

Universidade de Brasília
Instituto de Física

**Propriedades de Transporte Lateral de Portadores e
Energia em Heteroestruturas Dopadas de Poços e Pontos
Quânticos**

Jalles Franco Ribeiro da Cunha

Orientador: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física como
parte dos requisitos à obtenção do
título de Doutor em Física.

Agosto, 2007
Brasília - DF

À minha mulher Juliana

“Não siga a estrada, apenas; ao contrário,
vá por onde não haja estrada e deixe uma trilha.”

Ralph Waldo Emerson

Agradecimentos

Ao meu orientador Sebastião William pela orientação precisa, confiança, amizade, disposição irrefreável e paciência demonstrada ao longo deste trabalho. Sua invulgar atitude de pesquisador, ético e tenaz, sua enorme energia para encarar problemas e desafios, são exemplos a serem seguidos.

Ao Alain Quivy e Tomás Lamas pelas amostras utilizadas no trabalho.

Aos professores do Instituto de Física da UnB, em especial, aos professores do Grupo de Física Aplicada, Júnio, Paulo César e Maria Aparecida pela agradável convivência ao longo destes anos.

Aos funcionários do Instituto de Física, em especial a Célia Regina, ao pessoal da oficina mecânica e ao pessoal do nitrogênio pela amizade e ajuda no decorrer do trabalho.

Aos meus pais, Tobias e Luiza, aos meus irmãos Jefferson e Alysson por todo o carinho e apoio.

À minha linda mulher Juliana, pelo seu amor, carinho e companheirismo. Pela sua convivência alegre e atenciosa, a qual foi determinante para a conclusão deste trabalho.

Aos meus sogros Antonio Newton e Heliana (segundos pais), aos meus cunhados Lucas, Mariana, concunhados Ranieri e Poliana pela nossa valiosa amizade e pela atenção no decorrer destes anos.

Aos meus amigos, colegas, funcionários e alunos da Universidade Católica de Goiás pelo ótimo clima de trabalho e companheirismo. Especialmente tenho de destacar os pesquisadores que compõem o Núcleo de Pesquisa em Física: “Professor”, Norton, Chico, Renato, Cloves, André e Elias (Calixto e Leite). Muito obrigado pelo apoio.

Aos meus amigos: Adamo, Fábio, Tiago, João Paulo, Priscila, Patrícia, Rafael, Gustavo, Leonardo Luiz, Ricardo Souza e Simone Ramalho pela alegre companhia e amizade. Foram ótimos anos de convivência.

Aos meus familiares e amigos que sempre me apoiaram.

À FINATEC e a CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho a dinâmica e o transporte lateral de portadores em poços quânticos assimétricos (*asymmetric quantum wells* – AQWs), dopados tipo-*p* e tipo-*n*, e um poço quântico não-dopado de InGaAs/GaAs foram investigados usando a técnica de fotoluminescência resolvidas espectralmente e espacialmente. Pontos quânticos auto-organizados (*self assembly quantum dots* – SAQDs), dopados e não-dopados, de InAs/GaAs também foram investigados. Soluções de um sistema de equações de taxa acopladas foram utilizadas para simular os resultados de fotoluminescência em função da densidade de excitação, e com isso descrever a dinâmica de portadores em todas as heteroestruturas estudadas. O tempo de vida dos portadores obtidos da simulação foi usado para calcular o comprimento de difusão no AQW. Os dados de fotoluminescência obtidos das amostras de SAQDs evidenciaram que o mecanismo de transferência de energia entre pontos quânticos é assistido por emissão espontânea amplificada. Além do mais, foi também verificado que a emissão espontânea amplificada é menos eficiente nas amostras de pontos quânticos dopados que na não-dopada.

Abstract

In this work the dynamics and the lateral transport of carriers in p -type and n -type doped asymmetric quantum wells (AQW) and undoped InGaAs/GaAs quantum wells were investigated using the spatially and spectrally resolved photoluminescence techniques. Doped and undoped InAs/GaAs self-assembled quantum dots (SAQDs) were also investigated. Solution of a system comprising coupled rate equations was used as a model picture to simulate the photoluminescence data as a function of the excitation density, from which the carrier dynamics could be explained for all studied samples. The carrier life time provided by the simulation was used to calculate the carrier diffusion length in AQW. The photoluminescence data obtained from the SAQDs samples evidenced that the energy transfer mechanism among quantum dots is assisted by amplified spontaneous emission. Further, it was observed that the amplified spontaneous emission mechanism is less effective in the doped than in the undoped quantum dots.

Índice

Lista de figuras	9
Lista de tabelas	13
Lista de símbolos e acrônimos	14
Capítulo 1: Introdução	15
Capítulo 2: Aspectos Teóricos	19
2.1 Fotoluminescência.....	19
2.2 Dependência da intensidade de luminescência com a intensidade de excitação.....	22
2.3 Poços quânticos assimétricos (AQW).....	24
2.4 Pontos Quânticos.....	30
2.4.1 Técnicas de Fabricação de Pontos Quânticos.....	32
2.4.1a Pontos quânticos em matriz vítrea.....	34
2.4.1b Técnicas litográficas.....	35
2.4.1c Pontos quânticos auto-organizados.....	38
2.4.2 Características Espectroscópicas de SAQDs.....	40
2.4.3 Pontos quânticos com dopagem modulada.....	42
2.4.4 Modelamento de sistemas de pontos quânticos.....	43
2.5 Epitaxia por feixe molecular.....	44
2.6 Transferência de energia em semicondutores.....	47
2.6.1 Difusão de portadores.....	47
2.6.2 Tunelamento de portadores em Pontos Quânticos.....	49
2.6.3 Emissão espontânea amplificada na Transferência de Energia entre Pontos Quânticos.....	50
Capítulo 3: Técnicas Experimentais e Amostras	52
3.1 MSST.....	52
3.1.1 Micro-PL.....	56
3.2 Amostras utilizadas neste trabalho.....	56
3.2.1 Amostras de poços quânticos.....	57
3.2.2 Amostras de pontos quânticos.....	58
Capítulo 4: Influência do controle óptico no transporte lateral de portadores em poços quânticos assimétricos de InGaAs/GaAs	60

4.2 - Conclusão.....	81
Capítulo 5: Experimentos de fotoluminescência em SAQDs de InAs/GaAs	82
5.1 Espectros de fotoluminescências em SAQDs dopados.....	83
5.2 Modelamento dos resultados de fotoluminescências em SAQDs dopados	89
5.3 Transporte lateral de energia em SAQDs.....	106
5.4 - Conclusão.....	113
Capítulo 6: Conclusão Geral	114
Perspectivas de Trabalhos Futuros	116
Referências Bibliográficas	117

Lista de figuras

2.1: Representação dos processos de absorção, termalização e recombinação radiativa presentes em experimentos de PL. BC representa a banda de condução e BV representa a banda de valência.....	20
2.2: Diagrama de bandas mostrando o efeito da aplicação de uma excitação óptica. Na imagem da esquerda vemos a estrutura de bandas na ausência de iluminação e na figura da direita a mesma estrutura de bandas sofrendo influencia da atuação de excitação.....	29
2.3: Formas de obtenção de pontos quânticos (a) CdS em matriz de vidro. (b) Litografia a partir de um poço quântico. (c) Crescimento auto-organizado.....	33
2.4: Raio dos pontos quânticos de CdS e CuCl, crescidos em matriz vítrea, em função da raiz cúbica do tempo de tratamento térmico. É verificada uma dependência linear com $t^{1/3}$ e a inclinação é dada pela temperatura a que a amostra é submetida [Ekimov <i>et al.</i> – 1985].....	34
2.5: Natureza dos estados eletrônicos para um material volumétrico, poço quântico e ponto quântico. Acima: Morfologia esquemática. Meio: Estados quantizados. Abaixo: Densidade de estados [Bimberg <i>et al.</i> – 1999].....	36
2.6: Modos de deposição heterepitaxias mostrando suas possibilidades de evolução com a deposição do material. O modo SK representa um meio termo entre os modos FvdM e VW.....	39
2.7: Espectros de fotoluminescência com diferentes intensidades de excitação revelando três estados em um ponto quânticos de InGaAs/GaAs [Bayer <i>et al.</i> – 2000].....	41
2.8: Esquema da técnica de Epitaxia por feixe molecular (MBE).....	46
3.1: Esquema experimental para obtenção do espectro de MSST.....	54
3.2: Perfil espacial unidimensional da imagem de micro-luminescência de um poço quântico. A linha sólida representa o perfil da fotoluminescência, Δ sua largura total a meia altura. A linha tracejada representa o perfil espacial do laser incidente.....	57
3.3: Esquema mostrando a morfologia das amostras de poços quânticos.....	58

3.4: Esquema mostrando a morfologia das amostras de pontos quânticos.....	59
4.1: Dependência da largura da distribuição lateral de portadores (Δ) em função da densidade de excitação (I) de poços quânticos de InGaAs, não dopado (estrelas), dopado tipo- n (círculos abertos) e dopado tipo- p (círculos fechados). As linhas tracejadas são guias para os olhos. A inserção mostra a definição de Δ e o perfil espacial da distribuição de portadores (que é $\propto I_{PL}^{1/2}$) para o poço quântico não dopado.....	64
4.2: Largura espacial da fotoluminescência como função da largura do spot do laser para de poços quânticos de InGaAs, não dopado (estrelas), dopado tipo- n (círculos abertos) e dopado tipo- p (círculos fechados). A reta com inclinação 1 foi introduzida para comparação e as linhas tracejadas são guias para os olhos.....	67
4.3: Espectro de PL para das amostras (a) não dopada (b) dopada tipo- n (c) dopada tipo- p para diferentes densidades de excitação que variaram no intervalo $0,02\text{kW/cm}^2$ a 400 kW/cm^2 (de baixo para cima). Os espectros foram obtidos a temperatura de 77K	72
4.4: Dependência com a densidade de excitação de: (a) fotoluminescência espacialmente integrada para as amostras de AQW tipo- n (círculos abertos) e tipo- p (círculos fechados). Os símbolos são dados experimentais as linhas são resultados simulados usando a Equações 4.2, 4.3 e 4.7. (b) Densidade de portadores calculada (lado esquerdo do gráfico) e tempo de vida dos portadores (lado direito do gráfico) pra as amostras de AQW tipo- n (linhas pontilhadas) e tipo- p (linhas tracejadas).....	73
4.5 Dependência do Comprimento de difusão de portadores (L) em função da densidade de excitação (I) de poços quânticos de InGaAs, dopados tipo- n (círculos abertos) e tipo- p (círculos fechados). As linhas linhas pontilhadas (tipo- n) e tracejadas (tipo- p) foram obtidas usando $L = \sqrt{D\tau}$, com $D = 80\text{ cm}^2/\text{s}$	76
4.6: No lado direito do painel é apresentado a raiz da raiz quadrada do perfil espacial da fotoluminescência ($I_{PL}^{1/2}$) ao longo da linha que cruza o centro do <i>spot</i> de excitação para as amostras (a) não dopada, dopadas (b) tipo- p e (c) tipo- n . Do lado esquerdo do painel é apresentado a dependência espacial do deslocamento de energia observado ao longo da linha que cruza o centro do <i>spot</i> de excitação.....	77

4.7: Perfil espacial da raiz quadrada da intensidade de fotoluminescência. Para comparação o perfil espacial do spot do laser também é mostrado.....	78
5.1: Espectros de PL das amostras de SAQDs com diferentes dopagens obtido com densidade de excitação de 60 kW/cm^2 a temperatura de 77K	84
5.2: Espectros de PL das amostras de pontos quânticos (a) não-dopado e dopados (b) tipo- <i>p</i> e (c) tipo- <i>n</i> obtidos em diferentes densidades de excitação, variando de $0,1$ a 60 kW/cm^2 . E_1 , E_2 e E_3 indicam, respectivamente, as energias de transições do estado fundamental, do primeiro e segundo estados excitados do SAQD. <i>WL</i> e GaAs indicam as transições eletrônicas da <i>wetting layer</i> e da barreira de GaAs.....	88
5.3: Espectros de PL das amostras dopadas e obtidas com densidade de excitação de 9 kW/cm^2 . As linhas sólidas representam o melhor ajuste dos dados experimentais (círculos abertos) utilizando-se curvas gaussianas. As linhas tracejadas representam as emissões dos diferentes sub-níveis dos pontos quânticos.....	92
5.4: Dependência da intensidade de PL integrada em função da densidade de excitação das amostras pontos quânticos dopados em escala <i>log-log</i> (obtidos a partir dos ajustes dos espectros de PL). As linhas sólidas são o resultado da simulação usando as equações de taxa. Os símbolos ■, ● e ▲ representam respectivamente o primeiro, segundo e terceiro sub-nível dos SAQDs.	92
5.5: (a) Espectros de PL das amostras não-dopadas e obtido com densidade de excitação de 9 kW/cm^2 . As linhas sólidas representam o melhor ajuste dos dados experimentais (círculos abertos) utilizando-se curvas gaussianas. As linhas tracejadas representam as emissões dos diferentes sub-níveis dos pontos quânticos. (b) Dependência da intensidade de PL integrada em função da densidade de excitação da amostra de pontos quânticos não-dopados em escala <i>log-log</i> (obtidos a partir dos ajustes dos espectros de PL). As linhas sólidas são resultados da simulação usando as equações de taxa. Os símbolos ■, ● e ▲ representam respectivamente o primeiro, segundo e terceiro sub-nível dos SAQDs.....	94

5.6: Esquema de níveis usados para descrever a dinâmica da relaxação de portadores no sistema SAQDs. São cinco os níveis: <i>bulk</i> , <i>wetting layer (WL)</i> , E_1 , E_2 e E_3 , com suas respectivas coeficientes de taxas de relaxação: γ_{bw} (transferência da barreira para a <i>wetting layer</i>), γ_{bd} (transferência da barreira para os SAQDs), γ_{wd} (transferência da <i>wetting layer</i> para os SAQDs), γ_{32} (transferência do terceiro estado dos SAQDs para o segundo) e γ_{21} (transferência do segundo estado dos SAQDs para o primeiro). B_1 e B_2 são os coeficientes de recombinação radiativa para a barreira e <i>wetting layer</i> respectivamente. Os tempos de vida dos sub-níveis são representados por τ_1 , τ_2 e τ_3 respectivamente.....	95
5.7: Tempo de vida efetivo ($\tau_{ef} = 1/\gamma_{ef}$) em função da densidade de excitação, para os pontos quânticos não-dopados (linha sólida), dopados tipo- <i>p</i> (linha tracejada) e tipo- <i>n</i> (linha pontilhada) com dopagem de $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	104
5.8: Dependência espectral de Δ (símbolos) e espectros de PL obtidos com densidade de excitação de 60 kW/cm^2 para as amostras de pontos quânticos (a) não-dopados e dopados (b) tipo- <i>p</i> e (c) tipo- <i>n</i> com dopagem de $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. As amostras dopadas tipo- <i>p</i> e tipo- <i>n</i> com $0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ apresentaram comportamentos semelhantes.....	110
5.9: Dependência da largura Δ com a densidade de excitação, para as amostras não-dopada e dopada tipo- <i>p</i> e tipo- <i>n</i> , com dopagem de $1,0 \times 10^{18}$. As linhas são guias para os olhos. As amostras dopadas tipo- <i>p</i> e tipo- <i>n</i> com $0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ apresentaram comportamentos semelhantes.....	111
5.10: Largura espacial da fotoluminescência (Δ) em função do diâmetro do <i>spot</i> do laser de excitação. As amostras dopadas possuem dopagem de $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Para cada ponto, a potência de excitação do laser foi cuidadosamente ajustada com o objetivo de manter a densidade de excitação constante em torno de $0,6 \text{ kW/cm}^2$. A reta, com inclinação, igual a 1,0 foi introduzida para comparação. As linhas pontilhadas são guias para os olhos. As amostras dopadas tipo- <i>p</i> e tipo- <i>n</i> com $0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ apresentaram comportamentos semelhantes.....	112

Lista de tabelas

3.1: Características das amostras de poços quânticos utilizadas neste trabalho.....	57
3.2: Características das amostras de pontos quânticos utilizadas neste trabalho.	58
5.1: Valores dos parâmetros do sistema de equações de taxa acopladas utilizados em nossa simulação.....	104

Lista de símbolos e acrônimos

Δ_0	Largura medida na meia altura do perfil do laser
Δ	Largura medida na meia altura do perfil da luminescência
n	Densidade de elétrons
p	Densidade de buracos
AQW	Poço quântico assimétrico
SAQD	Ponto quântico auto-organizado
PL	Fotoluminescência
μ -PL	Micro-fotoluminescência
MSST	Varredura superficial da imagem da micro-fotoluminescência
τ	Tempo de vida
ASE	Emissão espontânea amplificada
γ	Coefficiente da taxa de relaxação
B	Coefficiente da taxa de recombinação radiativa
G	Taxa de geração de portadores
f_d	Fator de ocupação do nível
D	Coefficiente de difusão

CAPÍTULO 1

Introdução

Na física de Semicondutores a escala do nanômetro foi atingida em uma época na qual as palavras nanociência e nanotecnologia se tornaram largamente utilizadas, entrando efetivamente no vocabulário dos meios de comunicação. Nos dias de hoje, governos de todo o mundo falam em iniciativas nacionais de nanotecnologia. São destinados significativos orçamentos para pesquisas que têm como objetivo o desenvolvimento de processos e de novas tecnologias na área. Pode-se assim dizer que vivemos na era da nanotecnologia. A Física de Semicondutores desempenha importante papel nesse contexto, visto ser ela uma das áreas que mais recebem incentivos nesse campo de pesquisa. Atualmente os materiais semicondutores são usados nas mais diversas aplicações tecnológicas, entre as principais podemos citar os vários tipos de dispositivos eletrônicos (Transistors, Tiristores, JFET, MOSFET, etc) e optoeletrônicos (laser de semicondutores, LEDs, fotomultiplicadoras, CCDs, etc). Para o desenvolvimento e construção destes dispositivos são necessários profundos conhecimentos dos princípios físicos envolvidos na

geração e troca de energia e/ou de portadores nas diferentes partes das estruturas que compõem cada dispositivo.

A eficiência de dispositivos optoeletrônicos baseados em heteroestruturas semicondutoras bidimensionais está intimamente ligada à presença de um gás de portadores com alta mobilidade (do inglês *two dimensional carrier gas* – 2DCG), o qual pode ser conseguido utilizando-se poços quânticos com dopagem em uma única barreira, usualmente referido como poços quânticos assimétricos (do inglês *Asymmetric Quantum Wells* – AQWs). Além da importância de tais sistemas nas diversas aplicações tecnológicas, os poços quânticos assimétricos, com dopagem tipo-*p* e tipo-*n*, prestam-se também ao estudo de aspectos básicos relativos às propriedades do gás de elétrons ou de buracos bidimensional (2DEG ou 2DHG). Uma importante característica dos AQWs é que neles pode-se variar a densidade do gás de portadores desde seu valor máximo, na ausência de bombeio óptico, até zero, sob forte excitação óptica [Cardoso *et al.* – 1996].

O recente progresso na compreensão de fenômenos universais em pontos quânticos auto-organizados (do inglês *Self Assembly Quantum Dots* – SAQDs) resultou na formação de pontos quânticos com excelentes propriedades físicas, o que por sua vez possibilitou o surgimento de diferentes dispositivos [Pan *et al.* – 1996, Bimberg e Ledentsov – 2003]. Lasers de pontos quânticos representam hoje a mais recente aplicação do conceito de quantização de tamanho para lasers semicondutores. Dingle e Henry propuseram em 1976 [Dingle e Henry – 1976] que a forte modificação na densidade de estados devido à quantização de tamanho traria vantagens na confecção de lasers semicondutores, pois esta quantização permite a supressão dos estados de mais altas energias. Estes estados são responsáveis pela degradação do desempenho do dispositivo a temperaturas altas, uma vez que os portadores efetivamente ocupam os estados de mais altas energias com aumento de

temperatura, reduzindo assim a população de portadores nos estados próximos à borda da banda, os quais são responsáveis pela geração da luz laser. Desta forma, espera-se que os SAQDs, com seu confinamento 0D, apresentem características ainda mais vantajosas do que os poços quânticos. Assim, com o objetivo de desenvolver lasers de SAQDs a temperatura ambiente, pontos quânticos com dopagem moduladas do tipo- p têm sido usados [Chao *et al.* – 2006]. A razão inicial para a introdução de dopantes do tipo- p , em vez de dopantes do tipo- n , é a expectativa de reduzir os efeitos da excitação térmica sobre os portadores os quais podem ser excitados para fora dos pontos quânticos responsáveis pela luz laser. Contudo, resultados experimentais têm mostrado que a redução da recombinação radiativa é a responsável pela inesperada dependência da corrente de *threshold* com a temperatura, causada pela redistribuição térmica de portadores do ensemble de SAQDs em situação de não-equilíbrio para a de equilíbrio térmico [Asada *et al.* – 1986]. Outro aspecto muito importante para a performance de dispositivos baseados em SAQDs é a transferência de energia e/ou de portadores entre os diferentes pontos quânticos que compõem o dispositivo. Os mecanismos que governam essa transferência podem ir desde o tunelamento dos portadores [Heitz *et al.* – 1998], processos do tipo Förster [Förster – 1948], reciclagem de fótons [Todaro *et al.* – 2005], emissão espontânea amplificada [de Sales *et al.* – 2003a], etc.

A difusão de portadores minoritários em heteroestruturas dopadas é um dos pontos chave para definir as características dos mais variados dispositivos. Contudo, a despeito do grande volume de trabalhos sobre os sistemas de AQWs e SAQDs existem relativamente poucos estudos sistemáticos considerando o transporte lateral de portadores e/ou energia nesses sistemas [Sakai e Morais – 2001, de Sales *et al.* – 2003b]. O transporte lateral de energia em estruturas de pontos quânticos parece ser fundamentalmente diferente do

transporte lateral de energia em sistemas de poços quânticos [da Cunha *et al.* – 2007a]. A principal diferença tem relação com a liberdade lateral do portador em estruturas de poços quânticos, em contraste com o confinamento imposto ao portador nas estruturas de pontos quânticos. Assim, neste trabalho investigamos a dinâmica e o transporte lateral em heteroestruturas de poços e pontos quânticos, não-dopados e dopados: tipo-*p* e tipo-*n*. Para isso foi empregado, além das medidas de fotoluminescência espectralmente e espacialmente resolvidas, um modelo de equações de taxa acopladas, o qual descreve a densidade de portadores nos diferentes reservatórios.

Esta tese está assim organizada: No Capítulo 2 é apresentada uma introdução aos semicondutores nano-estruturados, pontos e poços quânticos e um apanhado dos principais conceitos referentes a este trabalho. A descrição das técnicas experimentais utilizadas para o desenvolvimento do trabalho e os detalhes das amostras investigadas são apresentados no Capítulo 3. Expomos no Capítulo 4 os resultados e discussões relativos às amostras de poços quânticos dopados e não-dopados. Os resultados obtidos para as amostras de pontos quânticos são apresentados no Capítulo 5 e finalmente no Capítulo 6 apresentamos nossas conclusões e perspectivas de futuros trabalhos.

CAPÍTULO 2

Aspectos Teóricos

2.1 – Fotoluminescência

A medida de fotoluminescência (do inglês *photoluminescence* – PL) é uma ferramenta básica que permite a investigação dos níveis discretos em heteroestruturas semicondutoras tais como poços, fios e pontos quânticos. Por essa razão essa técnica é o primeiro passo na sua investigação. A idéia principal do experimento de PL é a obtenção de uma resposta ante um bombeio óptico estabelecido por uma fonte de excitação monocromática, como um laser, o qual fornece, ao semicondutor, fótons com energia maior do que o *gap* do material, possibilitando assim a geração de pares elétron-buraco. Mecanismos de relaxação entram em ação e levam o elétron para o fundo da banda de condução e, de maneira similar, o buraco para o topo da banda de valência. Posteriormente o par é aniquilado produzindo um fóton de menor energia. Na Figura 2.1 vemos a

incidência de um fóton, com energia $h\nu_{exc}$, em um semiconductor tipo *bulk* e a emissão de um fóton com energia $h\nu_r$, em resposta à excitação.

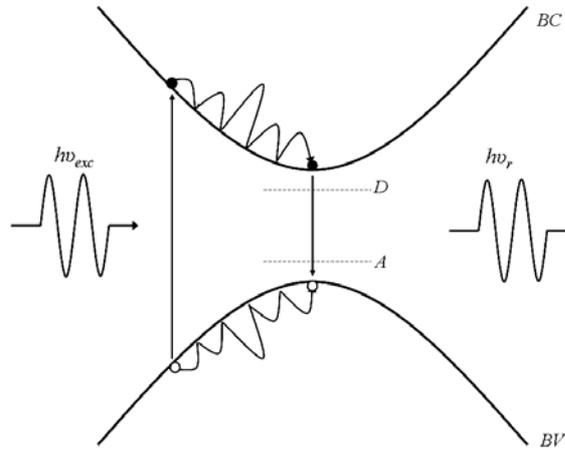


Figura 2.1: Representação dos processos de absorção, termalização e recombinação radiativa presentes em experimentos de PL. BC representa a banda de condução e BV representa a banda de valência.

O processo de relaxação envolve a transição eletrônica de um estado inicial $|i\rangle$ para um estado final $|f\rangle$, com energia $\varepsilon_i > \varepsilon_f$, com emissão de fótons com energia dada pela diferença entre os dois estados $\varepsilon_i - \varepsilon_f$. A transição radiativa ocorre em uma escala de tempo (τ_r) que é inversamente proporcional à probabilidade das transições ópticas (P), dada pela equação:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle i | \hat{H}(\nu) | f \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f \pm h\nu) \quad (2.1)$$

Esta equação é conhecida como regra de ouro de Fermi [Sakurai – 1967] e $\hat{H}(\nu)$ representa a Hamiltoniana que descreve a perturbação sofrida pelo sistema.

Uma vez que a recombinação radiativa se dá pela aniquilação de dois portadores (elétron e buraco) ela também é denominada de recombinação bimolecular. Em

semicondutores intrínsecos, nos quais as densidades de elétrons e buracos são iguais ($p = n$), a taxa de recombinação radiativa pode ser escrita da forma:

$$R_r = Bn^2 \quad (2.2)$$

Na qual B é o coeficiente de recombinação bimolecular. De acordo com Roosbroeck-Shockley [Roosbroeck e Shockley – 1954] a taxa da recombinação radiativa, R_r , é dada por:

$$R_r = \frac{8\pi}{c^2} \left(\frac{KT}{h} \right)^3 \int_0^\infty \alpha n^2 x^2 e^{-x} dx \quad (2.3)$$

sendo $x = hc / \lambda KT$, K a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, α o coeficiente de absorção e n o índice de refração.

Uma medida convencional de PL de uma determinada amostra pode conter emissões relativas a impurezas, defeitos, flutuações de interface entre outros. Essas emissões são diferentes da emissão banda a banda a que nos referimos anteriormente. Com o objetivo de se identificar a origem da emissão observada no espectro de PL, faz-se necessário um conjunto amplo de medidas nas quais se variam parâmetros como temperatura da amostra, intensidade da excitação (bombeio), energia da fonte de excitação, etc. Como exemplo de outros modos de excitação tem-se: a eletroluminescência, na qual elétrons e buracos são injetados eletricamente na amostra [Anders *et al.* – 2003]; a catodoluminescência, na qual para a excitação um feixe de elétrons é usado, neste processo o bombardeio de elétrons cria pares elétron–buraco que se recombina radiativamente [Tang *et al.* – 1998].

2.2 – Dependência da intensidade de luminescência com a intensidade de excitação

No regime estacionário, ou sob excitação contínua, e desprezando-se a difusão convencional, a taxa de geração de portadores (G) tende a se igualar à taxa total de recombinação de portadores (R). Para que ocorra a emissão de um fóton proveniente da aniquilação de um elétron com um buraco os dois portadores têm de se encontrar. Assim, para um plasma ambipolar, no qual a densidade de buracos é igual à densidade de elétrons, é razoável supor que na situação de equilíbrio entre geração e recombinação a contribuição desta última depende da taxa de recombinação radiativa que, como vimos na Equação 2.2, é proporcional a n^2 enquanto a da taxa de recombinação não-radiativa depende apenas de n , assim:

$$G = An + Bn^2 \quad (2.4)$$

na qual A e B representam os coeficientes de recombinação não-radiativa e radiativa, respectivamente. Considerando que a taxa de recombinação é proporcional à intensidade de excitação (I) e a intensidade de fotoluminescência (I_{PL}) ao quadrado da concentração de portadores (n^2), conclui-se que:

$$I = B' I_{PL} + A' I_{PL}^{1/2} \quad (2.5)$$

O Primeiro termo da parte direita da equação está relacionado com a recombinação radiativa (que resultaria em uma inclinação igual a 1 em um gráfico $\log I_{PL} \times \log I$) e o

segundo termo à recombinação não radiativa (que resultaria em uma inclinação igual a 2 em um gráfico $\log I_{PL} \times \log I$)

Em experimentos de fotoluminescência realizados sob regime de alta intensidade de excitação os portadores são fotogerados sob a região delimitada pela área de incidência do laser na superfície da amostra (*spot*). Conseqüentemente, a distribuição espacial dos portadores depende tanto dos processos difusivos bem como do perfil espacial do feixe de excitação. Deste modo, há uma mudança no modo de tratar os portadores gerados por um feixe de spot com perfil gaussiano [Cingolani *et al.* – 1990], pois no centro do feixe, onde a intensidade de excitação é mais alta, existe uma alta densidade de portadores, encontramos um plasma de elétrons e buracos. Nas extremidades do feixe, onde a intensidade de excitação é menor e, portanto baixas densidades de portadores, os pares elétron-buraco podem ser tratados como éxcitons.

