22] B. H. Bransden, C. J. Joachain, *Introduction to Quantum Mechanics,* Longman Scientific & Technical (1989).

[23] J. Singh, Physics of Semiconductors and Their Heterostructures, McGraw-Hill (1993).

[24] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics,* Saunders College Publishing (1976).

[25] B.A.Joyce, J.H.Neave, P.J.Dobson, L.K.Larsen, Phys. Rev. B **29**(2), 814 (1984).

[26] A.Y.Cho, J. Appl. Phys. **42**, 2074 (1971).

[27] J.H.Neave, B.A.Joyce, P.J.Dobson, N.Norton, Appl. Phys. A **31**, 1 (1983).

[28] P.J.Dobson, B.A.Joyce, J.H.Neave, J.Zhang, J. Crys. Growth **81**, 1 (1987).

[29] P.J.Dobson, B.A.Joyce, J.H.Neave, J.Zhang, Surf. Scie. **178**, 110 (1986).

[30] G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 9 (1986).

[31] V. C. Montanher, *Propriedades Ópticas de Heteroestruturas Semicondutoras de GaAs/AlGaAs*, Dissertação de Mestrado, USP-SP (1996).

[32] L. Esaki, R.Tsu, IBM Research Note RC-2418 (1969).

[33] R. Dingle, Festkorperprobleme **15**, 21 (1975).

[34] W.T. Tsang, Appl. Phys. Lett. **39**, 786 (1981).

[35] D.A.B. Miller, D.S.Chemia, T.C.Damen, A.C.Gossard, W.Wiegmann, T.H.Wood, C.A. Burrus, Appl. Phys. Lett. **45**, 163 (1984b).

[36] Y. Arakawa, H. Sakaki, Appl. Phys, Lett. **40**, 939 (1982).

[37] K. Eberl, Phys. World **47**, September (1997).

[38] N.Carlsson, K.Georgsson, L.Montelius, L.Samuelson, W.Seifert, R.Wallenberg, J. Crys. Growth **156**, 23 (1995).

[39] M.Arita, A.Avramescu, K.Uesugi, I.Suemume, T.Numai, H.Machida, N.Shimoyama, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 4097 (1997).

[40] S.Tanaka, H.Hirayama, S.Iwai, Y.Aoyagi, Appl. Phys. Lett. **69**, 4096 (1996).

[41] I.Daruka, A.L.Barabási, Phys. Rev. Lett. **79**, 3708 (1997).

[42] T.R.Ramachandran, R.Heitz, P.Chen, A.Madhukar, Appl. Phys. Lett. **70**(5), 640 (1997).

[43] D. Leonard, K.Pond, P.M. Petroff, Phys. Rev. B **50**(16), 11687 (1994).

[44] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C.M.Reaves, S.P.DenBaars, P.M.Petroff, Appl. Phys. Lett. **63**, 3203 (1993).

[45] N.P.Kobayashi, T.R.Ramachandran, P.Chen, A. Madhukar, Appl. Phys. Lett., **68**(23), 3299 (1996).

[46] T.R.Ramachandran, R.Heitz, P.Chen, A.Madhukar, Appl. Phys. Lett. **70**, 640 (1997).

[47] M.Sugawara, *Semiconductor and Semimetals vol. 6* , Academic Press (1999).

[48] G.S.Solomon, J.A.Trezza, J.S.Harris, Appl. Phys. Lett. **66**(8), 991 (1995).

[49] C.Kittel, *Introduction to solid State Physics,* 7th edition, John Wiley Inc. (1996).

[50] H.Benisty, C.M.Sotomayor-Torres, C.Weisbuch, Phys. Rev. B **44**, 10945 (1991).

[51] S.Grosse, Phys. Rev. B **55**, 4473 (1997).

[52] R.Heitz, M.Veit, N.N.Ledentsov, A. Hoffmann, D.Bimberg, V.M.Ustimov, P.S.Kopev, Zh. I. Alferov, Phys. Rev. B **56**(16), 10435 (1997).

[53] S.Raymond, S.Fafard, P.J.Poole, A. Wojs, P.Hawrylak, C.Gould, A.Sachrajda, S. Charbonneau, D.Leonard, R.Leon, P.M.Petroff, J.L.Merz, Superl. Micr., **21**(4), 541 (1997).

[54] M.Steer, D.J. Mowbray, W.R. Tribe, M.S.Skownick, M.D. Sturge, M.Hopkinson, A.G. Cullis, C.R. Whitehouse, R.Murray, Phys. Rev. B **54**(24), 17738 (1996).

[55] M. Grundmann, O. Stier, D.Bimberg, Phys. Rev. B **52**, 11969 (1995).

[56] J.Y.Marzin, G.Bastard, Solid State Commun. **92**, 437 (1994).

[57] G.Medeiros-Ribeiro, D.Leonard, P.M.Petroff, Appl. Phys. Lett. **66**, 1767 (1995).

[58] M.Grundmann, J.Christen, N.N.Ledentsov, J.Bohrer, D.Bimberg, S.S.Rumimov, P.Werner, U.Richer, U.Gosele, J.Heydenreich, V.M.Ustimov, A.Y.Egorov, A.E.Zhukov, P.S.Kopev, Z.I.Alferov, Phys. Rev. Lett. **74**(20), 4043 (1995).

[59] Q. Xie, N.P.Kobayashi, T.R.Ramachandran, A.Kalburge, P.Chen, J.Vac.Sci.Technol. B **14**(3), 2203 (1996).

[60] N.P.Kobayashi, T.R.Ramachandran, P.Chen, A.Madhukar, Appl.Phys.Lett. **68**(23), 3299 (1996).

