

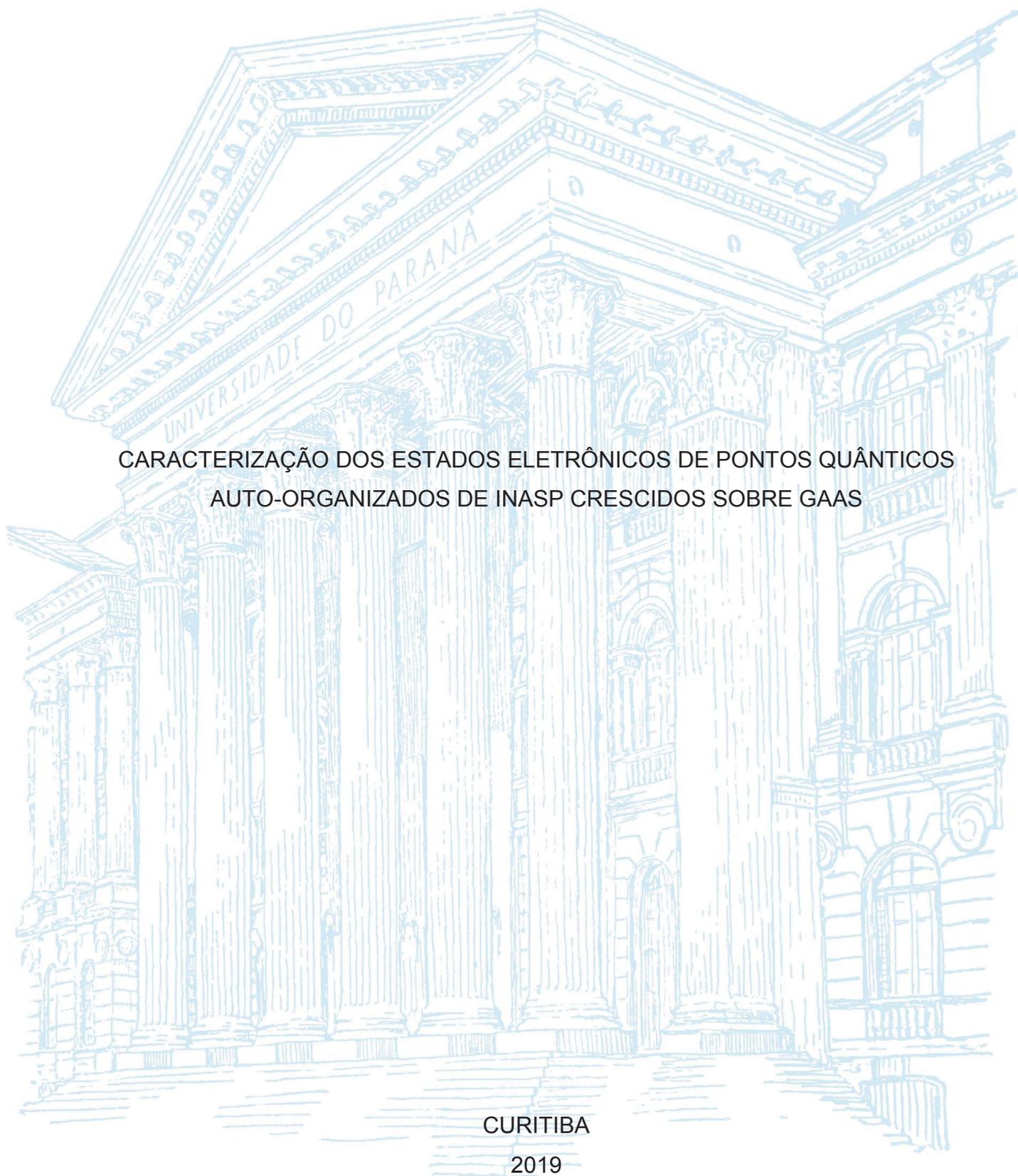
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAELA MOOS

CARACTERIZAÇÃO DOS ESTADOS ELETRÔNICOS DE PONTOS QUÂNTICOS
AUTO-ORGANIZADOS DE INASP CRESCIDOS SOBRE GAAS

CURITIBA

2019



RAFAELA MOOS

CARACTERIZAÇÃO DOS ESTADOS ELETRÔNICOS DE
PONTOS QUÂNTICOS AUTO-ORGANIZADOS DE INASP
CRESCIDOS SOBRE GAAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M819c

Moos, Rafaela

Caracterização dos estados eletrônicos de pontos quânticos auto-organizados de InAsP crescidos sobre GaAs [recurso eletrônico] / Rafaela Moos. – Curitiba, 2019.

Tese – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós – Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2019.

Orientador: Evaldo Ribeiro.

1. Fotoluminescência. 2. Espectroscopia de laser. 3. Ondas eletromagnéticas - Polarização. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ribeiro, Evaldo. III. Título.

CDD: 541.2254

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RAFAELA MOOS** intitulada: **Caracterização dos Estados Eletrônicos de Pontos Quânticos Auto-Organizados de InAsP Crescidos sobre GaAs**, sob orientação do Prof. Dr. EVALDO RIBEIRO, que após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 20 de Agosto de 2019.

EVALDO RIBEIRO
Presidente da Banca Examinadora

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

MICHELLE SOSTAG MERUVIA
Avaliador Externo (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ)

CÉSAR AUGUSTO DARTORA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

JOSE LUIS FABRIS
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao meu orientador Evaldo Ribeiro pela paciência com minhas dúvidas e por estar sempre entusiasmado com o nosso trabalho. Agradeço fortemente aos professores Fernando Iikawa e Odilon Divino Damasceno Couto Junior do grupo de propriedades ópticas da matéria (GPO) do instituto de física da Unicamp, por ter disponibilizado laboratório e equipamento, além das discussões extremamente frutíferas e também ao técnico de laboratório deste mesmo grupo, Milton Mitsuru Tanabe, por toda a ajuda durante a minha estadia em Campinas. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

The wise man will be the master of his mind.

A fool will be its slave.

Publilius Syrus

RESUMO

Neste trabalho são apresentados resultados referentes ao estudo de *quantum dots* (QDs) da liga ternária InAsP/GaAs a partir das técnicas de fotoluminescência, transmissão fotomodulada, fotoluminescência linearmente polarizada, fotoluminescência resolvida no tempo, magnetofotoluminescência e μ -magnetofotoluminescência. Para tanto, também se utilizou os extremos binários InAs/GaAs e InP/GaAs na investigação. As medidas de fotoluminescência foram realizadas como uma função da temperatura (15 K a 290 K) e da potência de excitação (2 a 30 W/cm²). Com estas medidas, identificou-se a recombinação do estado fundamental dos QDs e a contribuição da *wetting layer* (WL) para o InAsP em temperaturas acima de 100 K, o que nunca havia sido observado para esses QDs. Para confirmação destes dados, as amostras de InAsP e InP foram submetidas a um tratamento térmico a 800 K durante uma hora, o que forneceu uma dissolução quase completa dos QDs devido aos processos de interdifusão com a WL, permitindo identificar claramente os estados eletrônicos referentes aos QDs e à WL por meio de medidas de fotoluminescência. Especificamente para o InP, verificou-se que a recombinação da WL é muito próxima em energia de transição dos QDs, sendo possível que ambos sejam vistos simultaneamente com uma única banda em medidas de fotoluminescência. Além disto, para a amostra de InAsP com maior teor de Arsênio, os estados excitados dos QDs foram identificados, uma vez que o potencial de confinamento é mais profundo nesta situação. As medidas de transmissão fotomodulada revelaram estruturas espectrais com diferentes larguras de linha, que foram atribuídas ao QDs e à WL. Em relação à fotoluminescência polarizada, os QDs de InAsP apresentaram anisotropia de forma, revelando uma morfologia levemente elíptica, a qual aumenta de acordo com os maiores teores de fósforo na liga. Os dados referentes às técnicas de fotoluminescência polarizada, fotoluminescência resolvida no tempo e magnetofotoluminescência indicam fortemente um alinhamento de bandas do tipo-II para a amostra de InAsP com maior teor de fósforo, na qual observou-se manifestações do efeito tipo Aharonov-Bohm. Com as medidas de μ -MPL foi possível obter o fator-g para a amostra de InAsP/GaAs com maior teor de arsênio e identificar um efeito de interação de troca entre os estados eletrônicos do éxciton causado pela assimetria dos QDs para a amostra com maior teor de fósforo.

Palavras-chave: *Quantum dots*, Fotoluminescência, Espectroscopia de Modulação, Alinhamento de Bandas.

ABSTRACT

This work presents results related to the study of the ternary alloy InAsP/GaAs from photoluminescence, modulated phototransmission, linearly polarized photoluminescence and magneto-photoluminescence techniques. The binary extremes InAs/GaAs and InP/GaAs were also used in the investigation. PL measurements were performed as a function of temperature (15 K to 290 K) and excitation power (2 to 30 W/cm²). With this measurements, it was possible to identify the QDs ground state recombination and the wetting layer (WL) contribution for the InAsP in temperatures above 100 K, which had never been observed for these QDs. To further confirm these results, the InAs and InP samples were submitted to an annealing process at 800 K for one hour, that provided an almost total dissolution of the QDs due to the interdiffusion process with the WL, allowing to clearly identify the electronic states of the QDs and WL from photoluminescence measurements. Specifically for the InP, the WL recombination energy was found to be very close to the QDs transition energy, so it is possible to simultaneously see both signals in a single photoluminescence measurement band. In addition, for the InAsP sample with higher Arsenium contents, the excited states of the QDs were identified, as the confinement potential is deeper in this situation. Phototransmission modulated measurements revealed spectral structures with different line widths, which were attributed to QDs and WL. The polarized photoluminescence datas showed that the InAsP QDs possess shape anisotropy, revealing a slightly elliptical morphology, which increases according to the higher phosphorus levels in the alloy. Furthermore, the data referring to polarized photoluminescence and magnetophotoluminescence techniques strongly indicate a type II alignment for the InAsP sample with higher phosphorus content, in which Aharonov-Bohm-type effects were observed. With the μ -MPL it was possible to obtain the g-factor for the InAsP/GaAs QDs with the higher arsenic content and also to identify an excitonic exchange effect in the electronic states due to the QDs asymmetry for the sample with the higher phosphorus contents.

Keywords: Quantum dots, Photoluminescence, Modulation Spectroscopy, Band Alignment.

Lista de ilustrações

Figura 2.1 – Diagrama ilustrando o desdobramento dos níveis de energia de um átomo isolado para a formação de uma molécula e, posteriormente, das bandas de valência e de condução em sólidos.	20
Figura 2.2 – Diagrama demonstrando as diferenças entre as bandas de energia dos diferentes tipos de materiais: isolantes, semicondutores, metais e semi-metals.	21
Figura 2.3 – Representação das bandas de valência e de condução em um semicondutor, evidenciando a energia de <i>gap</i> e o nível de impurezas, adaptado de ²⁹	22
Figura 2.4 – Representação esquemática dos processos de absorção e emissão entre as bandas de valência e condução em semicondutores em estado sólido. Adaptado de ²⁹	24
Figura 2.5 – Diagrama da energia em função do vetor de onda para o arseneto de gálio (GaAs) com <i>gap</i> direto de 1,42 eV a 300 K. ²⁸	24
Figura 2.6 – Diagrama da energia em função do vetor de onda para silício, com <i>gap</i> indireto de 1,12 eV a 300 K. ²⁸	25
Figura 2.7 – Representação esquemática dos vários processos de interação da luz com a matéria: (a) absorção, (b) emissão estimulada, (c) emissão espontânea e (d) excitação virtual. ³⁸	28
Figura 2.8 – Esquema dos diferentes modos de crescimento epitaxial: Frank-van der Merwe (FM), Volmer Weber (VW) e Stranski-Krastanov (SK). ³⁷	30
Figura 2.9 – No modo Stranski-Krastanov (SK), o filme cresce inicialmente na forma de monocamadas e bastante tensionado, por conta da diferença do parâmetro de rede entre o substrato e a interface do filme. ⁴¹	31
Figura 2.10 – Esquema do aparato utilizado para o crescimento epitaxial com MOCVD. ³⁴	32
Figura 2.11 – Gráfico ilustrando os <i>gaps</i> de energia a baixa temperatura (4,2 K) de vários semicondutores com a simetria <i>zinc blend</i> - blenda de zinco - em função de seus parâmetros de rede. Os semicondutores conectados por linhas sólidas formam ligas estáveis. ³⁴	33
Figura 2.12 – Definição das quantidades necessárias para descrever o alinhamento de banda de uma heteroestrutura. ⁴⁴	33
Figura 2.13 – Esquema demonstrando os diferentes tipos de heteroestruturas de acordo com os alinhamentos das bandas de valência de condução: <i>straddling</i> , <i>staggering</i> e <i>broken gap</i>	34

Figura 2.14–Esquema exemplificando a configuração espacial de heteroestruturas do tipo-I e tipo-II. Nesta Figura, A, B e C são os constituintes da heteroestrutura. As bolas brancas representam os elétrons, enquanto que as pretas os buracos. As energias de <i>gap</i> de cada constituinte está sinalizada por E_{gap}	35
Figura 2.15–Densidade de estados possíveis de ocupação para o elétron em um <i>bulk</i> : sólido massivo, <i>quantum well</i> : poço quântico, <i>quantum wire</i> : fio quântico e <i>quantum dot</i> : ponto quântico, adaptado de ¹⁹	37
Figura 2.16–Representação das polarizações linear, circular e elíptica da luz em relação à direção de propagação.	39
Figura 2.17–Medidas de Dicroísmo magnético circular para o caso do efeito Zeeman no CdS_xSe_{1-x} . O campo magnético está simbolizado por \mathbf{H} e m_j corresponde à projeção do número quântico de <i>spin</i> . σ_+ e σ_- são as duas componentes de polarização circular. ⁵⁴	42
Figura 2.18–Dependência do pico de energia da PL em relação ao campo magnético em QDs de InP/GaAs levando em consideração os três regimes: $B = 0$, $B > l_B$ e $B < l_B$. Os <i>fittings</i> foram feitos levando-se em consideração os três regimes em separado. O cruzamento entre os tipos de confinamento ocorre a 5,9 T e corresponde ao raio da órbita ciclotrônica. ⁵⁶	44
Figura 2.19–Imagem de microscopia eletrônica de varredura do toroide utilizado para confirmação do efeito Aharonov-Bohm. ⁵⁹	44
Figura 2.20–Energia (a) e intensidade de PL (b) variando em função do campo magnético para os QDs de ZnSeTe devido às trocas de momento angular. ⁷¹	47
Figura 2.21–Diferença entre a fase de Berry adquirida por meio do efeito tipo AB para partículas carregadas e sistemas neutros. ⁵⁷	48
Figura 2.22–(a) Em um romboedro de Fresnel feito de vidro, com um índice de refração de $n = 1,51$, ocorrerá uma mudança de fase de 45° durante a primeira reflexão interna com incidência em $54,6^\circ$. (b) Obtenção de luz circularmente polarizada a partir de um romboedro de Fresnel. (c) Rotação da luz linearmente polarizada em 2θ a partir de romboedro de Fresnel.	50
Figura 2.23–Configuração da grade de difração utilizada para as medidas de PL deste trabalho e a sua máxima eficiência. ⁸¹	51
Figura 2.24–Esquema demonstrando a dependência da parte imaginária da constante dielétrica em frequências próximas às singularidades de Van Hove em uma, duas e três dimensões. ³⁴	53
Figura 3.1 – Esquema demonstrando a configuração das amostras (substrato (GaAs), WL e QDs). Os QDs deste trabalho são constituídos dos materiais InAs, InAsP e InP.	55