2.3 - Poços quânticos assimétricos (AQW)

O avanço das técnicas de crescimento epitaxial de materiais semicondutores tornou possível a obtenção de camadas cristalinas de alto grau de pureza e com controle de crescimento a nível atômico, próximo ao limite quântico onde as dimensões são da ordem do comprimento de onda do elétron no semicondutor. A forma mais simples de estrutura quântica é o poço quântico retangular de barreira finita, onde o elétron fica confinado por barreiras simétricas de potencial. É o caso de uma camada ultrafina de um material A “ensanduichado” entre duas camadas de um material B, onde a energia do *gap* do material A é menor do que a do material B. Neste caso foram consideradas que as interfaces AB e BA são abruptas. Note que neste caso é formado um poço quântico simétrico.

Um poço quântico assimétrico é um tipo particular de poço quântico, desenvolvido para contornar a limitação da mobilidade dos portadores em alguns dispositivos eletrônicos. Quando se dopa uma única barreira, obtém-se o que é chamado de poço quântico assimétrico (AQW). No caso de estruturas de poços quânticos a inclusão de dopantes em uma única barreira leva ao aumento da mobilidade de portadores na região ativa. Foi reportado que a mobilidade de portadores nessas heteroestruturas é cerca de dez vezes maior que no material *bulk* ou em heteroestruturas uniformemente dopadas [Dingle *et al* – 1978]. Dentre as vantagens desse tipo de heteroestrutura sobre os poços quânticos simetricamente dopados, duas podem ser destacadas: possibilidade de manter as impurezas a uma distância maior da interface, reduzindo assim os processos de espalhamento, e a vantagem de que ao se dopar apenas uma interface, escolhe-se para tanto a mais distante da superfície externa evitando assim a difusão dos átomos dopantes em direção à região ativa.

Os AQWs apresentam propriedades eletrônicas fortemente afetadas pela luz, mesmo sob baixa intensidade de iluminação podem apresentar fotocondutividade transiente ou permanente [Dias – 1990]. O sistema responde fortemente a aplicação de campo elétrico e magnético, alterando significativamente a ocupação das sub-bandas eletrônicas na presença e ausência de bombeio óptico [Shields *et al.* – 1995, Qu e Morais – 1998]. Esse sistema é utilizado para estudo de efeitos de muitos corpos tais como a renormalização do *gap* e a sua dependência com a densidade de portadores bidimensionais. Os AQWs apresentam ainda a possibilidade de variação da densidade do plasma bidimensional continuamente, desde zero ao seu valor máximo quer seja por controle óptico [Chaves *et al.* – 1986] ou elétrico [Delalande *et al.* – 1987], o que introduz uma flexibilidade operacional extremamente importante para o projeto e a confecção de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

O controle óptico do 2DEG em AQWs pode ser observado através de medidas de fotoluminescência, as quais indicam um deslocamento para o azul (*blue shift*) da ordem de alguns meV na energia de recombinação à medida em que a intensidade de iluminação aumenta. Esse fenômeno foi primeiramente observado em AQWs de GaAs/AlGaAs por Chaves e colaboradores [Chaves *et al.* – 1986], que propuseram um modelo para explicá-lo. Esse modelo tem sido usado com sucesso para explicar o controle óptico do gás de portadores do plasma bidimensional.

O controle óptico do gás de portadores ocorre se o poço quântico assimétrico for iluminado com fótons de energia superior a descontinuidade da banda do material. Para compreensão desse fenômeno é necessário focalizar a atenção no par elétron-buraco gerado por fótons absorvidos no espaçador (que é a barreira). Os portadores de carga fotogerados são separados espacialmente em virtude do campo elétrico da estrutura.

Inicialmente, em uma estrutura tipo- n os elétrons afastam-se em direção aos doadores ionizados, enquanto os buracos foto-gerados deslocam-se em direção ao poço e lá se recombinam com os elétrons do gás bidimensional. Devido à diferença de energia entre o nível de Fermi dentro do poço e fora dele (estado metaestável), os elétrons presentes na segunda região procuram retornar à segunda, via tunelamento, através da barreira. Para uma determinada intensidade óptica de bombeio (G), o estado estacionário é atingido, e uma densidade do gás 2DEG (N_s) inferior ao valor da densidade correspondente à situação sem iluminação (N_s^0) é obtida.

A modelagem matemática desse estado estacionário leva em conta a taxa de criação dos portadores de carga, a taxa de recombinação dos portadores na região ativa e a taxa de tunelamento dos elétrons através da barreira. As combinações dessas taxas influenciam o valor de equilíbrio do 2DEG (N_s) e o valor da densidade do gás de buracos (h) presentes no poço. O valor de N_s é reduzido pela recombinação de elétrons com buracos e elevado pelo retorno de elétrons ao poço por meio de tunelamento. Assim a taxa de variação da

densidade do 2DEG ($\frac{dN_s}{dt}$) é expressa por:

$$\frac{dN_s}{dt} \propto C'(N_s^0 - N_s)\exp(-D_b\sqrt{N_s}) - C''N_s h \quad (2.6)$$

onde C' e C'' são constantes.

O primeiro termo descreve a taxa de tunelamento, a qual é proporcional à concentração de elétrons fora do equilíbrio ($N_s^0 - N_s$) e à probabilidade de transmissão de um elétron através de uma barreira aproximadamente triangular, que é dada por $\exp(-D_b\sqrt{N_s})$. O parâmetro D_b relaciona-se a parâmetros que descrevem a barreira como altura, nível de dopagem e largura do espaçador [Cardoso *et al.* – 1999]. O segundo termo

expressa a taxa de recombinação (ou aniquilação) de pares elétrons-buraco ($N_s h$). Ao ser estabelecido o estado estacionário, a densidade do 2DEG atinge um valor fixo, de modo que sua taxa de variação torna-se nula $\left(\frac{dN_s}{dt} = 0\right)$. Então teremos:

$$N_s h = (N_s^0 - N_s) \exp(-D_b \sqrt{N_s}) \quad (2.7)$$

O valor da densidade do gás de buracos (h) é aumentado pela ação do laser no espaçador e reduzido pela recombinação na região do poço. Assim, sua taxa de variação é expressa como:

$$\frac{dh}{dt} \propto G - N_s h \quad (2.8)$$

onde o primeiro termo expressa a contribuição da geração por laser, o qual depende diretamente da intensidade de excitação óptica. Ao ser estabelecido o estado estacionário tem-se que a taxa de variação da densidade de buracos é nula $\left(\frac{dh}{dt} = 0\right)$. Teremos então:

$$G = N_s h \quad (2.9)$$

Das equações 2.7 e 2.9 teremos:

$$G = C(N_s^0 - N_s) \exp(-D_b \sqrt{N_s}) \quad (2.10)$$

o qual relaciona a intensidade de excitação óptica e a densidade do 2DEG no estado estacionário. A constante de proporcionalidade C está relacionada com a frequência de tentativas de tunelamento.

O decréscimo da densidade do gás de elétrons bidimensional (N_s) com o aumento da intensidade de excitação óptica (G) muda a curvatura da banda e ocasiona a renormalização do *gap*. Dessa maneira, os níveis de energia dos elétrons e os níveis dos buracos no poço deslocam-se para valores mais altos de energia, de modo que a energia de recombinação via fotoluminescência (E_r) tende a crescer.

A contribuição do encurvamento da banda (*band bending*) para o aumento da energia de recombinação (*blue shift*) depende linearmente da densidade do 2DEG (N_s) no estado estacionário. A renormalização do *gap* (*band gap renormalization*) relaciona-se ao valor de N_s de acordo com o termo $(N_s)^\alpha$. O valor de α depende da dimensionalidade do sistema em questão. Para plasmas tridimensionais obteve-se $\alpha = 1/2$ [Tränkle *et al.* – 1987a], enquanto que para plasmas bidimensionais encontram-se valores de $\alpha = 1/3$ [Tränkle *et al.* – 1987b]. Para o caso da primeira sub-banda ocupada temos:

$$E_r - E_r^{\max} = -(AN_s + BN_s^{1/3}), \quad (2.11)$$

onde E_r^{\max} é o valor da energia de recombinação associada à intensidade máxima de excitação óptica (intensidade de iluminação que satura o controle óptico), sendo correspondente a $N_s \cong 0$. Os parâmetros A e B são os coeficientes de proporcionalidade relacionados aos efeitos de encurvamento da banda e renormalização do *gap*, respectivamente.

Na Figura 2.2, são respectivamente representadas as configurações das bandas de condução e de valência, tanto na ausência de iluminação como sob excitação óptica. Nesse último caso, em virtude da recombinação dos buracos fotogerados do 2DEG, ocorre a redução da densidade do 2DEG presente no poço. Conseqüentemente, ocorre uma redução

do encurvamento da banda e da renormalização da *gap*, ocasionando a alteração da configuração de cada banda e o aumento da energia de recombinação.

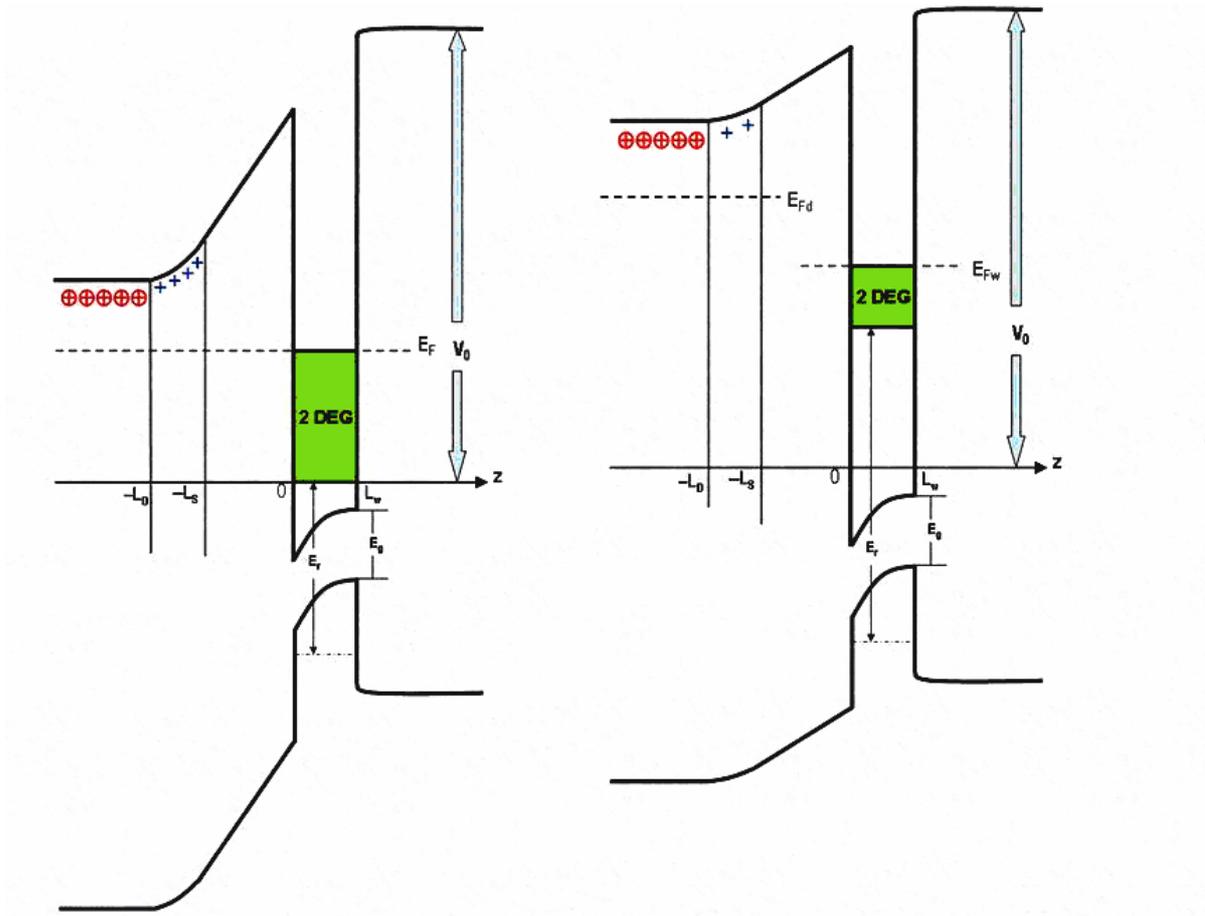


Figura 2.2: Diagrama de bandas mostrando o efeito da aplicação de uma excitação óptica. Na imagem da esquerda vemos a estrutura de bandas na ausência de iluminação e na figura da direita a mesma estrutura de bandas sofrendo influencia da atuação de excitação.

2.4 – Pontos Quânticos

O termo ponto quântico (*quantum dot*) se refere a uma estrutura cristalina cujas dimensões são tais que seus estados eletrônicos se assemelham mais aos estados eletrônicos atômicos do que aos da estrutura volumétrica, em outras palavras apresentam uma densidade de estados discreta. Na escala de tamanhos dos pontos quânticos, as dimensões do cristal podem ser usadas para manipular suas propriedades eletrônicas e ópticas. Em princípio, pontos quânticos com propriedades específicas podem ser manufaturados para aplicações fazendo-os muito úteis para uma variedade enorme de aplicações. A fabricação de dispositivos baseados em pontos quânticos semicondutores é, ainda, muito complexa, requer controle na escala de comprimento na faixa de 1-100 nm. Devido a avanços contínuos das técnicas de fabricação e da microscopia a pesquisa em pontos quânticos vem se intensificando ano a ano, envolvendo esforços de grupos acadêmicos e também industriais.

Entre as estruturas obtidas em materiais semicondutores os pontos quânticos têm atraído uma atenção cada vez maior. Tal atenção se deve, sobretudo, a possibilidade de integração desses sistemas com dispositivos micros e optoeletrônicos. Atualmente, pontos quânticos são investigados para uso em lasers [Klimov *et al.* – 2000], dispositivos para armazenamento de informação e computação quântica [Biollati *et al.* – 2000]. O confinamento eletrônico nesses dispositivos é obtido pelo aprisionamento dessas entidades, feitas de um material de *bandgap* menor, em um filme fino cujo *bandgap* é maior.

Em 1939 Rocksby [Rocksby – 1932] descobriu que as cores vermelha e amarela de alguns vidros poderiam ser relacionadas com incrustações microscópicas de CdSe e CdS, nos referidos vidros. Mas apenas em 1985 essas emissões foram relacionadas com possíveis estados de confinamento eletrônico nessas estruturas, estabelecendo pela primeira vez os hoje conhecidos “pontos quânticos”. Desde então o número de trabalhos experimentais envolvendo pontos quânticos sofreu um aumento espantoso. Podemos dividir o desenvolvimento do campo experimental de pontos quânticos semicondutores em duas grandes áreas: (a) Pontos quânticos em matriz vítrea e orgânica e (b) pontos quânticos obtidos por técnicas epitaxiais. O que é comum a essas duas áreas é que os pontos quânticos crescidos devem ter suas propriedades principais dominadas por confinamento volumétrico, então estamos falando tipicamente de aglomerados atômicos com número de átomos da ordem de 10^4 . Isso implica que exista um limite mínimo para o tamanho dos cristais candidatos a pontos quânticos, visto que, para um ponto quântico esférico, o diâmetro mínimo para a existência de ao menos um estado eletrônico é dado por [Bimberg *et al.* – 1999]

$$D_{\min} = \frac{\pi\hbar}{\sqrt{(2m_e^*\Delta E_c)}}, \quad (2.12)$$

o termo m_e^* é a massa efetiva do elétron. Considerando um *band offset* de 0.3 eV (valor típico para o material GaAs/Al_{0,4}Ga_{0,6}As), o diâmetro tem que ser superior a 4 nm. Se isso não for garantido, dispositivos com funcionamento a temperatura ambiente, ou próxima da ambiente, tornam-se inviáveis, pois os efeitos térmicos serão suficientes para esvaziar as cargas dos pontos quânticos. Existe também um limite superior para o tamanho dos pontos quânticos, visto que deve ser garantido que perturbações térmicas não interfiram na população dos níveis de energia do dispositivo. Para lasers, o limite aceitável de população

termicamente gerada é de 5% ($\sim e^{-3}$) então isso requer que $kT \leq \frac{1}{3}(E_2^{OD} - E_1^{OD})$. Nessa inequação E_1^{OD} e E_2^{OD} são respectivamente as energias do primeiro e segundo níveis do ponto quântico. Essa equação estabelece que para um dispositivo baseado no comportamento de um ponto quântico de GaAs/AlGaAs o seu diâmetro superior é de ~ 12 nm [Bimberg *et al.* – 1999], quando operando a temperatura ambiente (para um ponto quântico de InAs/AlGaAs esse limite é de ~ 20 nm). Esse tamanho máximo é dependente da temperatura de operação do dispositivo, também varia muito de material para material e é dependente da forma do ponto quântico e de outros parâmetros diferentes.

A uniformidade é outro parâmetro extremamente importante. Como os dispositivos baseados em pontos quânticos contam geralmente com mais de um componente, ou seja, existe um *ensemble*, a uniformidade de tamanho, forma, orientação e alinhamento exerce papel central no seu desempenho. Em princípio, todos os parâmetros estruturais estão sujeitos a flutuações randômicas, mesmo na presença de mecanismos de ordenação. O impacto principal na flutuação de tamanhos é geralmente gaussiano. Para dispositivos cujo funcionamento dependa do ganho integral em torno de uma desejada faixa energética, o alargamento energético não homogêneo deve ser tão pequeno quanto possível. Para pontos quânticos de GaAs em temperatura ambiente com dispersão típica entre 20-30 meV e dimensão da ordem de 10 nm é necessária uma dispersão de tamanho de no máximo 1nm.

2.4.1 – Técnicas de fabricação de Pontos Quânticos

A produção de pontos quânticos em matriz vítrea foi sem dúvida a primeira realização do confinamento quântico tridimensional. Esse tipo de ponto quântico pode ser obtido de diversas formas, não existindo, realmente, uma técnica padrão para sua

fabricação [Woggon – 1996]. Inicialmente a fabricação de pontos quânticos em matriz vítrea encontrou sérios problemas relativos à falta de controle da forma, tamanho e dispersão, mas esses obstáculos têm sido superados gradativamente [Ekimov *et al.* – 1985].

Ao final dos anos 80 se considerava a utilização de um poço quântico como molde, a forma mais simples de manufatura de pontos quânticos com pequena dispersão e controle de tamanhos. A técnica empregada com este objetivo era a moldagem e gravação litográfica [Forchel *et al.* – 1988]. Foram também utilizadas técnicas correlatas como a interseção seletiva de poços quânticos [Werner *et al.* – 1989] e a epitaxia sobre substratos moldados [Ishida *et al.* – 1998]. Diversos são os processos que podem levar ao confinamento zero-dimensional de portadores. Alguns processos inclusive são não intencionais como flutuações nas interfaces de poços quânticos durante o crescimento, que poderia levar o 2DEG a se tornar completamente localizado [Christen e Bimberg – 1990]. Entre os processos de formação dos pontos quânticos, intencionais, podemos destacar a obtenção de pontos quânticos em matriz vítrea e por técnicas epitaxiais.

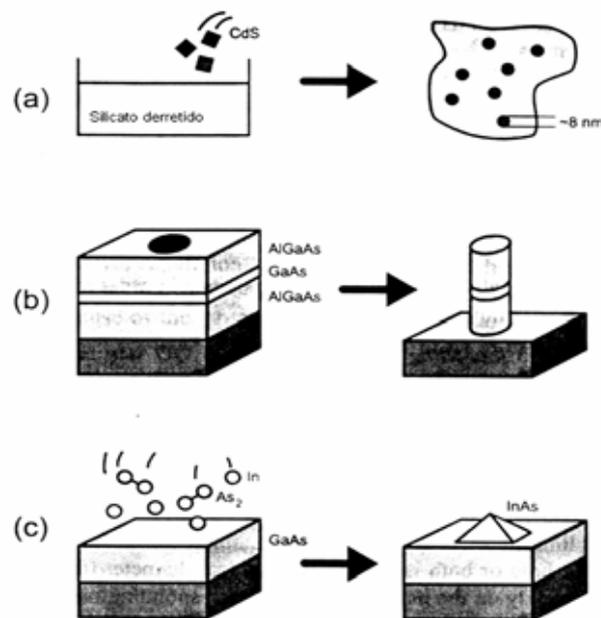


Figura 2.3: Formas de obtenção de pontos quânticos (a) CdS em matriz de vidro. (b) Litografia a partir de um poço quântico. (c) Crescimento auto-organizado.

2.4.1a – Pontos quânticos em matriz vítrea

Embora uma variedade muito grande de substâncias seja empregada na preparação de nanocristais, que cobre absorções que vão continuamente desde o ultravioleta até o infravermelho próximo, os pontos quânticos mais investigados em matriz vítrea são aqueles oriundos dos materiais II-VI. Desses, os mais representativos são os nanocristais de CdS, CdSe e também as misturas $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.

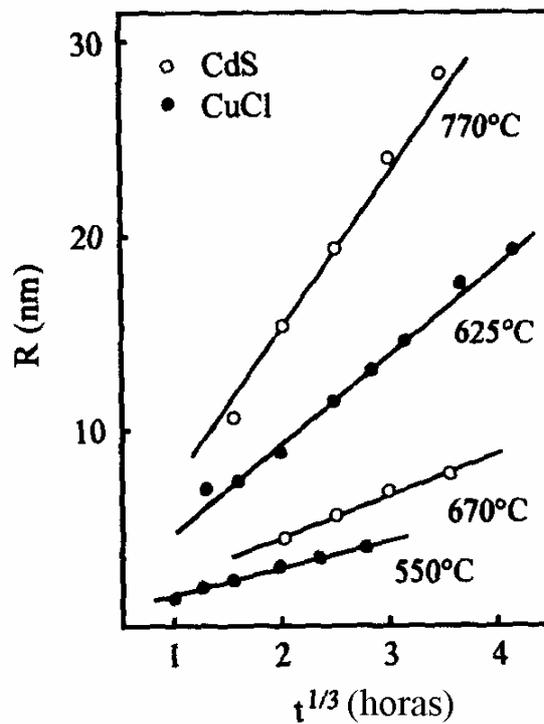


Figura 2.4: Raio dos pontos quânticos de CdS e CuCl, crescidos em matriz vítrea, em função da raiz cúbica do tempo de tratamento térmico. É verificada uma dependência linear com $t^{1/3}$ e a inclinação é dada pela temperatura a que a amostra é submetida [Ekimov *et al.* – 1985].

Há uma gama muito grande de técnicas disponíveis para a preparação desses pontos quânticos. Uma das mais utilizadas, pela sua simplicidade e versatilidade, é o método da fusão, o qual requer um forno para o derretimento do silicato e conseqüente mistura com os elementos que formaram os pontos. Graças ao enorme intervalo de viscosidade do vidro e a forte dependência que a viscosidade possui em relação à temperatura, podem-se manipular as características relativas à concentração de nanoestruturas de uma maneira muito segura. A utilização de tratamentos térmicos posteriores ao crescimento podem levar a um controle, tanto do tamanho dos pontos quânticos quanto da sua concentração. A Figura 2.4 mostra a dependência do tamanho dos pontos quânticos em função da raiz cúbica do tempo de aquecimento da amostra [Ekimov *et al.* – 1985]. Vemos que é obedecida uma dependência linear com $t^{1/3}$. A impossibilidade de injeção eletrônica direta nos pontos quânticos e a dificuldade de controle na dispersão de tamanhos são alguns dos problemas fundamentais que dificultam a aplicação de pontos quânticos em matriz vítrea para a confecção de dispositivos.

2.4.1b – Técnicas litográficas

Como citado anteriormente, em meados da década de 80, a fabricação de pontos quânticos mediante o uso de poços quânticos como molde era visto como a melhor forma para se obter pontos quânticos. Existem, realmente, muitas vantagens nesse método que, ainda hoje, atrai muita atenção [Forchel *et al.* – 1988] devido a:

- (a) Pontos quânticos podem ser gerados com tamanhos e formatos arbitrários (respeitando os limites de resolução) com o uso dessa técnica.

- (b) Uma variedade muito grande de técnicas de processamento está disponível, como *dry etching* e *wet etching*. E continuamente são melhoradas.
- (c) É compatível com os modernos circuitos semicondutores integrados em muito larga escala (*VLSI – very large scale integrated*).

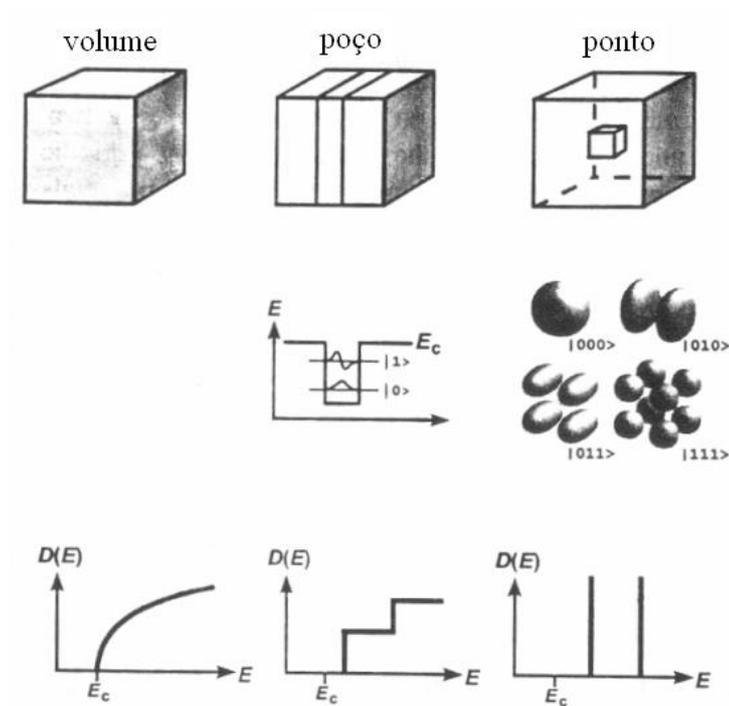


Figura 2.5: Natureza dos estados eletrônicos para um material volumétrico, poço quântico e ponto quântico. Acima: Morfologia esquemática. Meio: Estados quantizados. Abaixo: Densidade de estados [Bimberg *et al.* – 1999].

As técnicas litográficas hoje empregadas incluem [Forchel *et al.* – 1988]:

- (a) Litografia óptica e holográfica.
- (b) Litografia de raios-X.
- (c) Litografia com feixe de elétrons e íons (EBL, FIBL),
- (d) Microscopia de varredura por tunelamento (scanning tunneling microscopy – STM).

Uma das mais particulares características da litografia óptica, baseada em *excimer laser*, é permitir uma resolução em torno de 100 nm.

A litografia por raios-X [Warren *et al.* – 1986] possui a vantagem de se utilizar comprimentos de onda muito menores que a litografia óptica e por esta razão pode ser usada na fabricação de nanoestruturas. A utilização de técnicas adicionais se faz necessário visto que não existem, nos dias de hoje, lentes de raios-X, logo é necessária a confecção de máscaras para moldagem. A grande vantagem da litografia de raios-X é seu potencial para produção de nanoestruturas em massa.

As litografias por feixe de elétrons e por feixe de íons são os tratamentos mais desenvolvidos quando se trata de moldagem direta do confinamento lateral [Stern *et al.* – 1984]. A primeira técnica utiliza-se de um feixe de elétrons proveniente de um catodo de alto brilho (LaB₆), ou de uma fonte fria. Esse feixe é focalizado na superfície da amostra por meio de um sistema de lentes para elétrons. A distância de trabalho, entre a última lente e o substrato, deve ser pequena quando se deseja maximizar a resolução. Para uma corrente de 10 pA, um diâmetro final de feixe de 8 nm pode ser obtido com uma voltagem de aceleração em torno de 50 kV. Resolução com valor de 2,5 nm, ou até maior, pode ser obtida se o sistema de deflexão do feixe for colocado no final do sistema de lentes. O pobre paralelismo, das estruturas, obtido quando do emprego dessa técnica ainda é um dos seus principais problemas. A litografia por feixe de íons é conceitualmente muito similar à litografia por feixe de elétrons, mas no seu caso a fonte de íons é, em geral, certa quantidade de metal fundido. As fontes de metal podem ser elementais (Ga), ou mesmo ligas (Au/Be/Si). O diâmetro mínimo do feixe é limitado pela dispersão energética da fonte de íons e pela aberração cromática das lentes. Um diâmetro mínimo para os pontos quânticos obtidos com a utilização da técnica situa-se usualmente em torno de ~30 nm.

2.4.1c – Pontos quânticos auto-organizados

Durante a heteroepitaxia, o crescimento de um filme de material B sobre um material A pode ser realizado mantendo-se sua estrutura bidimensional, mesmo que parcialmente tensionado devido às diferenças de parâmetros de rede a [Daruka e Barabasi – 1997]. Este é o chamado modo Frank-van der Merwe (FvdM). Para uma diferença grande ($\Delta a/a > 10\%$), pode-se obter pontos quânticos do material B diretamente sobre o material A (modo Volmer-Weber - VW). Em um artigo escrito por Stranski e Krastanow [Stranski e Krastanow – 1937] de 1937 a possibilidade da formação de ilhas a partir do crescimento de um filme bidimensional heteroepitaxial foi pela primeira vez proposta. Este modo intermediário é o chamado modo Stranski-Krastanow (SK), no qual o crescimento inicia-se através de uma fina camada que, tensionada, evolui para a auto-formação de pontos quânticos a partir de uma espessura crítica. Este é o modo mais utilizado no crescimento de pontos quânticos em sistemas IV, II-VI e III-V. O crescimento de pontos quânticos auto-formados (*self assembly quantum dots* - SAQDs) possui a vantagem de obtenção *in situ*, mediante o controle de material depositado e de não necessitar de processos adicionais, como os litográficos, o que implicaria em uma infraestrutura mais complexa, além da câmara de crescimento. Um dos inconvenientes é relativo à forma e arranjo do conjunto de SAQDs, o qual apresenta uma dispersão relativamente grande em tamanho. A alta dispersão pode ser evitada mediante controle preciso dos parâmetros de crescimento tais como a taxa de deposição e a temperatura de crescimento.