[61] S.Martini, *Propriedades Ópticas de Poços Quânticos de InGaAs/GaAs Crescidos sobre substratos Desorientados de GaAs,* Dissertação de Mestrado do Inst. De Física – USP (1997).

[62] H.Saito, K.Nishi, S.Sugou, Appl.Phys.Lett. **73**(19), 2742 (1998).

[63] R.Heitz, T.R.Ramachandran, A.Kalburge, Q.Xie, I.Mukhametzhanov, P.Chen, A.Madhukar, Phys.Rev.Lett. **78**(21), 4071 (1997).

[64] K.H.Schmidt, G.Medeiros-Ribeiro, J.Garcia, P.M.Petroff, Appl.Phys.Lett. **70**(13), 1727 (1997).

[65] K.H.Schmidt, G.Medeiros-Ribeiro, U.Kunze, G.Abstreiter, M.Hagn, P.M.Petroff, J.Appl.Phys. **84**(8), 4268 (1998).

[66] N.Grandjean, J.Massies, J.Crist.Growth **134**, 56 (1993).

[67] C.W.Snyder, B.G.Orr, D.Kesser, L.M.Sander; Phys.Rev.Lett. **66**(23), 3032 (1991).

[68] D.S.L. Mui, D.Leonard, L.A.Coldren, P.M.Petroff, Appl. Phys. Lett. **66**(13), 1620 (1995).

[69] R.Leon, T.J.Senden, Yong Kim, C.Jagadish, A.Clark, Phys. Rev. Lett. **78**(26), 4942 (1997).

[70] A.Konkar, A.Madhukar, P.Chen, Appl. Phys. Lett. **72**(2), 220 (1998).

[71] J.Drucker, Phys.Rev.B, **48**(24), 18203 (1993).

[72] A-L Barabási, Appl.Phys.Lett., **70**(19), 2565 (1997).

[73] A.Madhukar. Q.Xie, P.Chen, A.Konkar, Appl.Phys.Lett., **64**(20), 2727 (1994).

[74] H.Yu, C.Roberts, R.Murray, Appl.Phys.Lett. **66**(17), 2253 (1995).

[75] D.Leonard, M.Krishnamurty, S.Fafard, J.L.Merz, P.M.Petroff, J.Vac.Sci.Technol.B **12**(2), 1063 (1994).

[76] Q.Xie, A.Konkar, A.Kalburge, T.R.Ramachandran, P.Chen, R.Cartland, J.Vac.Sci.Technol.B **13**(2), 642 (1995).

[77] D.I.Lubyshev, P.P.Gonzalez-Borrero, E.Merega, E.Petitprez, N.La Scala, P.Basmaji, Appl.Phys.Lett., **68**(2), 205 (1996).

[78] K.W.Berryman, S.A.Lyon, M.Segev, J.Vac.Sci.Technol.B **14**(4), 1045 (1997).

[79] S.Guha, A.Madhukar, K.C.Rajkumar, Appl.Phys.Lett. **57**(20), 2110 (1990).

[80] H.Lipsanen, M.Sopanen, Phys.Rev.B **51**(19), 13868 (1995).

[81] S.Grosse, J.H.H.Sandmann, G.VonPlessen, J.Feldmann, Phys.Rev.B **55**(7), 4473 (1997).

[82] D.Bimberg, N.N.Ledentsov, M.Grandmann, R.Heitz, J.Böhrer, V.M.Ustinov, P.S.Kopev, Zh.I.Alferov, J.Luminescence **74**, 34(1997).

[83] M.Grundmann, N.N.Ledentsov, O.Stier. J.Böhrer, D.Bimberg, V.M.Ustinov, P.S.Kopev, Zh.I.Alferov, Phys.Rev.B **53**(16), 10509 (1996).

[84] S.Fafard, R.Leon, D.Leonard, J.L.Merz, P.M.Petroff, Phys.Rev.B **52**(8), 5752 (1995).

[85] C.Ghasch. C.M.Sotomayor Torres, N.N.Ledentsov, D.Bimberg, V.M.Ustinov, P.S.Kopev, Superl.Micr. **21**(4), 509 (1997).

[86] S.Jin, Y.Zheng, A.Li, J.Appl.Phys. **82**(8), 3870 (1997).

[87] G.Bastard, *Wave Mechanics Applied to semiconductor Heteroestructures*, Les Éditions de Physique, França1992.

[88] P.Chen, Q.Xie, A.Madhukar, Li Chen. A.Konkar, J.Vac.Sci.Technol. B **12**(4), 2568 (1994).

[89] A.Madhukar, Q.Xie, P.Chen, A.Konkar, Appl.Phys.Lett. **64**(20), 2727 (1994).

[90] J.I.Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications (1975).

[91] K.H.Scmidt, G. Medeiros-Ribeiro, M.Oestreich, P.M.Petroff, G.H.Döhler, Phys.Rev.B **54**(16), 11346 (1996).

[92] H.Lee, W.Yang, P.C.Sercel, Phys.Rev.B **55**(15), 9757 (1997).

[93] Z.Y.Xu, Z.D.Lu, Z.L.Yuan, X.P.Yang, B.Z.Zheng, J.Z.Xu, W.K.Ge, Y.Wang, J.Wang, L.L.Chang, Superl.Micr. **23**(2), 381 (1998).

[94] Y.T.Dai, J.C.Fan, Y.F.chen, r.M.Lin, S.C.Lee, H.H.Lin, J.Appl.Phys. **82**(9), 4489 (1997).