Figura 3.2 – Imagens obtidas via microscopia eletrônica de transmissão em modo <i>cross-section</i> para o conjunto de amostras. (a) Amostra A - InAs, (b) Amostra B InAsP, (c) amostra C - InAsP e (d) amostra E - InP. ²² . . .	56
Figura 3.3 – Arranjo experimental para espectroscopia de PL. A amostra é excitada com um laser de 473 nm. O sinal da PL é coletado pelo espectrômetro e gravado em um computador.	57
Figura 3.4 – Parâmetros da equação utilizada no ajuste gaussiano para os cálculos de largura à meia altura.	58
Figura 3.5 – Arranjo experimental para o experimento de fotoluminescência polarizada. Neste experimento, as amostras foram excitadas por um laser com emissão em 633 nm. Um romboedro foi utilizado para permitir alterar o eixo de polarização do feixe de prova.	59
Figura 3.6 – Configurações espaciais utilizadas nas medidas de PL polarizada. A figura indica as direções nas quais as amostras foram coladas e a orientação do laser.	59
Figura 3.7 – Arranjo experimental para o experimento de modulação, no qual a amostra é iluminada concomitantemente por um feixe de luz monocromático e por um laser modulado. O sinal transmitido pela amostra passa por um <i>lock-in amplifier</i> , que permite a medida da derivada da transmitância.	62
Figura 4.1 – Espectros normalizados de PL para as amostras InAs, InAsP, e InP com 30 W/cm^2 de excitação a 473 nm. Todos os espectros foram medidos à temperatura de 15 K.	63
Figura 4.2 – Espectros normalizados de PL como função da potência de excitação para as amostras A (InAs), B e C (InAsP), e D (InP). Todos os espectros foram medidos a uma temperatura de 15 K com um laser de 473 nm para excitação.	65
Figura 4.3 – Espectros de PL normalizados para o conjunto de amostras. Essas medidas foram feitas a 15 K sob uma excitação de 2 W/cm^2	66
Figura 4.4 – Espectros normalizados de PL como uma função da temperatura (medidos de 15 K a 290 K) para as amostras InAs, InAsP, e InP para uma excitação de 30 W/cm^2 a 473 nm. As curvas indicadas por flechas são referentes as medidas tomadas a 140 K.	68
Figura 4.5 – Gráfico indicando a posição do pico de PL para a energia em função da temperatura para a amostra A . Medidas feitas a 30 W/cm^2	69
Figura 4.6 – Posição do pico de PL como uma função da temperatura para a amostra B . Medidas feitas a 30 W/cm^2	70
Figura 4.7 – Variação do pico de energia de PL em função da temperatura para a amostra C . Medidas feitas a 30 W/cm^2	70

Figura 4.8 – Pico de energia de PL como uma função do aumento da temperatura para a amostra D . Medidas feitas a 30 W/cm ²	71
Figura 4.9 – Espectros de PL normalizados para as amostras B e C medidos a 30 W/cm ² a 140 K. Neste gráfico é possível notar as diferentes posições para a WL das amostras B (~ 1,32 eV) e C (~ 1,31 eV).	72
Figura 4.10–Esquema representando o processo de tratamento térmico (<i>annealing</i>), no qual buscou-se destruir os QDs e preservar apenas a <i>wetting layer</i> nas amostras.	73
Figura 4.11–Gráficos de PL para a amostra B antes e após o processo de <i>annealing</i> para as temperaturas de 15 K, 40 K, 100 K e 140 K medidos a 30 W/cm ² . Note como nos espectros referentes à amostra recozida ainda existe uma parcela de PL referente aos QDs.	73
Figura 4.12–Gráficos comparando os espectros de PL para a amostra B antes e após o tratamento térmico com medidas tomadas às potências de 2 W/cm ² e 30 W/cm ²	74
Figura 4.13–Gráficos comparando os espectros de PL para a amostra C antes e após o tratamento térmico. Os espectros foram medidos a 15 K, 40 K, 100 K e 140 K. Nesta figura, pode-se notar como o processo de <i>annealing</i> foi capaz de alterar a emissão desta amostra, tornando o sinal da WL muito mais evidente.	75
Figura 4.14–Gráfico comparando os espectros de PL da amostra D antes e após o recozimento. Os círculos são referentes aos dados experimentais. A curva em azul condiz com o <i>fitting</i> gaussiano total, a curva verde está ligada ao sinal dos QDs e as curvas em vermelho ao sinal da WL: a com o sinal menos intenso pertence à amostra original, enquanto que a mais intensa é referente ao <i>fitting</i> gaussiano para a amostra após o recozimento. Os triângulos representam os dados experimentais para a amostra D depois do tratamento térmico. Medidas feitas a 15 K e 30 W/cm ²	76
Figura 4.15–Gráfico comparando o espectros de PL medidos a 15 K e 2 W/cm ² (à esquerda) e a 30 W/cm ² (à direita) para uma amostra E de InP/GaAs. Medidas realizadas antes e após o processo de tratamento térmico. A curva em vermelho à direita é referente à amostra recozida. Já no <i>fitting</i> da amostra sem tratamento térmico, a curva verde representa a porção referente aos QDs e em vermelho à WL, demonstrando a presença do sinal de PL da WL na emissão dos QDs de InP/GaAs, deixando clara a necessidade de duas curvas para o <i>fitting</i>	77
Figura 4.16–Diferença entre processos de recombinação em função da temperatura entre QDs e WL. (a) Baixas temperaturas. (b) Altas temperaturas. ¹⁰²	78

Figura 4.17–Resultados das medidas de transmitância fotomodulada para todo o conjunto de amostras. A contribuição do substrato tensionado de GaAs não foi levada em consideração durante os <i>fittings</i> . Nestes gráficos pode-se ver que o sinal de energia da WL decresceu da amostra A para a amostra D.	79
Figura 4.18–Alteração da forma de linha da PL polarizada de acordo com aumento da potência de 2 W/cm ² para 30 W/cm ² para a amostra A . A excitação polarizada favoreceu a transição para os estados excitados de maior energia de maneira diferente da PL convencional (Figura 4.2).	81
Figura 4.19–Espectros de PL polarizada para a amostra B medidos com o laser nas direções paralela e perpendicular em relação à amostra. Medidas feitas com 2 W/cm ² a 15 K.	82
Figura 4.20–Espectros de PL polarizada para a amostra C . As medidas foram feitas com o laser paralelo à direção [110] em relação à amostra. Medidas feitas com 30 W/cm ² a 15 K.	82
Figura 4.21–Espectros de PL resolvida no tempo para as amostra A , B , C e D . Note o aumento no tempo de decaimento da amostra A para a amostra D	84
Figura 4.22–Medida de PL resolvida no tempo para a WL da amostra C.	85
Figura 4.23–Espectro de PL para a amostra B com $B = 0$ (círculos) e $B = 12 T$ (triângulos).	86
Figura 4.24–Espectro de PL para a amostra C com $B = 0$ (círculos) e $B = 12 T$ (triângulos).	87
Figura 4.25–(a) Posição dos picos de PL como função do campo magnético, onde pode-se ver três estruturas do tipo platô. (b) Gráfico gerado a partir de dados de capacitância de onde pode-se obter a energia do estado fundamental do elétron em função de \vec{B} . (c) Intensidade de PL integrada demonstrando a modulação característica do comportamento AB para QDs do tipo-II para a amostra E , relatado anteriormente a este trabalho. ²⁴	88
Figura 4.26–(a) Energia de PL como função do campo magnético, com estruturas na forma de platô em 3,8 e 10,0 T. (b) Intensidade de PL integrada em função do campo magnético, com platôs em 4,2 e 9,8 T. (c) Energia de buraco como uma função do campo magnético, revelando oscilações do tipo AB.	89
Figura 4.27–Espectro de μ -MPL da envoltória dos QDs da amostra C à temperatura de 3 K.	92
Figura 4.28–Espectros de μ -MPL para a amostra B como função da potência de excitação e na ausência de campo magnético.	93

Figura 4.29–Espectros de μ -MPL para a amostra C como função da potência de excitação e na ausência de campo magnético.	94
Figura 4.30– μ -MPL para a amostra B como função do campo magnético a uma excitação de $5 \mu\text{W}$	94
Figura 4.31–Energia de PL para a amostra B como função do campo magnético para as duas polarizações circulares utilizadas.	95
Figura 4.32–Efeitos de estrutura fina para a amostra B . A partir destes <i>fittings</i> pode-se extrair o fator-g para esta amostra.	95
Figura 4.33– μ -MPL para a amostra C como função do campo magnético a uma excitação de $5 \mu\text{W}$	96
Figura 4.34–Energia de PL para a amostra C como função do campo magnético para as duas polarizações circulares utilizadas.	97

Lista de tabelas

Tabela 1.1 – Comparativo entre algumas propriedades dos pontos quânticos de InAs e InP crescidos sobre GaAs.	18
Tabela 2.1 – Singularidades de Van Hove em uma, duas e três dimensões, correspondentes com as densidades de estado dadas pela equação 2.55. Nesta tabela, C representa uma constante independente da energia e E_0 a energia de <i>gap</i> . ³⁴	53
Tabela 3.1 – Tabela demonstrando a identificação das amostras, material correspondente, fluxo de PH_3 , densidade média dos <i>dots</i> e suas dimensões obtidas via TEM. ²²	55
Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados para os <i>fittings</i> das medidas de PT, que foram realizados utilizando a forma de linha adequada. ¹⁰⁴ Para cada banda, estão indicados a energia do pico e a largura de linha.	80
Tabela 4.2 – Grau de polarização ρ (%) para as amostras A B e C . como uma função da potência de excitação, calculados a partir da Equação 2.50. Medidas realizadas a 15 K.	81
Tabela 4.3 – Valores referentes às energias do estado fundamental e às energias nas quais foram realizadas as medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL).	85

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
2	FUNDAMENTAÇÃO	20
2.1	Semicondutores	20
2.1.1	Processos de Absorção e Emissão em Semicondutores	23
2.2	Crescimento Epitaxial	30
2.2.1	Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy	31
2.2.2	Heteroestruturas	32
2.3	Sistemas Nanoestruturados	35
2.4	Polarização da Onda Eletromagnética	38
2.5	Emissão Excitônica na Presença de Campo Magnético	39
2.5.1	Efeito Aharonov-Bohm	43
2.6	Técnicas Experimentais	47
2.6.1	Fotoluminescência	48
2.6.2	Polarização Linear da Fotoluminência	49
2.6.3	Fotoluminescência Resolvida no Tempo	51
2.6.4	Fotoluminescência com Campo Magnético	52
2.6.5	Espectroscopia de Modulação	52
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	55
3.1	Amostras	55
3.2	Fotoluminescência	56
3.3	Fotoluminescência com Luz Linearmente Polarizada	58
3.4	Fotoluminescência Resolvida no Tempo	60
3.5	Fotoluminescência com Campo Magnético	60
3.5.1	μ -Fotoluminescência com Campo Magnético	60
3.6	Espectroscopia de Modulação	61
4	RESULTADOS	63
4.1	Estados Eletrônicos dos <i>Quantum Dots</i>	63
4.2	Anisotropia de Forma	81
4.3	Alinhamento de Bandas	84
4.4	Fator g	92
5	CONCLUSÕES	98
6	PRÓXIMOS PASSOS	99

	7 TRABALHOS ACEITOS E SUBMETIDOS EM REVISTAS E	
	CONGRESSOS	100
7.1	Eventos	100
7.2	Publicações	100
7.2.1	Trabalhos Submetidos	101
	REFERÊNCIAS	102

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Em meados da década de 60, estudos que procuravam explicar a origem das cores encontradas em vidros egípcios antigos relacionaram as colorações vermelha e amarela à inclusão de seleneto e sulfeto de cádmio na sílica durante a fabricação dos vitrais.^{1, 2, 3} Entretanto, apenas em 1985 essa pigmentação foi associada aos estados de energia determinados pelo confinamento quântico em *quantum dots* de CdS e CdSe,⁴ revelando que as alterações nos estados de energia acarreta na mudanças de diversas propriedades físicas dos materiais. Essa descoberta fez com que o número de experimentos e estudos relacionados aos materiais nanoestruturados crescesse enormemente, estimulado, em particular, pelo desenvolvimento das novas tecnologias de crescimento epitaxial, tais como a MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) e a MOCVD (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*), técnicas que permitiram a fabricação de novas estruturas quânticas. Dentre as principais delas, têm-se: poços quânticos (*quantum wells*), fios quânticos (*quantum wires*) e pontos quânticos (*quantum dots - QDs*). Nas duas últimas décadas, QDs auto-organizados e livres de defeitos têm atraído grande interesse⁵ devido às diversas aplicações tecnológicas relacionadas à utilização em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos como um todo,⁶ tais como amplificadores ópticos^{7, 8}, memórias ópticas⁹, fotodetectores com incidência normal na região do infravermelho,¹⁰ na fabricação de lasers com semicondutores^{11, 12}, no processamento de informação quântica^{13, 14} e na *spintrônica*¹⁵.

Os QDs são sistemas formados por materiais semicondutores e podem ser imaginados como grandes átomos artificiais, compostos por milhares de átomos verdadeiros (cerca de 100-100.000 átomos).^{3, 16, 17} Nos QDs, os elétrons e os buracos (que são constituídos por um excesso de carga positiva na banda de valência após a transição de elétrons para banda de condução) encontram-se confinados nas três dimensões espaciais em escalas que são comparáveis ao comprimento de onda de *de Broglie* das partículas, tipicamente da ordem de ~ 10 -100 nm em cada direção.¹⁸ Como resultado, os estados quânticos do sistema são drasticamente afetados, resultando em grandes alterações nas propriedades físicas do material, como as ópticas, elétricas e magnéticas.¹⁹ No âmbito das aplicações tecnológicas, essas mudanças são de extrema relevância e têm dirigido muita atenção à essas estruturas. Dentro deste contexto, QDs de ligas ternárias do grupo III-V são de grande importância, pois é possível sintonizar as propriedades físicas de interesse pela modificação dos componentes nas ligas.²⁰ De fato, esses materiais também são utilizados para fabricação de dispositivos baseados em heterojunções, pela capacidade de adaptar independentemente tanto a energia de *gap* quanto os parâmetros de rede.²¹

Para a investigação das propriedades dos *dots* de InAsP/GaAs foram utilizados, além dos referidos QDs, os extremos binários dessa liga (QDs de InAs/GaAs e InP/GaAs) - já era conhecido que o crescimento dessas heteroestruturas formam ilhas, sendo natural que a liga InAsP/GaAs também formasse. Além disso, a Tabela 1.1 evidencia que os QDs de InAs e de InP são muito diferentes entre si, possibilitando a exploração de diversos fatores, como o descasamento de parâmetro de rede, o alinhamento de bandas e o fator de Landé.

Tabela 1.1 – Comparativo entre algumas propriedades dos pontos quânticos de InAs e InP crescidos sobre GaAs.

Amostra	Descasamento de parâmetro de rede	Alinhamento de bandas	Fator de Landé
InAs	7,2%	tipo-I	-15
InP	3,8%	tipo-II	+1,5

Os QDs de InAs já foram bastante explorados e são bem conhecidos na literatura, já os de InP sobre GaAs não são tão estudados e devido ao seu menor descasamento de parâmetros de rede (comparado com o InAs/GaAs, vide Tabela 1.1) crescem com tamanho médio maior. Por isto, e de acordo com a lei de Vegard, era esperado que as ilhas de InAsP possuíssem dimensões intermediárias entre os valores típicos dos QDs de InAs e os do InP.^{22, 23} Tal fato foi comprovado em um estudo publicado em 2003, que explorou a morfologia desses materiais.²³

Outra propriedade bastante interessante e ainda não explorada para o InAsP/GaAs é o alinhamento de bandas dos QDs, que é diferente para o InAs/GaAs e o InP/GaAs. Para o InP o alinhamento é do tipo-II, com buracos e elétrons confinados em camadas de materiais diferentes. Mais especificamente, os elétrons se encontram dentro das ilhas de InP e os buracos no GaAs. Sabendo que os QDs de InAs possuem alinhamento do tipo-I (ambos portadores confinados na mesma camada da heteroestrutura), é esperado que o sistema InAsP apresente uma transição entre tipo-I e tipo-II para seu alinhamento de bandas. Neste aspecto, foi demonstrado que a possibilidade de escolher o alinhamento de bandas levou à observação do efeito Aharonov-Bohm em pontos quânticos com alinhamento tipo-II^{24, 25}. Um último exemplo dessa “riqueza fenomenológica” que os QDs ternários de InAsP podem apresentar diz respeito ao fator de Landé para elétrons. A Tabela 1.1 demonstra que $g = -15$ para InAs *bulk* e $g = +1,5$ para InP *bulk*; isto permite a realização de uma “engenharia de fator g ”, a qual é possibilidade muito interessante e bem-vinda para a comunidade que defende a realização de computação quântica utilizando QDs.^{26, 27}

Os capítulos que seguem neste trabalho de doutorado estão estruturados de maneira que será primeiramente feita uma fundamentação teórica (capítulo 2) de modo a se explorar os itens listados na Tabela 1.1 e também outros pontos importantes para a total compreensão da metodologia experimental utilizada (técnicas) e resultados obtidos, que

são discutidos respectivamente nos capítulos 3 e 4. Em seguida, se encontram as conclusões e os próximos passos (capítulos 5 e 6), que além de concluir esta tese de doutorado abrem portas para investigações futuras. No capítulo 7 estão indicadas apresentações de trabalho em eventos, onde os resultados foram comunicados em diferentes estágios de progresso e também os artigos já aceites e os que pretendemos submeter em futuro próximo.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO

2.1 Semicondutores

A partir da estrutura eletrônica de bandas, pode-se diferenciar os materiais entre isolantes, metais (condutores), semicondutores e semimetais, por exemplo. Quando se considera átomos isolados, os níveis de energia são discretizados, diferentemente do que se encontra em materiais em estado sólido: como os átomos se encontram muito próximos uns aos outros neste caso, por a separação interatômica ser aproximadamente igual ao tamanho dos átomos, ocorre um *overlap* entre as funções de onda dos orbitais, fazendo com que os níveis de energia atômicos interajam fortemente.²⁸ Na formação de moléculas, no momento em que os átomos se encontram próximos o suficiente para haver interação, ocorre uma alteração (desdobramento) nas bandas de energia (de modo a compensar o princípio de exclusão de Pauli), resultando em estados energeticamente mais favoráveis, como pode ser visto na Figura 2.1.