O modo Stranski-Krastanow baseia-se, principalmente, no relaxamento do material da camada B que até determinada espessura encontra-se fortemente tensionado devido ao

descasamento no parâmetro de rede dos materiais A e B. A camada B é chamada de camada “molhante” ou *wetting-layer* (WL). A partir desta espessura crítica, a camada B tende a relaxar, nucleando em determinados sítios estruturas tridimensionais. Deve-se levar em conta que os processos cinéticos no crescimento (temperatura e taxa de deposição) também representam parâmetros importantes nas características morfológicas e espaciais das estruturas formadas. Os pontos quânticos crescidos por esse método apresentam emissão óptica bastante eficiente e isso é fundamental no estudo de propriedades ópticas de heteroestruturas. Outra característica que os distingue principalmente em relação aos pontos quânticos oriundos de técnicas litográficas é a possibilidade de se gerar um grande número de pontos quânticos em um único evento de crescimento. Do ponto de vista da rapidez a não necessidade de interferência direta no processo de crescimento representa um *approach* muito econômico e que possui um apelo muito grande na produção de dispositivos em massa.

Como no nosso trabalho, os pontos quânticos utilizados foram crescidos por epitaxia por feixe molecular (do inglês *molecular-beam epitaxy* – MBE) pelo método de crescimento Stranski-Krastanow, faremos na Seção 2.5 uma breve descrição da técnica de MBE.

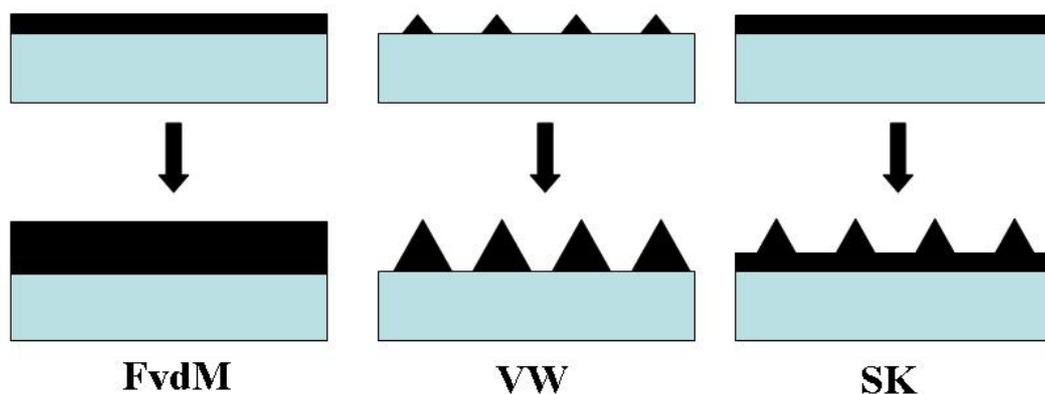


Figura 2.6: Modos de deposição heteroepitaxiais mostrando suas possibilidades de evolução com a deposição do material. O modo SK representa um meio termo entre os modos FvdM e VW.

2.4.2 – Características Espectroscópicas de SAQDs

Pela existência do confinamento tridimensional em um sistema tão fortemente estressado surgem nas amostras de pontos quânticos algumas características notáveis do ponto de vista espectroscópico. Uma destas características é presença do fenômeno denominado *state filling*, caracterizado pelo gradual preenchimento dos estados mais energéticos que ocorre mediante o aumento da intensidade de bombeio fornecida pelo laser, como pode ser observado na Figura 2.7. Essa é uma característica decorrente da densidade de estados discreta dos pontos quânticos, a qual limita o número de portadores por estado. Assim, o *state filling* é uma particularidade que, em heteroestruturas, é apresentada apenas por pontos quânticos, de modo que sua presença é uma assinatura da existência de pontos SAQDs na amostra estudada. O fenômeno de *state filling* permite a observação de estados excitados na estrutura, mesmo para experimentos de fotoluminescência, nos quais se bombeia com uma linha de laser cujos fótons possuem energia acima da altura da barreira do material hospedeiro. A relaxação é caracterizada por um processo em cascata onde os portadores capturados relaxam para o estado fundamental passando pelos estados excitados. Neste ínterim, os portadores recombina-se radiativamente e não radiativamente. À imagem do que ocorreu no passado, com os poços quânticos, muitos novos fenômenos estão sendo previstos e observados em sistemas de pontos quânticos como, por exemplo, os efeitos de *bottleneck* [Urayama e Norris – 2001] e o impacto das tensões de crescimento, o qual é inerente à técnica de fabricação dos mesmos, na estrutura eletrônica das nano-estruturas [Grundmann *et al.* – 1995].

Em amostra típica de SAQDs, a densidade superficial de pontos é da ordem de 10^{10} cm^{-2} . Assim as respostas ante uma excitação externa são dadas pelo conjunto dos pontos

quânticos, ou seja é uma manifestação coletiva do sistema. Como resultado, o que se mede é a resposta de um grande número de entidades, visto que a área iluminada tem dimensão da ordem de décimos de centímetro quadrado. Desta forma a largura de linha em um espectro de fotoluminescência está totalmente relacionada à magnitude das flutuações que ocorrem na distribuição de tamanho e altura dos pontos quânticos. Para um estudo das propriedades individuais dos pontos quânticos são necessários experimentos de microluminescência com alta resolução espacial e grande sensibilidade, pois só assim é possível estudar amostras com baixíssima densidade de pontos quânticos ($< 10^9 \text{ cm}^{-2}$) e baixa intensidade de excitação. Sob tais condições os espectros mostram emissões com larguras de linhas muito estreitas (0,1 – 0,2 meV), as quais não apresentam variações na energia de emissão com o aumento da temperatura e nem alargamento com o aumento da densidade excitação [Leonard *et al.* – 1994, Gerard *et al.* – 1996].

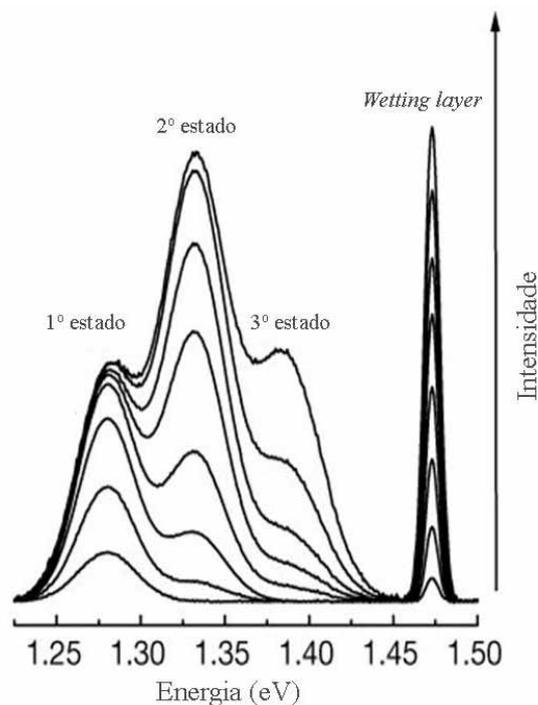


Figura 2.7: Espectros de fotoluminescência com diferentes intensidades de excitação revelando três estados em pontos quânticos de InGaAs/GaAs [Bayer *et al.* – 2000].

2.4.3 – Pontos quânticos com dopagem modulada

Dispositivos baseados em pontos quânticos crescidos no modo SK prometem ter vantagens sobre os dispositivos baseados em dispositivos integrados convencionais e abrem caminho para novos dispositivos ainda não fabricados [Dutta *et al.* – 2000]. A injeção de portadores é um parâmetro crítico para o desempenho desses dispositivos, dessa forma o estudo de pontos quânticos com portadores oriundos de dopagem é um tópico que suscita interesse [Jang *et al.* – 2005]. Nesse sentido, dispositivos como transistores de efeito de campo com pontos quânticos com dopagem modulada (QD-MODFETs) [Park e Mokerov – 2001], lasers de pontos quânticos com transição intra-banda [Martínez-Duart e Agulló-Rueda – 2006] e detectores de infravermelho usando pontos quânticos (*quantum dots infrared detectors* – QDIPs) [Attaluri *et al.* – 2006] apresentam grande potencial. Esses dispositivos estão entre os mais estudados, as suas principais características são: operação à temperatura ambiente, habilidade de detectar luz sob incidência normal e ótimas características para a detecção de sinal [Razeghi *et al.* – 2005]. O princípio de operação desses dispositivos reside na sua fotocondução, ou seja, elétrons armadilhados dentro dos pontos quânticos podem ser foto-excitados e contribuir para a fotocorrente entre os eletrodos da estrutura. Em pontos quânticos dopados, o controle preciso da dopagem é crucial para se preencher os estados dos pontos quânticos sem criar um excesso de portadores que ocasione um aumento excessivo na corrente intrínseca (*dark current*). Um método padrão para se dopar os pontos quânticos de maneira controlada é introduzir uma camada com dopagem modulada a certa distância (da ordem de 10 nm) dos pontos quânticos. Uma desvantagem desse tipo de dopagem é o fraco controle da densidade de dopantes que se obtém, uma vez que a quantidade de dopantes que efetivamente vai para

os pontos quânticos é muito menor que a existente na região dopada. Uma alternativa é dopar os pontos quânticos de maneira direta, o que simplifica o processo de crescimento e permite um melhor controle do número de portadores nos pontos quânticos. O problema que surge nesse processo de dopagem é a diminuição da qualidade óptica dos pontos quânticos [Attaluri *et al.* – 2006], o que é crucial não apenas para a caracterização física dos dispositivos, mas também para seu funcionamento. Essa perda de qualidade óptica implica em diminuição na intensidade da PL e aumento na largura de linha. Além do que, como existe uma forte dependência do processo de crescimento auto-organizado com a composição do material crescido, espera-se que a adição de dopantes na composição dos pontos quânticos possa afetar parâmetros como tamanho, dispersão de tamanhos e densidades de pontos.

2.4.4 – Modelamento de sistemas de pontos quânticos

Os pontos quânticos, de uma maneira geral, são sistemas extremamente interessantes para aplicação das mais diferentes técnicas de modelagem teórica, visto que a dimensão dos pontos quânticos os coloca em alguns casos no limite entre sistemas com características moleculares e de estado sólido. Mesmo os pontos quânticos muito pequenos (2,0 nm de diâmetro) possuem uma quantidade muito grande de átomos que impede um tratamento puramente por primeiros princípios [Bimberg *et al.* – 1999, Stier *et al.* – 1999], mas que parece não justificar um tratamento baseado apenas em teoria da massa efetiva [Bimberg *et al.* – 1999]. Associado à dimensionalidade do sistema, a qual impõe essa zona fronteira entre diferentes técnicas de modelagem, existem outras características dos pontos quânticos, particularmente dos SAQDs, que é o fato de ser ele formado numa

estrutura extremamente tensionada, gerando assim um termo adicional na energia potencial do sistema a qual deve ser levada em conta ao se investigar a estrutura eletrônica do sistema e também a falta de informações acerca do *band offset* o qual só pode ser determinado não ambigualmente por meio de experimentos [Stier *et al.* – 1999]. Apesar dessas dificuldades muitos estudos teóricos têm sido realizados em sistemas de pontos quânticos. Vários caminhos têm sido percorridos com o objetivo de procurar modelos teóricos adequados para tratar a estrutura eletrônica de pontos quânticos.

O modelo mais simples para tais sistemas é o da partícula em uma esfera com altura da barreira de potencial variável e massas efetivas distintas para o portador no material interno e externo [Vahala – 1988]. Um tratamento semi-analítico foi implementado por Marzin [Marzin *et al.* – 1994] para o ponto quântico cônico. Cálculos utilizando metodologias mais atomísticas como o pseudopotencial e *tight-binding* [Pryor – 1998, Wang e Zunger – 1994] foram recentemente realizados para tratar pontos quânticos com formatos mais realísticos.

2.5 - Epitaxia por feixe molecular

Existe uma extensa literatura sobre Epitaxia por feixe molecular (*molecular beam epitaxy* - MBE), da qual as ref. [Herman e Stier – 1989, Springholz – 1994] são apenas exemplos, que tem deixado claras as vantagens desta técnica de crescimento de materiais nano-estruturados semicondutores para uso em dispositivos. Por essa razão, serão discutidos nesta seção apenas aqueles aspectos da MBE que têm relação com o crescimento de pontos quânticos por meio do modo SK. Na Figura 2.8 é esquematizado um sistema MBE com seus componentes principais. A composição do feixe no transporte dos

elementos crescedores até o substrato é garantida por um sistema de ultra alto vácuo, o qual mantém a pressão na câmara principal em níveis de 10^{-9} Torr, durante o crescimento.

Por se tratar de um sistema de ultra alto vácuo, a técnica MBE permite o acoplamento de equipamentos de caracterização *in situ* à câmara principal. A análise da superfície da amostra, durante todo o processo de crescimento, é possível devido à presença de um sistema de Difração de Elétrons de Alta Energia (*Reflection High-Energy Electron Diffraction* - RHEED). Duas informações são obtidas por esta técnica. Por meio do padrão de difração pode-se acompanhar a lenta deposição dos átomos sobre a superfície do substrato. Essa construção obedece algumas características no que diz respeito ao arranjo dos átomos, as quais são determinadas em princípio pela orientação do substrato. Assim, observando estas características, podem-se estabelecer previamente as condições ideais para o crescimento. Por outro lado, a taxa de crescimento do material é determinada usando-se as conhecidas oscilações RHEED. A intensidade do feixe de elétrons refletido apresenta um comportamento oscilatório quando o crescimento é iniciado. A cada período de oscilação está associado o crescimento de uma camada do material.

Outra vantagem da MBE é a existência de *shutters* na frente dos fornos que contêm as fontes dos elementos. Esses garantem a interrupção quase instantânea dos elementos que estão sendo depositados. Assim, podem-se conseguir interfaces muito abruptas entre materiais diferentes (hetero-interfaces), interrompendo o crescimento de um tipo de material e iniciando o processo para o segundo quase simultaneamente.

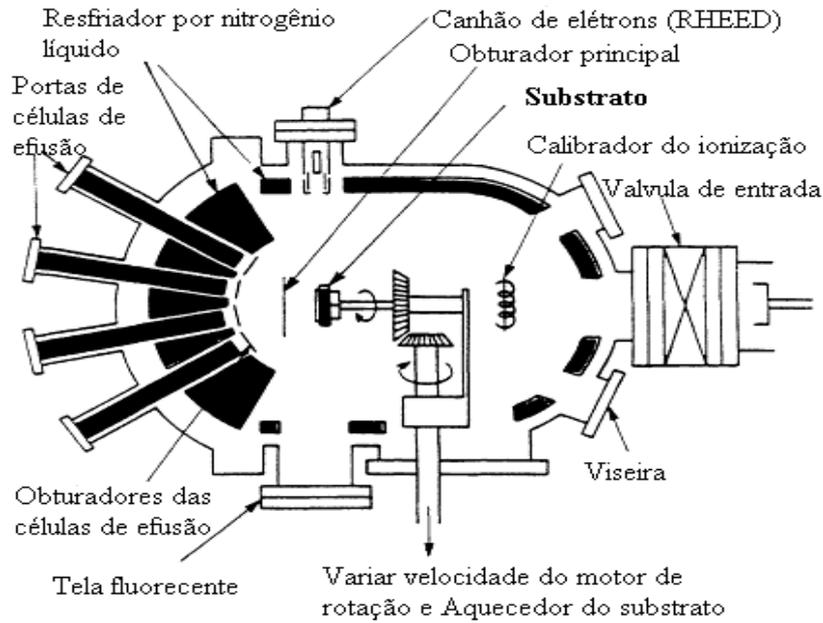


Figura 2.8: Esquema do reator utilizado na técnica de epitaxia por feixe molécula (MBE).

A espessura da camada é determinada usando um contador de íons montado de frente para as fontes de feixes moleculares. A Pressão Equivalente dos Feixes (*Beam Equivalent Pressure* - BEP) das fontes dos materiais pode ser usada para medir a razão de crescimento das camadas.

Com a utilização da técnica MBE pode-se processar os três modos de crescimento descritos na Figura 2.6 e o crescimento de SAQDs se dá mediante o modo SK. No caso particular do crescimento de InAs/GaAs uma camada de InAs é depositada sobre um substrato de GaAs, levando a um crescimento epitaxial dado primeiramente pelo modo bidimensional. A partir de uma deposição de aproximadamente 1,7 monocamadas (a variação se dá de acordo com as condições de crescimento), esta monocamada relaxa minimizando a energia elástica do sistema, formando ilhas livres de defeitos na superfície da estrutura. Neste momento a camada de InAs se assemelha a uma superfície molhada (Figura 2.6)) sendo denominada, literalmente, de camada molhada (*wetting layer* – WL).

Este tipo de técnica é capaz de formar um agrupamento quase uniforme de pontos quânticos cuja flutuação de tamanhos é de 10% em tamanho e de 7% de diâmetro [Leonard *et al.*, 1994; Ebiko *et al.* – 1999, Trofimov *et al.* – 2004].

2.6 – Transferência de energia em semicondutores

A compreensão dos mecanismos que governam a transferência de energia e/ou portadores é de fundamental importância tanto para o desenvolvimento da nanociência quanto para o de novos dispositivos. Estes processos podem se dar tanto pelo transporte de cargas (difusão, tunelamento) quanto pelo transporte de radiação (interação dipolo-dipolo, emissão e reabsorção de fótons assistidas ou não por emissão estimulada). Entre estes processos, discorreremos brevemente nesta seção aqueles que podem ter alguma relação com o trabalho aqui apresentado.

2.6.1 – Difusão de portadores

A difusão, de uma maneira geral, é um fenômeno que se manifesta em sistemas fluidos e que ocorre quando há no sistema um gradiente na distribuição de algum de seus componentes, o que leva esse componente a se difundir. Esse fenômeno pode ser entendido como uma busca por equilíbrio. Quando portadores de carga são criados de maneira não uniforme em um material, o gradiente de concentração resultante produz movimento de portadores. Este é denominado difusão e ocorre no sentido da região de maior para a de menor concentração, sem que para isso algum agente externo aja sobre eles. As propriedades que regem o movimento destes portadores estão intimamente relacionadas às

propriedades elétricas, ópticas e/ou estruturais do material estudado. Sendo assim, o estudo da difusão de portadores fornece uma série de informações importantes.

Na difusão convencional de portadores a equação de transporte de elétrons e buracos fotogerados no semiconductor surge a partir da equação de continuidade que tem a seguinte forma:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (2.13).$$

Onde a corrente total de difusão dos portadores é dada pela Lei de Fick:

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}n \quad (2.14)$$

Podemos obter uma equação que rege a dinâmica dos portadores fotocriados, levando-se em conta também o termo de criação dos portadores G e um termo de recombinação R . Assim

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - D\nabla^2 n - R \quad (2.15)$$

A solução da Equação 2.15 pode ser descrita de forma fenomenológica pelo parâmetro L , denominado comprimento de difusão, que representa a distância média percorrida pelo portador até se recombinar. L está relacionado com D (constante de difusão) por meio do tempo de vida τ do portador, na forma

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (2.16)$$

A mobilidade do portador está relacionada com o coeficiente (constante) de difusão através da relação de Einstein: $D_{n,p} = \mu_{n,p}(kT/e)$ onde n refere-se aos elétrons e p aos buracos.

2.6.2 – Tunelamento de portadores em Pontos Quânticos

O tunelamento é um fenômeno totalmente quântico que consiste na transposição de uma região classicamente proibida realizada por uma partícula. Em sistemas de pontos quânticos esse mecanismo tem sido algumas vezes utilizado para explicar transferência de excitação entre pontos quânticos adjacentes [Rodt *et al.* – 2003 e Deppe e Deng – 1998].

Foi proposto em 1995 [Tackeuchi *et al.* – 1995] que a transferência de portadores entre pontos vizinhos poderia ser descrita por.

$$\frac{dn_i(E)}{dt} = -\frac{n_i(E)}{\tau_r} - \sum_{j<i} \frac{n_i(E)D_j(E)}{\tau_t} + \sum_{j>i} \frac{n_i(E)D_j(E)}{\tau_t} \quad (2.17)$$

onde $n_i(E)$ é a densidade de portadores no estado i , τ_t é o tempo de vida radiativo e $D_j(E)$ a densidade de estados para os pontos no estado j , o qual pode ser um nível com energia menor ou maior que o estado i . Usando este modelo pode-se considerar o tempo de vida da fotoluminescência ($\tau(E)$) em função do nível de energia (E) [Nishimura *et al.* – 1999] como sendo:

$$\frac{1}{\tau(E)} = \frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_t} \int_0^{\frac{E}{\hbar}} e^{-t^2} dt \quad (2.18)$$

Nesta equação a densidade de estados $D_j(E)$, foi aproximada para a largura a meia altura do espectro de fotoluminescência (ΔE). Para isso foi considerado que ΔE está relacionado com a soma da densidade de estados dos pontos quânticos de diferentes tamanhos.

Uma das características desse tipo de mecanismo de transferência de excitação é sua forte dependência em relação às energias dos portadores envolvidos, além do que a transferência deve envolver apenas pontos quânticos adjacentes. Para que esse mecanismo

seja efetivo na transferência de excitação é necessário que haja uma razoável proximidade entre os pontos quânticos adjacentes (da ordem do raio de um ponto quântico, pois é necessária uma sobreposição espacial de parte da função de onda que descreve os portadores no ponto quântico) e esse mecanismo só pode ser efetivo para pontos quânticos pequenos.

2.6.3 – Emissão espontânea amplificada na Transferência de Energia entre Pontos Quânticos

Em 2004 de Sales *et al.* [de Sales *et al.* – 2004] demonstraram que não era razoável atribuir a observação de uma largura na imagem de MSST de uma amostra de pontos quânticos, da ordem de 30 μm , ao mecanismo de tunelamento de portadores, uma vez que a morfologia das amostras não permitiria a sobreposição da função de onda dos portadores confinados nos pontos quânticos adjacentes, pois a distância entre pontos quânticos era superior a necessária para a existência de tunelamento. De acordo com os autores, o processo dominante na transferência de energia entre pontos quânticos deveria ser a emissão espontânea amplificada. Emissão espontânea amplificada (*amplified spontaneous emission* – ASE), também conhecida como super-luminescência (*superluminescence*), é produzida por emissão espontânea a qual foi óticamente amplificada pelo processo da emissão estimulada em um meio que apresenta algum ganho óptico.

A emissão estimulada é um fenômeno bem conhecido, onde a interação de um fóton ressonante com esse sistema excitado interfere neste, de modo a diminuir seu tempo

de vida, estimulando a emissão de outro fóton com mesma energia, fase, momento e polarização que o primeiro.

Se um fóton com frequência ν_{fi} incide sobre um material excitando-o do estado i para o estado f , e se a emissão estimulada for levada em conta, o coeficiente de absorção ($\alpha(\nu)$) do material será descrito pela função [Ferendeci – 1991]:

$$\alpha = (N_i \frac{g_f}{g_i} - N_f) \frac{c^2}{8\pi\tau\nu_{fi}} f(\nu - \nu_0) \quad (2.19)$$

onde N_i e N_f representam a população de elétrons em cada um dos níveis, g_i e g_f a degenerescência dos níveis e $f(\nu - \nu_0)$ a função da forma de linha incidente em torno da frequência ν_0 . Para facilitar a discussão, consideremos que a degenerescência em ambos estados, inicial e final, seja igual a 1. Pela Equação 2.19, se o número de portadores no estado inicial for maior que o número de portadores no estado final o coeficiente de absorção será positivo e na medida em que a luz penetra do material, será absorvida. Porém, se N_f for maior que N_i , $\alpha(\nu)$ se tornará negativa e a intensidade de luz aumentará em uma direção privilegiada devido à influência da emissão estimulada. Para o sistema de pontos quânticos, devido à densidade de estados discreta, é possível que ocorra inversão de população com apenas poucos portadores injetados nos pontos. Isto é observado em experimentos de luminescência com intensa excitação óptica.

CAPÍTULO 3

Técnicas Experimentais e Amostras

3.1 – MSST

A técnica de MSST (do inglês *Microluminescence Surface Scan Technique*) [Monte *et al.* – 1997] é uma modificação da técnica de fotoluminescência convencional. O objetivo dessa técnica é estudar o processo de difusão lateral de energia/portadores no plano de heteroestruturas semicondutoras. Na técnica MSST, um feixe de laser focalizado na superfície do material, gera um plasma de elétrons e buracos pontualmente. Como a massa dos elétrons é menor que a dos buracos, os elétrons tendem a moverem-se para fora da região de excitação mais rapidamente do que aqueles. Entretanto, a polarização resultante deste processo impede este movimento, fazendo com que a população de elétrons-buracos se expanda coletivamente, tal como um plasma neutro de dois componentes. Este movimento depende de uma série de fatores, sendo que os principais são: mobilidades (μ), tempo de vida (τ) e a densidade dos portadores. Tais fatores por sua vez dependem de outros, como: temperatura, excitação óptica e concentração de impurezas, etc.

Concomitantemente ao processo de difusão, a presença dos pares elétron-buraco gera um processo de recombinação que pode ser radiativa, (com emissão de luz) ou não. Desta maneira, à medida que os portadores difundem para fora da região de excitação recombinam-se, diminuindo, portanto a densidade de pares elétrons-buraco e limitando a região de difusão.

O experimento MSST, cujo esquema está mostrado na Figura 3.1, tem como base uma varredura da expansão da região de luminescência com relação à região de excitação do feixe óptico na superfície da amostra. Para isso um feixe de laser é focalizado sobre a superfície da amostra em um *spot* microscópico ($\Delta < 5$ micrometros) e excita os elétrons dentro da região iluminada para um nível superior da banda de condução. Quando o tempo de vida característico do nível excitado (τ) se esgotar, os elétrons se recombinam emitindo fótons com energia equivalente à energia de transição. Assim, portadores dentro da camada do semiconductor ao se difundirem para fora da região de excitação, criam ao seu redor uma área luminescente. A luz proveniente da área luminescente é coletada através da mesma objetiva usada para focalizar o feixe incidente (*back-scattering*). Um *beam-splitter* é usado para redirecionar a luz proveniente da amostra para o plano da imagem. No plano onde a imagem é formada se encontra um dispositivo de varredura que consiste de um *pinhole* e outra objetiva, tudo sobre uma plataforma *xy* acopladas a dois motores de passo. O aparato experimental leva a uma ampliação da imagem de 13 vezes. A luz projetada, que inclui tanto a luminescência do cristal quanto à linha do laser, pode ser separada simplesmente usando um espectrômetro ou filtros adequados. Por meio da técnica convencional de detecção *lock-in* e um detector de Ge resfriado a nitrogênio líquido, mede-se a intensidade da luminescência que atravessa o *pinhole* de varredura. Então, o computador registra a posição do *pinhole* e a intensidade de luz no detector. Este procedimento permite obter a

imagem uni- ou bidimensional da luminescência. A precisão espacial de varredura do sistema é de dois micrômetros. Pode-se realizar também a varredura convencional resolvida espectralmente, com ou sem *pinhole*.

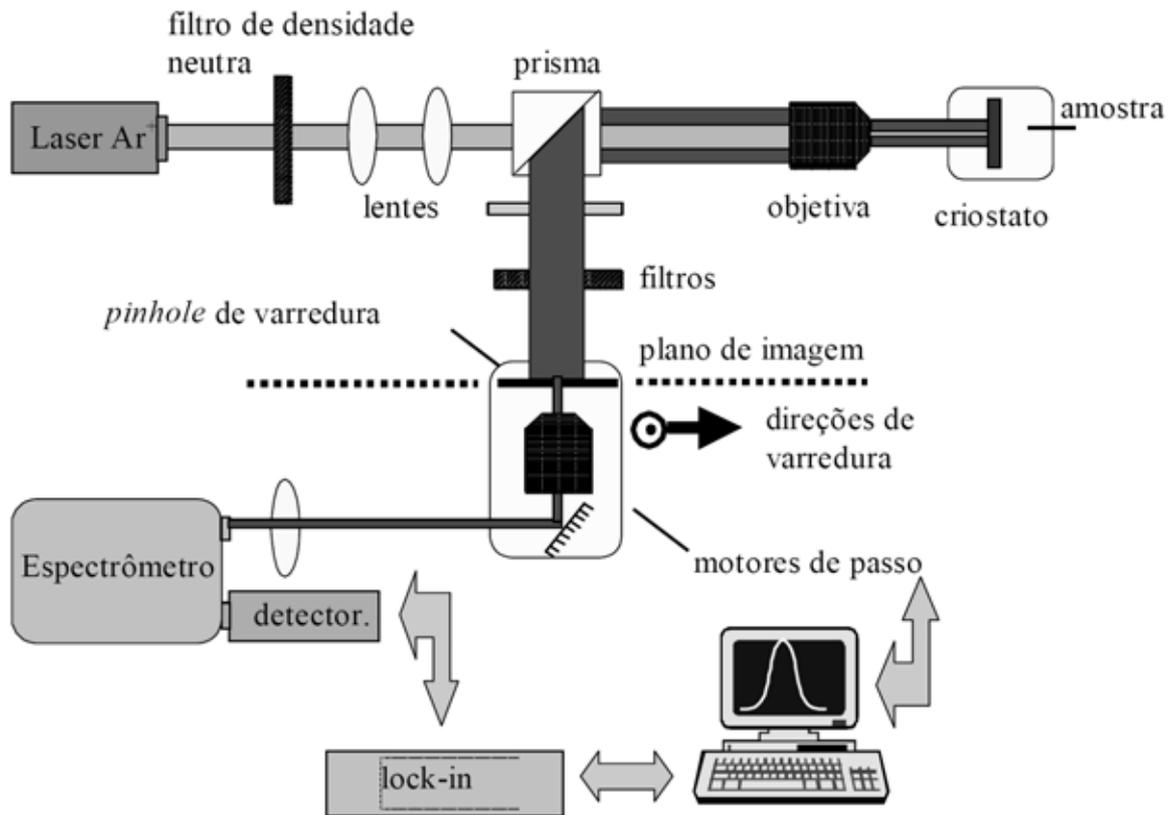


Figura 3.1: Esquema experimental para obtenção do espectro de MSST.

Algumas características importantes da MSST, que a tornam diferente da PL convencional, são a possibilidade de obtenção de uma densidade de excitação efetiva muito alta (da ordem de 10^5 W/cm^2) na região do centro do spot do laser e a possibilidade de com o auxílio do *pin-hole* de varredura selecionar uma determinada área da amostra e estudar sua emissão com resolução microscópica.

Um espectro típico de MSST é mostrado na Figura 3.2, na qual o parâmetro importante é a largura total a meia altura FWHM (*full width at half maximum*), também

chamado de Δ . Essa grandeza pode ser relacionada às propriedades de transferência de energia da amostra, particularmente no caso de um transporte puramente difusivo, esse valor é proporcional à raiz quadrada do coeficiente de difusão da amostra.

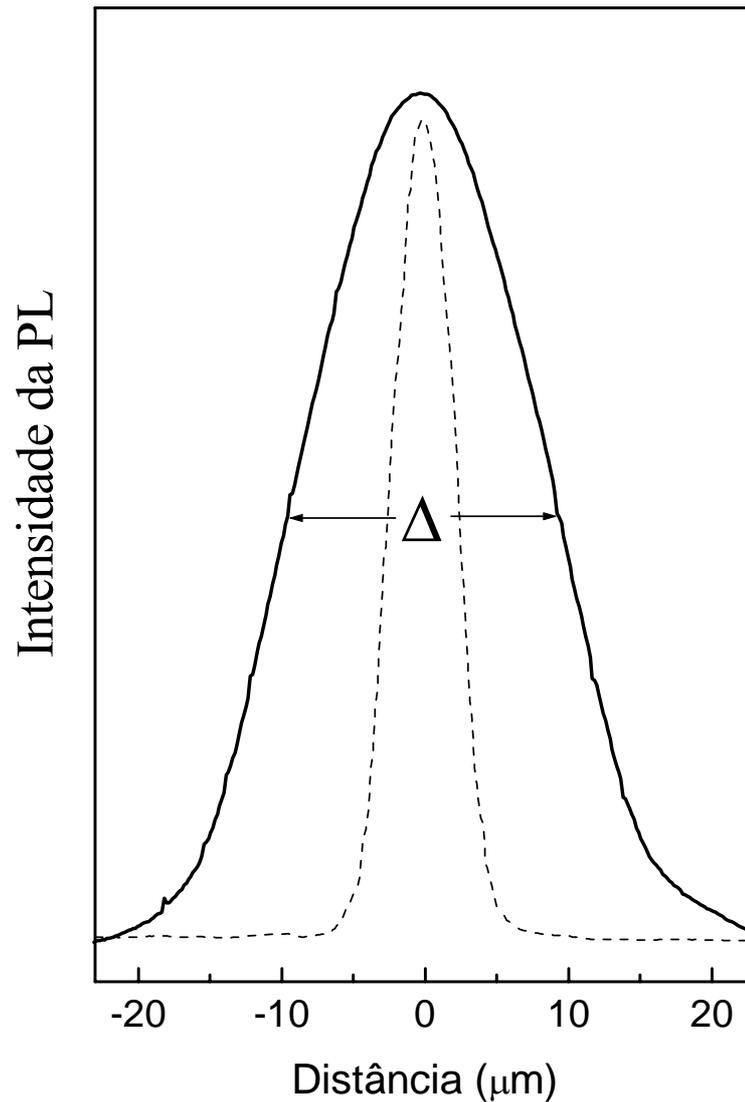


Figura 3.2: Perfil espacial unidimensional da imagem de micro-luminescência de um poço quântico. A linha sólida representa o perfil da fotoluminescência, Δ sua largura total a meia altura. A linha tracejada representa o perfil espacial do laser incidente.

3.1.1 – Micro-fotoluminescência

As medidas de micro-fotoluminescência foram realizadas no mesmo sistema utilizado nas medidas de fotoluminescência resolvida espacialmente. Como anteriormente descrito, neste sistema o feixe de excitação é focalizado por meio de uma objetiva de microscópio que, trabalhando em modo confocal, restringe a área a ser excitada a um círculo de aproximadamente 5 μm de diâmetro gerando assim uma alta densidade de excitação, a qual foi variada de 0,06 a 60 kW/cm^2 , usando um conjunto de filtros de densidade neutra. Em alguns experimentos ampliamos o diâmetro do spot de excitação até a largura de 45 μm , com o objetivo de tornar a excitação o mais homogênea possível. A temperatura durante todos os experimentos foi mantida em 77 K.

3.2 – Amostras utilizadas neste trabalho

No presente trabalho foram utilizadas amostras de poços e pontos quânticos dopados crescidos pela técnica de MBE, constituindo um total de oito amostras, sendo três de poços quânticos e cinco de pontos quânticos. Para a realização de um estudo comparativo todas as amostras apresentam morfologia semelhante, diferindo ora na natureza da região ativa (pontos ou poços quânticos), ora na intensidade da dopagem na região dos dopantes.

3.2.1 – Amostras de poços quânticos

Para impedir a formação de defeitos advindos do substrato foi introduzido, durante o processo de crescimento, uma camada *buffer* consistindo de uma super-rede de GaAs/AlAs entre duas camadas de GaAs de 0,2 micrômetros. Na seqüência foi crescido uma camada de GaAs dopada tipo-*n* com 30 nm com dopagem nominal de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sítios doadores, um espaçador com 5 nm de espessura, não dopado, um poço quântico simples de $\text{In}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$ com 10 nm de espessura, e finalmente um *cap layer* de GaAs (50 nm). Essa estrutura contém um gás de elétrons bidimensional no AQW com concentração da ordem de $4,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Outras duas amostras, com características idênticas à primeira, também foram crescidas. Uma amostra dopada tipo-*p*, com concentração de buracos bidimensional no AQW da ordem de $4,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ e uma amostra não dopada. Para a amostra dopada do tipo-*n* o elemento dopante foi o Si e para a amostra do tipo-*p* o elemento dopante foi o C. Nas duas amostras dopadas a concentração de dopantes na região de GaAs são valores nominalmente idênticas.

Na Figura 3.3 é apresentado um esquema das amostras de poços quânticos. Os valores de dopagem são apresentados na Tabela 3.1.

<i>cap layer</i> de GaAs (50 nm)
poço quântico $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$, $x=0.15$ (10nm)
camada espaçadora de GaAs (5nm)
GaAs dopado com Si (tipo n) (30nm) com C (tipo p)
Camada buffer GaAs (200nm)
super rede de contenção AlAs/GaAs
Camada buffer GaAs (200nm)
Substrato GaAs (100) não dopado

Figura 3.3: Esquema mostrando a morfologia das amostras de poços quânticos.

Tabela 3.1: Características das amostras de poços quânticos utilizadas neste trabalho.

Amostra #	Dopante	Concentração de Portadores na camada de GaAs (cm^{-3})	Tipo de Portador
3106	Si	1×10^{18}	elétrons
3107	---	Não dopada (referencia)	----
3108	C	1×10^{18}	Buraco

3.2.2 – Amostras de pontos quânticos

Praça As amostras de pontos quânticos utilizadas neste trabalho seguem o esquema mostrado na Figura 3.4. Onde os pontos são formados por uma camada e InAs de 2,4 monocamadas de espessura. Os pontos quânticos crescidos são do tipo piramidal, e suas dimensões têm em média 8 nm de altura e 34 nm de base. A densidade superficial de pontos quânticos é da ordem de $3,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Na Figura 3.4 é apresentado um esquema das amostras de pontos quânticos. Os valores de dopagem são apresentados na Tabela 3.2.

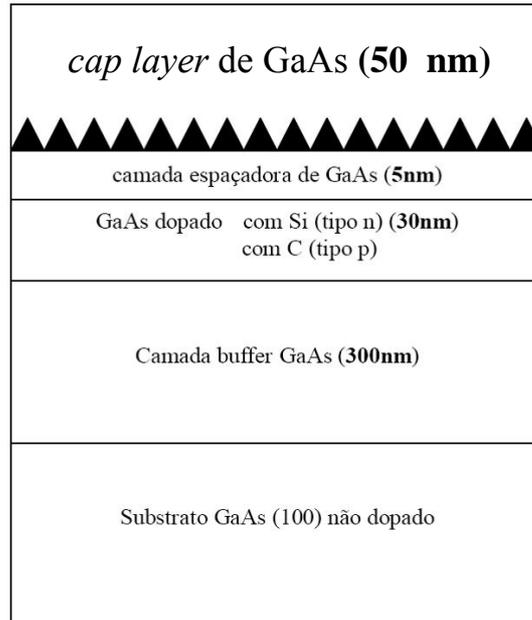


Figura 3.4: Esquema mostrando a morfologia das amostras de pontos quânticos.

Tabela 3.2: Características das amostras de pontos quânticos utilizadas neste trabalho.

Amostra #	Dopante	Concentração de Portadores na camada de GaAs (cm^{-3})	Tipo de Portador
3094	C	1×10^{18}	buraco
3097	C	$0,5 \times 10^{18}$	buraco
3096	---	não-dopada	----
3095	Si	1×10^{18}	elétrons
3098	Si	$0,5 \times 10^{18}$	elétrons

CAPÍTULO 4

Influência do controle óptico no transporte lateral de portadores em poços quânticos assimétricos de InGaAs/GaAs

O comprimento de difusão de portadores minoritários (L) é um dos pontos chave para definir as características dos mais variados dispositivos tais como transistores bipolares [Kumakura *et al.* – 2005], células solares [Reber *et al.* – 2006] e *lasers* baseados em poços quânticos assimétricos [Vasil'ev *et al.* – 2006], o qual pode ser conseguido utilizando-se poços quânticos com dopagem em uma única barreira. Além da importância de tais sistemas nas diversas aplicações tecnológicas, os poços quânticos assimétricos, com dopagem tipo- p e tipo- n prestam-se também ao estudo de aspectos básicos relativos às propriedades do gás de elétrons ou buracos bidimensional (2DEG ou 2DHG). Aspectos fundamentais como efeitos de muitos corpos [Cardoso *et al.* – 1996], efeito Hall quântico [Gething *et al.* – 2004] e singularidade de Fermi [Abanin e Levitov – 2005] são dependentes da 2DCG.

A despeito do grande volume de trabalhos sobre os sistemas de AQWs existem relativamente poucos estudos considerando o transporte lateral de 2DCG nesses sistemas [Sakai e Morais – 2001]. Assim, no presente trabalho, foi investigada, por meio de medidas do perfil de intensidade de fotoluminescência (PL) em torno da área iluminada, a dependência do comprimento de difusão de portadores fotogerados em AQWs como função da densidade de excitação. Os dados obtidos pela varredura da imagem de micro-luminescência são usados para esboçar conclusões acerca da dependência do comprimento de difusão e da densidade de portadores ao longo da camada ativa das amostras.

Todas as medidas de fotoluminescência (espacial e espectralmente integradas) foram realizadas a temperatura de 77 K, com um laser de Ar^+ sintonizado na linha 514,5 nm cuja densidade de excitação foi variada de 0,02 – 400 kW/cm² mediante o uso de filtros de densidade neutra. Detalhes dos procedimentos experimentais e das amostras utilizadas na obtenção dos dados podem ser encontrados no Capítulo 3.

Na amostra não dopada (do inglês *undoped quantum well* - UQW), é estimado que a excitação óptica crie pares elétrons-buracos com densidade de portadores variando no intervalo de 0,001 - 1×10^{13} cm⁻². Depois de fotogerados, os portadores se difundem para o interior da amostra onde são rapidamente capturados pela camada de InGaAs onde se difundem lateralmente. Uma vez gerado, o gás de elétrons-buraco expande coletivamente, com um coeficiente de difusão limitado basicamente pela dinâmica dos buracos (ver Capítulo 3). Esse regime se refere ao caso em que o tempo de vida dos portadores fotogerados é muito maior do que o tempo de relaxação dielétrica do material, nesse regime a neutralidade de carga prevalece em toda extensão da região ativa e os elétrons e buracos se difundem juntos. Enquanto o plasma ambipolar expande continuamente para fora da região iluminada pelo laser, os pares elétrons-buracos inicialmente no estado

excitado recombinam-se gerando o sinal de fotoluminescência. A difusão lateral pode ser observada pelo monitoramento da luminescência em torno região do *spot* de excitação. A luminescência é coletada a partir da superfície da amostra através da janela do criostato e a imagem formada é varrida com o uso de um *pinhole*.

Como resultado da recombinação bimolecular, $I_{PL} \propto Bnp$, (B é o coeficiente de recombinação bimolecular, n e p são respectivamente as densidades de elétrons e buracos geradas pelo *spot* do laser). Como $n = p$ para um sistema intrínseco, podemos considerar $I_{PL} \propto n^2$. Assim sendo, $(I_{PL})^{1/2}$ nos fornece um perfil da distribuição de portadores ao longo de um eixo passando pelo centro da região iluminada pelo spot gaussiano do laser. Dessa forma, medindo-se $(I_{PL})^{1/2}$ como função da distância ao centro da região excitada, pode-se obter uma medida da distribuição de portadores (Δ). Portanto, a distribuição de portadores é proporcional à largura a meia altura (*full width at half maximum* – FWHM) do perfil espacial da PL. Mais precisamente, podemos considerar que o comprimento de difusão dos portadores (L) é obtido a partir do perfil espacial da PL e pode ser estimado como $L = (\Delta - \Delta_o)/2$, onde Δ_o é a largura a meia altura do *spot* do laser (FWHM).

A Figura 4.1 mostra a variação da distribuição lateral de portadores (Δ) em função da densidade de excitação (I) para as três diferentes amostras aqui estudadas. Os círculos abertos e fechados correspondem respectivamente às amostras dopadas tipo- n e tipo- p . As estrelas representam a amostra não dopada. Na inserção da Figura 4.1 é mostrado a definição de Δ e o perfil da distribuição lateral de portadores (que é $\propto I_{PL})^{1/2}$ ao longo de um eixo que cruza o centro do *spot* de excitação, para o poço quântico não dopado. Os dados apresentados na Figura 4.1 mostram que para todas as amostras investigadas, Δ cresce monotonicamente com o aumento da densidade de excitação e que o crescimento de Δ é mais íngreme para as amostras dopadas do que para a amostra não dopada.

Contudo, no intervalo de mais baixa densidade de excitação os valores de Δ associados à amostra não dopada são maiores do que os valores de Δ associados às AQWs. Comportamento inverso é observado para o intervalo de mais alta densidade de excitação. Pode-se também notar que em todo o intervalo de excitação investigado a amostra dopada tipo- n apresenta um valor de Δ maior do que o valor de Δ associado à amostra dopada tipo- p .

Como reportado na literatura [Chen *et al.* – 1991], o coeficiente da taxa de recombinação de portadores ($1/\tau$) em poços quânticos semicondutores tem comportamento dependente de sua estrutura e, sob alto nível de excitação (alta densidade de portadores), ($1/\tau$) não segue as regras de recombinação usuais para o caso volumétrico (*bulk*). Na prática, tem sido observado que em poços quânticos de InGaAs, com baixa densidade de portadores ($n < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), $(1/\tau) \approx 0,2 \text{ (ns)}^{-1}$ e aumenta linearmente com o aumento da densidade de portadores ($1/\tau \propto n$). Contudo, a curva de $(1/\tau) \times n$ torna-se sublinear em alta densidade de excitação e conseqüentemente em alta densidade portadores, passando a ser aproximadamente constante, em torno de $0,5 \text{ (ns)}^{-1}$, para $n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [Chen *et al.* – 1991].

As diferenças de comportamento com respeito aos semicondutores *bulk*, têm sido atribuídas ao acúmulo dos portadores injetados nos estados do contínuo, onde a taxa de recombinação é muito menor devido à baixa densidade de portadores. Apesar da pequena variação de $(1/\tau)$, (de $0,2 \text{ (ns)}^{-1}$ para $n < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para $0,5 \text{ (ns)}^{-1}$ em $n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) é difícil explicar o comportamento da amostra não dopada (estrelas na Figura 4.1), o qual mostra que Δ cresce com o aumento da densidade de excitação

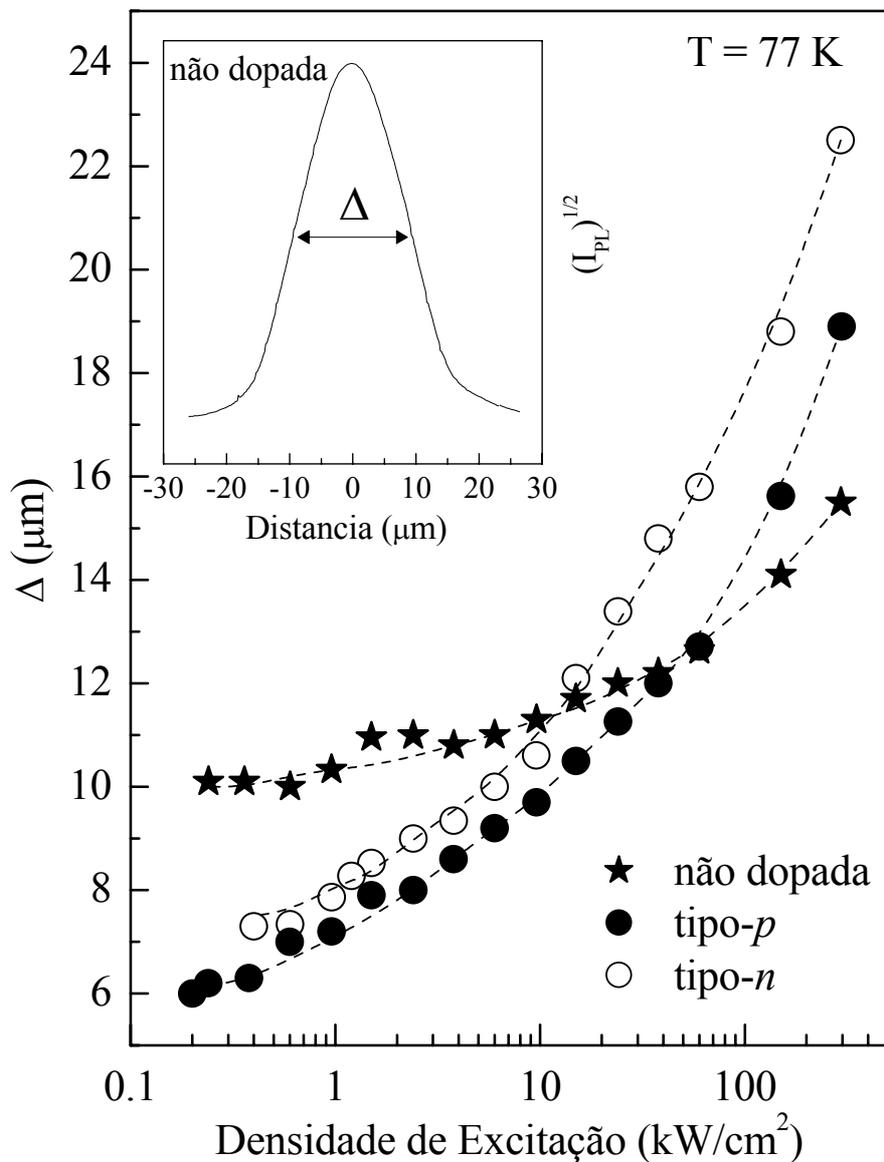


Figura 4.1: Dependência da largura da distribuição lateral de portadores (Δ) em função da densidade de excitação (I) de poços quânticos de InGaAs, não dopado (estrelas), dopado tipo- n (círculos abertos) e dopado tipo- p (círculos fechados). As linhas tracejadas são guias para os olhos. A inserção mostra a definição de Δ e o perfil espacial da distribuição de portadores (que é $\propto I_{PL}^{1/2}$ para o poço quântico não dopado).

Uma vez que o tempo de vida decresce com o aumento da densidade de excitação seria esperada uma redução do comprimento de difusão, contrariamente ao observado na Figura 4.1. O fato de que a energia está fluindo para fora da região iluminada, associado ao fato de que no regime de alta densidade de excitação uma grande quantidade de portadores está no estado excitado, poderia indicar que a transferência de energia está sendo assistida pelo processo de emissão espontânea amplificada [de Sales *et al.* – 2003a]. Contudo, se o ganho óptico estivesse presente, o fluxo de fótons para fora da região iluminada deveria aumentar superlinearmente com o aumento da distância viajada pelos fótons dentro da região de ganho (tamanho do *spot*). Em outras palavras, se o *spot* de excitação do laser aumentar em diâmetro enquanto a densidade de excitação média é mantida constante o fluxo de fótons deveria ser amplificado e absorvido em outra região não excitada, na borda da região iluminada. Se o fluxo de fótons, proveniente da região opticamente excitada, for suficientemente intenso, de tal modo que o estado fundamental do poço quântico esteja preenchido pelo menos pela metade, tem-se que a absorção óptica nesta região, vai à zero (regime de transparência), assim os fótons poderão ir mais longe. Isto implica que, para um tamanho de *spot* constante (Δ_o) a largura da distribuição lateral de portadores (Δ) deveria aumentar com o aumento da densidade de excitação. Consequentemente seria também esperado que o tamanho da região de luminescência aumentasse superlinearmente com o aumento do *spot* de excitação, para uma densidade de excitação constante. Contudo, medidas de Δ em função de Δ_o , como mostrado na Figura 4.2, revelam que a inclinação é de no máximo igual a 1. Assim sendo, a hipótese de emissão estimulada pode ser descartada. Por outro lado, pode ser imaginado que o processo de reciclagem de fótons, no qual fótons são emitidos e reabsorvidos dentro da região opticamente excitada, pode aumentar o tempo médio nos quais os portadores permanecem no estado excitado e

consequentemente aumentar seu tempo de vida efetivo [Lester *et al.* – 1988]. Com o aumento do tempo de vida efetivo, os portadores tendem a se difundir mais, explicando assim o comportamento observado para a amostra de poço quântico não dopado, como mostrado na Figura 4.1.

No caso das amostras dopadas, o efeito da densidade de excitação sobre a densidade do gás de elétrons (amostra tipo-*n*) e buracos (amostra tipo-*p*) é completamente diferente do encontrado para a amostra não dopada. Quando o AQW é submetido ao feixe de laser focalizado o par elétron-buraco fotogerado no espaçador de GaAs (*spacer layer* - camada de GaAs usada para separar a camada dopada da camada de InGaAs) é espacialmente separado em virtude do campo elétrico na estrutura. Na amostra dopada tipo-*n*, por exemplo, os elétrons fotocriados inicialmente movem-se em direção aos sítios doadores presentes na barreira de GaAs dopado, enquanto os buracos fotocriados migram em direção ao poço quântico e lá recombinam-se com o gás de elétrons pré-existente (2DEG). Como visto no capítulo 2, a diferença entre o nível de Fermi da camada dopada e o do poço quântico faz com que elétrons fotogerados movam-se dos sítios doadores para o QW via tunelamento através do espaçador de GaAs. Em uma dada densidade crítica de excitação, a densidade de elétrons no estado estacionário do 2DEG (n) torna-se menor que a densidade 2DEG sob condições de escuro (n_0). Pares elétron-buraco também são fotocriados diretamente no interior do poço de InGaAs assim como no *cap layer* de GaAs. Contudo, estes portadores são capturados aos pares no poço quântico não modificando, portanto a densidade 2DCG no AQW. Além de que, a contribuição desses portadores é a mesma em todas as amostras e assim não podem ser responsáveis pelas diferenças mostrada na Figura 4.1.

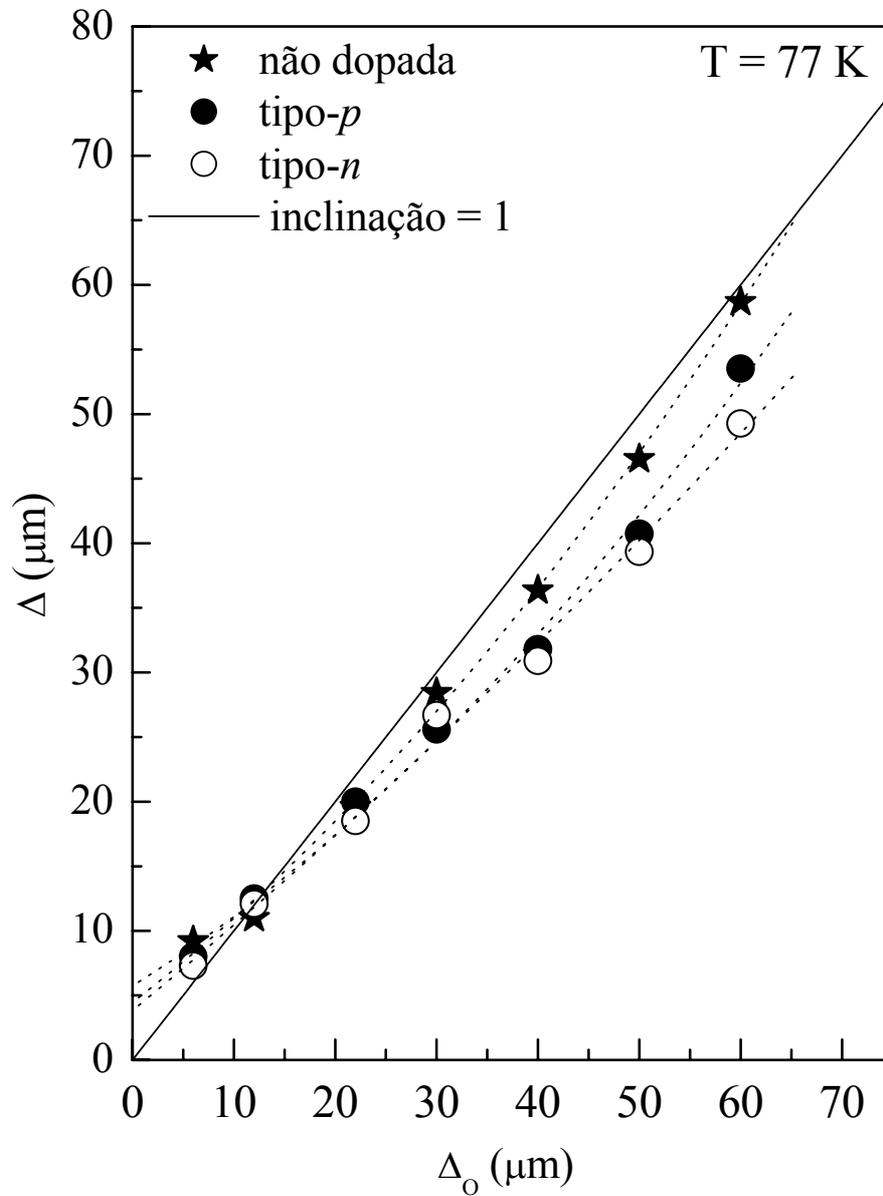


Figura 4.2: Largura espacial da fotoluminescência como função da largura do spot do laser para de poços quânticos de InGaAs, não dopado (estrelas), dopado tipo-*n* (círculos abertos) e dopado tipo-*p* (círculos fechados). A reta com inclinação 1 foi introduzida para comparação e as linhas tracejadas são guias para os olhos.

Como visto no capítulo 2, a descrição matemática no regime de estado estacionário para a amostra dopada tipo- n leva em conta a taxa na qual os portadores são fotocriados pela luz do laser incidente, a taxa de recombinação elétron-buraco dentro do poço, a taxa no qual os buracos recombinam não radiativamente na barreira, e a taxa em que os elétrons tunelam de volta ao poço quântico através do espaçador. Essas taxas influenciam a densidade do gás bidimensional de elétrons ou buracos presentes no poço quântico. Então, para o AQW dopado tipo- n , propõe-se o seguinte conjunto de equações de taxa para representar a dinâmica de portadores no sistema:

$$\frac{dp}{dt} = G - Bnp - Ap \quad (4.1)$$

$$\frac{dn}{dt} = C(n_0 - n)\exp(-D_b\sqrt{n}) - Bnp \quad (4.2)$$

A Equação 4.1 representa a dependência temporal da densidade de buracos injetados no AQW. Nessa equação G expressa a taxa ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) na qual os pares elétrons-buracos gerados pelo laser são capturados pelo poço quântico. A taxa de geração G pode ser escrita em termos da excitação de entrada I , da refletividade R , e da energia do fóton $h\nu$ como $G=(I-R)I/h\nu$. O segundo termo do lado direito da Equação 4.1 expressa a taxa de recombinação elétron-buraco, onde B é o coeficiente de recombinação bimolecular. Em nosso cálculo, o valor areal do parâmetro B é de $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ (77 K) (usado em ambas as amostras dopadas) corresponde ao valor do *bulk* $1.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ obtido na ref. [Gelmont *et al.* – 1982]. O último termo do lado direito da Equação 4.1 está relacionado às perdas não radiativas; A é o coeficiente de recombinação com impurezas, defeitos ou estados da superfície. A Equação 4.2 descreve a dependência temporal da densidade do gás bidimensional de elétrons no AQW. O primeiro termo do lado direito representa a taxa de

tunelamento através de uma barreira triangular (espaçador) com altura proporcional a n , enquanto a diferença $(n_0 - n)$ representa a densidade de portadores fora do equilíbrio. O parâmetro C está relacionado com a frequência de tunelamento e D_b é um parâmetro da barreira, o qual depende das características geométricas como altura da barreira e espessura do espaçador. Levando em conta os dados da amostra e as condições de medida, estimamos que o valor de D_b é igual a $1,3 \times 10^{-5}$ cm para a amostra dopada tipo- p e $1,0 \times 10^{-5}$ cm para a amostra dopada tipo- n . As estimativas foram baseadas no cálculo da transmissão de portadores T através de uma barreira triangular dada por: [Cardoso *et al.* – 1999]:

$$T \approx \exp\{-D_b \sqrt{n}\} \quad (4.3)$$

Com

$$D_b \approx -\frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{q\sqrt{m_0} L_s^{3/2} (1-\gamma)^{3/2}}{\hbar\sqrt{\varepsilon}}, \quad (4.4)$$

e

$$V_0 = \frac{q^2 L_s n}{\varepsilon}, \text{ e } \gamma = \frac{E}{V_0} \quad (4.5)$$

Nas Equações 4.3 – 4.5 temos que V_0, L_s e ε são a altura, espessura e constante dielétrica da barreira triangular respectivamente, m_0 é massa efetiva do portador de carga q .