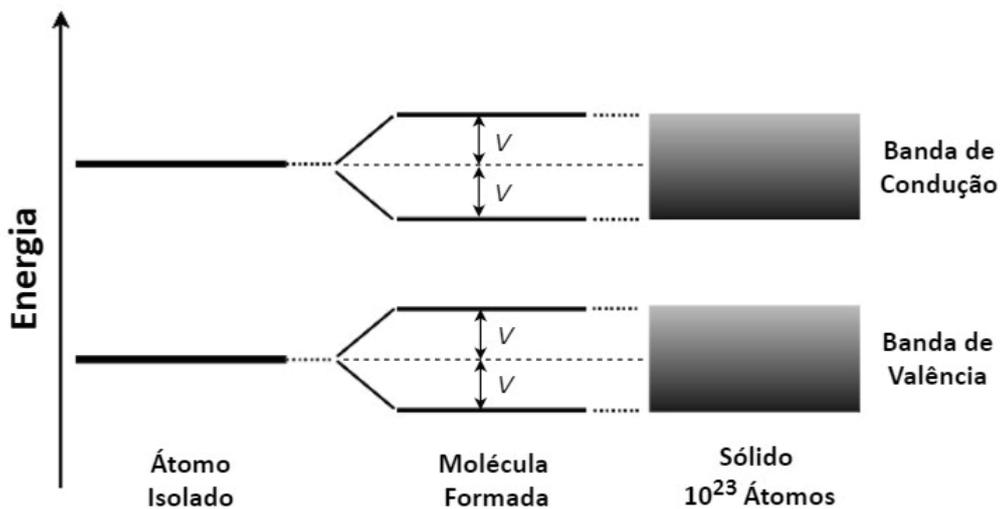


Figura 2.1 – Diagrama ilustrando o desdobramento dos níveis de energia de um átomo isolado para a formação de uma molécula e, posteriormente, das bandas de valência e de condução em sólidos.

Para um sólido se formar, é necessário que vários átomos fiquem próximos uns dos outros, fazendo com que o mesmo ocorra com os níveis de energia, o que leva à formação de bandas de energia (vide Figura 2.1). A partir de um diagrama como o da Figura 2.2,

que demonstra a ocupação das bandas de energia pelos elétrons em cada subgrupo de materiais (isolantes, semicondutores, semimetals e condutores), nota-se a diferença dos materiais em estado sólido em relação a suas propriedades intrínsecas devido às bandas de energia. Particularmente, em semicondutores a aproximadamente 0 K e isolantes, de forma análoga aos níveis de energia discretizados dos átomos, os elétrons se encontram na banda conhecida como banda de valência. A banda de condução é aquela onde os elétrons permanecem durante um curto período após serem excitados. A configuração eletrônica resultante é tal que as “n” bandas de valência se apresentam preenchidas e todas as bandas acima destas se encontram vazias. O intervalo de energia entre uma banda e outra no qual não há estados permitidos para os elétrons é chamado de *gap* de energia.

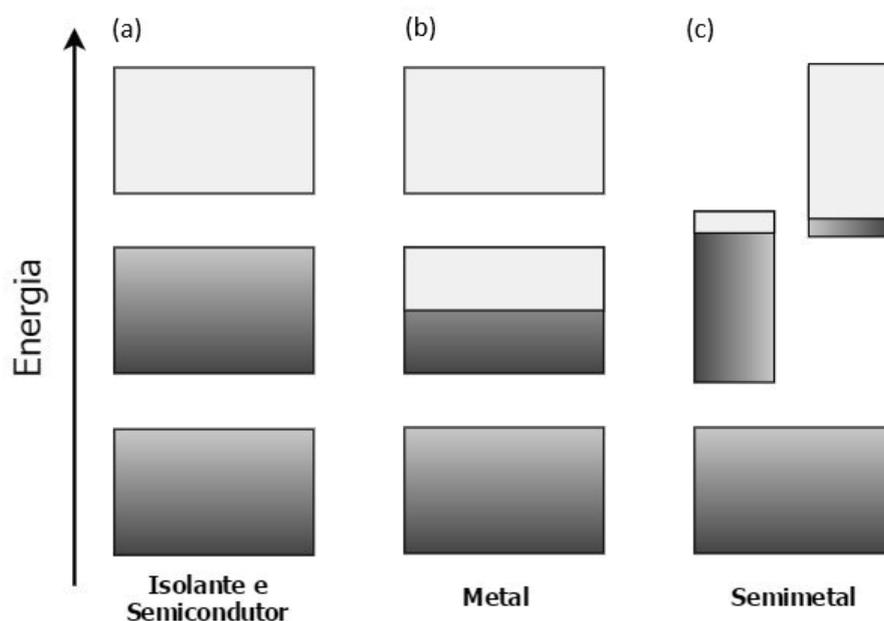


Figura 2.2 – Diagrama demonstrando as diferenças entre as bandas de energia dos diferentes tipos de materiais: isolantes, semicondutores, metais e semi-metais.

Semicondutores e isolantes podem ser diferenciados principalmente em relação à resposta devido as mudanças na temperatura. Para os primeiros, cujo diagrama de bandas está representado na Figura 2.2 (a), a energia térmica é capaz de excitar elétrons para banda de condução, ocasionando diretamente em um aumento na condutividade elétrica. Neste caso, a densidade dos portadores de carga pode ser alterada de cerca de 10^9 para 10^{21} por cm^3 .²⁹ Quando isto ocorrer, o semicondutor é dito ser do tipo intrínseco. Outra maneira de se alterar a condutividade em um semicondutor é pela adição de níveis de impureza na matriz durante o crescimento, levando a um sistema com cargas em demasia. Neste caso, os níveis de energia serão alterados como demonstrado na figura 2.3. Quando ocorrer excesso de elétrons o semicondutor é dito ser do tipo-n. No caso contrário, se o excesso for de cargas positivas (buracos), será do tipo-p.³⁰ Em materiais condutores, a banda de condução se encontra parcialmente preenchida por elétrons, permitindo que eles

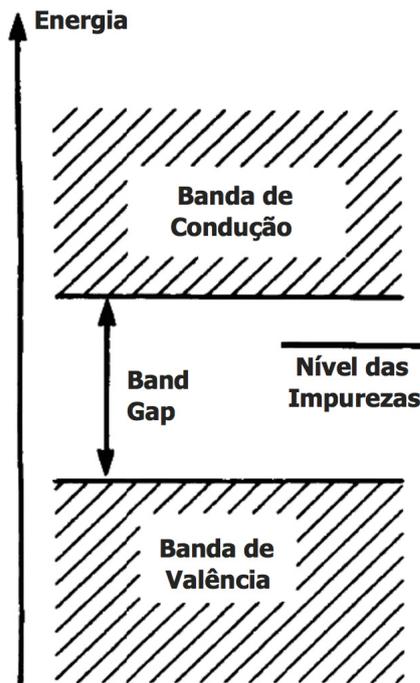


Figura 2.3 – Representação das bandas de valência e de condução em um semicondutor, evidenciando a energia de *gap* e o nível de impurezas, adaptado de ²⁹.

sejam facilmente promovidos para estados desocupados com uma pequena transferência de energia (campo elétrico aplicado) em comparação à energia necessária para excitar um semicondutor. Isso aumenta a mobilidade dos elétrons pelo sólido, dando origem ao caráter condutor de certos materiais. Neste caso, o diagrama de bandas é representado pela Figura 2.2 (b). Existe ainda o caso dos semimetais, caso (c) da Figura 2.2, que são materiais que possuem um pequeno *overlap* entre a banda de condução e a banda de valência, o que permite um preenchimento parcial de elétrons na banda de condução e de buracos na banda de valência, permitindo assim que os dois portadores participem do processo de condução. Além disto, no caso de um semimetal a 0 K, uma banda estará quase completamente preenchida enquanto a outra estará quase vazia, diferentemente para o que ocorre com semicondutores, que apresentam comportamento de isolantes à temperatura ambiente.³¹

Para sólidos em geral, as funções de onda que representam os elétrons podem ser escritas de acordo com o teorema de Bloch, que se utiliza da simetria do sistema da rede, pois os estados dos elétrons são deslocalizados e possuem a mesma simetria de translação do cristal. Com isto, para se escrever os auto-estados de cada elétron é utilizado o seguinte hamiltoniano:³²

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + U(\vec{r}) , \quad (2.1)$$

também conhecido como hamiltoniano do elétron livre, com o primeiro termo se referindo à energia cinética e o segundo termo ao potencial efetivo. Além disto, têm-se $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$, onde \vec{R} representa qualquer ponto da rede de Bravais. Bloch demonstrou que a função de onda do elétron no sólido periódico pode ser descrito como o produto entre uma onda plana e uma função envelope $u_{\vec{k}}$, que possui a periodicidade da rede:³²

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (2.2)$$

O termo $u_{\vec{k}}$ carrega a informação da simetria cristalina e da simetria de translação, pois $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$.

2.1.1 Processos de Absorção e Emissão em Semicondutores

Semicondutores em estado sólido possuem processos de absorção e emissão muito parecidos com aqueles que ocorrem nos átomos. A grande diferença é que nestes as transições são discretizadas entre os níveis atômicos e nos sólidos ocorrem entre as bandas de energia, conforme pode ser visto na Figura 2.4. Para que ocorra a emissão luminosa é necessária a absorção de alguma forma de energia, tal como a luz, que possibilita aos elétrons transicionar do estado fundamental para estados excitados. Nos semicondutores em estado sólido, antes do retorno ao estado de origem, ocorre o relaxamento (relaxamento vibracional) pelo decaimento para níveis menos energéticos na banda de condução, com parte da energia liberada pela geração de fônons na rede. Quando a excitação ocorrer pela luz, durante o retorno dos elétrons ao estado fundamental pode acontecer a emissão de fótons por um processo denominado luminescência que, por conta do relaxamento vibracional, ocorre geralmente com menor energia em relação aos fótons absorvidos. Em alguns casos a emissão pode inclusive ser não radiativa, com o excesso da energia utilizado pelo material em reações químicas ou liberado ao meio na forma de calor, por exemplo.²⁸

Materiais semicondutores podem ter *gap* direto ou indireto, com o tipo do *gap* afetando fortemente todos os processos físicos, inclusive a absorção e a emissão luminosa. Em especial, para um semicondutor de *gap* direto como o arseneto de gálio (GaAs) (cujo diagrama de bandas está ilustrado na Figura 2.5), a transição de um elétron da banda de valência para banda de condução por absorção luminosa é chamada de transição interbanda e ocorre pela interação de um fóton com energia $\hbar\omega$, obedecendo a seguinte equação:²⁹

$$\hbar\omega = E_f - E_i , \quad (2.3)$$

com E_i e E_f representando as energias dos estados inicial e final, respectivamente. Neste caso (*gap* direto), as transições são praticamente verticais em um diagrama energia-momento. Além disso, é evidente que a absorção interbanda em semicondutores de *gap*

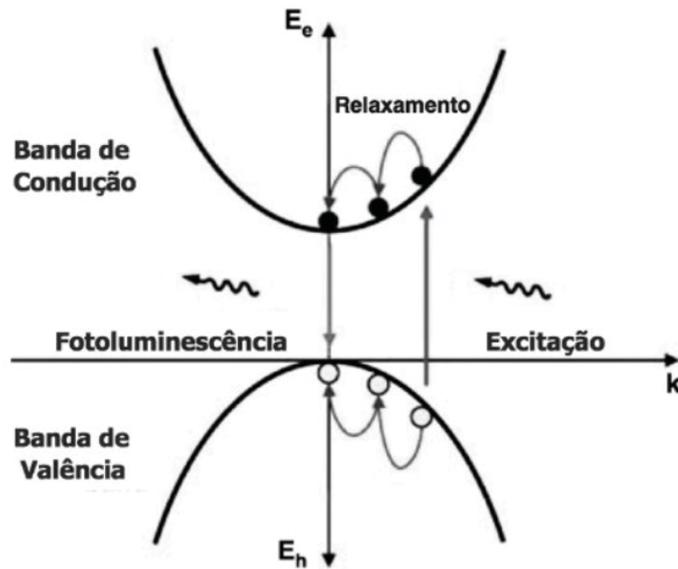


Figura 2.4 – Representação esquemática dos processos de absorção e emissão entre as bandas de valência e condução em semicondutores em estado sólido. Adaptado de ²⁹.

direto apenas ocorre quando $\hbar\omega \geq E_g$. Como consequência, o material será transparente à radiação quando $\hbar\omega < E_g$ e opaco (absorvente) para $\hbar\omega \geq E_g$.

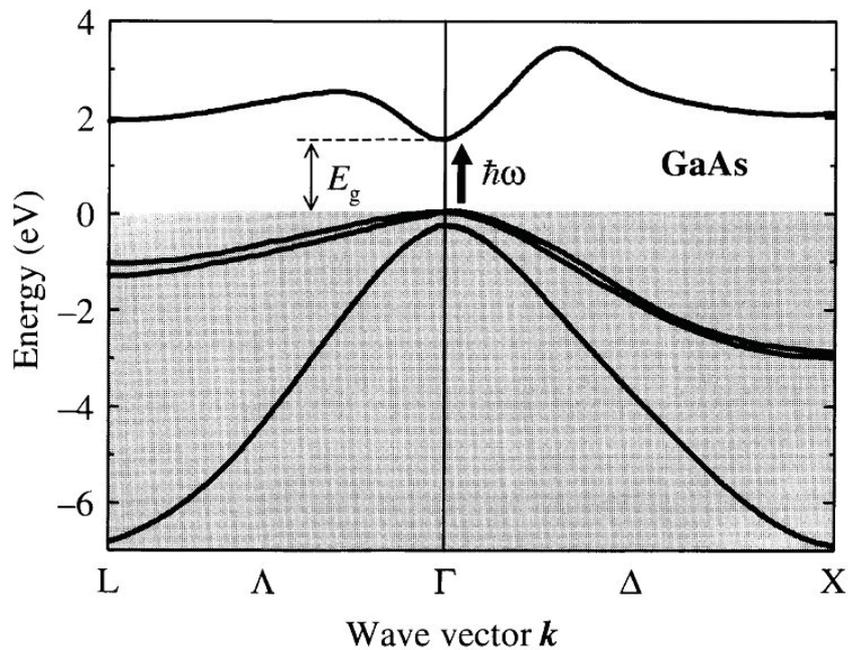


Figura 2.5 – Diagrama da energia em função do vetor de onda para o arseneto de gálio (GaAs) com *gap* direto de 1,42 eV a 300 K.²⁸

Para semicondutores de *gap* indireto, como é o caso do Silício (diagrama de bandas na Figura 2.6), como o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução residem em pontos diferentes da zona de Brillouin, o elétron precisa de um momento

adicional proveniente de uma interação com um fônon da rede para poder transicionar até a banda de condução com vetor de onda não nulo. Neste caso, a conservação da energia exige que:²⁹

$$\hbar\omega = E_f - E_i \pm \hbar\Omega, \quad (2.4)$$

com energia a ser absorvida (ou emitida) pela interação vibracional com o fônon representada por $\pm\hbar\Omega$.

Ao ser promovido para banda de condução, o elétron deixa um estado vazio na banda de valência, matematicamente equivalente a uma carga positiva em uma banda totalmente vazia (comumente chamado de "buraco" no jargão da área). A interação coulombiana entre elétron e buraco é frequentemente chamada de éxciton e dá origem a estados ligados do tipo hidrogenóide, sendo o de mais baixa energia referente ao primeiro estado excitado de um sólido.

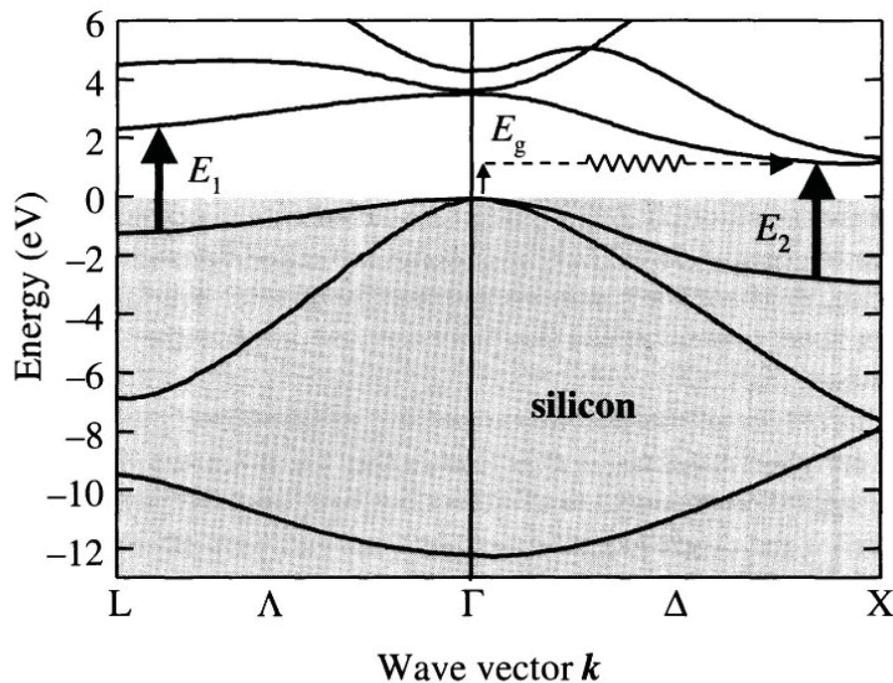


Figura 2.6 – Diagrama da energia em função do vetor de onda para silício, com *gap* indireto de 1,12 eV a 300 K.²⁸

Semicondutores de *gap* direto e indireto também possuem diferentes formas de emissão. No caso em que o *gap* for do tipo direto, os elétrons se acumulam na banda de condução antes de ocorrer a recombinação; como elétrons e buracos possuem valores de momento \vec{k} muito próximos, o par elétron-buraco retorna rapidamente ao estado

fundamental. Como o éxciton possui um conjunto de níveis de energias equivalente àqueles encontrados em um átomo de Hidrogênio, a luz emitida terá uma energia dada por:²⁹

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} . \quad (2.5)$$

Já no caso em que o *gap* for do tipo indireto, a transição dos portadores de carga deve ocorrer em conjunto com a absorção ou emissão de fônons, pois os máximos da banda de valência e o mínimo da banda de condução residem em pontos diferentes da zona de Brillouin. Isto posto, a energia emitida será da forma:³³

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} \pm \hbar\Omega . \quad (2.6)$$

Por conta da necessidade do envolvimento de um fônon, a probabilidade de transição é fortemente reduzida e, conseqüentemente, semicondutores de *gap* indireto não são bons emissores de luz.²⁸

Uma possível abordagem matemática para descrever os processos de absorção e emissão de luz em semicondutores ocorre a partir de uma aproximação semi-clássica, na qual deve-se levar em conta a presença de uma onda eletromagnética. Além disto, essa aproximação depende da escolha de um determinado Gauge - calibre. Nela, o campo eletromagnético é tratado classicamente e os elétrons (descritos como elétrons de Bloch) são quantizados. Com isto, o hamiltoniano do elétron na presença de um campo elétrico pode ser escrito como uma soma de dois termos:

$$H = H_o + H_{r_e} , \quad (2.7)$$

o termo H_o é o hamiltoniano do elétron livre e é dado pela equação 2.1. Já o segundo termo diz respeito à interação entre o elétron e a radiação. Com o Gauge de Coulomb, ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, sendo \vec{A} o potencial vetor) e com a aproximação de dipolo elétrico, H_{r_e} é escrito como:

$$H_{r_e} = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} , \quad (2.8)$$

com $\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$. Ao se excitar um semicondutor com luz, os fótons são absorvidos e elétrons transicionam da banda de valência $|v\rangle$ (estado inicial i) para banda de condução $|c\rangle$ (estado final f). Com essa notação, as funções de onda de Bloch podem ser reescritas como:³⁴

$$|v\rangle = u_{v, \vec{k}_v} \exp[i(\vec{k}_v \cdot \vec{r})] , \quad (2.9)$$

e

$$|c\rangle = u_{c,\vec{k}_c} \exp[i(\vec{k}_c \cdot \vec{r})] , \quad (2.10)$$

Se a amplitude do potencial vetor \vec{A} for escrita como:

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \{ \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] + c.c. \} , \quad (2.11)$$

com c.c. representando o complexo conjugado da equação e \vec{A}_0 apontando na mesma direção do campo elétrico, pode-se escrever a taxa de transição por fóton absorvido a partir da regra de ouro de Fermi como:^{35, 36}

$$R = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \sum_{\vec{k}_c, \vec{k}_v} |\langle c | H_{re} | v \rangle|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) . \quad (2.12)$$

ou ainda:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle c | H_{re} | v \rangle|^2 g(\hbar\omega) . \quad (2.13)$$

O termo $g(\hbar\omega)$ que aparece na Equação 2.13 é conhecido como densidade conjunta de estados e é função direta da curvatura das bandas de energias envolvidas nas possíveis transições eletrônicas. Por conta da forma da função delta presente na equação 2.12 o termo $-i\hbar\omega$ descreve um processo de absorção. Similarmente, o termo de matriz complexo conjugado $i\hbar\omega$ leva a:

$$\delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) + \hbar\omega) , \quad (2.14)$$

que é não nulo quando um elétron que se encontra inicialmente na banda de condução emite um fóton e retorna para banda de valência. Quando o processo de emissão ocorrer na presença de um campo eletromagnético externo (fótons interagindo com elétrons que já se encontram no estado excitado), a emissão será denominada estimulada. Esse processo pode ser usado para amplificação do campo eletromagnético e é o mecanismo básico de funcionamento de Lasers.

Além da emissão estimulada, existem dois outros processos. Um deles ocorre sem a presença de um campo eletromagnético e é conhecido como emissão espontânea, que nada mais é que o simples retorno do elétron de um estado excitado ao estado fundamental. O processo de emissão espontânea possui um tempo característico para ocorrer em cada material e está ligado ao tempo de vida (τ_r) em que o elétron permanece no estado excitado. Este é um fator importante para que possa ocorrer a emissão estimulada, pois, se neste intervalo de tempo um elétron que foi excitado por uma determinada energia $h\nu$ interagir

com um fóton que possui essa mesma energia, o elétron pode ser estimulado a retornar ao estado de mais baixa energia e, simultaneamente, emitir um fóton durante a transição. Na Figura 2.7 pode-se ver um esquema que diferencia os processos de emissão espontânea e estimulada. O outro tipo de emissão que pode ocorrer em materiais semicondutores é conhecido como emissão virtual.

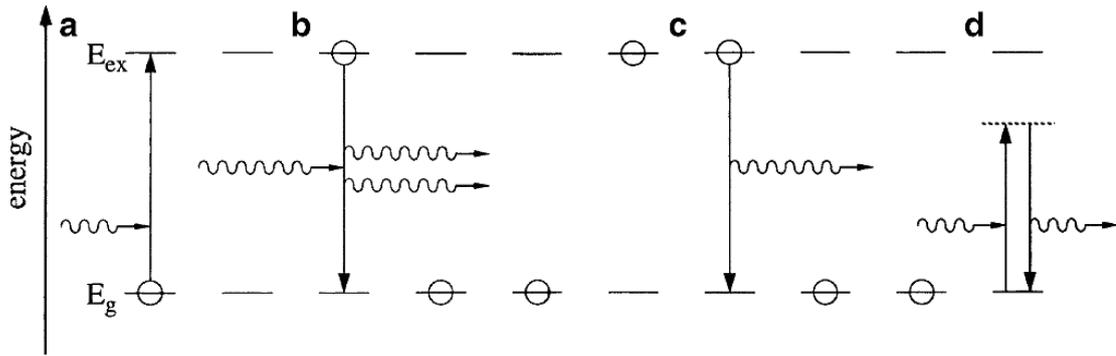


Figura 2.7 – Representação esquemática dos vários processos de interação da luz com a matéria: (a) absorção, (b) emissão estimulada, (c) emissão espontânea e (d) excitação virtual.³⁸

Einstein foi o primeiro a perceber a diferença entre os dois processos e, por isto, as taxas com as quais um material absorve e emite a luz não polarizada podem ser calculadas pelos conhecidos coeficientes de Einstein A_{mn} e B_{mn} dados abaixo:²⁸

$$A_{mn} = \frac{e^2 \omega_{vc}^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} |\langle m | \vec{r} | n \rangle|^2, \quad (2.15)$$

e

$$B_{mn} = \frac{\pi e^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} |\langle m | \vec{r} | n \rangle|^2. \quad (2.16)$$

Por conta da paridade do operador posição, tem-se que $B_{nm} = B_{mn}$, que descrevem os processos de absorção e emissão, respectivamente, A_{mn} é utilizado para os processos de emissão espontânea. A partir dos coeficientes de Einstein, pode-se escrever uma relação entre as taxas de absorção e emissão espontânea como:

$$A_{mn} = \frac{8\pi h \nu^3 n_r^3}{c^3} B_{nm} \quad (2.17)$$

O termo $8\pi h \nu^3 n_r^3 / c^3$ é conhecido como densidade de energia de fótons e é tão mais intenso quanto maior for a frequência da radiação incidente. Outra maneira de se fazer o cálculo

das taxas de transição é utilizando o coeficiente A de Einstein, com a taxa de recombinação radiativa $\frac{dN}{dt}$ entre dois níveis dada por:²⁸

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{radiativa}} = -A_{nm}N . \quad (2.18)$$

Na equação acima, N é a população do estado excitado em um determinado tempo t . A partir da integração desta equação, pode-se obter uma relação entre a população $N(t)$ e o tempo de vida radiativo da transição τ_r :²⁸

$$N(t) = N(0) \exp(-A_{nm}t) = N(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) , \quad (2.19)$$

onde $\tau_r = A_{nm}^{-1}$ é o tempo de recombinação radiativo, característico de cada material e dos níveis de energia envolvidos na transição eletrônica em questão. A partir da equação 2.19, percebe-se diretamente que o tempo de vida da emissão radiativa será tão maior quanto maior for a população no estado excitado.

De acordo com a mecânica quântica, sabe-se que a intensidade da absorção e da emissão variam consideravelmente entre as diferentes transições atômicas devido ao carácter probabilístico desses fenômenos. Na física clássica não havia explicação para tanto e a causa era relacionada a uma força de oscilador fenomenológica (aqui definida como F_{mn}) para cada transição, que é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção em transições ópticas. Esse jargão foi incorporado pela mecânica quântica e, hoje em dia, os elementos de matriz demonstrados anteriormente (A_{nm} e B_{mn}) podem ser escritos em termos de F_{mn} para níveis não degenerados em um caso ideal como:

$$F_{mn} \sim \frac{\omega_{cv}}{\hbar\pi a^3} |\langle m | \vec{r} | n \rangle|^2 , \quad (2.20)$$

onde a representa o parâmetro de rede do material. Ou seja, a força de oscilador é proporcional ao volume no espaço dos momentos necessário para formar o éxciton. Além disto, pode-se ver pelas equações 2.15 e 2.16 que a força de oscilador F_{mn} é também diretamente proporcional às taxas de transição. De fato, a integral em 2.20 pode ser resolvida separando-se as partes relativas à função de onda de Bloch e a função envelope, conforme a Equação 2.2. Os elementos de matriz associados às equações 2.15 e 2.16 também podem ser avaliados pelas regras de seleção. Para um sistema de muitos elétrons, tem-se que as paridades dos estados inicial e final devem ser diferentes. Além disso, sabe-se que o fóton carrega uma unidade de momento angular. Com isto, o momento angular total do átomo deve ser alterado por uma unidade durante a transição, enquanto que o número quântico de *spin* deve permanecer inalterado, pois o fóton não interage com o *spin* do elétron por meio de dipolo elétrico.²⁸

2.2 Crescimento Epitaxial

A partir da década de 80, o desenvolvimento das técnicas de crescimento epitaxial (controle preciso da camada atômica durante o processo de crescimento) possibilitou o desenvolvimento de novos materiais, em particular, filmes semicondutores nanoestruturados. Nessas técnicas, o crescimento dos filmes é fortemente influenciado pelas condições do substrato na etapa inicial do processo, dentre as quais pode-se citar: o descasamento do parâmetro de rede entre o filme e o substrato, a temperatura de crescimento e a energia de adesão³⁹. A formação do novo material pela quimisorção e incorporação pode ocorrer de várias formas, sendo que os três principais modos de crescimento, nomeados Frank-van der Merwe (FM), Volmer Weber (VW) e Stranski-Krastanov (SK), estão ilustrados na Figura 2.8.³⁴

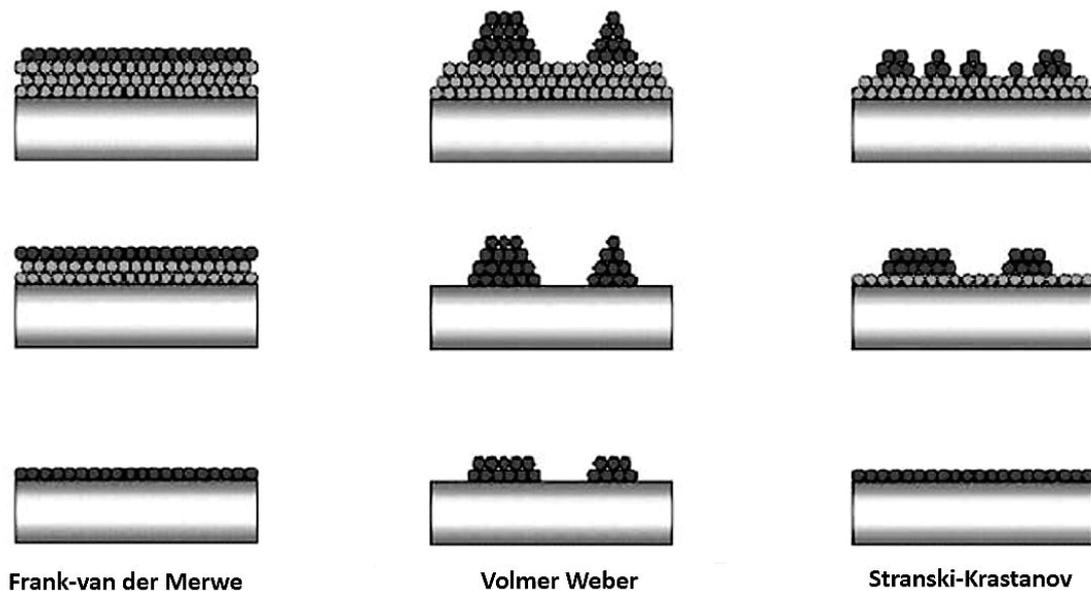


Figura 2.8 – Esquema dos diferentes modos de crescimento epitaxial: Frank-van der Merwe (FM), Volmer Weber (VW) e Stranski-Krastanov (SK).³⁷

No modo FM, a atração entre os átomos do filme fino é mais fraca do que aquela com o substrato. Como consequência, os agregados de átomos coalescem durante o crescimento, formando monocamadas, cujo crescimento se dá por completo antes da próxima camada começar a crescer. No caso em que a interação entre os átomos do filme fino for muito maior que a interação destes com o substrato ocorrerá o modo VW, no qual o filme é formado a partir de vários agregados de átomos.³⁴

Um modo híbrido entre os dois casos citados é o SK, no qual o crescimento ocorre inicialmente por monocamadas. Como pode-se ver na Figura 2.9, por conta da diferença entre os parâmetros de rede do substrato e da interface, o filme cresce bastante tensionado

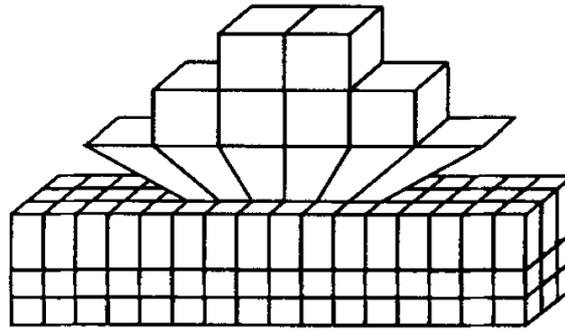
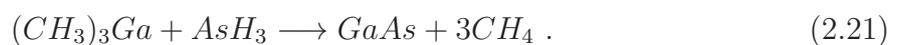


Figura 2.9 – No modo Stranski-Krastanov (SK), o filme cresce inicialmente na forma de monocamadas e bastante tensionado, por conta da diferença do parâmetro de rede entre o substrato e a interface do filme.⁴¹

até atingir uma certa largura crítica. Neste momento, as ilhas tridimensionais (QDs) começam a surgir. De fato, foi demonstrado que a formação de ilhas é energeticamente favorável, pois reduz a energia elástica no cristal.^{40, 41} Estudos comprovaram que este modo de deposição é uma ferramenta bastante conveniente, pois as condições de crescimento levam a formação de QDs auto-organizados, que crescem sem defeito sobre uma fina camada de filme, conhecida como "camada molhante" (do inglês, wetting layer - WL).⁴²