Depois de resolver as Equações 4.1 e 4.2 para o estado estacionário como função da densidade de excitação (I), a luminescência espectralmente integrada que emerge do poço quântico é dada por:

$$I_{PL} = kBnp \quad (4.6)$$

onde k é uma constante usada para converter a taxa de recombinação radiativa nos valores medidos. Essa constante leva em consideração a geometria das lentes de coleta, a eficiência do fotodetector nessa faixa espectral e a eletrônica envolvida na conversão do sinal. Em todo intervalo de comprimento de onda do experimento estes valores não variaram apreciavelmente para os diferentes níveis energéticos e para as diferentes amostras e, portanto, foi tomado o mesmo valor de k para todas as amostras.

Para realizar o cálculo da intensidade da fotoluminescência mediante a Equação 4.6, foi usado o método Newton-Raphson [Press *et al.* – 2007] para resolver o sistema de equações não lineares acopladas e os resultados foram comparados com os valores experimentais. Para realização do ajuste da curva de fotoluminescência com os valores calculados, nós variamos o conjunto dos parâmetros restantes numa malha multidimensional em torno de valores previamente escolhidos e selecionamos o conjunto de parâmetros que descrevem as curvas de PL com base em critério de mínimos quadrados.

A Figura 4.3 mostra os espectros de PL para as amostras (a) não dopada, (b) dopada tipo- n e (c) dopada tipo- p . São mostrados espectros para diversas densidades de excitação indo de $0,02 \text{ kW/cm}^2$ até 400 kW/cm^2 . Note que os picos de PL das amostras de AQW apresentam um desvio para maiores energias de recombinação com o aumento da densidade de excitação. Este comportamento está associado com o decréscimo da densidade 2D de carga nos AQWs [Tränkle *et al.* – 1987b].

A Figura 4.4(a) mostra a fotoluminescência espacialmente integrada em função da densidade de excitação para as amostras de AQWs tipo- n (símbolo aberto) e p (símbolo fechado). A linha tracejada (pontilhada) é o resultado da simulação usando parâmetros escolhidos que melhor descrevem os resultados experimentais. Como resultado do

procedimento de ajuste, determinamos o coeficiente de recombinação não radiativo (A) que é igual a $5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ para ambas as amostras. Observe na Figura 4.4 (a) que em baixa densidade de excitação os dados de PL para as amostras tipo- p e tipo- n diferem ligeiramente, enquanto que no intervalo de mais alta excitação os dados convergem. Embora os dados de PL calculados não descrevam precisamente os dados experimentais no intervalo de mais baixa densidade de excitação, os resultados são muito satisfatórios. A Figura 4.4(b) mostra a densidade de portadores calculada para as amostras tipo- n e tipo- p (lado esquerdo do gráfico) e o tempo de vida dos portadores (τ) (lado direito do gráfico) como função da densidade de excitação. Observamos que a densidade de portadores, para ambas as amostras dopadas, é aproximadamente igual a $4,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ para a densidade de excitação de $0,05 \text{ kW/cm}^2$ e decresce monotonicamente, em escala *log-log*, com o aumento da densidade de excitação. Devido às diferentes taxas de tunelamento de elétrons e buracos, na densidade de excitação de 400 kW/cm^2 , a densidade de portadores para a amostra AQW tipo- n é de $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ enquanto que a amostra tipo- p apresenta uma densidade de portadores de $3,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

No intervalo de densidade de portadores de $10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, o tempo de vida dos portadores varia com o recíproco da densidade n (p) dentro do AQW. Este comportamento é uma assinatura de que a recombinação radiativa é o mecanismo dominante. Por esta razão, foi admitido que o tempo de vida dos portadores é dado por $\tau = 1/Bn$ para elétrons e $\tau = 1/Bp$ para buracos. Note que em baixa densidade de excitação o valor encontrado para o tempo de vida é muito pequeno ($2,4 \text{ ns}$), alcançando para alta densidade de excitação valores de 25 ns para a amostra tipo- n e 20 ns para a amostra tipo- p .

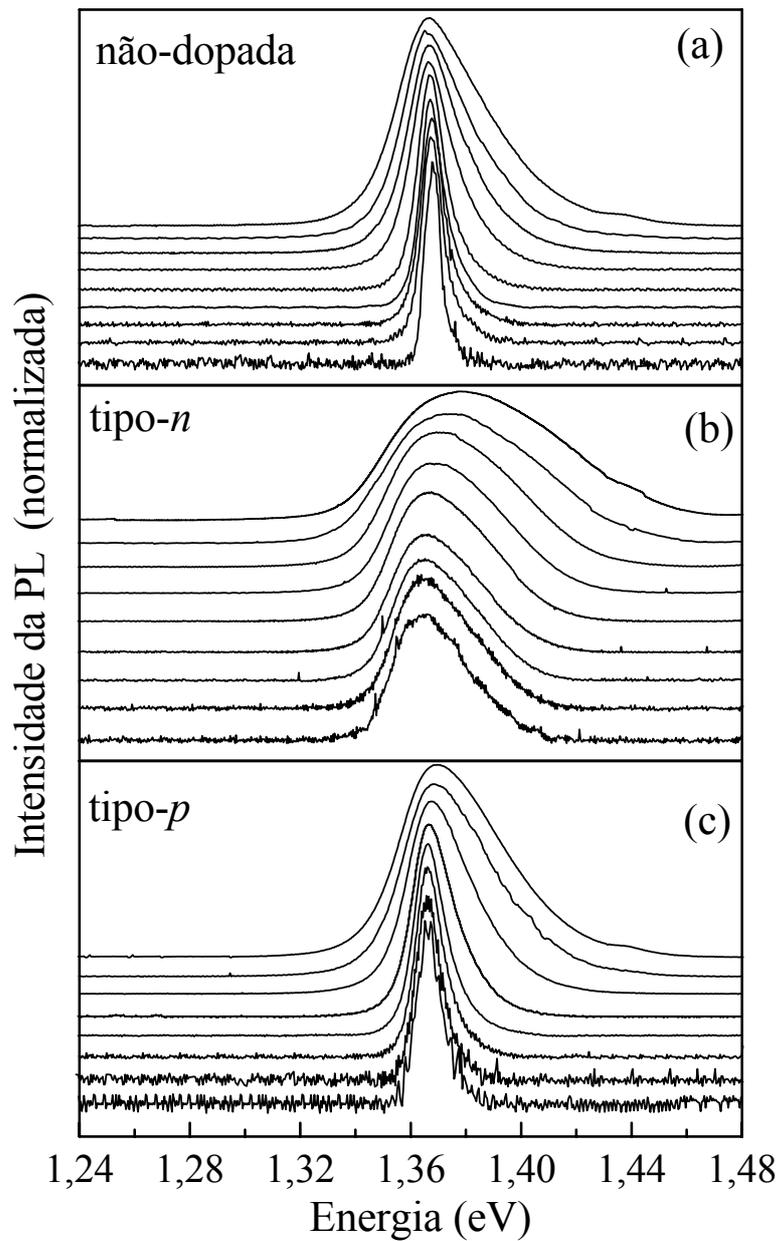


Figura 4.3: Espectro de PL para as amostras (a) não dopada (b) dopada tipo-*n* (c) dopada tipo-*p* para diferentes densidades de excitação que variaram no intervalo $0,02 \text{ kW/cm}^2$ a 400 kW/cm^2 (de baixo para cima). Os espectros foram obtidos a temperatura de 77K.

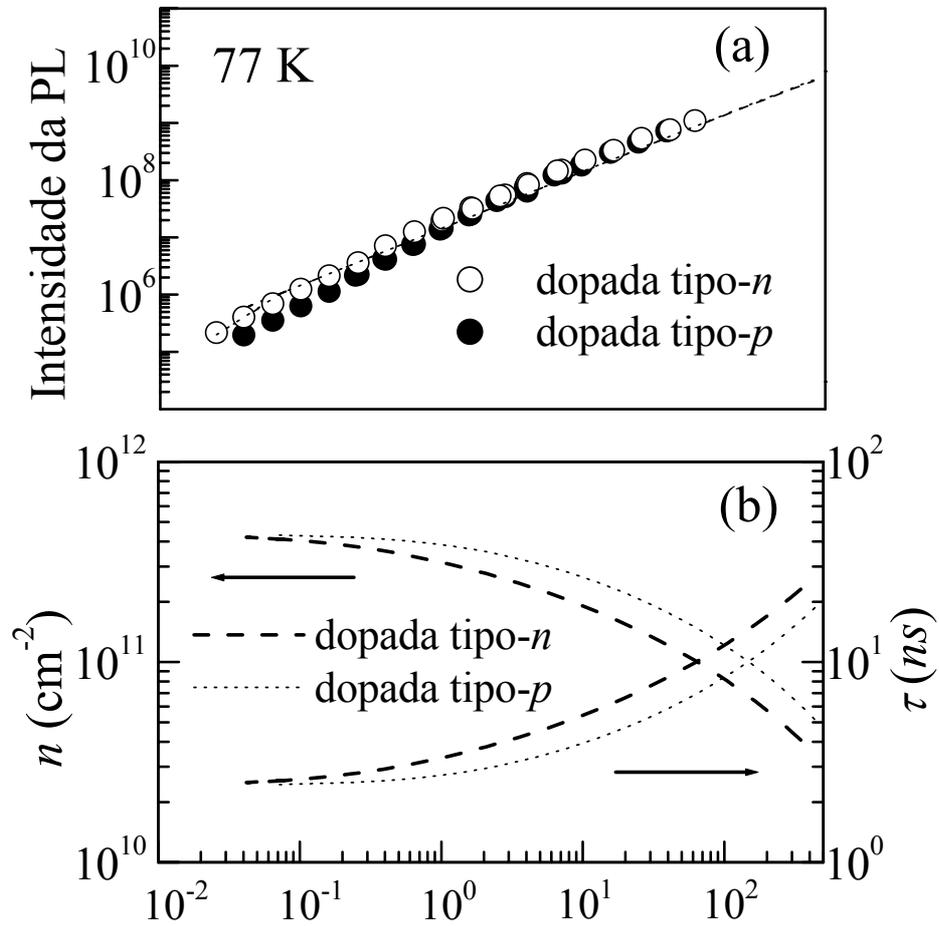


Figura 4.4: Dependência com a densidade de excitação de: (a) fotoluminescência espacialmente integrada para as amostras de AQW tipo- n (círculos abertos) e tipo- p (círculos fechados). Os símbolos são dados experimentais as linhas são resultados simulados usando a Equações 4.1 e 4.2. (b) Densidade de portadores calculada (lado esquerdo do gráfico) e tempo de vida dos portadores (lado direito do gráfico) pra as amostras de AQW tipo- n (linhas pontilhadas) e tipo- p (linhas tracejadas).

Uma vez que o tempo de vida, em baixa densidade de excitação, é aproximadamente metade do tempo de vida anunciado para a amostra não dopada, é razoável esperar que o comprimento de difusão ambipolar das amostras dopadas seja menor nesse regime. Além do mais, os maiores tempos de vida observados para as amostras dopadas, em altas densidades de excitação, também explicam o comportamento encontrado para L (ou Δ) nesse intervalo de excitação (ver Figura 4.1).

Como o comprimento de difusão ambipolar é dado por $L = \sqrt{D\tau}$, onde D é o coeficiente de difusão, pode-se determinar L por meio da simulação dos dados experimentais. Um gráfico de L em função da densidade de excitação pode ser observado na Figura 4.5. As linhas tracejadas representam o melhor ajuste das curvas $L \times I$ para a amostra dopada tipo- n (círculos fechados) e tipo- p (círculos abertos), respectivamente. Destes ajustes encontramos um coeficiente de difusão de portadores $D = 80 \text{ cm}^2/\text{s}$ (para ambas as amostras). Esse valor é muito próximo do valor de $90 \text{ cm}^2/\text{s}$ (77 K) encontrado para um poço quântico de InGaAs [Westland *et al.* – 1987]. Considerando a simetria envolvendo as duas amostras de AQWs, é possível entender porque encontramos o mesmo valor para o coeficiente de difusão (D). Como previamente discutido, em uma dada densidade de excitação óptica o gás bidimensional de elétrons ou buracos (n ou p) é menor do que seus valores no escuro (n_0 e p_0) devido à recombinação com os portadores foto-injetados. Entretanto, a redução da densidade 2D dos portadores dentro do poço quântico, devido à iluminação do laser, não é homogênea ao longo da linha que cruza o centro do *spot* do laser. No caso da amostra dopada tipo- n , a densidade de elétrons previamente existente no poço pode ser reduzida à zero no centro do *spot* ($n \approx 0$) e aumenta monotonicamente com o aumento da distância do centro do *spot* do laser, até atingir o

valor máximo encontrado no escuro ($n = n_0$) ao mesmo tempo em que densidade de buraco decresce até zero nesta região. Esse gradiente na densidade de portadores causa para a amostra dopada tipo- n , um fluxo radial de elétrons para dentro e um fluxo radial de buracos para fora da região excitada. Fluxos similar e inverso ocorrem para a amostra dopada tipo- p . Uma vez que o coeficiente de difusão é obtido da distribuição lateral de portadores com largura (Δ), o qual é relacionado com a recombinação de elétrons e buracos que fluem em direções opostas no plano do poço quântico, é esperado então que D tenha o mesmo valor nas duas amostras. Todavia, os dois processos recombinação/difusão para ambas as amostras não são inteiramente equivalentes devido à diferença observada nas taxas de tunelamento para elétrons e buracos através da camada espaçadora, resultando em diferentes tempos de vida e conseqüentemente diferentes densidades de portadores para a mesma densidade de excitação, como mostrado na Figura 4.4 (b). Como conseqüência de tais diferenças, as formas de linhas dos perfis espaciais da difusão de portadores são levemente diferentes para as duas amostras, resultando em um maior aplainamento do perfil espacial da difusão de portadores para a amostra dopada tipo- n quando comparada com a amostra dopada tipo- p . Este comportamento pode ser observado no perfil espacial de $(I_{PL})^{1/2}$ para as amostra não dopada e dopadas tipo- p e tipo- n como mostrado na Figura 4.6 (a), (b) e (c) respectivamente (lado direito). Todos os dados mostrados na Figura 4.6 (linha contínuas) foram obtidos com a mesma densidade de excitação (300 kW/cm^2) e temperatura (77 K). Para melhor comparação, o perfil espacial de $(I_{PL})^{1/2}$ para as três amostras são mostrado na Figura 4.7.

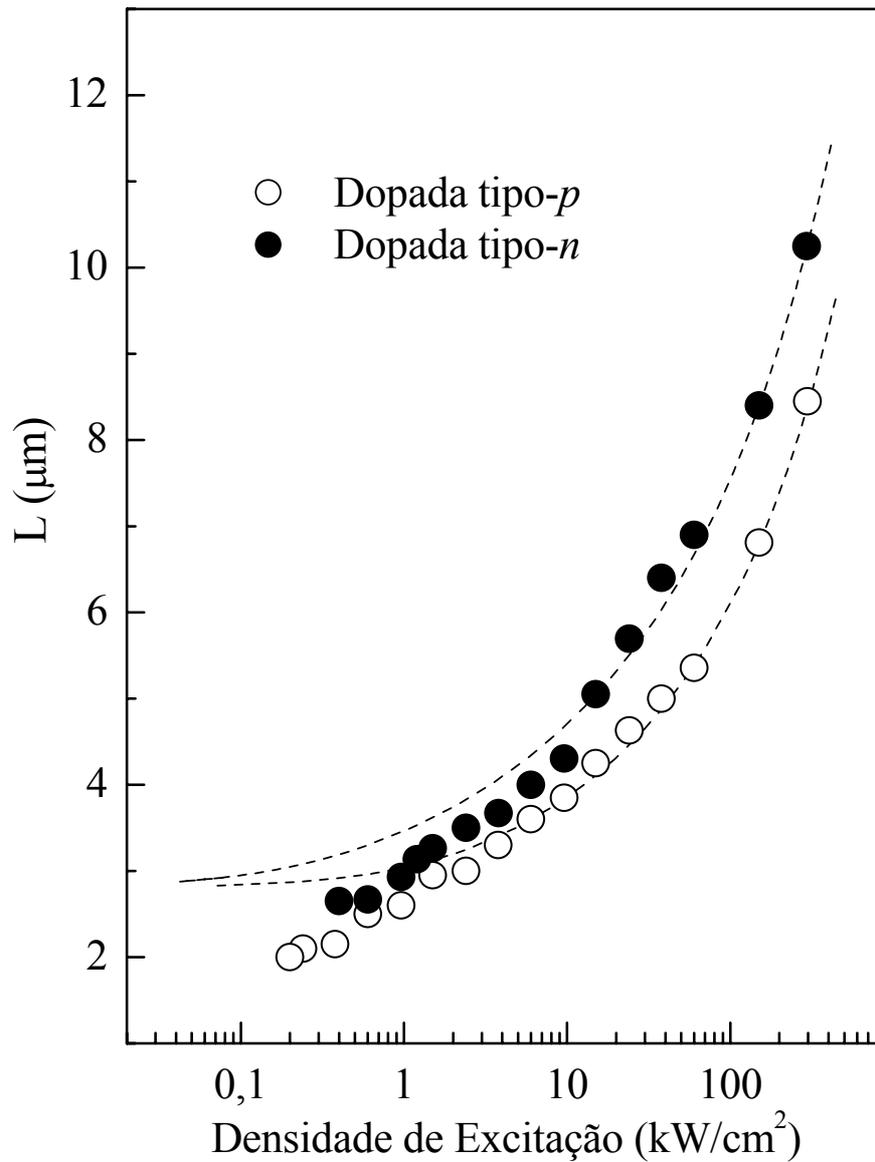


Figura 4.5 Dependência do Comprimento de difusão de portadores (L) em função da densidade de excitação (I) de poços quânticos de InGaAs, dopados tipo- n (círculos fechados) e tipo- p (círculos abertos). As linhas tracejadas foram obtidas usando $L = \sqrt{D\tau}$, com $D = 80 \text{ cm}^2/\text{s}$.

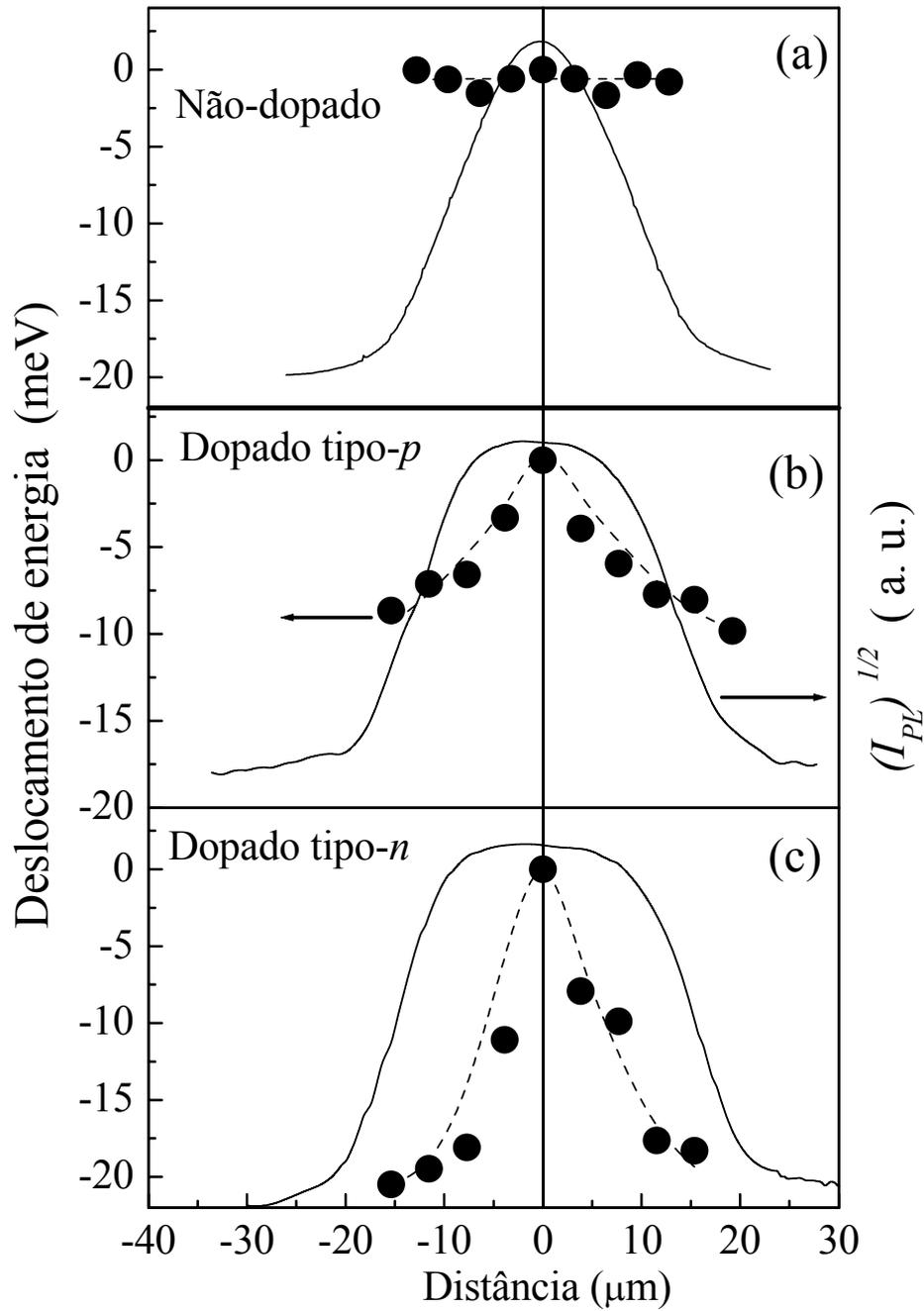


Figura 4.6: No lado direito do painel é apresentada a raiz quadrada do perfil espacial da fotoluminescência $(I_{PL})^{1/2}$ ao longo da linha que cruza o centro do *spot* de excitação para as amostras (a) não dopada, dopadas (b) tipo-*p* e (c) tipo-*n*. Do lado esquerdo do painel é apresentada a dependência espacial do deslocamento de energia observado ao longo da linha que cruza o centro do *spot* de excitação.

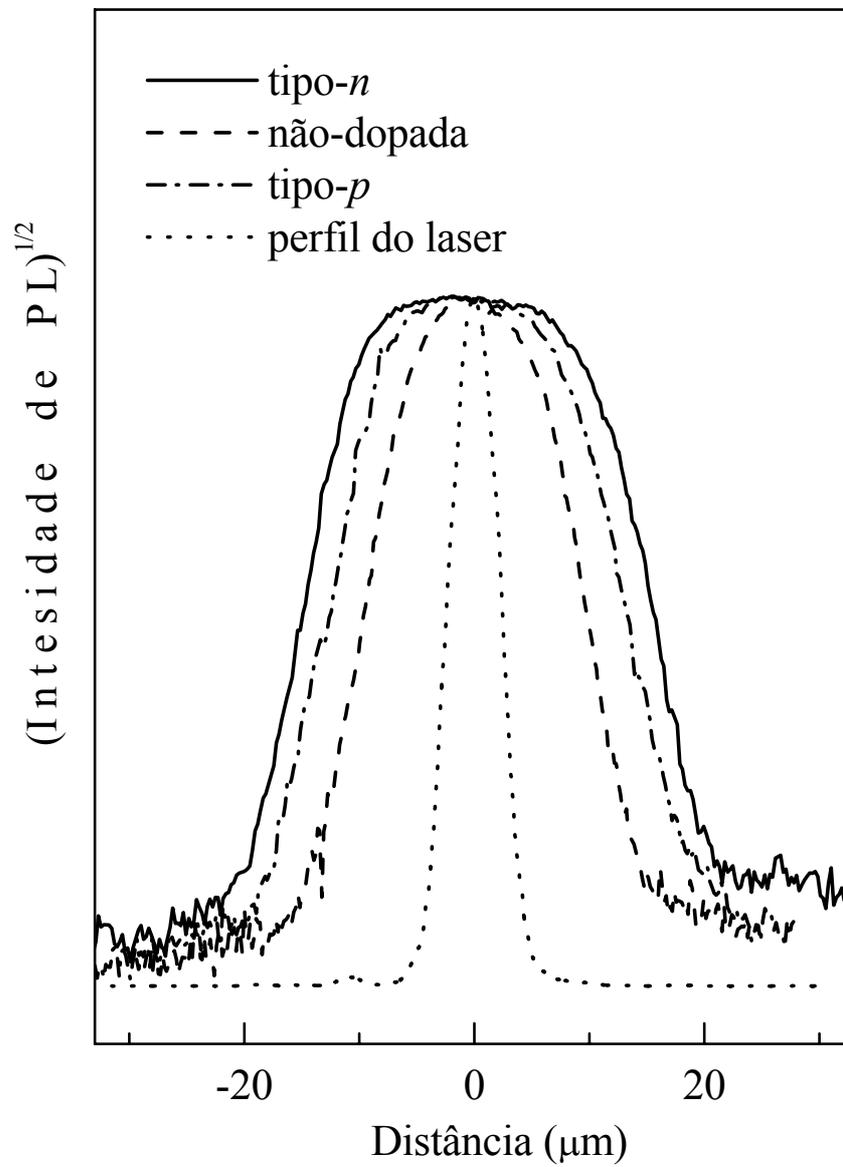


Figura 4.7: Perfil espacial da raiz quadrada da intensidade de fotoluminescência. Para comparação o perfil espacial do spot do laser também é mostrado.

Além do perfil espacial de $(I_{PL})^{1/2}$, a Figura 4.6 também mostra (lado esquerdo do painel) o deslocamento da energia da linha de PL (círculos sólidos) associado aos poços quânticos de InGaAs (não-dopado, dopados tipo- p e tipo- n). Quando os AQWs são iluminados por um feixe de laser focalizado que tem sua intensidade aumentada as energias dos pico de PL apresentam um contínuo desvio para o maiores energias, que pode ser explicando levando-se em conta a renormalização do *band gap* e a inclinação da banda devido ao campo elétrico na estrutura (*band bending*). Na Figura 4.3 mostramos a PL convencional para as três amostras evidenciando o fenômeno de *blue shift* para as amostras dopadas. A ação do bombeio óptico (para certa densidade de excitação) é fazer decrescer a densidade 2D de portadores nos poços quânticos assimétricos, o qual está diretamente associado a renormalização do *band gap* e do *band bending*. O grau de deslocamento da energia da PL (ΔE) depende da densidade do gás bidimensional de portadores dentro do AQW na condição de estado estacionário. Para o AQW dopado tipo- n podemos escrever: [Tränkle *et al.* – 1987a].

$$\Delta E = -(\alpha n + \beta \sqrt[3]{n}) \quad (4.7)$$

Onde α e β são os coeficientes de inclinação (*band bending*) e de renormalização (*band gap*) da banda, respectivamente. Note que ΔE fornece uma descrição da densidade de portadores não balanceada nas regiões vizinhas ao *spot* de excitação. O comportamento do *band bending* e do *band gap* foram, aqui investigados usando medidas de micro-PL realizadas em diferentes pontos dentro da região iluminada ao longo da linha que cruza o *spot* de excitação. Os círculos cheios na Figura 4.6 mostram os resultados de micro-PL (lado esquerdo do painel). A Figura 4.6 (a) (amostra não dopada) revela que a correspondente linha de PL não sofre deslocamento ($\Delta E \approx 0$) na região investigada,

evidenciando que não foram encontrados portadores não balanceados nesta amostra, como esperado. Contudo, como mostram as Figura 4.6 (b) e (c), o comportamento de ambas as amostras dopadas é completamente diferente. Ambas os AQWs apresentam uma significativa variação de ΔE . Encontramos que o máximo deslocamento do pico de PL foi de aproximadamente 10 meV para a amostra tipo-*p* e de aproximadamente de 20 meV para a amostra tipo-*n*. Estes deslocamentos foram obtidos dos espectros realizados em dois diferentes pontos da superfície das amostras. O primeiro no centro do *spot* de excitação e o segundo a 15 μm distante deste ponto.

4.2 – Conclusão

Neste trabalho foi investigado o efeito da variação da densidade de excitação óptica no transporte lateral de portadores em poços quânticos assimétricos de InGaAs/GaAs dopadas tipo-*n* e tipo-*p*. Com o propósito de comparação, um poço quântico não dopado com as mesmas características das amostras dopadas também foi investigado. Como resultados deste estudo foram obtidos o comprimento de difusão, o tempo de vida e a densidade bidimensional do gás de portadores nos poços quânticos. Contrariamente ao esperado para a amostra não dopada, foi encontrado que o comprimento de difusão aumenta com a densidade de excitação. Este comportamento, incomum, pode estar associado à emissão e reabsorção de fótons no interior do poço quântico não dopado, o qual aumenta o tempo de vida efetivo dos portadores. Foi também encontrado um coeficiente de difusão de aproximadamente $80 \text{ cm}^2/\text{s}$ para os dois poços quânticos assimétricos. Ainda assim, foi verificado que o comprimento de difusão dos portadores da amostra de AQW dopada tipo-*n* é maior que o comprimento de difusão da amostra dopada tipo-*p*. Este resultado foi explicado em termos da diferença da taxa de tunelamento de elétrons e buracos através da camada espaçadora de GaAs, o qual influencia diretamente o perfil da densidade de portadores no interior dos AQWs.

CAPÍTULO 5

Experimentos de fotoluminescência em SAQDs de InAs/GaAs

O efeito de recombinação dos portadores fotoexcitados, com forte confinamento quântico, tem sido extensivamente estudado em pontos quânticos auto organizados (do inglês *self assembled quantum dots* – SAQDs) [Kurtenbach *et al.* – 1995, Adler *et al.* – 1996]. Os espectros de fotoluminescência de SAQDs apresentam um conjunto muito numeroso de fenômenos, que vão desde o efeito de preenchimento dos estados disponíveis dentro dos pontos (*state filling*), até efeitos ópticos não lineares, os quais ocorrem graças à sua densidade de estados discreta e alta eficiência na captura de portadores. Apesar do grande número de trabalhos realizados em sistemas de SAQDs [Raymond *et al.* – 1999, Solomon *et al.* – 1996], existem na literatura relativamente poucos trabalhos sistemáticos envolvendo os processos de transição e relaxação óptica de portadores fotoexcitados em pontos quânticos dopados [Feldmann *et al.* – 2001]. Um número ainda menor de trabalhos tem sido dedicado ao estudo do transporte de energia/portador nestes sistemas [Bimberg *et*

al. – 1999]. Assim, neste Capítulo apresentamos os resultados de fotoluminescência de um conjunto de amostras de pontos quânticos de InAs/GaAs com dopagens tipo-*n* e tipo-*p* de $0,5$ e $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Estes valores correspondem aos valores nominais de dopagem na barreira de GaAs depositada abaixo da camada de pontos quânticos. Uma amostra de pontos quânticos não dopados, com as mesmas características das amostras dopadas foi usada como referência. Detalhes das amostras podem ser encontrados no Capítulo 3.