2.2.1 Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy

Metal-organic chemical vapor deposition, também conhecida como *metal-organic vapor phase epitaxy* (MOCVD), refere-se à deposição de filmes formados por vários constituintes a partir de compostos metalorgânicos⁴³. Neste tipo de crescimento, moléculas metalorgânicas gasosas (conhecidas como precursores) são transportadas por um gás de arraste (usualmente o H_2) e, ao passar pelo substrato aquecido, parte dessas moléculas caem sobre a superfície da amostra. Uma vez ali, processos diferentes podem ocorrer. Tipicamente, a molécula é quebrada e o elemento da coluna III desejado (Ga ou In) incorpora-se na rede cristalina, enquanto os resíduos orgânicos são levados para fora do reator pelo gás de arraste.³⁹ A escolha dos precursores varia de acordo com o material a ser depositado. Por exemplo, para o crescimento do GaAs os precursores padrões são compostos metalorgânicos trimetilgálio ($Ga(CH_3)_3$) e o hidreto de arsênio, ou arsina, (AsH_3), resultando em uma reação química do tipo:



Um esquema do aparato para MOCVD é mostrado na Figura 2.10. O crescimento pode ser controlado a partir da composição do gás, do fluxo de gás (a partir da pressão) e da temperatura do substrato e, com isto, é possível otimizar parâmetros como o tamanho, a forma, a composição e a densidade da amostra. A simplicidade da reação 2.21 e a natureza

gasosa dos reagentes fizeram com que a técnica de MOCVD se tornasse uma tecnologia de crescimento epitaxial extremamente útil, inclusive para aplicações industriais.⁴³

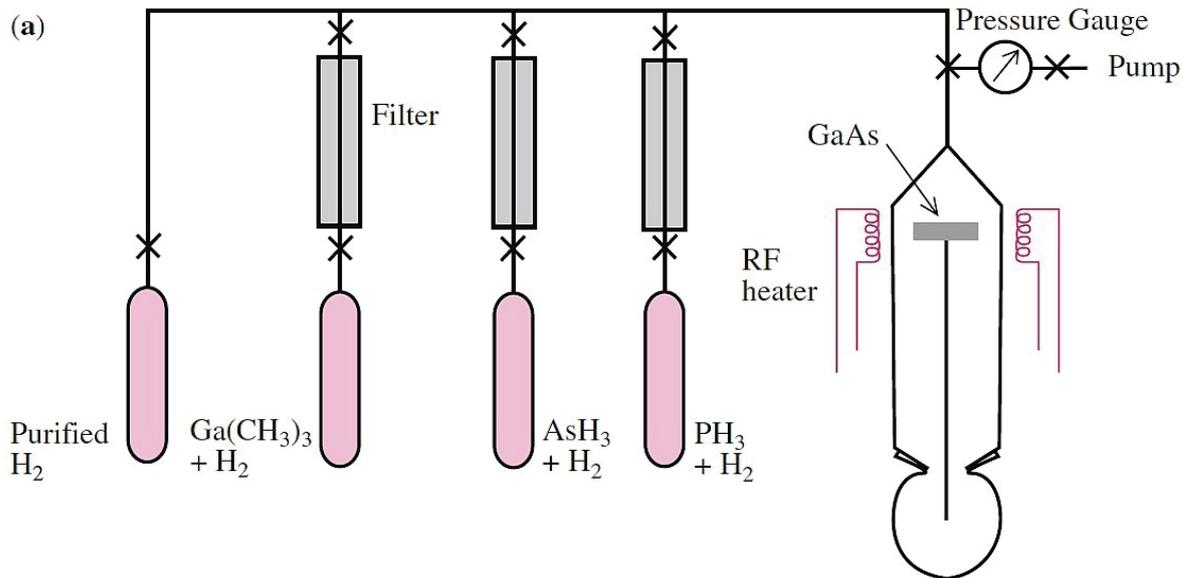


Figura 2.10 – Esquema do aparato utilizado para o crescimento epitaxial com MOCVD.³⁴

2.2.2 Heteroestruturas

A despeito da técnica de crescimento epitaxial escolhida, o material a ser depositado pode ter o mesmo parâmetro de rede do substrato (crescimento casado) ou, eventualmente, apresentar parâmetro de rede diferente (crescimento com descasamento, ou filmes tensionados). A característica central para a formação de uma heteroestrutura é que o *band gap*¹ dos semicondutores que a constituem são diferentes. A partir do controle da composição dos materiais, pode-se modificar localmente a estrutura de bandas da liga, de forma a controlar as barreiras de potencial para elétrons e buracos e assim, modificar a energia de recombinação/emissão do material.

Na Figura 2.11 há um gráfico com vários compostos semicondutores de estrutura blenda de zinco (*zinc blende*), na qual é possível observar o comportamento da energia de *gap* como uma função do parâmetro de rede. Os materiais conectados por linhas podem ser utilizados para formar ligas estáveis e, segundo Cardona, valendo-se deste gráfico como guia pode-se adaptar a configuração da heterojunção de modo a se obter o *band offset*² desejado com ligas binárias (como o InAs e o InP), ligas ternárias (InAsP, InGaAs) e ligas quaternárias (GaInAsP).³⁴

¹ Materiais semicondutores e isolantes apresentam uma configuração eletrônica, na qual as "n" bandas de mais baixa energia se encontram preenchidas enquanto que todas as bandas acima destas estão desocupadas. Como existe um intervalo de energia entre estas duas bandas cujos estados não são permitidos para o elétron, é dito haver uma "região proibida" para o elétron, chamada de *gap* de energia, ou *band gap*³⁴.

² descreve o alinhamento relativo entre as bandas de energia em uma heterojunção.³⁴

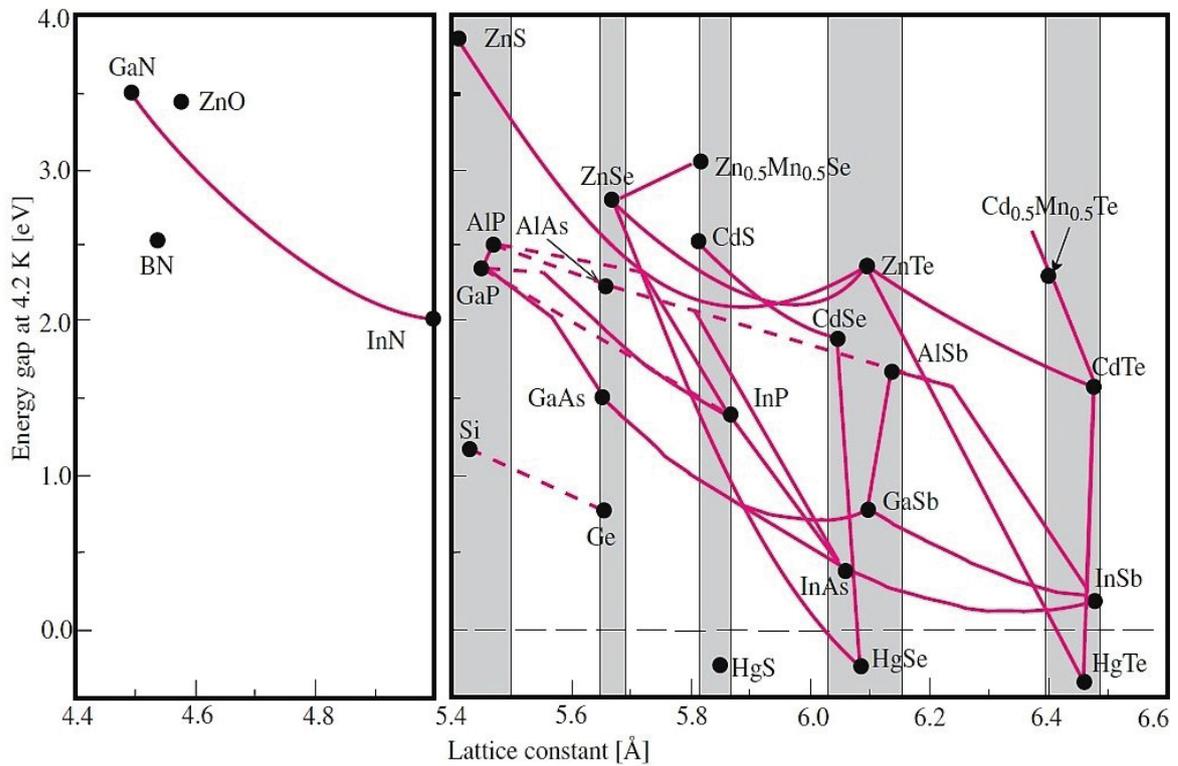


Figura 2.11 – Gráfico ilustrando os *gaps* de energia a baixa temperatura (4,2 K) de vários semicondutores com a simetria *zinc blend* - blenda de zinco - em função de seus parâmetros de rede. Os semicondutores conectados por linhas sólidas formam ligas estáveis.³⁴

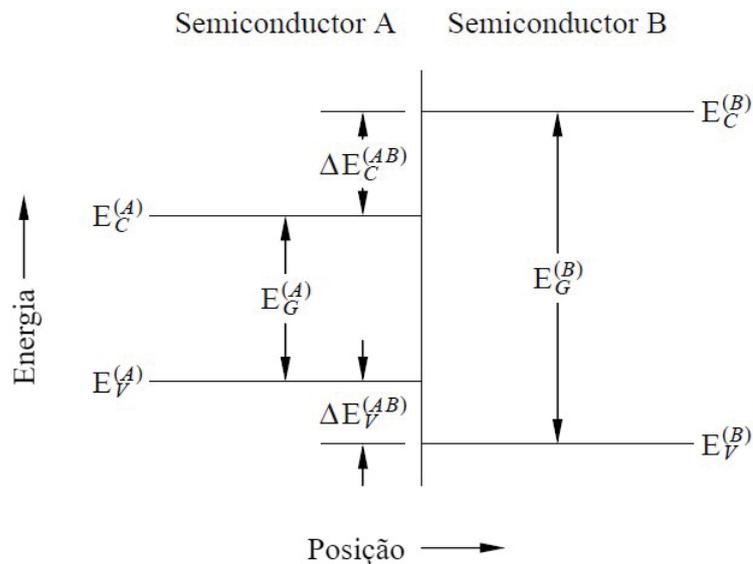


Figura 2.12 – Definição das quantidades necessárias para descrever o alinhamento de banda de uma heteroestrutura.⁴⁴

A partir da Figura 2.12 é possível visualizar a descontinuidade total do *band gap*,

que ocorre na interface entre os dois materiais de heterojunção, definido como:⁴⁴

$$\Delta E_G = E_G^B - E_G^A . \quad (2.22)$$

Ainda na Figura 2.12, fica evidente que a soma das discontinuidades individuais nas energias das bandas de valência e de condução resultam em:⁴⁴

$$\Delta E_G = \Delta E_V + \Delta E_C . \quad (2.23)$$

Teorias e experimentos buscam responder como as discontinuidades são distribuídas entre as bandas de energia dos materiais constituintes de uma heterojunção. De acordo com o alinhamento das bandas são possíveis três tipos de configurações, ilustradas na Figura 2.13.⁴⁴ No primeiro caso, conhecido como *straddling*, ocorre um *overlap* dos *gaps*, sendo este o mais comum de todos. Já no segundo caso, *staggering*, as bandas de valência e de condução do semiconductor de menor *gap* devem se encontrar com menor energia que as bandas de valência e de condução do de *gap* maior, respectivamente. Quando o *staggering* for muito extremo, não há alinhamento resultante da estrutura de níveis dos materiais da heterojunção, levando ao terceiro caso, o *broken gap*.

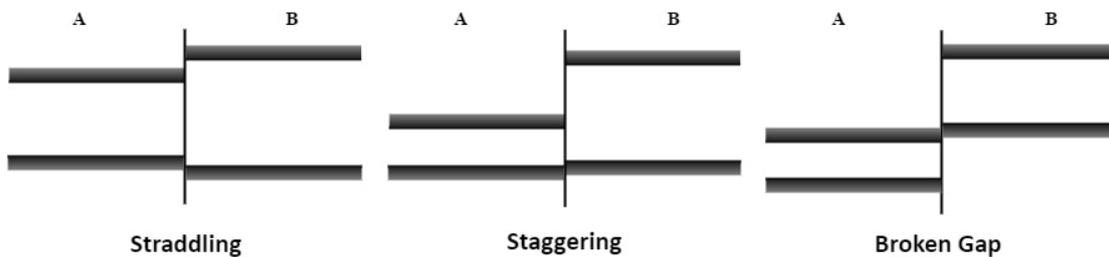


Figura 2.13 – Esquema demonstrando os diferentes tipos de heteroestruturas de acordo com os alinhamentos das bandas de valência e de condução: *straddling*, *staggering* e *broken gap*.

Outra nomenclatura bastante utilizada na descrição de heteroestruturas periódicas remete à estrutura de bandas dos semicondutores, ou seja, tipo-I e tipo-II. A Figura 2.14 ilustra QWs de ambos os casos. Para o tipo-I, ilustrado à esquerda da Figura 2.14, o alinhamento na interface é do tipo *straddling* (Figura 2.13), com ambos os portadores de carga - elétron e buraco - localizados na mesma região espacial, levando a uma recombinação mais rápida⁴⁵. Já o tipo-II se diferencia por possuir um alinhamento *staggered* (Figura 2.13), que gera um mínimo de energia para os elétrons transicionarem entre as camadas da heteroestrutura, enquanto os buracos ficam confinados à outra camada. Neste caso, a luminescência é gerada pela recombinação radiativa dos elétrons e buracos que se encontram confinados em regiões espacialmente separadas, mas se atraem via interação coulombiana.

Há certa semelhança visual com a situação de recombinação fundamental em material de *gap* indireto: como os portadores estão em camadas diferentes, o *overlap* de suas funções de onda não é tão efetivo como no caso do alinhamento tipo-I e espera-se uma menor taxa de transição para esta situação.

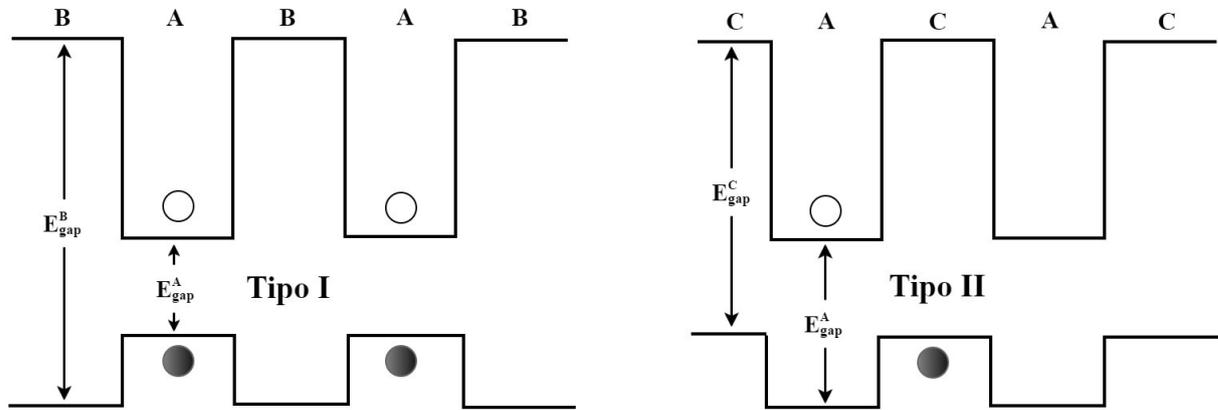


Figura 2.14 – Esquema exemplificando a configuração espacial de heteroestruturas do tipo-I e tipo-II. Nesta Figura, A, B e C são os constituintes da heteroestrutura. As bolhas brancas representam os elétrons, enquanto que as pretas os buracos. As energias de *gap* de cada constituinte está sinalizada por E_{gap}

2.3 Sistemas Nanoestruturados

Apesar das estruturas nanométricas estarem presentes na natureza (uma espiral de DNA possui cerca de três nanômetros de diâmetro e 50 nanômetro de comprimento), apenas muito recentemente foram desenvolvidas ferramentas que possibilitaram as investigações de suas propriedades. Atualmente, é possível fabricar em laboratório, a partir de técnicas sofisticados, diversas estruturas nanométricas como filmes finos e soluções coloidais, por exemplo, que podem ser formados por semicondutores inorgânicos, metais e semicondutores orgânicos. Desses materiais, a classe dos semicondutores inorgânicos é, indubitavelmente, a mais estudada.

Muitos problemas na área da nanociência residem na fronteira entre a física clássica e a física quântica, denominada física mesoscópica. Um modo bastante consistente de se estabelecer essa diferenciação é levando em consideração a definição do comprimento de onda de *de Broglie*:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.24)$$

Segundo *de Broglie*, assim como a luz, a matéria também apresenta comportamento dual, podendo ser descrita tanto como uma onda quanto como uma partícula. A partir desta definição, pode-se estabelecer que estruturas apresentarão efeitos de confinamento quântico

relevantes quando possuírem dimensões menores ou iguais à definição dada pela Equação 2.24, também conhecida como raio efetivo de Bohr. Quando isto ocorrer, tem-se um sistema nanoestruturado.

Em semicondutores, a redução em dimensões suficientemente pequenas resulta diretamente na discretização dos estados da quasi-partícula formada pelo par elétron-buraco, que pode ser analisada por uma analogia com o átomo de Bohr, resultando em uma estimativa de seu raio efetivo que pode ser escrita como:¹⁹

$$r = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{e^2m^*} \quad (2.25)$$

Na Equação acima, m^* representa a massa efetiva, de modo a enfatizar que este parâmetro é dependente da estrutura de bandas do material. Atualmente já foram fabricados inúmeros sistemas nanoestruturados diferentes, sendo que os principais e mais estudadas são os poços quânticos (*quantum wells* - QWs), os fios quânticos, ou nanofio (*Nanowires* - NWs), e os pontos quânticos *quantum dots* - QDs. QWs são obtidos quando uma fina camada de um material semiconductor é crescida entre duas camadas de outro material semiconductor de *gap* diferente. Isto faz com que as funções de onda dos elétrons do primeiro material permaneçam confinadas em uma das possíveis direções de propagação entre as extremidade do segundo material (para um QW livre de defeitos), por exemplo, na direção \vec{z} . Isto resulta em uma energia de confinamento que pode ser escrita a partir do modelo do poço quântico como:¹⁹

$$E_{n,\vec{k}_x,\vec{k}_y} = E_c + \frac{n^2\hbar^2}{8m_e^*l^2} + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_e^*}, \quad (2.26)$$

onde E_c é a mais baixa energia da banda de condução. O segundo termo do lado direito é resultado da quantização da energia, com os vetores de onda permitidos para as funções de onda dados por $k_z = n\pi/l$, sendo n o número quântico principal e l o comprimento do poço. O terceiro termo representa a energia cinética do elétron no plano x-y.

Quando o movimento do elétron fica restrito a apenas uma dimensão ocorre um confinamento 2D e uma das estruturas resultantes podem ser as NWs. Neste caso, assumindo um sistema de um fio retangular com dimensões l_x e l_y , a energia de confinamento pode ser escrita como:¹⁹

$$E_{n_1,n_2,\vec{k}_y} = E_c + \frac{n_1^2\hbar^2}{8m_e^*l_x^2} + \frac{n_2^2\hbar^2}{8m_e^*l_y^2} + \frac{\hbar^2k_y^2}{2m_e^*}, \quad (2.27)$$

Quando todas as dimensões forem menores que o comprimento de onda de *de Broglie* do elétron, o confinamento será tridimensional e a nanoestrutura resultante será um QD. Neste caso, a densidade de estados dos portadores de carga é discretizada pelo

confinamento levando a níveis de energia análogos ao de um único átomo.⁶ Neste contexto, a energia de quantização pode ser escrita a partir do modelo do átomo em uma caixa com dimensões l_x , l_y e l_z :¹⁹

$$E_n = \frac{h^2}{8m_e^*} \left[\left(\frac{n_x}{l_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{l_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{l_z} \right)^2 \right], \quad (2.28)$$

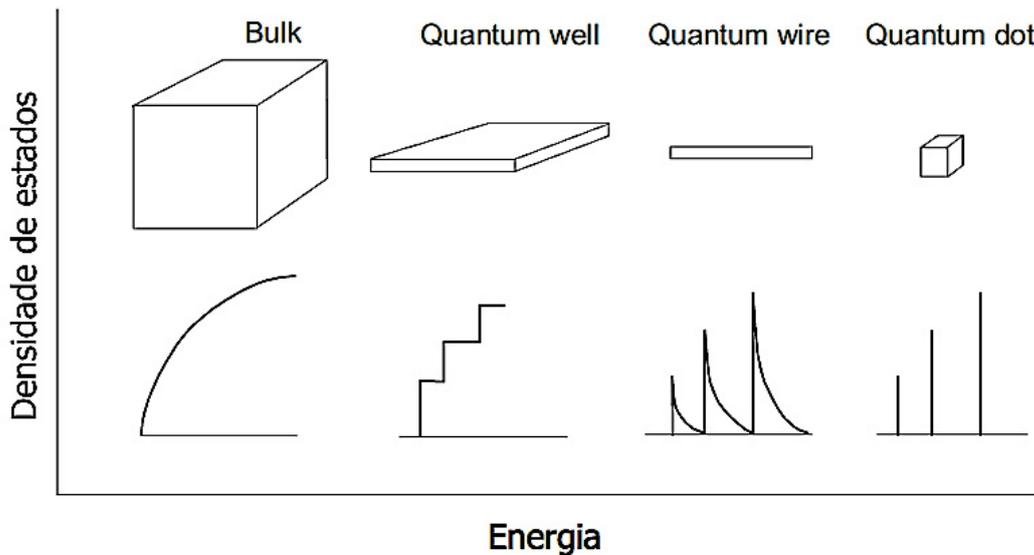


Figura 2.15 – Densidade de estados possíveis de ocupação para o elétron em um *bulk*: sólido massivo, *quantum well*: poço quântico, *quantum wire*: fio quântico e *quantum dot*: ponto quântico, adaptado de ¹⁹.

Efeitos de confinamento quântico não se refletem apenas em alterações na energia, a forma da densidade de estados do material também é modificada por conta da redução dos graus de liberdade de movimento do elétrons, como pode-se ver na Figura 2.15. Uma das maiores manifestações da mudança na densidade de estado é o aumento da intensidade da força de oscilador (vide seção 2.1.1). Como as probabilidades de transição (calculadas a partir da regra de ouro de Fermi (Seção 2.1.1) envolvem a densidade de estados finais, conforme as dimensões do material são reduzidas a força de oscilador fica concentrada em apenas algumas transições. Ou seja, o confinamento acarreta em um forte impacto em toda dinâmica de processos de absorção e emissão. De fato, em um *bulk*, a probabilidade de transição do éxciton é proporcional à probabilidade de se encontrar tanto o elétron quanto o buraco em uma mesma célula unitária em um cristal. No caso dos QDs, a probabilidade de transição é diretamente proporcional à restrição espacial do movimento dos portadores de carga no volume que define o *dot*. Desta maneira, a força de oscilador para os QDs é obtida integrando-se a função envelope nos limites do volume do QD, obedecendo-se as regras de seleção: todas as transições que conservam n e l (momento angular) são permitidas. A força de oscilador dessas transições é proporcional a $(2l + 1)$, devido à integração sobre todos

os estados $-l \leq m \leq l$ que contribuem para a absorção. Transições ópticas com energias $\hbar\omega = E_{nl}^e + E_{nm}^h$ irão ocorrer e o coeficiente de absorção será diretamente proporcional a uma nova força de oscilador, que, por sua vez, é inversamente proporcional ao volume R^3 definido pelo QD. Desta maneira, pode-se escrever uma relação entre as forças de oscilador para um material *bulk* (f_B) e um QD (f_{QD}) como:⁴⁶

$$\frac{f_{QD}}{f_B} = \frac{a^3}{R^3} \quad (2.29)$$

Sendo a o tamanho da célula unitária do *bulk*. A partir da Equação 2.29, nota-se que o aumento da força de oscilador se torna evidente quando a dimensão dos QDs considerados é menor que o seu raio de Bohr. Deve-se ressaltar que as equações descritas nessa seção levaram em consideração um caso ideal. QDs de um mesmo material (até mesmo de uma mesma amostra) podem exibir grandes variações em sua forma e tamanho, as quais refletem diretamente em suas propriedades ópticas. Desta maneira, quando se mede um espectro de uma amostra de QDs (medidas de fotoluminescência ou absorção, por exemplo), o resultado obtido não será uma delta de energia, mas sim uma distribuição gaussiana, referente aos vários tamanhos presentes naquela amostra. De maneira semelhante, espectros tomados em diferentes amostras do mesmo material nanoestruturado podem demonstrar pequenas variações em energia.

2.4 Polarização da Onda Eletromagnética

Como citado na seção 2.1.1, neste trabalho está sendo utilizada uma abordagem semi-clássica dos processos de interação da luz com a matéria. Desta maneira, a luz é tratada como uma onda plana uniforme, e os campos elétrico e magnético podem ser escritos como:⁴⁷

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\{\pm(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)\}, \quad (2.30)$$

e:

$$\vec{B} = \vec{B}_0 \exp\{\pm(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)\}. \quad (2.31)$$

As mudanças no espaço e no tempo dos fatores \vec{E}_0 e \vec{B}_0 determinam os estados de polarização da luz, que nada mais é que uma propriedade das ondas transversais que especificam a orientação geométrica das oscilações de \vec{E} e \vec{B} .⁴⁷ Existem três tipos de polarização, a linear, a elíptica e a circular, como pode-se ver na Figura 2.16.

No caso em que a polarização for do tipo linear, \vec{E}_0 e \vec{B}_0 são vetores reais, cujo módulo e sentido se alteram no tempo, enquanto que a direção da oscilação se mantém

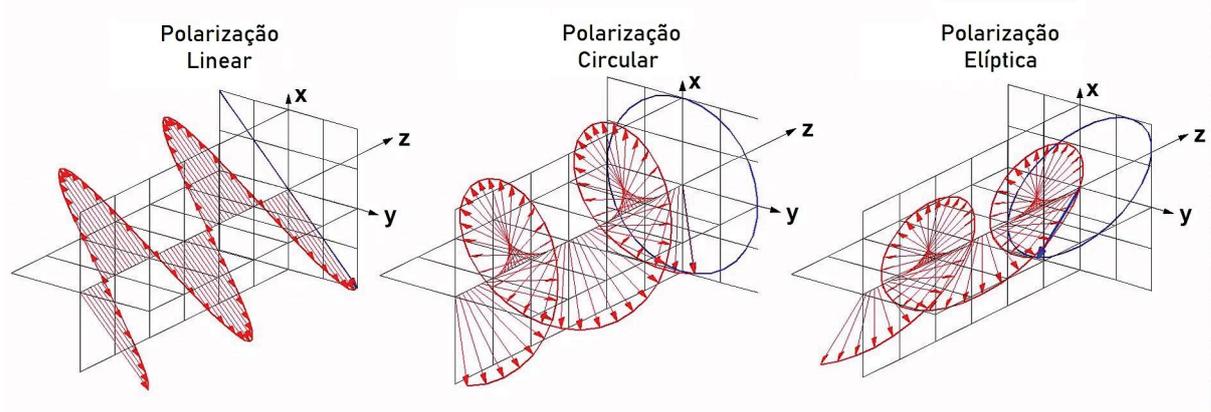


Figura 2.16 – Representação das polarizações linear, circular e elíptica da luz em relação à direção de propagação.

fixa. Para se obter uma polarização do tipo circular ou elíptica, deve-se considerar pelo menos duas ondas perpendiculares com o vetor campo elétrico escrito como:⁴⁸

$$\vec{E}_x = \hat{i}E_{0x}\cos(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t), \quad (2.32)$$

e:

$$\vec{E}_y = \hat{j}E_{0y}\sin(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t), \quad (2.33)$$

com uma diferença de fase de $\pm\pi/2 + 2m\pi$, com $m = -0, \pm 1, \pm 2$. A resultante da soma de 2.32 e 2.33 será:

$$\vec{E} = E_0[\hat{i}\cos(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t) + \hat{j}\sin(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)], \quad (2.34)$$

Quando $E_{0x} = E_{0y} = E_0$, tem-se a luz circularmente polarizada. Neste caso, \vec{E} mudará tanto a direção quanto o sentido durante a propagação, mantendo o módulo constante. O sinal + ou - da diferença de fase descreverá o sentido de rotação da polarização: o sinal negativo resulta em luz circularmente polarizada à direita (sentido horário). Em contrapartida, o sinal positivo tem como consequência luz polarizada à esquerda (sentido anti-horário). Quando $E_{0x} \neq E_{0y}$, ou ainda, quando a diferença de fase entre \vec{E}_x e \vec{E}_y não for de 90° , ocorrerá a polarização elíptica.

2.5 Emissão Excitônica na Presença de Campo Magnético

Apesar de ser uma ótima primeira aproximação, o potencial coulombiano ($-e^2/r$) não fornece a informação completa à respeito da interação entre o par elétron-buraco em um semicondutor. A ação de um campo magnético \vec{B} também ocasiona mudanças,

conhecidas como correções de estrutura fina. Além disso, toda carga em movimento é sujeita a um campo elétrico, acarretando em um campo magnético efetivo de acordo com a lei de indução de Faraday. Desta maneira, faz-se necessário alterar o termo de energia cinética na Equação 2.1 pelo seguinte (em unidades CGS):^{32, 36}

$$\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_i + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_i) , \quad (2.35)$$

com o potencial vetor agindo a partir de um campo magnético uniforme:^{32, 36}

$$\vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}) \quad (2.36)$$

Ao se aplicar um campo magnético em um éxciton, o movimento relativo entre o elétron e o buraco é alterado pela força de Lorentz, acarretando no seguinte hamiltoniano de interação:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + U(\vec{r}) - \frac{e}{2m_e c}(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2 \vec{A}^2}{2m_e c^2} , \quad (2.37)$$

Com as condições $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ e $\nabla \cdot \vec{A} = 0$, tem-se que $[\vec{A}, \vec{p}] = 0$. Considerando $\vec{B} = B \hat{z}$, o produto $\vec{A} \cdot \vec{p}$ pode ser escrito em termos do momento angular total \vec{L} , que por sua vez é dado por:

$$\hbar \vec{L} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i , \quad (2.38)$$

Assim, altera-se o hamiltoniano da Equação 2.37:^{32, 36}

$$H = \frac{p^2}{2m_e} + U(\vec{r}) - \mu_B (\vec{L} + g_0 \vec{S}_z) \vec{B} + \frac{e^2}{8m_e c} |\vec{B}|^2 (x^2 + y^2) \quad (2.39)$$

Onde o termo $g_0 \mu_B \vec{B} \vec{S}_z$ advém da interação entre o campo magnético e o spin do elétron, com g representando o fator giromagnético efetivo de Landé, \vec{S}_z a componente z do operador de *spin* e μ_B o magneton de Bohr:^{32, 41}

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{2m_e} . \quad (2.40)$$

As auto-energias resultantes do hamiltoniano em 2.39 podem ser calculadas a partir da

teoria de perturbação em segunda ordem, como:^{32, 49}

$$\Delta E_n = \mu_B \vec{B} \cdot \langle n | \vec{L} + g_0 \vec{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_0 \vec{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8m_e c^2} B^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle , \quad (2.41)$$

Na equação acima, os dois primeiros termos expressam o paramagnetismo devido ao momento angular orbital (\vec{L}) e o de *spin* (\vec{S}). O último termo está ligado ao diamagnetismo. Uma simplificação para Equação 2.41 é dada abaixo:⁵⁰

$$E_{\pm} = E_0 \pm \frac{1}{2} g \mu_B B + \alpha_d B^2 , \quad (2.42)$$

Em outras palavras, a energia de um éxciton na presença de um campo magnético pode ser dividida em três termos: um diz respeito a energia com $\vec{B} = 0$, outro é linear em \vec{B} e o outro é proporcional a \vec{B}^2 , sendo este último conectado ao coeficiente diamagnético α_d .⁵⁰ Desta maneira, o comportamento dominante será ditado pela intensidade do campo magnético. Em um sistema quanticamente confinado, define-se a grandeza raio da órbita de ciclotron l_B como:

$$l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{e|B|}} , \quad (2.43)$$

A partir de 2.43, pode-se afirmar se o campo magnético aplicado em um determinado experimento é forte ou fraco: será considerado fraco quando l_B for maior que a dimensão da nanoestrutura e forte no caso contrário.⁵¹ No espaço dos momentos, isto significa que o elétron em um campo magnético não pode ser localizado em uma região maior que $\Delta k \approx \sqrt{eB/\hbar}$.⁴¹ Quando \vec{B} for considerado fraco ocorrerá o efeito Zeeman, que é característico da precessão de *spin* em torno do campo magnético \vec{B} ($\vec{L} + \vec{S}$).⁵¹ Neste caso, o primeiro termo da Equação 2.41 será da ordem de $\hbar\omega_c$, sendo ω_c a frequência de ciclotrônica.^{32, 41}

$$\hbar\omega_c = \hbar \frac{eB}{m_e} , \quad (2.44)$$

O efeito Zeeman se comporta diferentemente para cada grau de *spin*, acarretando em uma quebra de degenerescência. Isto se reflete em dubletos nas transições ópticas, pois como citado na seção 2.1.1, o fóton carrega uma unidade de momento angular ($m_{fóton} = \pm\hbar$), que são selecionados em experimentos a partir de luz circularmente polarizada (respeitando

a Lei de Lenz). Como a transição ocorre pela interação entre o fóton e o éxciton, a conservação de momento angular acarreta que:

$$m_{\text{fóton}} = m_{\text{elétron}} + m_{\text{buraco}} , \quad (2.45)$$

O elétron possui $m_{\text{elétron}} = \pm 1/2$ e o buraco $m_{\text{buraco}} = \pm 1/2$ ou $\pm 3/2$, desta maneira, a conservação do momento angular faz com que algumas transições sejam proibidas, sendo que quando ocorre a interação entre o par elétron buraco o resultado é conhecido como efeito de interação de troca e possui uma nomenclatura bastante utilizada: éxcitons escuros (*dark excitons*). As transições permitidas para buracos com $m_{\text{buraco}} = \pm 1/2$ são denominadas de transição de buracos leves. Já no caso em que $m_{\text{buraco}} = \pm 3/2$, a transição será chamada de buraco pesado.³⁴