5.2 – Espectros de fotoluminescências em SAQDs dopados

Na Figura 5.1 são mostrados, em uma mesma escala, os espectros de fotoluminescência de todas as amostras de pontos quânticos, aqui investigadas. Nota-se que a amostra não-dopada possui picos mais estreitos e de maior eficiência de luminescência quando comparada com as demais amostras. Verifica-se também que as amostras dopadas tipo-*p* e tipo-*n*, formam famílias bem definidas, de modo que os picos de mais altas energias são mais pronunciados nas amostras dopadas tipo-*n* do que nas dopadas tipo-*p*, para a mesma densidade de excitação. Em complemento, as amostras tipo-*n* possuem emissões com larguras de linhas menores e energias mais próximas das emissões provenientes da amostra não-dopada. As amostras de pontos quânticos dopados tipo-*p* tem suas emissões deslocadas para valores de maior energia. Estas diferenças provavelmente estão associadas à influência do dopante no processo de crescimento, resultando em pontos quânticos com características levemente diferentes.

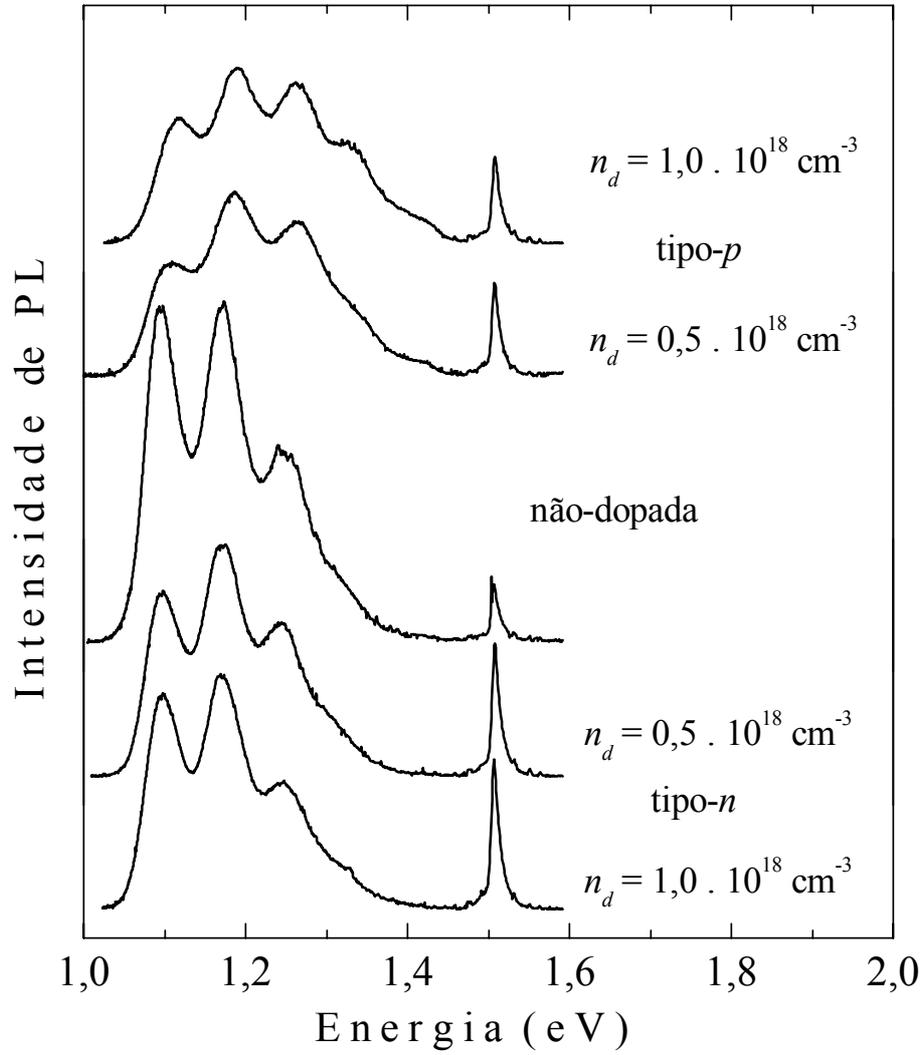


Figura 5.1: Espectros de PL das amostras de SAQDs com diferentes dopagens obtido com densidade de excitação de 60 kW/cm^2 a temperatura de 77K .

Uma das características marcantes do sistema SAQD é o fenômeno conhecido como *state filling*. Este efeito é caracterizado pelo preenchimento dos estados mais excitados quando a densidade de excitação óptica é aumentada. Com o aumento do bombeio óptico, o estado fundamental dos SAQDs torna-se completamente preenchido, promovendo assim um sucessivo acesso aos níveis mais excitados. Como resultado deste processo, surgem nos espectros de PL novos picos de emissão cujas energias são maiores que a energia do estado fundamental. Assim, o efeito de *state filling* pode ser usado para determinar se, em um espectro de fotoluminescência, as emissões observadas são provenientes de conjuntos diferentes de pontos quânticos (diferentes alturas, larguras ou formas), os quais possuem diferentes energias de emissão, ou se são estados excitados de um *ensemble* de SAQDs, de um mesmo tamanho médio. Nos espectros de fotoluminescência de um conjunto de pontos quânticos de diferentes famílias, as emissões provenientes do estado fundamental devem apresentar pouca mudança com a variação da intensidade do bombeio.

Exemplos do fenômeno de *state filling* podem ser observados na Figura 5.2, para as amostras de pontos quânticos de InAs (a) não-dopada e dopadas (b) tipo-*p* e (c) tipo-*n* com $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Tendo em vista que o acesso aos estados excitados dos pontos quânticos se dá no regime de mais alta densidade de excitação, os espectros de PL mostrados na Figura 5.2 foram realizados no sistema de MSST. Neste experimento os espectros foram obtidos com a linha 514,5 nm do laser de Ar^+ , cuja densidade de excitação foi variada de 0,06 a 60 kW/cm^2 , usando um conjunto de filtros de densidade neutra. As medidas foram realizadas à temperatura de 77 K. Mais detalhes dos procedimentos experimentais podem ser encontrados no Capítulo 3. Note, da Figura 5.2, que o espectro obtido na mais baixa densidade de excitação ($0,1 \text{ kW/cm}^2$) apresenta somente uma transição radiativa, atribuída

ao estado fundamental dos pontos quânticos. Um aumento do número de picos de emissões, espaçados de 70 a 80 meV, surge com o aumento da densidade de excitação. O espectro da amostra não-dopada, obtido na mais alta densidade de excitação mostra 4 transições, com energias de 1,092, 1,171, 1,244 e 1,325 eV. Resultados semelhantes podem ser encontrados na literatura [Adler *et al.* – 1996], os quais atribuíram essas emissões às transições dos sub-níveis dos pontos quânticos, portanto estão claramente associadas à ocorrência do fenômeno de preenchimento de níveis. Os picos em 1.414 e 1.51 eV são atribuídos as emissões da *wetting layer* e da barreira de GaAs.

Uma significativa característica observada nos espectros de fotoluminescência de todas as amostras aqui investigadas é a total ausência do deslocamento de energia dos picos de PL. Esta propriedade está relacionada à ausência dos efeitos de renormalização do *band gap* e do *band bending* com o aumento da densidade de excitação. O primeiro efeito é esperado para sistemas de pontos quânticos não dopados [Schmitt-Rink *et al.* – 1987, Adler *et al.* – 1995]. Entretanto, de acordo com nosso conhecimento, não existe na literatura estudos referentes a estes fenômenos em pontos quânticos dopados. Segundo a ref. [Schmitt-Rink *et al.* – 1987] o efeito de renormalização é reduzido nas nanoestruturas devido ao confinamento, de modo que a renormalização do *band gap* adquire valores desprezíveis nos pontos quânticos. A ausência do *band bending* pode ser explicada ao considerarmos que se ao menos metade dos portadores da camada de GaAs dopada migrassem para os pontos quânticos, teríamos que a densidade areal de portadores não balanceada nos pontos seria de no máximo $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Como a densidade de pontos quânticos nas amostras aqui investigadas é da ordem $2,7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, estima-se que cada ponto teria em média mais de dois portadores confinados. Com este nível de dopagem é fácil imaginar que uma pequena quantidade de luz seria suficiente para depletar os

portadores confinados nos pontos quânticos situados na região iluminada. Diferentemente do que ocorre nos poços quânticos assimétricos, onde os portadores depletados tendem a ser rapidamente repostos por processo de difusão, das regiões vizinhas não iluminadas, nos pontos quânticos, devido às características das amostras e da temperatura em que o experimento foi realizado, os portadores das regiões vizinhas à área iluminada, não seriam transferidos por tunelamento ou por saltos sobre a barreira, para a região depletada. Consequentemente, o campo elétrico devido ao acúmulo de carga seria eliminado em baixas densidades de excitação, como resultado, o efeito de *band bending* não seria observado no intervalo de excitação investigado. Assim sendo, em termos práticos, nas condições em que as medidas de PL foram realizadas, podemos considerar que os pontos quânticos situados na região central do *spot* de excitação, não apresentam cargas não compensadas, podendo assim ser tratados como pontos quânticos não dopados. Este aspecto é muito importante para a descrição da dinâmica de portadores via equações de taxa que se seguirá na próxima seção.

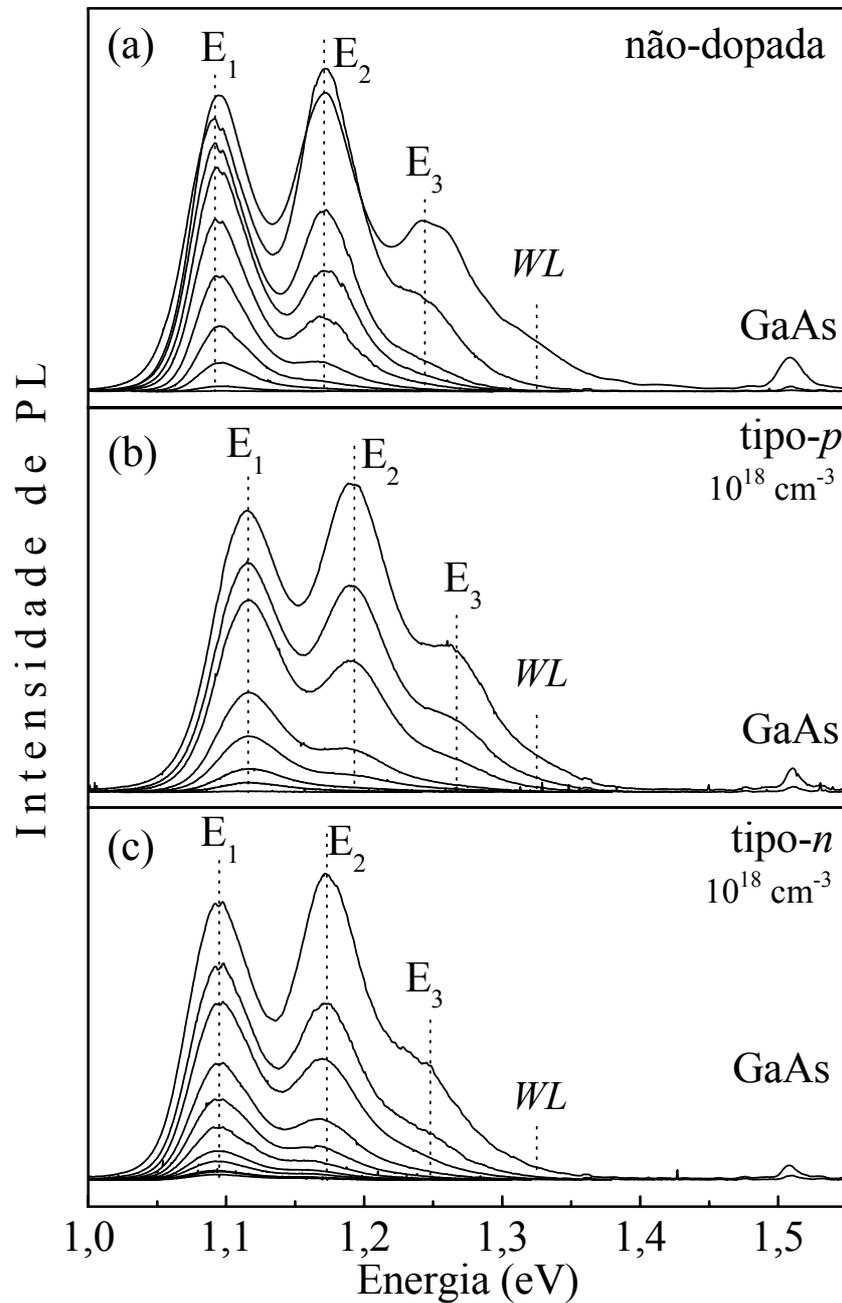


Figura 5.2: Espectros de PL das amostras de pontos quânticos (a) não-dopado e dopados (b) tipo- p e (c) tipo- n obtidos em diferentes densidades de excitação, variando de 0,1 a 60 kW/cm^2 . E_1 , E_2 e E_3 indicam, respectivamente, as energias de transições do estado fundamental, do primeiro e segundo estados excitados do SAQD. WL e $GaAs$ indicam as transições eletrônicas da *wetting layer* e da barreira de $GaAs$.

5.3 – Modelamento dos resultados de fotoluminescências em SAQDs dopados

Com o objetivo de investigar mais detalhadamente os processos de relaxação de portadores fotoexcitados em pontos quânticos dopados, realizamos medidas de fotoluminescência em função da densidade de excitação. Os resultados destas medidas foram modelados por meio de um conjunto de equações de taxas acopladas, as quais descrevem a densidade de portadores na barreira de GaAs, na *wetting layer* e nos estados excitados dos pontos quânticos.

Equações de taxa acopladas têm sido usadas com êxito para descrição global dos comportamentos dinâmicos dos mais diversos sistemas físicos [Carroll – 1990] e mesmo em outras áreas do conhecimento [Wu – 2001]. Seu uso se justifica por ser a forma mais simples de tratar sistemas complexos onde o número de componentes obriga a utilização de uma teoria de campo médio. As equações de taxa são comumente usadas para descrever experimentos de fotoluminescência resolvida no tempo [Kapon – 1999], eletroluminescência [Adler *et al.* – 1996], catodoluminescência [Carroll – 1990] e fotocorrente [Monte *et al.* – 2003]. Recentemente, de Sales *et al.* [de Sales *et al.* – 2003a] modelaram experimentos de PL em uma amostra contendo uma densidade superficial variável de pontos quânticos. Com esse procedimento os autores puderam determinar o comportamento da taxa de captura de portadores pelos pontos quânticos em função da densidade de pontos e estimar a seção de choque de captura por ponto quântico na amostra. O modelo de equações de taxa usado nesse trabalho não considerava os sub-níveis do ponto quântico, ou seja, consideraram o sinal de PL proveniente da camada de pontos quânticos, integrado espectralmente sobre todos os estados. Para simular corretamente o

processo de relaxação dos níveis excitados de mais alta energia, um conjunto mais detalhado de equações de taxa acopladas deve ser usado. Deste modo, para descrever a emissão de cada um dos diferentes níveis individualmente é necessário considerar que cada sub-nível do ponto quântico troca portador com os outros níveis existentes.

Para que um conjunto de equações de taxa acopladas descreva adequadamente a dinâmica de portadores em heteroestruturas semicondutoras, alguns cuidados devem ser tomados. Em se tratando de uma teoria de campo médio a influência da variação espacial do *spot* de excitação, representado pelo perfil gaussiano do *spot* do laser, deve ser considerado ou evitado no modelo. No primeiro caso, a variação espacial da intensidade de bombeio deve ser integrada espacialmente de maneira explícita nas equações. Uma integração espacial do perfil da densidade de portadores tem resultado equivalente, entretanto este procedimento só funciona nos casos onde se verifica apenas uma linha de emissão. Este procedimento foi adotado no estudo das amostras de poços quânticos dopados, apresentado no Capítulo 4. Como no presente caso, os espectros de PL são compostos de múltiplas emissões de PL, foi necessário tornar o bombeio aproximadamente constante sobre a superfície da amostra. Para isso, o feixe de laser foi focalizado na superfície da amostra em um *spot* cuja largura gaussiana foi de 45 μm . A variação da intensidade de excitação causada pela forma gaussiana do feixe foi evitada ao se analisar somente a parte central da distribuição espacial da fotoluminescência, usando para isso um *pinhole* no plano da imagem. Deste modo, a intensidade de excitação variou de apenas 10% ao longo da área analisada, minimizando assim a influência do *spot* gaussiano [de Sales *et al.* – 2003a, Cingolani *et al.* – 1990]. Nesta nova configuração a densidade de excitação máxima alcançada foi menor que as usadas nos espectros mostrados nas Figuras 5.1 e 5.2, de modo que os portadores tiveram acesso a um número menor de estados dentro

dos SAQDs e, portanto, somente três estados excitados dos pontos quânticos foram detectados. Nesta configuração a densidade de excitação foi variada de 0,2 a 9 kW/cm².

A Figura 5.3 mostra os espectros de fotoluminescência das amostras de pontos quânticos dopados tipo-*p* ((a) e (b)) e tipo-*n* ((c) e (d)) obtidos com densidade de excitação de 9 kW/cm², de acordo com o procedimento descrito no parágrafo anterior. As linhas cheias representam o melhor ajuste dos dados experimentais (círculos abertos) usando curvas gaussianas, enquanto as linhas tracejadas representam cada uma das emissões de PL provenientes dos diferentes sub-níveis (*i*) dos pontos quânticos. Para investigar com mais detalhes as transições e relaxações dos sub-níveis (*i*) dos pontos quânticos como função da densidade de excitação, todas as curvas de PL obtidas no intervalo de excitação de 0,2 a 9 kW/cm² foram ajustadas de acordo com o método mostrado na Figura 5.3. O resultado da intensidade de fotoluminescência espectralmente integrada, relacionado a cada uma das emissões de PL, em função da densidade de excitação para todas as amostras aqui investigadas, são mostrados nas Figuras 5.4 e 5.5 (b). A Figura 5.5 (a) mostra o espectro de PL da amostra de pontos quânticos não-dopados. Nestas figuras as emissões provenientes dos estados fundamental (E_1), primeiro (E_2) e segundo excitado (E_3) são representados pelos símbolos ■, • e ▲, respectivamente.

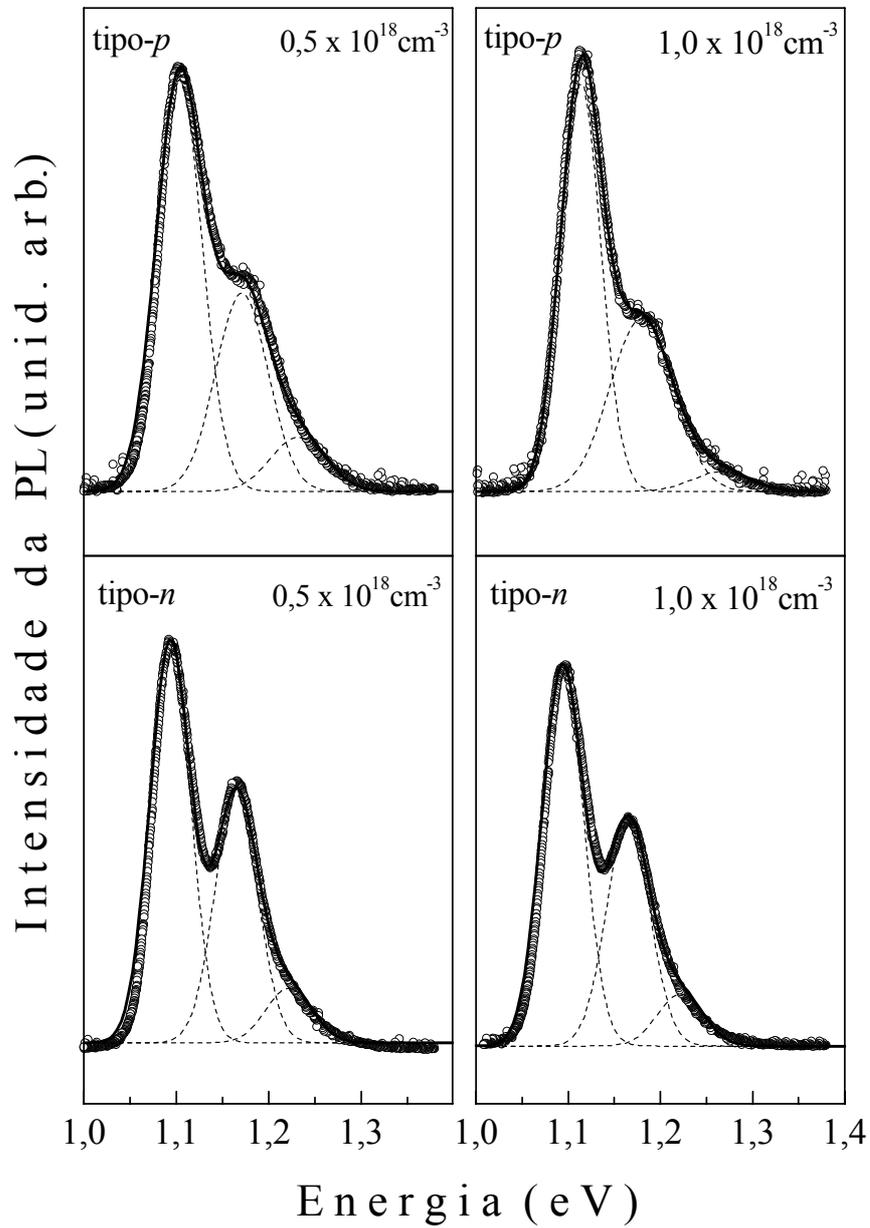


Figura 5.3: Espectros de PL das amostras dopadas e obtidas com densidade de excitação de 9 kW/cm^2 . As linhas sólidas representam o melhor ajuste dos dados experimentais (círculos abertos) utilizando-se curvas gaussianas. As linhas tracejadas representam as emissões dos diferentes sub-níveis dos pontos quânticos.

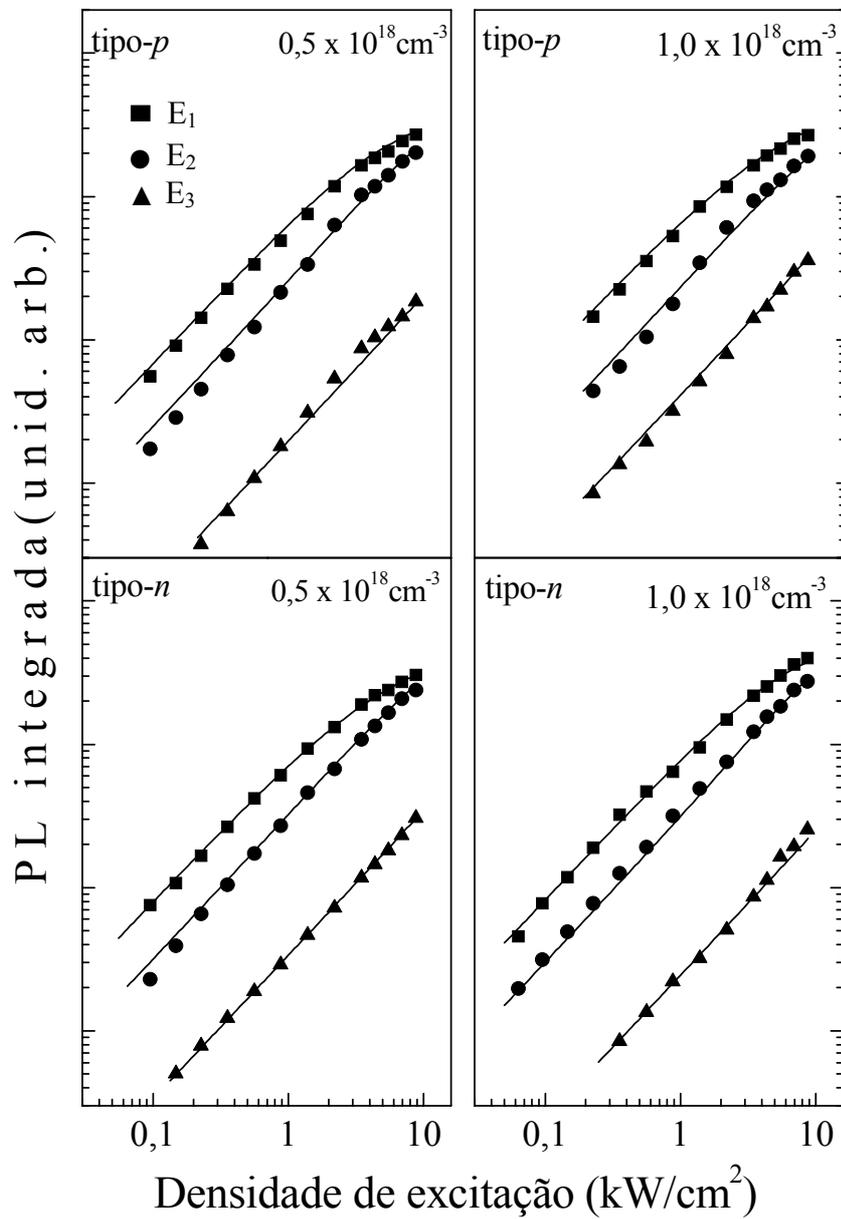


Figura 5.4: Dependência da intensidade de PL integrada em função da densidade de excitação das amostras pontos quânticos dopados em escala *log-log* (obtidos a partir dos ajustes dos espectros de PL). As linhas sólidas são o resultado da simulação usando as equações de taxa. Os símbolos \blacksquare , \bullet e \blacktriangle representam respectivamente o primeiro, segundo e terceiro sub-nível dos SAQDs.

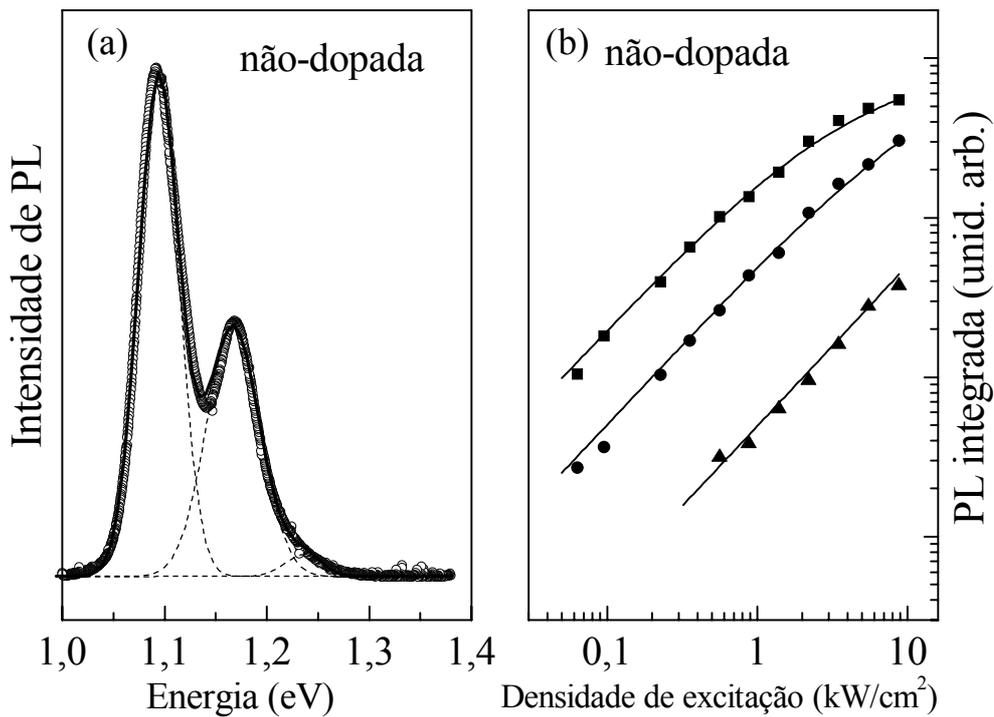


Figura 5.5: (a) Espectros de PL das amostras não-dopadas e obtido com densidade de excitação de 9 kW/cm^2 . As linhas sólidas representam o melhor ajuste dos dados experimentais (círculos abertos) utilizando-se curvas gaussianas. As linhas tracejadas representam as emissões dos diferentes sub-níveis dos pontos quânticos. (b) Dependência da intensidade de PL integrada em função da densidade de excitação da amostra de pontos quânticos não-dopados em escala *log-log* (obtidos a partir dos ajustes dos espectros de PL). As linhas sólidas são resultados da simulação usando as equações de taxa. Os símbolos ■, ● e ▲ representam respectivamente o primeiro, segundo e terceiro sub-nível dos SAQDs.

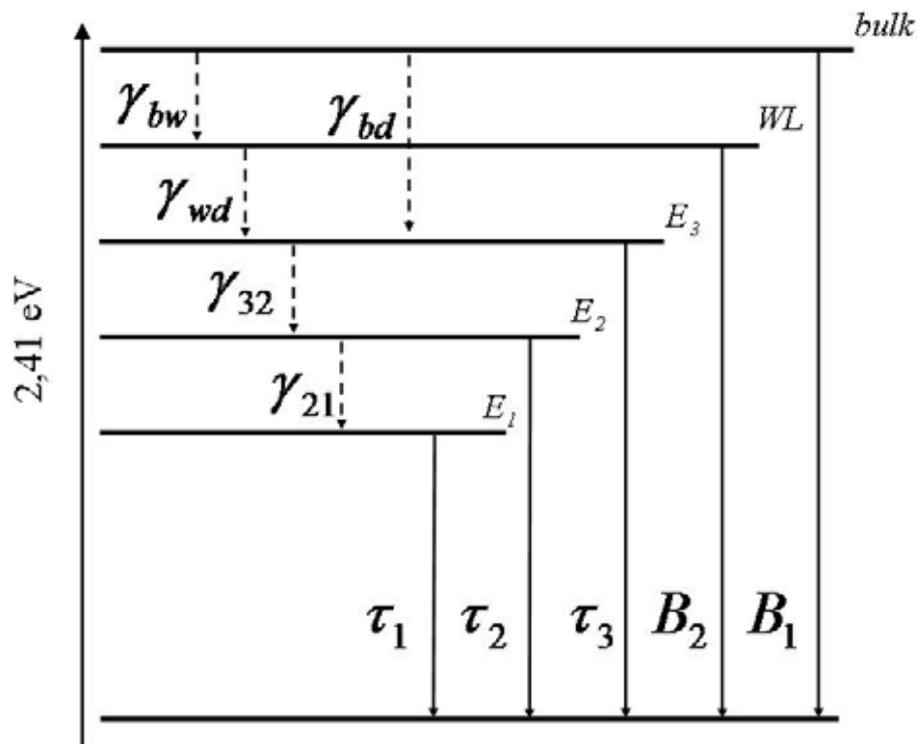


Figura 5.6: Esquema de níveis usados para descrever a dinâmica da relaxação de portadores no sistema SAQDs. São cinco os níveis: *bulk*, *wetting layer* (*WL*), E_1 , E_2 e E_3 , com seus respectivos coeficientes de taxas de relaxação: γ_{bw} (transferência da barreira para a *wetting layer*), γ_{bd} (transferência da barreira para os SAQDs), γ_{wd} (transferência da *wetting layer* para os SAQDs), γ_{32} (transferência do terceiro estado dos SAQDs para o segundo) e γ_{21} (transferência do segundo estado dos SAQDs para o primeiro). B_1 e B_2 são os coeficientes de recombinação radiativa para a barreira e *wetting layer* respectivamente. Os tempos de vida dos sub-níveis são representados por τ_1 , τ_2 e τ_3 respectivamente.

A fim de descrever os resultados de fotoluminescência mostrados nas Figura 5.4 e 5.5 (b), um conjunto de equações de taxa acopladas foi escrito baseado nas transições eletrônicas propostas na Figura 5.6. A seta do lado esquerdo da figura representa a energia fornecida pelo laser para excitar os portadores na barreira de GaAs. Nesse processo, fótons provenientes do laser de excitação penetram na superfície da amostra a uma profundidade definida essencialmente pelo comprimento de absorção do GaAs (≈ 100 nm para 514,5 nm). Admitimos que os fótons que penetram na heteroestrutura criam pares elétron-buracos a uma taxa G por cm^3 . A taxa de geração pode ser expressa em termos da densidade de excitação I , da refletividade R e da energia dos fótons $h\nu$ como $G = (1 - R)/h\nu$. Consideramos que uma vez gerados, os portadores são transferidos e capturados pelos níveis de menor energia, em pares elétron-buracos, sofrendo em seguida sucessivos processos de relaxação (relaxação do tipo cascata – ver Figura 5.6) até atingir o nível no qual ele se recombina radiativamente, produzindo um fóton detectável. Mesmo que a emissão da *wetting layer* não esteja presente nos espectros, admitimos, com o intuito de tornar o cálculo das taxas o mais geral possível, cinco reservatórios de portadores: barreira, *wetting layer* e os três estados dos SAQDs. Para os dois primeiros reservatórios de portadores (barreira e *wetting layer*) consideramos dois coeficientes de recombinação bimolecular, B_1 e B_2 . O fator $B_1 = 6.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, usado em nosso modelo, foi encontrado a partir do valor conhecido para o *bulk* de GaAs a 300 K ($7.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$), expresso em termos da densidade superficiais de portadores, levando-se em conta o comprimento de absorção do GaAs para a linha de 514,5 nm além da correção com a temperatura dada por $B_0(300/T)^{3/2}$ a 77 K. O valor areal de $B_2 = 3,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ corresponde ao valor para o *bulk* de InAs de $2,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ (77 K) obtido por Gelmont *et al.*, [Gelmont *et al.* – 1982].

Como pode ser observado na Figura 5.6, os coeficientes de relaxação dos estados do contínuo para os estados bidimensionais e zero-dimensionais são representados respectivamente por γ_{bw} e γ_{bd} . A transferência da barreira para a *wetting layer* deve depender da fração de cobertura desta, pelos pontos quânticos. Assim, se consideramos N como sendo a densidade de pontos quânticos por cm^2 e N_{max} como a maior densidade de pontos alcançada no processo de crescimento, a fração de cobertura da *WL* é dado por N/N_{max} . Então, os portadores que chegam diretamente na *wetting layer*, sem serem influenciados pelos pontos são capturados a uma taxa $\gamma_{bw}(1 - N/N_{max})n_b$. Estimamos o valor de $N_{max} = 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Para isso foi considerado que quando a *wetting layer* está completamente coberta por pontos quânticos a distância média, centro-a-centro, entre eles deve ser da ordem do tamanho do ponto (34 nm de diâmetro), como estimado pelas condições de crescimento.

Apesar do conhecimento da existência de pelo menos quatro sub-níveis nos pontos quânticos aqui estudados, consideramos por simplificação que os portadores gerados na barreira de GaAs e provenientes da *wetting layer* são transferidos diretamente para o nível de mais alta energia, observado, ou seja, o nível E_3 . A transferência de portadores da *WL* para E_3 dos SAQDs foi representada pelo coeficiente γ_{wd} . As taxas de relaxação intersub-níveis dos SAQDs foram descritas por γ_{32} e γ_{21} , enquanto que o tempo de vida dos portadores confinados nestes sub-níveis foram representados por τ_3 , τ_2 e τ_1 .

Por apresentar uma densidade de estados discreta, cada nível de energia dos pontos quânticos suporta um determinado número de portadores, sendo esse número limitado pela degenerescência (g) do estado, dada por $[g_j = 2(i)]$ ($i = 1$ para o estado o fundamental). O valor finito do número de portadores que ocupam os níveis de energia dos SAQDs é o

responsável pelo fenômeno do preenchimento de estados – *state filling* (ver Figura 5.2). Para descrevermos esta limitação, foi admitido que os coeficientes que representam as taxas de transferência para os pontos (γ_{bd} e γ_{wd}) e entre os níveis sub-níveis dos mesmos (γ_{32} e γ_{21}) são proporcionais ao número médio de estados vazios nos pontos, dado por $\left(1 - \frac{n_i}{g_i N}\right)$ e a densidade $n_{(i-1)}$ de portadores nos diferentes níveis, na qual N é a densidade superficial de SAQDs. O termo $n_i / g_i N$ representa a fração média de ocupação de um determinado nível (i) dada por $f_d^{(i)}$.

Com base no esquema mostrado na Figura 5.6, propomos que o conjunto de equações que representam a densidade de portadores do sistema é dado por:

$$\frac{dn_b}{dt} = G - \gamma_{bw}(1 - N / N_{\max})n_b - \gamma_{bd}\left(1 - f_d^{(3)}\right)n_b - B_1 n_b^2 \quad (5.1)$$

$$\frac{dn_w}{dt} = \gamma_{bw}(1 - N / N_{\max})n_b - \gamma_{wd}\left(1 - f_d^{(3)}\right)n_b - B_2 n_w^2 \quad (5.2)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = (\gamma_{bd} + \gamma_{wd})\left(1 - f_d^{(3)}\right)n_b - \gamma_{32}\left(1 - f_d^{(2)}\right)n_3 - \frac{n_3}{\tau_3} \quad (5.3)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \gamma_{32}\left(1 - f_d^{(2)}\right)n_3 - \gamma_{21}\left(1 - f_d^{(1)}\right)n_2 - \frac{n_2}{\tau_2} - A_2 g_2 \left(f_d^{(2)} - \frac{1}{3}\right) \frac{n_2}{\tau_2} \quad (5.4)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \gamma_{21}\left(1 - f_d^{(1)}\right)n_2 - \frac{n_1}{\tau_1} - A_1 g_1 \left(f_d^{(1)} - \frac{1}{12}\right) \frac{n_1}{\tau_1} \quad (5.5)$$

A Equação 5.1 representa os portadores gerados na barreira de GaAs a uma taxa G . O segundo termo desta equação descreve a taxa de transferência de portadores da barreira,

que são capturados pela *wetting layer*. O valor tomado para $\gamma_{bw} = 5.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, corresponde ao inverso do tempo necessário para que a luminescência transiente da *WL* atinja seu valor máximo (*rise time*) [Adler *et al.* – 1996]. O último termo da Equação 5.1 representa a taxa de recombinação radiativa na barreira de GaAs.

A Equação 5.2 descreve a densidade de portadores na *wetting layer*. A taxa de transferência de portadores da *wetting layer* para os pontos quânticos, γ_{wd} , depende somente da disponibilidade de portadores na *WL* e dos estados vazios nos pontos quânticos, correspondendo ao processo de captura via relaxação por fônons. Na simulação dos resultados de PL não tivemos sucesso ao considerar esta transferência. Os melhores resultados foram obtidos desprezando-se totalmente este coeficiente, e considerando que a captura dos portadores pelos pontos quânticos se faz diretamente da barreira de GaAs para os pontos quânticos, via emissão de fônons, como observado também por Ohnorsorge *et al.* [Ohnorsorge *et al.* – 1996]. Esta suposição explica o porquê do não aparecimento do pico de PL da *wetting layer* nos espectros das amostras aqui mostrados. As emissões de PL da *WL* só irão surgir nos espectros quando todos os estados eletrônicos dos pontos quânticos estiverem ocupados, de modo que os portadores adicionais, chegando aos pontos, não poderão ser capturados e acabam sendo transferidos para a *wetting layer*, onde se recombinam.

As Equações 5.3 – 5.5 descrevem as densidades de portadores nos estados 3, 2 e 1, dos pontos quânticos. Os termos positivos do lado direito destas equações representam as taxas de captura dos portadores advindos de outros estados de maior energia, enquanto os termos negativos descrevem as perdas de portadores, por relaxação e recombinação.

Como discutido no Capítulo 2, em sistemas nos quais os portadores não estão correlacionados, a recombinação radiativa (R_r) é proporcional à probabilidade de um

elétron encontrar um buraco. Assim, $R_r \propto n^2$ quando a densidade de elétrons é igual à de buracos ($p = n$). Diferentemente, no caso dos pontos quânticos, o processo radiativo não depende da probabilidade de um elétron encontrar um buraco, uma vez que eles estão espacialmente sobrepostos dentro do ponto quântico. Então, a taxa de recombinação radiativa nos SAQDs foi tomada como sendo linearmente dependente da densidade de portadores confinados nos pontos. Desta forma, o conjunto de equações foi resolvido para a barreira de GaAs, para a *wetting layer* e para os estados excitados dos pontos quânticos. A fotoluminescência emergindo de cada um destes níveis de energia é dada por

$$\begin{aligned}
 I_{PL}^{(b)} &= kB_1 n_b^2 \\
 I_{PL}^{(w)} &= kB_2 n_w^2 \\
 I_{PL}^{(3)} &= k(n_3 / \tau_3) \\
 I_{PL}^{(2)} &= k(n_2 / \tau_2) \\
 I_{PL}^{(1)} &= k(n_1 / \tau_1)
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

onde k é uma constante usada para converter as taxas de recombinação radiativa calculada em valores medidos. O número k incorpora fatores experimentais como geometria das lentes, resposta espectral do detector, saída do espectrômetro, eletrônica, etc. Em todo intervalo de comprimento de onda do experimento estes valores não variaram apreciavelmente para as diferentes estruturas e, portanto, foi tomado o mesmo valor de k para todas as equações acima e para todas as amostras.

As Equações 5.6 foram usadas para simular os resultados experimentais. Para isso as Equações 5.2 – 5.5 foram resolvidas no regime de estado estacionário $\left(\frac{dn_i}{dt} = 0 \right)$, de modo

que para cada valor de densidade de excitação, foi calculado um valor de $I_{PL}^{(i)}$. Para obtermos as raízes desse sistema de equações não lineares e acopladas, lançamos mão do método multidimensional de Newton-Raphson [Press *et al.* – 2007] e desenvolvemos um programa, em linguagem Fortran, para implementá-lo.

As linhas sólidas das Figuras 5.4 e 5.5(b) correspondem às simulações usando parâmetros da literatura e outros escolhidos com objetivo de ajustar os resultados experimentais (veja Tabela 5.1). É observado que o conjunto de parâmetros escolhidos é capaz de descrever simultaneamente a evolução da intensidade de PL de todos estados excitados dos pontos quânticos em função da densidade de excitação.

Uma primeira tentativa para descrever os dados de PL apresentados nas Figuras 5.4 -5.5 (b) foi realizada sem o uso do último termo das Equações 5.4 e 5.5. Contudo, os resultados não foram satisfatórios. Este termo indica que existe um processo não radiativo operando dentro da região da imagem de fotoluminescência analisada (região definida na imagem da amostra projetada no *pinhole*). Para determinar esta perda, seguimos a mesma hipótese desenvolvida por de Sales [de Sales – 2003b], ou seja, admitimos que esta perda está associada à presença de emissão espontânea amplificada (do inglês *amplified spontaneous emission* – ASE), na direção paralela ao plano dos pontos quânticos. Com a presença de ASE no plano dos SAQDs, o número de fótons que podem escapar pela superfície da amostra, gerando o sinal de PL detectável, é reduzido. Como o processo de ASE está relacionado com a quantidade de luz gerada na camada dos SAQDs, é correto afirmar que este processo é proporcional a intensidade de luz provenientes dos pontos quânticos, que por sua vez é composta pelos fótons provenientes dos diferentes estados quânticos dos SAQDs. Como o número de fótons emitidos depende da densidade de ocupação do estado emissor (densidade de estados) podemos escrever que o processo de

$ASE \propto g_i f_d^{(i)} \frac{n_i}{\tau_i}$. Para sermos mais precisos, no contexto da emissão espontânea amplificada, é necessário levar em conta o fator de ocupação limite para a inversão de população no estado fundamental dos pontos quânticos [Klimov *et al.* – 2000)]. Assim, a inversão de população no estado fundamental ocorrerá quando $f_d^{(1)} > \frac{1}{12}$. Então, substituindo $f_d^{(1)}$ por $\left(f_d^{(1)} - \frac{1}{12}\right)$ na expressão anterior, determinamos o último termo das Equações 5.4 e 5.5, sendo A_i uma constante de proporcionalidade.

Com base na discussão acima, podemos concluir que o coeficiente da taxa de recombinação efetiva dos portadores no estado fundamental é dado por:

$$\gamma_{ef}^{(1)} = \frac{1}{\tau_1} + A_1 g_1 \left(f_d^{(1)} - \frac{1}{12}\right) \frac{1}{\tau_1} \quad (5.7)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação está relacionado à recombinação radiativa e o segundo à não-radiativa. A Figura 5.7 mostra o tempo de vida dos portadores ($\tau_{ef}^{(1)} = 1/\gamma_{ef}^{(1)}$) em função da densidade de excitação para as amostras de pontos quânticos não-dopado, dopados tipo-*p* e tipo-*n* com a dopagem de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Comportamentos semelhantes são observados para as amostras dopadas com concentração de $0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Note que, no intervalo de baixa excitação, o tempo de vida sofre um pequeno aumento quando comparado com seu valor calculado (930 ps – para a amostra não dopada) na ausência de ASE. Neste regime, o fator de ocupação é menor que 1/12, e o último termo da Equação 5.7 torna-se um termo de geração. Desta maneira o processo de reciclagem de fótons atua no lugar do ASE, e os mecanismos internos de emissão e reabsorção fazem

com que o sistema permaneça mais tempo no estado excitado aumentando consequentemente τ_{ef} . Já no intervalo de mais alta excitação τ_{ef} diminui. Este comportamento é esperado, uma vez que quanto mais intensa a emissão amplificada entre os pontos, menor será o tempo de vida dos portadores, tendo em vista que o tempo de vida é inversamente proporcional ao fluxo de fótons.

Como pode ser observado na Tabela 5.1, o coeficiente da taxa de captura (γ_{bd}), de portadores provenientes da barreira pelos pontos quânticos, é pelo menos duas vezes maior na amostra não-dopada quando comparada com as amostras dopadas tipo-*p* e tipo-*n*. Uma possível explicação para esta diferença pode estar relacionada ao fato de que, embora tenhamos admitido que os pontos quânticos na região central do *spot* de excitação estejam completamente depletados, isto pode não ser inteiramente verdade no regime de mais baixa excitação. Como discutido no Capítulo 4, a taxa de tunelamento de portadores da barreira para o poço é proporcional a: $(n_0 - n) \exp(-D_b \sqrt{n})$. Contudo, diferentemente do sistema de poço quântico, onde não existe limitação do número de portadores por estado e consequentemente o tunelamento só cessará quando o poço estiver completamente vazio ($n_0 = n$). No sistema de pontos quânticos o tunelamento só ocorrerá quando os pontos possuírem *band bending* (carga residual diferente de zero) e ainda assim possuírem estados permitidos. Ou seja, só ocorrerá no regime de excitação de intermediário para baixo. Assim a probabilidade da existência de pontos quânticos carregados poderia reduzir a taxa de captura das amostras de pontos quânticos dopados, como observado. Na Tabela 5.1 também é mostrado uma comparação entre os valores dos tempos de vida e de relaxação aqui obtidos, com os valores encontrados experimentalmente por Adler *et al.* (entre parênteses na tabela) para uma mostra de pontos quânticos de InAs/GaAs não dopada, com dimensões menores que as nossas.

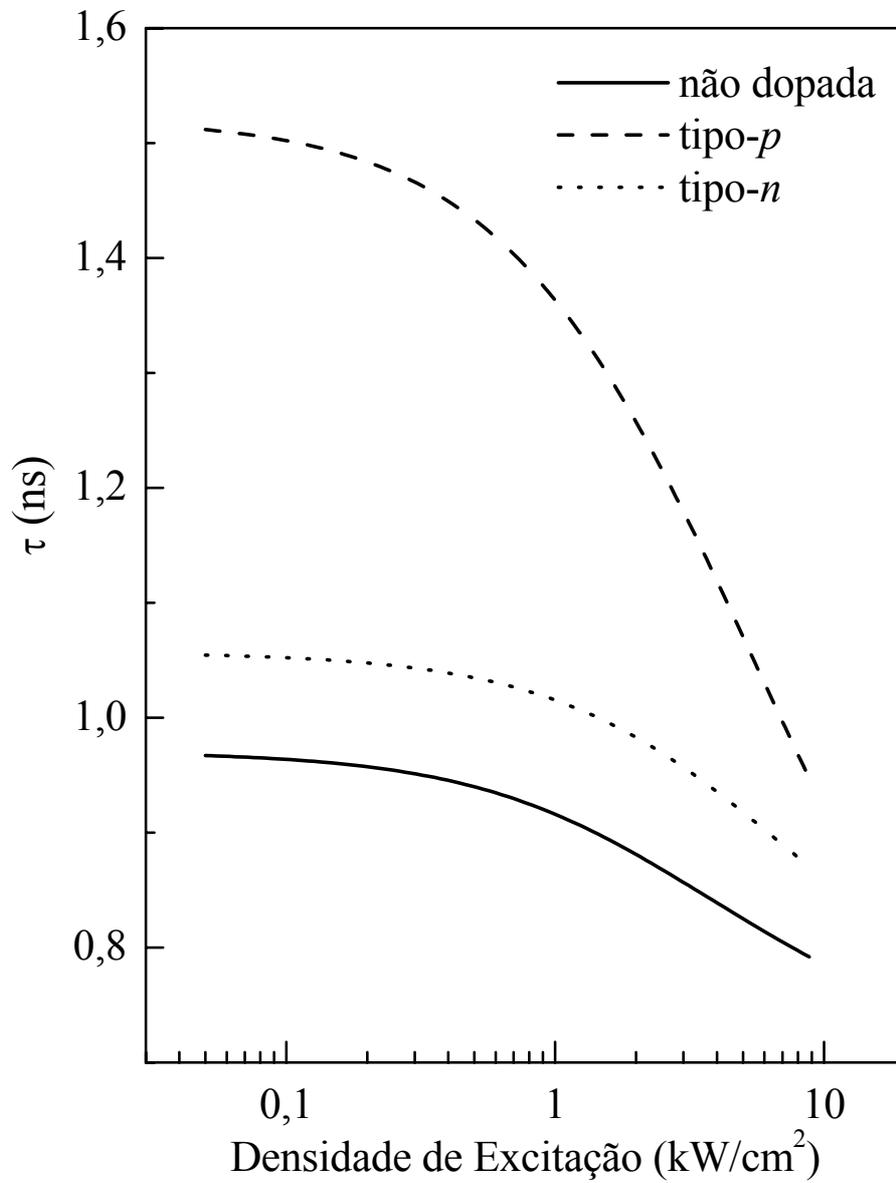


Figura 5.7: Tempo de vida efetivo ($\tau_{ef} = 1/\gamma_{ef}$) em função da densidade de excitação, para os pontos quânticos não-dopados (linha sólida), dopados tipo- p (linha tracejada) e tipo- n (linha pontilhada) com dopagem de $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Note que os valores do tempo de vida do estado fundamental são aproximadamente iguais, entretanto os tempos de vida e os tempos de relaxação dos níveis E_2 e E_3 divergem ligeiramente. Estas diferenças podem estar associadas às diferenças de energia entre estes níveis. No trabalho de Adler elas são da ordem de 90 meV enquanto que no nosso caso são de 70 meV.

Tabela 5.1: Valores dos parâmetros do sistema de equações de taxa acopladas utilizados em nossa simulação.

Parâmetro	Tipo- n $5,0 \times 10^{17}$	Tipo- n $1,0 \times 10^{18}$	Não dopada	Tipo- p $5,0 \times 10^{17}$	Tipo- p $1,0 \times 10^{18}$	Unidade
B_1			6,4			$10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s}$
B_2			3,6			$10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s}$
γ_{bw}			4,0			10^{10} s^{-1}
γ_{wd}			desprezível			
γ_{bd}	4,7	5,7	11,3	4,0	4,0	10^9 s^{-1}
$\tau_{32} = 1/\gamma_{32}$	1,4	1,2	2,5 (55)	1,5	1,5	ps
$\tau_{21} = 1/\gamma_{21}$	120	100	55 (135)	120	120	ps
τ_3	37	55	125 (52)	67	34	ps
τ_2	280	250	220 (116)	300	300	ps
τ_1	1000	1000	930 (970)	1300	1300	ps

(*) [Adler *et al.* – 1996]

5.3 – Transporte lateral de energia em SAQDs

Com o objetivo de entender melhor o processo não radiativo presente no plano dos pontos quânticos, como previsto nas equações de taxa, apresentamos nesta seção um estudo referente a este fenômeno. A ocorrência de transferência de energia entre pontos quânticos vizinhos é de conhecimento geral. Entretanto, os mecanismos que levam a este fenômeno podem ser diversos, dependendo principalmente da morfologia das amostras e das condições de medida. Por exemplo, no regime de alta temperatura o transporte de energia pode ser por meio da transferência de portadores termicamente ativados por cima da barreira de potencial dos pontos quânticos. Já a transferência de energia em pontos quânticos em matriz de vidro é governada por interação dipolo-dipolo (processo de Förster) [Crooker *et al.* – 2002] ou por reciclagem de fótons [Marti *et al.* – 2002]. O tunelamento de portadores entre pontos quânticos vizinhos também tem sido usado para explicar tal transferência. Entretanto, o tunelamento só é efetivo quando existe sobreposição significativa da função de onda dos portadores confinados em pontos quânticos adjacentes. Recentemente, foi verificado que a transferência de energia entre pontos quânticos distantes poderia ser assistida por emissão espontânea amplificada [de Sales *et al.* – 2003b]. Os resultados das simulações apresentadas na seção anterior vão ao encontro desta hipótese. Assim, investigamos a validade desta proposição. Para isso, realizamos medidas de micro-luminescência resolvida espectralmente e espacialmente, em função da energia de recombinação, densidade de excitação e tamanho do *spot* de excitação.

As medidas de micro-luminescência foram realizadas com a técnica de MSST, com *spot* de excitação de 5 μm de diâmetro, com um laser de Ar⁺ sintonizado na linha 514,5 nm com densidade de excitação de 60 kW/cm². Todas as medidas foram realizadas à

temperatura de 77 K. A Figura 5.8 (lado esquerdo do painel) mostra a dependência da largura espacial da fotoluminescência (Δ), representada pelos símbolos, em função da energia de emissão para as amostras (a) não-dopada e dopadas (b) tipo-*p* e (c) tipo-*n*. Para comparação, no lado direito do painel, são mostrados os espectros de PL das mesmas amostras. Note que, para a mesma densidade de excitação a largura espacial da fotoluminescência da amostra não dopada é maior que a das amostras dopadas, principalmente para o estado E_2 . Também pode ser verificado que o máximo de Δ está exatamente na mesma energia do máximo de intensidade de luminescência. Isto significa que a maior transferência de energia ocorre no mesmo comprimento de onda que o pico de PL. O fato do valor de Δ das amostras de pontos quânticos serem muito maiores do que o tamanho do *spot* de excitação comprova que a energia está fluindo radialmente para fora, a partir do centro de excitação, tendo seu maior alcance para a amostra não dopada.

A fim de investigar se a transferência de energia é de fato assistida pelo processo de emissão espontânea amplificada, realizamos medidas da largura espacial da fotoluminescência (Δ) em função do tamanho do *spot*, mantendo a densidade de excitação constante em $0,6 \text{ kW/cm}^2$. Como discutido anteriormente no Capítulo 4, se o ganho óptico estiver presente, o fluxo de fótons migrando para fora do *spot* de excitação aumenta com a distância percorrida pelos fótons na região de ganho [Shaklee *et al.* – 1973]. Ou seja, se o *spot* de excitação do laser aumentar em diâmetro, o fluxo de fótons deverá ser amplificado e absorvido em outra região não excitada, na borda da região iluminada. Se o fluxo de fótons é suficientemente intenso de tal maneira que o estado fundamental dos pontos quânticos presentes na região excitada esteja preenchidos pela metade, então a absorção óptica vai a zero e os fótons poderão ir mais longe, até uma região onde o fluxo não consiga mais superar as perdas, limitando assim o valor de Δ . Isto implica que, para um

tamanho de *spot* constante (Δ_o) a largura da distribuição lateral de portadores (Δ) deveria aumentar com o aumento da densidade de excitação, o que de fato ocorre como pode ser observado na Figura 5.9. Conseqüentemente seria também esperado que o tamanho da região de luminescência aumentasse superlinearmente com o aumento do *spot* de excitação para uma densidade de excitação constante. Este comportamento pode ser verificado na Figura 5.10. Note também que o crescimento de Δ é maior para a amostra não-dopada quando comparada com as amostras dopada tipo-*n* e tipo-*p*, sendo ainda menor para a amostra dopada tipo-*p*. Um comportamento semelhante é verificado nas amostras dopadas com $0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e nas medidas de Δ como função da densidade de excitação.

O fato da amostra não-dopada apresentar um crescimento de Δ mais pronunciado do que as amostras dopadas, tanto para os resultados de largura espacial da fotoluminescência em função do tamanho do *spot* quanto da densidade de excitação, indica que o efeito do processo de ASE se manifesta mais fortemente nesta amostra. Este comportamento pode ser entendido levando-se em conta que, para o caso da amostra não dopada, o crescimento de Δ , quando assistido por ASE, depende do processo de emissão e reabsorção no plano dos pontos quânticos, como explicado anteriormente. Devemos lembrar que todos os fótons gerados a partir do processo de ASE terão a mesma coerência e direção de propagação do fóton gerador, de modo que só serão detectados os fótons gerados pelo processo de emissão espontânea, pois estes poderão ser emitidos em todas as direções e eventualmente escapar pela superfície da amostra, sendo então detectada.

No caso das amostras dopadas, o processo de reabsorção na borda da região excitada (região de escuro) será prejudicado, pois os pontos quânticos lá presentes já estarão carregados e, portanto no regime de transparência para os fótons ressonantes provenientes do centro do *spot*. Como resultado, tais fótons não serão reabsorvidos na

borda da região de excitação e se perderão ao longo do plano dos SAQDs, limitando assim a região fotoexcitada e conseqüentemente o valor de Δ .

O maior valor de Δ , verificado para as amostras dopadas tipo-*n*, quando comparadas com as amostras dopadas tipo-*p* pode estar associada ao diagrama de energia dos SAQDs, se os pontos quânticos aqui estudados apresentarem a mesma configuração energética das amostras estudadas na ref [Adler *et al.* – 1996] isto é, possuírem um nível de elétrons na banda de condução e vários níveis de buraco na banda de valência. Temos que, no caso das amostras tipo-*p*, existe então a probabilidade de que portadores ocupem o nível fundamental e parte do segundo estado de buraco. Deste modo, para haver reabsorção nas amostras tipo-*p*, é necessário à presença de fótons ressonantes com E_2 . Entretanto, a presença destes fótons depende da inversão de população deste estado, exigindo assim $f_d^{(2)} > \frac{1}{3}$, condição não atingida no intervalo excitação investigado. Os resultados da Figura 5.8 (b) e (c) evidenciam este fato, uma vez que, mesmo sendo a emissão de E_2 mais intensa que a do E_1 , a largura espacial da fotoluminescência deste estado é muito menor que a do fundamental.