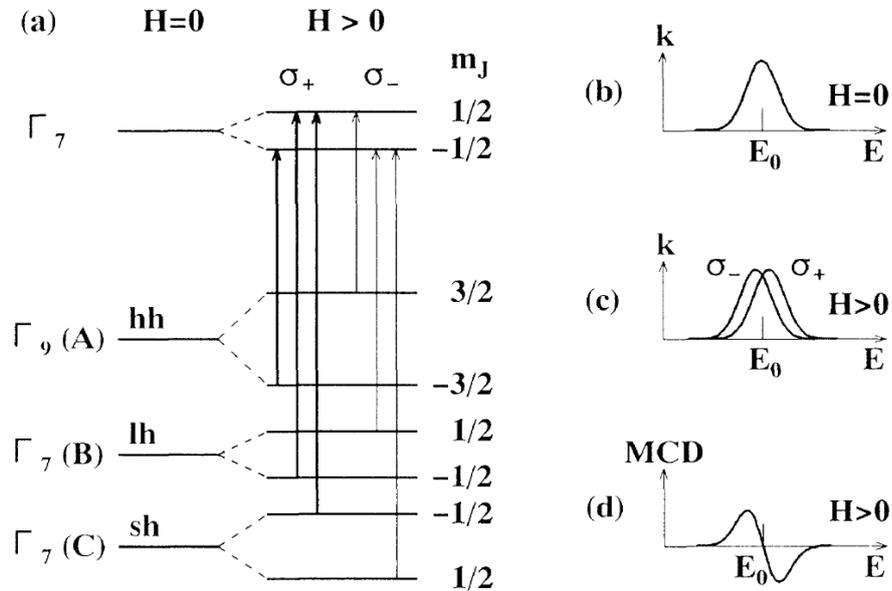


Figura 2.17 – Medidas de Dicroísmo magnético circular para o caso do efeito Zeeman no CdS_xSe_{1-x} . O campo magnético está simbolizado por \mathbf{H} e m_j corresponde à projeção do número quântico de *spin*. σ_+ e σ_- são as duas componentes de polarização circular.⁵⁴

Em sistemas quanticamente confinados tem sido observada uma variação linear tanto experimental quanto teórica da energia de desdobramento Zeeman pela aplicação de campo magnético.^{50, 51, 52, 53} Desta maneira, na Equação 2.42 o momento magnético m_j dos elétrons e dos buracos deve ser levado em consideração separadamente devido aos seus alinhamentos relativos de *spins*, acarretando na seguinte mudança:^{52, 38}

$$\Delta E_z = \pm \frac{1}{2} |g_e \pm g_h| \mu_B B , \quad (2.46)$$

com os índices e e h se referindo ao elétron e ao buraco, respectivamente, e os índices \pm selecionados a partir de luz circularmente polarizada. Ainda por meio da equação 2.46 é possível obter o fator g do éxciton.⁵² De fato, devido às influências da estrutura de bandas, os valores de g_e podem ser muito diferentes do fator de Landé do elétron livre, que é dois.³⁸

Quando o campo magnético for considerado forte em relação a l_B ocorrerá o outro regime, no qual o terceiro termo na Equação 2.42 será dominante (igualmente, o último termo da Equação 2.41), com o efeito físico na variação da energia conhecido por deslocamento diamagnético.⁵⁰ O caso mais simples é aquele onde todas as camadas eletrônicas estão preenchidas, resultando em $\vec{L} = 0$ (o que é quase sempre verdade para o estado fundamental). O coeficiente diamagnético reflete não somente o confinamento espacial dos QDs, mas também a interação coulombiana do par elétron buraco, pois o campo magnético comprime a função de onda do éxciton, que por sua vez aumenta a energia de ligação e reduz os efeitos do diamagnetismo.

As primeiras abordagens experimentais a fim de investigar os efeitos do campo magnético foram feitas com dicróismo circular magnético (MCD - Magnetic Circular Dichroism), publicadas em 1993.^{54, 55} Esta técnica consiste na absorção diferencial de luz circularmente polarizada (direita e esquerda) induzida por um campo magnético aplicado na direção de propagação da luz que excita a amostra. Na Figura 2.17 pode-se ver alguns resultados publicados por K. Ando, *et al.* Em (a), está um esquema do diagrama de bandas para QDs de CdS_xSe_{1-x} , onde pode-se ver que a presença do campo magnético causa um desdobramento nas transições do buraco leve, do buraco pesado e da banda *split-off* devido ao efeito Zeeman.

Mais recentemente, medidas de magneto-PL foram utilizadas para esclarecer diferentes fenômenos em sistemas nanoestruturados, tais como a determinação da estrutura da bandas em QDs. Como o campo magnético tende a reduzir a separação espacial entre o par elétron-buraco, esse efeito é mais pronunciado em QDs do tipo-I do que naqueles que possuem alinhamento de bandas do tipo-II, o que faz desta técnica uma ótima ferramenta para análise do alinhamento de bandas em heteroestruturas.⁴⁹ De fato, é possível encontrar o fator l_B por meio da dependência do pico de PL em relação ao campo magnético, como pode-se ver na Figura 2.18, onde nota-se que ocorre um cruzamento entre os regimes de campo magnético forte e fraco. Neste ponto, identifica-se o raio da órbita ciclotrônica a partir a equação 2.43.

2.5.1 Efeito Aharonov-Bohm

No formalismo da mecânica quântica, sabe-se que uma fase associada a uma função de onda não é uma característica fisicamente observável.⁵⁷ Em 1959, no entanto, Y. Aharonov e D. Bohm propuseram a possibilidade da observação de fases relativas em um experimento adequadamente preparado, no qual uma partícula carregada sente os efeitos

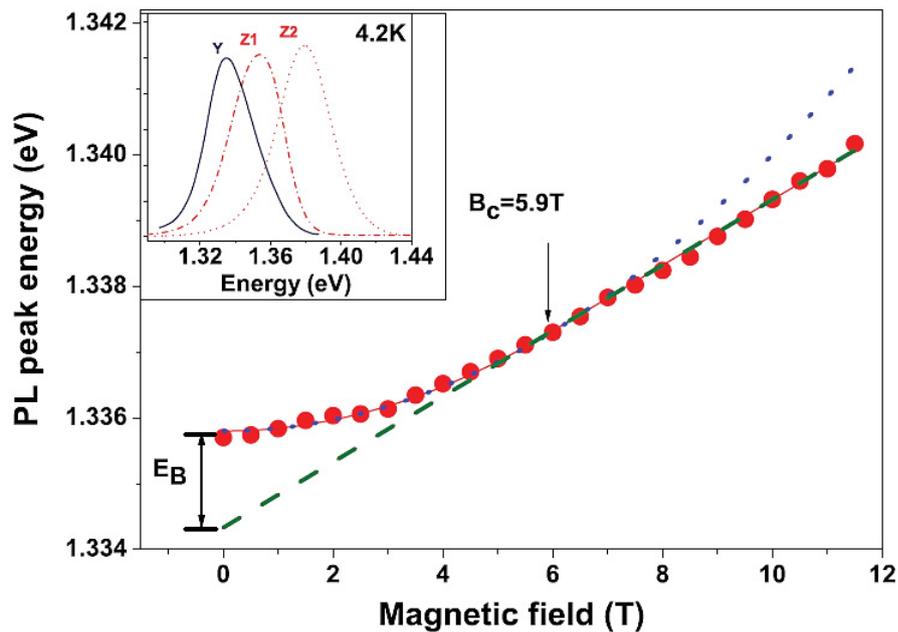


Figura 2.18 – Dependência do pico de energia da PL em relação ao campo magnético em QDs de InP/GaAs levando em consideração os três regimes: $B = 0$, $B > l_B$ e $B < l_B$. Os *fittings* foram feitos levando-se em consideração os três regimes em separado. O cruzamento entre os tipos de confinamento ocorre a 5,9 T e corresponde ao raio da órbita ciclotrônica.⁵⁶

dos potenciais eletromagnéticos apesar de estar confinada em uma região na qual tanto o campo magnético quanto o campo elétrico são nulos.³⁶ Como na mecânica quântica as equações de movimento são escritas a partir destes potenciais, abriu-se uma possibilidade de interpretação física para esses entes. No caso de um processo cíclico e adiabático, essa diferença de fase é chamada de fase de Berry e está diretamente ligada as propriedades geométricas do Hamiltoniano do problema.⁵⁸

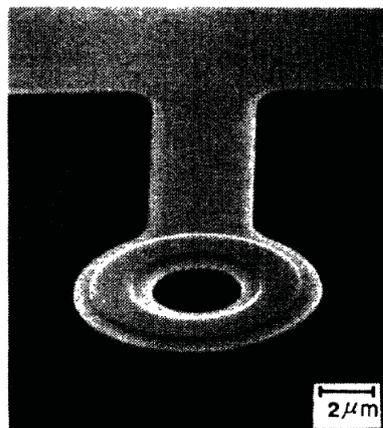


Figura 2.19 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do toroide utilizado para confirmação do efeito Aharonov-Bohm.⁵⁹

A primeira medida do efeito Aharonov-Bohm (AB) foi feita em 1984 por Tonomura, *et al.*⁵⁹ O experimento consistiu de um pequeno toroide magnético (vide Figura 2.19) coberto inteiramente por uma camada supercondutora e outra de cobre, com o objetivo de proporcionar uma blindagem a partir do efeito Meissner, fazendo com que a função de onda do elétron não interagisse com o material magnético. Com essa construção, foi garantido que o campo magnético dentro do toroide era nulo. No experimento, mediu-se uma fase relativa proporcional ao fluxo magnético entre dois feixes de elétrons, um passando por dentro do toroide e outro por fora. A partir da definição de fluxo magnético:^{??}

$$\oint_c \vec{A}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = \int \vec{B} \cdot d\vec{s} = \phi \quad (2.47)$$

Demonstrou-se que a fase relativa adquirida entre os dois feixes de elétrons é periódica, com período igual a $\phi_0 = hc/e$, sendo essa oscilação a assinatura característica do efeito tipo AB.^{??} As medidas mais recentes deste fenômeno abordam a interferência quântica a nível de uma única molécula⁶¹ e o efeito fotônico na interação fóton-fônon em cristais acústico-ópticos (*acousto-optic*).⁶² Em relação a materiais, investigações do efeito tipo AB foram feitas em metais,⁶³ supercondutores,^{64, 65}, nanotubos de carbono^{66, 67} e no grafeno.⁶⁸ No caso de sistemas de poucos elétrons, anéis quânticos auto-organizados (*self-assembled quantum rings*) demonstraram também excitações com alterações no momento angular.⁶⁹ A origem do efeito AB neste caso reside na probabilidade finita do elétron e do buraco, criados por um fóton em um mesmo ponto, tunelar em direções contrárias e se encontrarem do lado oposto do anel. Por conta do tamanho reduzido dessas estruturas, os portadores mantêm a coerência de suas funções de onda durante o movimento (em temperaturas suficientemente baixas), permitindo a observação de uma fase quântica relativa do tipo AB.⁷⁰

Apesar do efeito AB convencional ser uma propriedade de sistemas carregados, foi demonstrado que éxcitons neutros em estruturas semicondutoras (tais como certos tipos de QDs e *quantum rings*), são suficientemente polarizados na direção radial da órbita circular, de forma que um campo aplicado que penetre a área delimitada pelas trajetórias dos portadores modulará fortemente a emissão do sistema por conta das regras de seleção em transições ópticas. A diferença entre os dois casos (AB convencional e AB para sistemas neutros) está ilustrada na Figura 2.21.⁵⁷ À esquerda, a fase de Berry devido ao efeito tipo AB é proporcional ao fluxo magnético que penetra a trajetória cíclica do elétron confinado em uma caixa. Já à direita tem-se o cenário para um éxciton polarizado, por exemplo proveniente de uma heteroestrutura em QDs do tipo-II. De fato, esse efeito foi medido em éxcitons neutros, confinados em QDs auto-organizados do tipo-II, tais como o ZnTe/ZnSe (grupo III-V),⁷¹ o Ge/Si (grupo IV)⁷² e o InP/GaAs.²⁴ Neste caso, a forte localização do par elétron-buraco na matriz define um sistema com uma geometria cilíndrica, na qual os portadores orbitam um centro comum (como em um

anel quântico). Ao se considerar tanto o elétron quanto o buraco em caixas separadas, a mesma interpretação do caso anterior pode ser adotada: após um ciclo completo, o par elétron-buraco acumula fases diferentes entre si, a qual é diretamente proporcional ao momento de dipolo radial. Especificamente, na presença de um campo magnético a corrente induzida pelo o elétron e o buraco são opostas e o efeito tipo AB se origina por conta da diferença entre fluxo magnético através da área das duas trajetórias.^{57, 73} Além disto, devido à geometria cilíndrica, na ausência de campo magnético o estado fundamental do éxciton possui momento angular orbital nulo ($\vec{L} = 0$) o qual aumenta conforme o campo magnético se torna mais intenso. Como resultado, ocorrem pequenas oscilações da energia do estado fundamental, as quais podem ser detectadas a partir de medidas de fotoluminescência na presença de um campo magnético. Essas alterações na energia são descritas pela seguinte equação:^{24, 57}

$$E_{PL}(R, B) = E_g + \sqrt{(\hbar\omega_0)^2 + \left(\frac{\hbar\omega_c^2}{2}\right)^2} + \frac{\hbar^2}{2m_h^*R^2} \left(l_h - \frac{\phi}{\phi_0}\right)^2 \quad (2.48)$$

onde $\phi = \pi R^2 B$ representa o fluxo magnético total através de um anel de raio R e l_h o momento angular do buraco. A equação 2.48 considera os portadores não interagentes, resultando em um movimento independente para cada. A partir da equação acima, pode-se obter a contribuição da energia do elétron no espectro total:

$$E_h(R, B) = E_{PL}(R, B) - E_g - E_e = \frac{\hbar^2}{2m_h^*R^2} \left(l_h - \frac{\phi}{\phi_0}\right)^2 \quad (2.49)$$

Para o elétron, o momento angular se altera de acordo com o campo magnético, enquanto que deve ser sempre nulo no caso do buraco. No caso de um QD do tipo-I (transição direta), como o momento angular total é dado por $\vec{L} = \vec{l}_e + \vec{l}_h = 0$, o único estado opticamente ativo deveria ser aquele com $l_e = 0$ e esperaria-se que o mesmo ocorreria para QDs do tipo-II, com a emissão sendo suprimida de acordo com o aumento do campo magnético. Entretanto, observou-se uma oscilação tanto na energia quanto na intensidade da PL para o segundo caso, por conta das transições indiretas. No entanto, medir as pequenas oscilações na energia devido ao AB para as amostras de QDs se demonstrou uma tarefa muito complicada, devido à grande largura de linha de PL para os *ensembles* de QDs. Por outro lado, foi possível detectar a referida variação a partir da intensidade de PL,^{24, 71, 72} sendo que cálculos demonstram de maneira efetiva a validade destes dados.²⁵ O trabalho de Ribeiro et al.²⁴ mostrou a oscilação na energia do buraco descrita acima, porém a identificação dessas pequenas variações não foram facilmente verificadas em outros sistemas. Pela sugestão dos artigos teóricos originais, o *quench* da fotoluminescência devido a troca de momento angular de um dos portadores causa uma grande variação na intensidade de PL. Isto foi identificado em QDs tipo II de materiais II-VI, conforme demonstra a Figura 2.20 para o caso de QDs de ZnSeTe, onde esta troca foi claramente identificada tanto em função da

intensidade de PL quanto em função da energia.^{75, 71} Este comportamento também se fez presente nos dados originais dos QDs de InP/GaAs,²⁵ onde foi demonstrada a referida descontinuidade na intensidade de PL para alguns valores de campo magnético próximos de onde se identifica a troca de momento angular de buraco $l_h = 0$ para $l_h = 1$, e também para as trocas superiores. Assim, mesmo que a pequena oscilação AB na energia de buraco não pudesse ser medida no caso dos QDs de InP/GaAs, o efeito pode ser identificado pela variação brusca da intensidade de PL nos campos onde há troca de momento angular de um dos portadores.