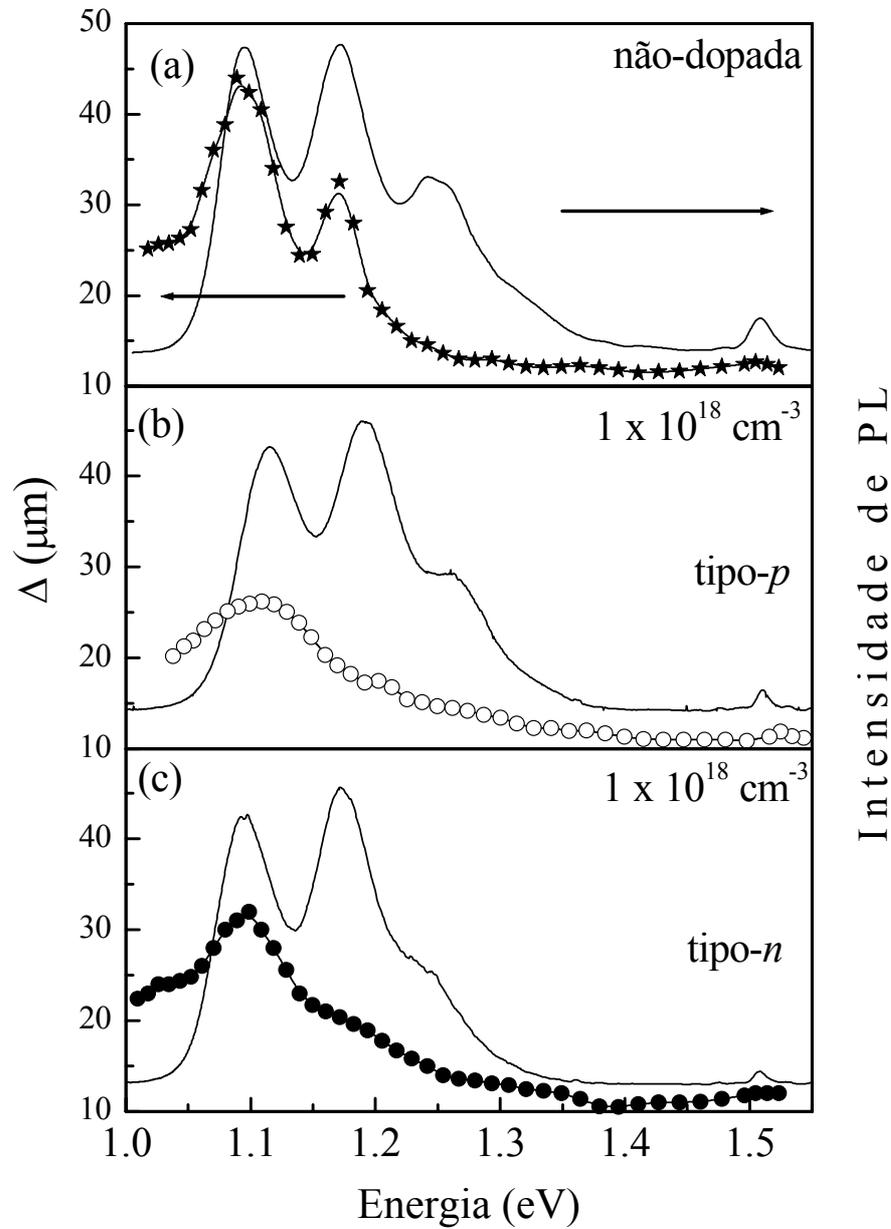


Figura 5.8: Dependência espectral de Δ (símbolos) e espectros de PL obtidos com densidade de excitação de 60 kW/cm^2 para as amostras de pontos quânticos (a) não-dopados e dopados (b) tipo-*p* e (c) tipo-*n* com dopagem de $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. As amostras dopadas tipo-*p* e tipo-*n* com $0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ apresentaram comportamentos semelhantes.

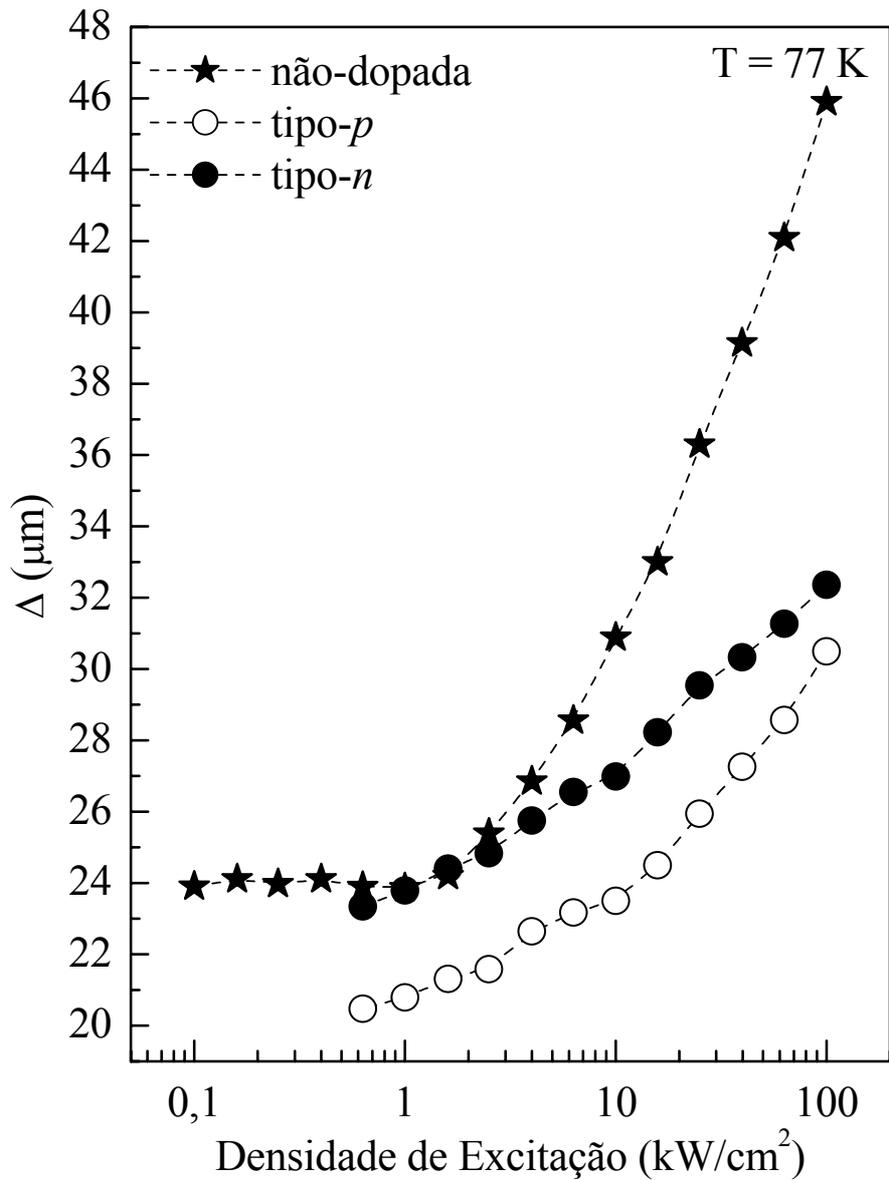


Fig 5.9: Dependência da largura Δ com a densidade de excitação, para as amostras não-dopada e dopada tipo- p e tipo- n , com dopagem de $1,0 \times 10^{18}$. As linhas são guias para os olhos. As amostras dopadas tipo- p e tipo- n com $0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ apresentaram comportamentos semelhantes.

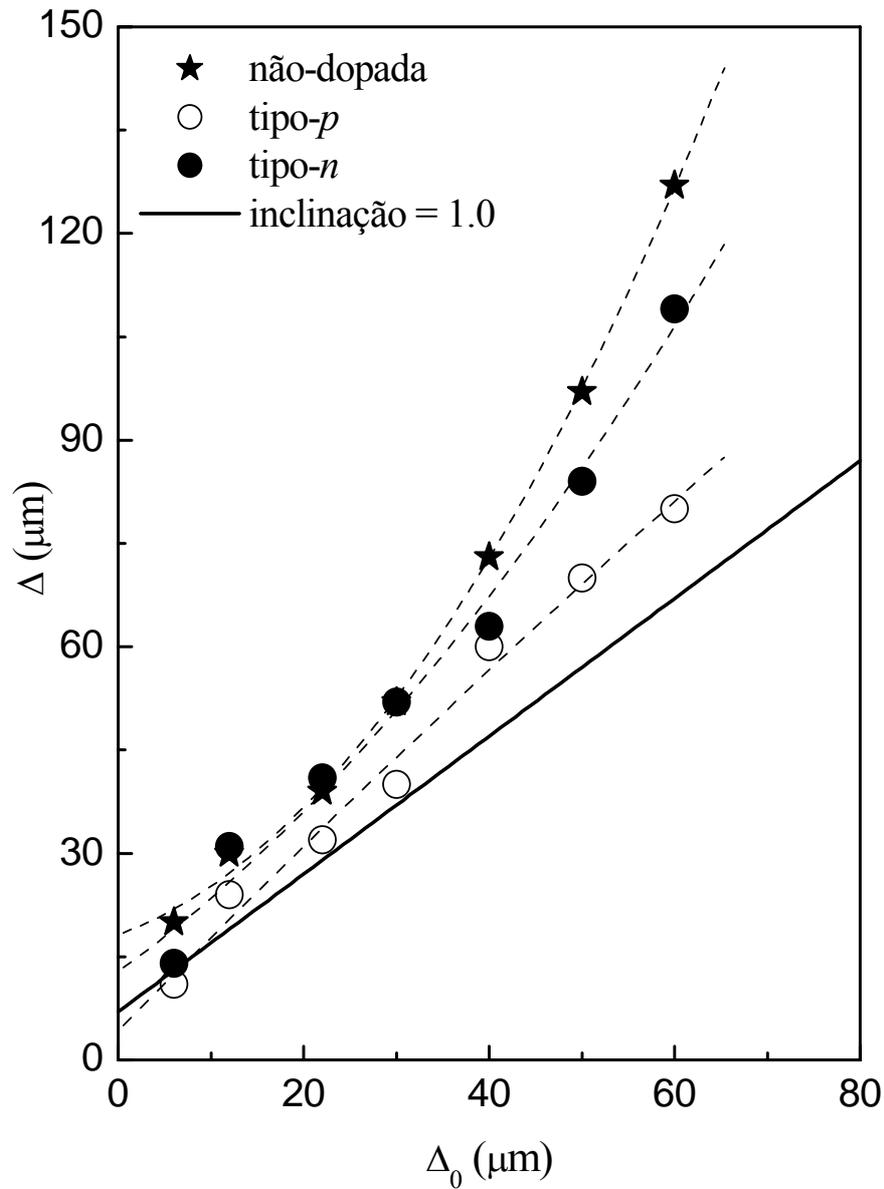


Figura 5.10: Largura espacial da fotoluminescência (Δ) em função do diâmetro do *spot* do laser de excitação. As amostras dopadas possuem dopagem de $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Para cada ponto, a potência de excitação do laser foi cuidadosamente ajustada com o objetivo de manter a densidade de excitação constante em torno de $0,6 \text{ kW/cm}^2$. A reta, com inclinação, igual a 1,0 foi introduzida para comparação. As linhas pontilhadas são guias para os olhos. As amostras dopadas tipo-*p* e tipo-*n* com $0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ apresentaram comportamentos semelhantes.

5.4 - Conclusão

Neste capítulo foram investigados a dinâmica de portadores fotoexcitados e o transporte lateral de energia em pontos quânticos de InAs/GaAs não-dopado e dopados tipo-*p* e tipo-*n* [da Cunha *et al.* 2007b]. Para isto foram empregadas medidas de fotoluminescência resolvida espectralmente e espacialmente em função da densidade de excitação, tamanho do spot de excitação. Os resultados foram modelados por um conjunto de equações de taxa acopladas representando cada um dos diferentes níveis de energia. Para simular os dados experimentais alguns parâmetros foram retirados da literatura enquanto outros foram obtidos da própria simulação. Como resultado da simulação, foi encontrado que os valores de tempo de vida e de relaxação para a amostra de pontos quânticos não-dopados estão em concordância com dados da literatura. Também foi verificado que a taxa de captura de portadores pelos pontos quânticos não-dopados é pelo menos duas vezes maior do que das amostras dopadas. Este resultado foi entendido levando-se em conta que a possibilidade da presença de carga residual nos pontos quânticos dopados dificultaria a captura de portadores. As medidas de fotoluminescência resolvidas espacialmente mostraram que o processo de ASE é o responsável pelo transporte lateral de energia entre pontos quânticos e que este se manifesta mais fortemente na amostras não-dopada.

CAPÍTULO 6

Conclusão Geral

Nesta tese investigamos a dinâmica e o transporte de portadores em sistemas de poços quânticos assimétricos (AQWs) e simétricos de InGaAs/GaAs, e SAQDs dopados e não-dopados de InAs/GaAs. Para tanto foram realizadas medidas de fotoluminescência resolvida espectralmente e espacialmente em função da densidade e largura do *spot* de excitação e energia de emissão.

Um modelo de equações de taxa acopladas foi usado para descrever a dinâmica de portadores em ambas as heteroestruturas. Na descrição da dinâmica de portadores das amostras de AQW levou-se em conta a variação da taxa de tunelamento de elétrons e buracos para o poço quântico devido à renormalização do *band gap* e *band bending*. Na simulação da dinâmica de portadores nos SAQDs foi considerado que os portadores fotogerados relaxam para o estado fundamental passando pelos estados excitados.

Para a amostra de poço quântico não dopado foi encontrado que o comprimento de difusão aumenta com a densidade de excitação. Este comportamento inesperado pode estar associado à emissão e reabsorção de fótons no poço quântico não dopado, o qual aumenta

o tempo de vida efetivo dos portadores ali confinados. Foi verificado que o comportamento do comprimento de difusão de portadores como função da densidade de excitação das amostras de AQWs é significativamente diferente do encontrado para a amostra não dopada. Apesar de ter sido encontrado um comprimento de difusão maior para amostras dopadas tipo- n quando comparada com as dopadas tipo- p , foi constatado que o coeficiente de difusão (D) é de aproximadamente $80 \text{ cm}^2/\text{s}$ para ambas as amostras dopadas. Este resultado foi explicado em termos da diferença da taxa de tunelamento de elétrons e buracos através da camada espaçadora de GaAs, a qual influencia diretamente o perfil da densidade de portadores no interior dos AQWs.

Os resultados de fotoluminescência resolvida espacialmente evidenciaram que o processo de emissão espontânea amplificada é o responsável pela transferência de energia entre os pontos quânticos. Esta hipótese foi confirmada pelos resultados da simulação, via equações de taxa. Os dados de fotoluminescência nas amostras de SAQDs revelaram que a taxa de captura de portadores pelos pontos quânticos não-dopados é, pelo menos, duas vezes maior que as dos pontos quânticos dopados. Esta diferença foi atribuída à menor eficiência do processo de absorção e re-emissão de fótons, na região não iluminada pelo laser, devido à ocupação dos estados de mais baixa energia pelos portadores provenientes da barreira dopada.

Dos dados de fotoluminescência espacialmente resolvida foi constatada uma notável diferença no comportamento da largura espacial da fotoluminescência (Δ) como função da densidade de excitação, entre as amostras dopadas e não-dopadas de poços e pontos quânticos. Verificou-se que nas amostras de poços quânticos a maior variação de Δ ocorre nas amostras dopadas, enquanto que um comportamento inverso é notado para as amostras de pontos quânticos. Esta diferença de comportamento está relacionada aos

diferentes mecanismos de transporte lateral de energia, uma vez que nas amostras de poços quânticos o transporte de energia é devido à difusão de portadores na região ativa, nas amostras de pontos quânticos esta transferência de energia se dá mediante o processo de absorção e re-emissão de fótons intensificada pela emissão espontânea amplificada.

Outra importante diferença dos resultados de fotoluminescência notada entre as amostras de poços e pontos quânticos dopados foi a total ausência de *blue shift* nas emissões de PL provenientes dos sub-níveis confinados nos pontos quânticos. A razão para a ausência desse fenômeno nas amostras de pontos quânticos dopados ainda não é clara. Provavelmente ela está associada à limitação do número de portadores confinados imposta pela densidade discreta de estados, uma vez que esta reduz o *band bending* e os efeitos de muitos corpos na renormalização do *band gap*.

Perspectivas de Trabalhos Futuros

- Estudar o efeito da variação da temperatura na dinâmica dos portadores confinados em poços quânticos dopados.
- Estudar o efeito da variação da temperatura na dinâmica dos portadores confinados em SAQDs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abanin D. A. e Levitov L. S., *Phys. Rev Lett.*, **94**, 186803 (2005).
- Adler F., Burkard M., Schweizer H., Benner S., Haug H., Klein W., Tränkle G. e Weimann G., *Phys. Status Solidi B* **188**, 241 (1995).
- Adler, F., Geiger, M., Bauknecht, A., Scholz, F., Schweizer, H., Pilkuhn, M. H., Ohnesorge, B. e Forchel A., *J. Appl. Phys.* **80**, 4019 (1996).
- Anders S., Rebohle L., Schrey F. F., Schrenk W., Unterrainer K., Strasser G., *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3862 (2003).
- Asada M., Miyamoto Y. e Suematsu Y., *IEEE J. Quantum Electron.*, **22**, 1915 (1986).
- Attaluri R. S., Annamalai S., Posani K. T., Stintz A. e Krishna S., *J. Appl. Phys.* **99**, 083105 (2006).
- Bayer, M., Stern O., Hawrylak P., Fafard S. e Forchel A., *Nature* **405**, 923 (2000).
- Bimberg D., Grundmann M., e Ledentsov N. N., *Quantum Dot Heterostructures*, Jonh Wiley & Sons, New York (1999).
- Bimberg D., Ledentsov N., *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R1063 (2003).
- Biolatti E., Iotti R. C., Zanardi P. e Rossi F., *Phys. Rev. Lett* **85**, 5647 (2000).
- Cardoso A. J. C., Morais P. C., Cox H. M., *Appl. Phys. Lett*, **68**, 1105 (1996).

- Cardoso A. J. C., Qu F., Morais P.C., Phys. Rev. B, 60, 4501 (1999).
- Carroll J. E., *Rate Equations in Semiconductor Electronics*, Cambridge University (1990).
- Cingolani, R., Ploog, K., Cingolani A., Moro, C. e Ferrara, M., Phys. Rev. B **42**, 2893 (1990).
- Chao, Y.J., Badcock T. J., Liu H. Y., Groom, K. M., Royce, R. J. Mowbray, D. J. Hopkinson M., IEEE J. Quantum Elect. **42**, 1259 (2006).
- Chaves A. S., A. Penna F. S., Worlock J. M., Weimann G. e Schlapp W., *Surf. Scie.* **170** (1-2), 618 (1986).
- Chen Y. C., Wang P., Coleman J. J., Bour D. P., Lee K. K. e Waters R. G., *IEEE J. Quantum Electron*, **27**, 1451 (1991).
- Christen J. e Bimberg D., *Phys. Rev. B* **42**, 7213 (1990).
- Crooker S. A., Hollingsworth J. A., Tretiak S. e Klimov V. I., *Phys. Rev. Lett.* **89** 186802 (2002).
- da Cunha J. F. R., Silva S. W., Morais P. C., Lamas T.E. e Quivy A. A., *J. Appl. Phys.* (aceito para publicação), (2007)(a).
- da Cunha J. F. R., Silva S. W., Morais P. C., Lamas T.E. e Quivy A. A., (em preparação), (2007)(b).
- Daruka I., Barabasi A. L., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3708 (1997).

- Delalande C., Orgonasi J., Brum J. A., Bastard G., Voos M., Weimann G. e Schlapp W., *Appl Phys. Lett.* **51**, 1346 (1987).
- Deppe D. G., Deng Q., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3536 (1998).
- Dias I. F. L., “*Fotocondutividade em ligas de AlGaAs dopadas com silício e em heteroestruturas moduladas por dopagem preparadas pela técnica de epitaxia por feixe molecular*”, tese de doutorado – UFMG (1990).
- Dingle R and Henry C H”*Quantum effects in heterostructure lasers*” US Patent Specification 3982207 (1976).
- Dingle R., Störmer H. L., Gossard A. C. e Wiegmann W., *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 665 (1978).
- de Sales F. V., da Silva S. W., Monte A. F. G., Soler M.A.G., Cruz J. M. R., da Silva M. J., Quivy A. A., Leite J. R.. e Morais P. C., *Physica Status Solidi A*, **187**, 45 (2001).
- de Sales F. V., Cruz J. M. R, da Silva S. W., Soler M.A.G., Morais P. C., da Silva M. J., Quivy A. A e Leite J. R., *J. Appl. Phys.*, **94**, 1787 (2003)(a).
- de Sales, F. V. *Estudo dos processos de transferência de energia em pontos quânticos auto-organizados de InAs/GaAs*, Tese de Doutorado, Instituto de Física, Orientador: da Silva S. W., Universidade de Brasília (2003)(b).
- de Sales F. V., da Silva S. W., Cruz J. M. R., Monte A. F. G., Soler M. A. G. , Morais P. C., da Silva M. J., Quivy A. A., *Phys. Rev. B* **70**, 235318 (2004).

- Dutta A, Oda S, Fu Y, Willander M. *Japanese Journal of Applied Physics* **39** (7B), 4647 (2000).
- Ebiko Y., Muto S., Suzuki D., Itoh S., Yamakoshi H., Shiramine K., Haga T., Unno K. e Ikeda M., *Phys. Rev. B* **60**, 8234 (1999).
- Ekimov A. I., Efros Al. e Onushchenko L., *Solid State Communications*. 56, (11), 921-924 (1985).
- Esaki L. e Tsu R., IBM Res., Note, RC-2418.
- Feldmann J., Cundiff S. T., Arzberger M., Böhm G. e Abstreiter G., *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 1180 (2001).
- Ferendeci A.M., *Physical Foundations Of Solid State And Electron Devices*, McGraw Hill, NewYork (1991).
- Forchel A., Leier H., Maile B. E. e Germann R., *Advances in Solid State Physics*, **28**, 99 (1988).
- Förster Th., *Ann. Phys.* **6**, 55 (1948).
- Gerard J. M., Marzin, J. Y., Zimmermann G., Ponchet A., Cabrol O., Barrier D., Jusserand B., Sermage B., *Sol. Stat. Electr.* **40**, 807 (1996).
- Gething J. D., Matthews A. J., Usher A., Portnoi M. E., Kavokin D. V., Henini M., *Int. J. Mod. Phys. B*, **18**, 3537 (2004).
- Gelmont B. L., Sokolova Z. N. e Yassievich I. N., *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 382 (1982).

- Grundmann M., Stier O. e Bimberg D., *Phys. Rev. B* **52**, 11969 (1995).
- Heitz R., Veit M., Ledentsov N. N., Hoffmann A., Bimberg D., Ustinov V. M., Kop'ev P. S. e Alferov Zh. I., *Phys. Rev. B*, **56**, 10435 (1997).
- Heitz R., Mukhametzhanov I., Chen P. e Madhukar A., *Phys. Rev. B* **58**, 10151 (1998).
- Herman M. A., e Sitter H., *Molecular Beam Epitaxy*, volume 7 de *Springer Series In Materials Science*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1989).
- Huffakere, D.L. e Deppe, D.G., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 366 (1998).
- Ishida S, Arakawa Y, Wada K, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 800 (1998).
- Jang Y. D., Yim J. S., Lee D., Gil-Ho Kim, Farrer I., Ritchie D. A., *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 232110 (2005).
- Kapon E., *Semiconductor Lasers I*, Elsevier (1999).
- Kumakura K., Makimoto T., Kobayashi N., Hashizume T., Fukui T., Hasegawa H., *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 052105 (2005).
- Kurtenbach A., Eberl K., Shitara T., *Appl. Phys. Lett.* **66**, 361 (1995).
- Klimov V. I., Mikhailovsky A. A., Xu S., Malko A., Hollingsworth J. A., Leatherdale C. A., Eisler H. J. e Bawendi M. G., *Science* **290**, 314 (2000).
- Lester S. D., Kim T. S., Streetman B. G., *Appl. Phys. Lett.* **52**, 474 (1988).

- Leonard D., Krishnamurthy M., Reaves C. M., DenBaars S. P. e Petroff P. M., *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3203 (1993).
- Leonard D., Pond K., Petroff P. M., *Phys. Rev. B* **50**, 11687 (1994).
- Marti A., Cuadra L., Luque A., *Physica E* **14**, 150 (2002).
- Martínez-Duart J. M., Agulló-Rueda F., *Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics*, Elsevier (2006).
- Marzin J.Y., Gérard J.M., Izraël A., Barrier D. e Bastard G., *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 716 (1994).
- Monte, A.F.G., Cruz, J.M.R. e Morais, P.C., *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3890 (1997).
- Monte A.F.G., FinleyJ.J., WhittakerD.M., Itskevitch I., Mowbray D.J., Skolnick M.S., Sales F.V. e Hopkinsd M., *Microelectronics Journal*, **34**, 667 (2003).
- Mukai, K., Ohtsuka, N., Shoji, H. e Sugawara, M., *Phys. Rev. B* **54**, R5243 (1996).
- Nishimura, T., Ishikawa T., Kohmoto, S., Asakawa, K. e Wada, O., *Physica B* **272**, 53 (1999).
- Ohnorsorge B., Albrecht M., Oshinowo J., Forchele A., Arakawa Y., *Phys. Rev B* **54**, 11532 (1996).
- Pan D., Zeng Y.P., Kong M.Y., Wu J., Zhu Y.Q., Zhang H., Li J.M., Wang C.Y., *Electron. Lett.* **32**, 1726 (1996).

- Pankove, Jacques, I., *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, Inc. (1971).
- Park H. S., Mokerov V. G., *Appl. Phys. Lett.*, **79** (3), 418 (2001).
- Petroff P. M., Gossard A. C., Logan R. A., and Wiegmann W. W., *Appl. Phys. Lett.* **41**, 635 (1982).
- Polimeni A., Patane A., Henini M., Eaves L. e Main P.C., *Phys. Rev. B* **59**, 5064 (1999).
- Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T. e B. P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University (2007).
- Pryor C., *Phys. Rev. B*, **57**, 7190 (1998).
- Qu F. e Morais P. C., *IEEE J. Quantum Electron.* **34**, 1419 (1998).
- Raymond, S., Guo X., Merz J. L. e Fafard S., *Phys. Rev. B* **59**, 7624 (1999).
- Razeghi M., Lim H., Tsao S., Szafraniec J., Zhang W., Mi K. e Movaghar B., *Nanotechnology*, **16**, 219 (2005).
- Reber S., Eyer A. e Haas F., *J. of Crystal Growth*, **287**, 391 (2006).
- Robinson H. D., Goldberg B. B. e Merz J. L., *Phys. Rev. B* **64**, 075308 (2001).
- Rocksby H. P. (1932) *J. Soc. Glass Technol.* **16**, 171 (1932).

- Rodt S., Türck V., Heitz R., Guffarth F., Engelhardt R., Pohl U. W., Straßburg M., Dworzak M., Hoffmann A. e Bimberg D., *Phys. Rev. B* **67**, 235327 (2003).
- Roosbroeck W, Van e Shockley W., *Phys. Rev.* **94**, 1558 (1954).
- Sakai J. W. L. e Morais P. C., *Solid State Communications*, **120**, 89 (2001).
- Sakurai J.J., *Advanced Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, London (1967).
- Shaklee, K. L., Nahory R. E., e Leheny R. F., *J. Lumin.* **7**, 284 (1973).
- Shields A. J., Pepper M., Ritchie D. A. and Simmons M. Y., *Advances in Physics* **44** (1), 47 (1995).
- Schmitt–Rink S., Miller D. A. B. e Chemla D. S., *Phys. Rev. B*, **35**, 8113 (1987).
- Solomon G. S., Trezza J. A. e Harris J. S., *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3161 (1996).
- Springholz, G., *Molecular Beam Epitaxy and in situ Reflection High-Energy Electron Diffraction of IV-VI Semiconductor Heterostructures*. Dissertação de PhD, Johannes Kepler Universität Linz, A-4045 Linz-Auhof (1994).
- Stern M. B., Craighead H. G., Liao P. F. e Mankievich P. M.. *Appl. Phys. Lett.* **45**, 410 (1984).
- Stier O., Grundmann M. E Bimberg D., *Phys. Rev. B*, **59**, 5688 (1999).
- Stranski I.N.e Krastanow L., *Sitz. Ber. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl. Abt. IIb* **146**, 797 (1937).

- Tackeuchi, A., Nakata, Y., Muto, S., Sugiyama, Y., Usuki, T., Nishikawa, Y., Yokoyama, N. e Wada, O., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1439 (1995).
- Tang Y., Rich D.H., Mukhametzhanov I., Chen P. e Madhukar A., *J. Appl. Phys.* **84**, 3342 (1998).
- Todaro M. T., Tasco V., De Giorgi M., Martiradonna L., Raino G., De Vittorio M., Passaseo A., Cingolani R., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 151118 (2005).
- Tränkle G., Leier H., Forchel A., Ell C., Haug H. e Weimann G. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 419 (1987)(a).
- Tränkle G., Lach E., Forchel A., Scholz F., Ell C., Haug H. e Weimann G. *Phys. Rev. B* **36**, 6712 (1987)(b).
- Trofimov V. I., Park H. S., e Kim J., *App. Sur. Sci.* **226**, 45 (2004).
- Urayama J. e Norris T. B., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 430 (2001).
- Vahala K.J., *IEEE J. Quantum Electron.* QE-**24**, 523 (1988).
- Vasil'ev P. P., Kan H., Ohta H., Hiruma T., Tanakab K. A. , *Quantum Electronics*, **36**, 1065 (2006).
- Wang L. -W. e Zunger A., *J. Phys. Chem.*, **98**, 2158 (1994).
- Warren A. C., Plotnik I., Anderson E. H., Schattenburg L., Antoniadis D. A. e Smith H. I., *J. Vac. Aci. Technol. B*, **4**, 365 (1986).
- Werner J., Kapon E., Stoffel N. G., Colas E., Schwarz S. A. e Andreadakis, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 540 (1989).

- Westland D. J., Mihailovic D., Ryan J. F., Scott M. D., *Appl. Phys. Lett.* **51**, 590 (1987).
- Woggon U., *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*, Springer (1996).
- Wu T. T., *Analytical Molecular Biology*, Springer (2001).