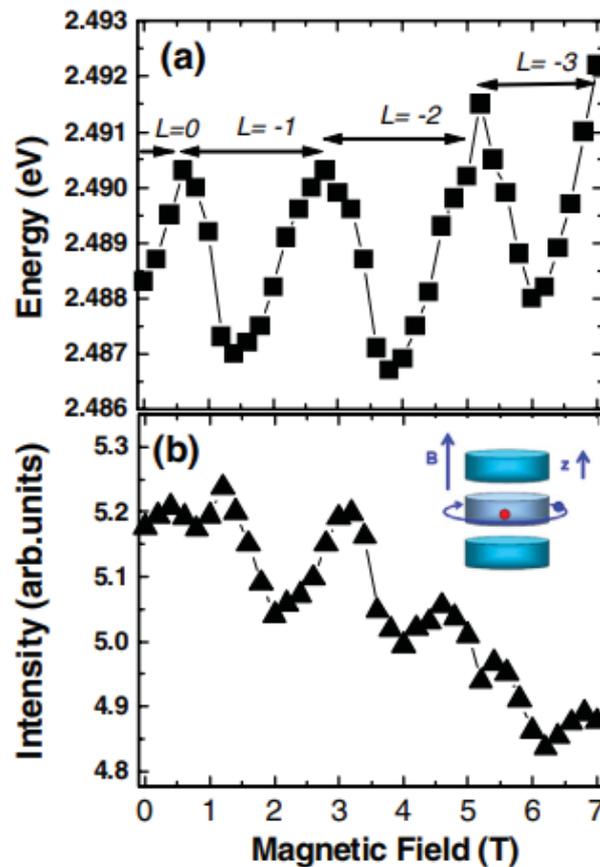


Figura 2.20 – Energia (a) e intensidade de PL (b) variando em função do campo magnético para os QDs de ZnSeTe devido às trocas de momento angular.⁷¹

2.6 Técnicas Experimentais

Durante o desenvolvimento deste trabalho, várias técnicas ópticas foram necessárias com a finalidade de atacar os diferentes problemas propostos e explorar os QDs de InAsP. Na sequência, essas técnicas serão abordadas do ponto de vista conceitual.

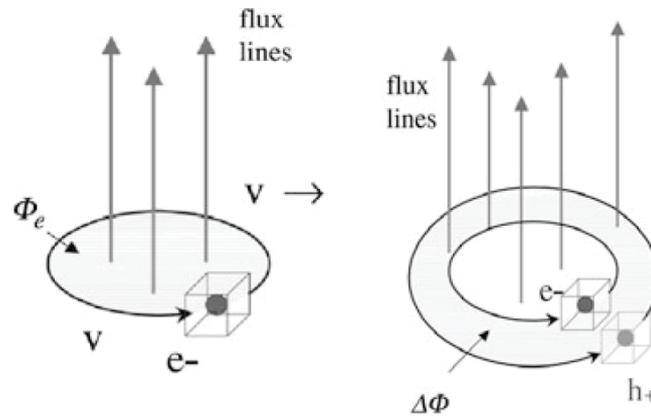


Figura 2.21 – Diferença entre a fase de Berry adquirida por meio do efeito tipo AB para partículas carregadas e sistemas neutros.⁵⁷

2.6.1 Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência (PL - de *photoluminescence*) é uma poderosa ferramenta de caracterização que possibilita a investigação das propriedades ópticas e eletrônicas de materiais semicondutores orgânicos e inorgânicos, especialmente daqueles que podem ser aplicados como dispositivos optoeletrônicos. É uma técnica não destrutiva, da qual pode-se obter informações a respeito da energia de *gap* de um material, assim como de suas impurezas e defeitos. Os sinais detectados em uma medida de PL podem resultar de vários processos, dentre eles: recombinação banda a banda, defeitos intrínsecos (gerados durante o crescimento), impurezas dos dopantes (introduzidas durante o crescimento ou na fase de implantação iônica) ou de outros defeitos extrínsecos, que podem surgir, por exemplo, por efeitos térmicos.³⁴ Durante uma medida de PL, os níveis de impureza emitem sinais característicos devido aos diferentes eventos de recombinação radiativa, fazendo com que o espectro de PL possa ser usado para acessar não só os tipos específicos de defeitos do material, mas também o seu grau de pureza. Como nos semicondutores a emissão da luz ocorre via aniquilação dos portadores de carga, outro importante indicador de pureza é o comportamento do éxciton. Quanto mais puro for o semicondutor, maior será a probabilidade de formação do par elétron-buraco, pois dopagens elevadas acarretam na inserção de cargas livres que tendem a eliminar a interação Coulombiana do par elétron buraco.

Experimentos de PL são usualmente realizados em função da temperatura e em função da potência de excitação, de modo a poder diferenciar os processos de recombinação encontrados.⁷⁴ Transições entre níveis localizados (impurezas), por exemplo, apresentam energia de emissão praticamente independente da temperatura, enquanto que transições envolvendo recombinações eletrônicas interbanda apresentam deslocamento para menores energias de acordo com o aumento da temperatura.

2.6.2 Polarização Linear da Fotoluminência

Outra técnica utilizada neste trabalho foi a fotoluminescência linearmente polarizada (PPL). Em uma heteroestrutura, essas medidas são capazes de obter respostas ópticas que estão relacionadas às alterações devido às diferentes constantes dielétricas do sistema, com o efeito de polarização sendo tão mais proeminente quanto maior for a razão entre as constantes dielétricas dos materiais que a formam.^{76, 77} Além disso, em sistemas nanoestruturados, a geometria afeta fortemente os campos locais, o que resulta em diferentes interações com as distintas direções de polarização linear da luz. Com isto, por meio desta técnica pode-se acessar possíveis anisotropias de forma e simetrias cristalinas.⁷⁸ Em outras palavras, no caso de uma excitação não ressonante com relaxamento completo dos portadores de cargas, a polarização da luminescência depende das regras de seleção relacionadas aos dipolo de transição, o qual possui, por sua vez, uma orientação espacial devido aos campos locais que dependem intrinsecamente da geometria do sistema. Por exemplo, para cristais com estrutura do tipo wurtzita, os buracos leves e os pesados se encontram separados espacialmente, fazendo com que ambos possuam diferentes regras de seleção em relação à polarização linear da luz.⁷⁶ Já no caso de um semicondutor com estrutura cúbica, a polarização linear permite a seleção de um estado excitado entre vários estados degenerados, quer seja por *spin*, momento angular ou momento linear. Também existe o caso de materiais piezoelétricos, que possuem uma polarização intrínseca, a qual se manifesta em mudanças induzidas pela temperatura no momento de dipolo total da célula unitária (na ausência de campos elétricos aplicados).⁷⁹ Neste trabalho, a técnica de PPL foi empregada na tentativa de verificar possíveis anisotropias de forma nos QDs de InAsP.

Uma das maneiras de se quantificar o grau de polarização em nanoestruturas leva em consideração a luz incidindo em duas direções ortogonais, conforme a equação abaixo:^{76, 80}

$$\rho = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (2.50)$$

onde I_{\parallel} representa a intensidade da luz emitida com polarização paralela a uma dada direção cristalina no plano xy da amostra (z é a direção de crescimento) e I_{\perp} é a intensidade de luz emitida com polarização perpendicular à primeira direção. Em medidas de PPL, um dispositivo bastante utilizado é o romboedro de Fresnel, que é um componente que se baseia no princípio da reflexão interna total da luz e introduz uma diferença de fase relativa entre as componentes paralelas e perpendiculares ao plano de incidência. Por exemplo, no vidro ($n = 1,51$), ocorre uma mudança de fase de 45° entre as duas componentes de polarização da luz quando o ângulo de incidência em uma das faces do romboedro for de $54,6^{\circ}$, como pode ser visto na Figura 2.22 (a). Após duas reflexões internas, a fase relativa entre as

duas componentes será de 90° . Desta maneira, se a amplitude das duas componentes de polarização linear no feixe incidente forem iguais, após a primeira reflexão no vidro a onda se tornará elipticamente polarizada e na segunda reflexão, circularmente.⁴⁸ Por outro lado, se forem feitas quatro reflexões internas, a diferença de fase induzida será de 180° , resultando em uma rotação do plano de polarização da luz incidente. Desta maneira, o dispositivo é capaz de rodar continuamente o plano de polarização da luz incidente: ao rodar-se o dispositivo de um ângulo θ , a luz emergente terá o plano de polarização rodado em 2θ .

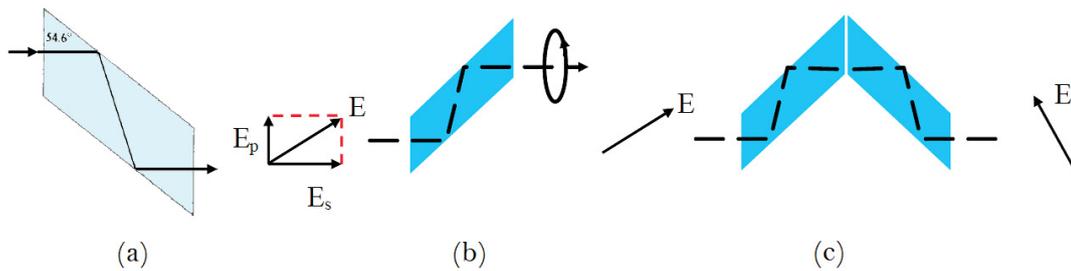


Figura 2.22 – (a) Em um romboedro de Fresnel feito de vidro, com um índice de refração de $n = 1,51$, ocorrerá uma mudança de fase de 45° durante a primeira reflexão interna com incidência em $54,6^\circ$. (b) Obtenção de luz circularmente polarizada a partir de um romboedro de Fresnel. (c) Rotação da luz linearmente polarizada em 2θ a partir de romboedro de Fresnel.

Espectrômetros utilizam grades de difração do tipo *blaze*, cuja finalidade é atingir uma configuração de eficiência máxima para uma dada ordem de difração. Essa condição ocorre em torno de um comprimento de onda da luz, conhecido como comprimento de onda de *blaze*. Também existe uma direção capaz de maximizar a eficiência da grade, a qual ocorre no ângulo de *blaze*, que pode ser definido como:

$$\theta_B = \frac{\alpha + \beta}{2}, \quad (2.51)$$

Na Equação acima, α é o ângulo de incidência da luz em relação à normal e β o ângulo de difração. O comprimento de onda no qual ocorrerá a eficiência máxima da grade é dado por:

$$\lambda_B = \frac{2}{Nm} \sin \theta_B \cos(\alpha - \theta_B), \quad (2.52)$$

Redes de difração são otimizadas para uma certa faixa do espectro eletromagnético, como pode-se ver na Figura 2.23, apresentando diferentes respostas em termos da polarização da luz incidente, de forma que se o comprimento de onda da luz incidente estiver muito distante do comprimento de onda de *blaze* de uma dada rede, pode haver uma diferença significativa entre a resposta da luz polarizada ao longo dos riscos da rede e

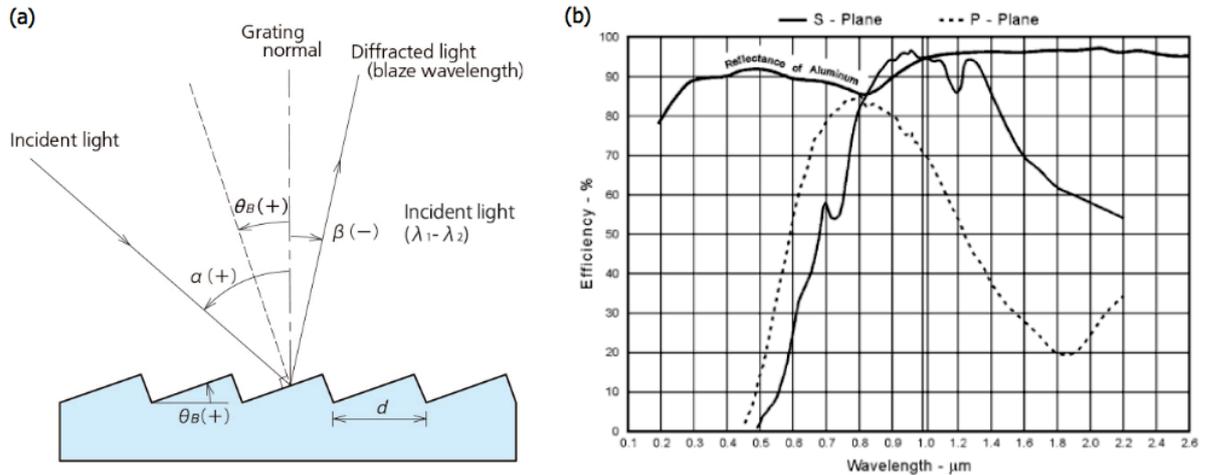


Figura 2.23 – Configuração da grade de difração utilizada para as medidas de PL deste trabalho e a sua máxima eficiência.⁸¹

perpendicular a eles, o que pode interferir num experimento envolvendo luz linearmente polarizada. Este fato deve ser levado em consideração ao realizar experimentos em função da polarização.

2.6.3 Fotoluminescência Resolvida no Tempo

Em uma medida de fotoluminescência resolvida no tempo (PLRT) mede-se o tempo de recombinação dos portadores de carga, o que provê informações a respeito da natureza espectral dos centros de luminescência. Em um espectro de PL integrada, tem-se o resultado da soma sobreposta de todos os centros luminescentes. Já com a PL resolvida no tempo, é possível, a partir de mudanças no arranjo experimental, selecionar a emissão desejada, mesmo quando ocorrem na mesma região espectral.⁸² Em particular, em QDs pelo decaimento temporal da PL pode-se analisar o alinhamento de bandas, visto que QDs do tipo-II⁸³ são conhecidos por possuir um tempo de vida de PL mais longo, enquanto que espera-se que QDs do tipo-I apresentem uma recombinação relativamente curta.⁸⁴ Em medidas de PLRT, o decaimento é exponencial e pode ser analisado pela seguinte expressão:

$$I(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.53)$$

que descreve um decaimento mono-exponencial, onde τ é o tempo de vida de transição da PL, A é a intensidade correspondente ao número de contagens após a excitação. Uma configuração possível de ser utilizada em medidas de PLRT é conhecida como *upconversion*, na qual o pulso do laser é dividido em dois: um deles (usualmente chamado de *gate*) é atrasado pela linha óptica de atraso enquanto o outro é utilizado para excitar a amostra. Como resultado, pode-se realizar medidas da intensidade da fotoluminescência pela variação

no tempo de atraso. O comprimento de onda da PLRT e os pulsos do *gate* são somados em um cristal não linear. Com isto, sabendo-se o comprimento de onda do laser utilizado no experimento, o comprimento de onda correspondente à PL é obtido pela seguinte Equação:

$$\frac{1}{\lambda_{medido}} = \frac{1}{\lambda_{PL}} + \frac{1}{\lambda_{gate}}, \quad (2.54)$$

onde λ_{medido} , λ_{PL} e λ_{gate} são os comprimento de onda medido experimentalmente, o referente ao sinal de PL e o referente ao pulso do laser, respectivamente. A PLRT medida em *upconversion* é um método puramente óptico e sua resolução temporal é limitada, em princípio, apenas pela duração do pulso do laser utilizado no experimento.

2.6.4 Fotoluminescência com Campo Magnético

A emissão luminosa dos materiais pode ser fortemente alterada pela presença de um campo magnético uniforme, por conta da interação deste tanto na função de onda espacial - efeito diamagnético -, quanto nos estados de *spin* - efeito Zeeman, efeitos que alteram o hamiltoniano de perturbação a ser considerado e que permitem o cálculo do fator-g excitônico.²⁵ Além disso, alguns estudos demonstraram que aplicação de campo magnético em éxcitons de QDs do tipo-II ocasiona uma separação espacial dos portadores, ocasionando uma modulação nas medidas de emissão óptica tanto na energia quanto na intensidade da PL, permitindo a observação do efeito Aharonov-Bohm (vide seção 2.5.1).

2.6.5 Espectroscopia de Modulação

A técnica de espectroscopia de modulação busca obter as alterações na resposta óptica de um material a partir de modificações periódicas em alguma das funções-resposta do material, usualmente sua função dielétrica.⁸⁵ Desta maneira, a medida fornece diretamente a derivada de um espectro óptico com respeito a algum parâmetro, e não o espectro óptico, como ocorre em medidas convencionais de absorção ou refletância, por exemplo.⁸⁶ Com isto, detalhes das transições de todas as regiões da estrutura de bandas em medidas de absorção, refletividade ou transmissão são fortemente evidenciados, possibilitando uma análise experimental com maior riqueza de detalhes: o *background* do espectro da função dielétrica desaparece, dando lugar a picos acentuados. Além disso, a espectroscopia de modulação é uma ferramenta alternativa para o estudo em semicondutores nanoestruturados para as análises de transições interbanda e intersubbanda.⁸⁵

Os pontos de maior interesse em uma medida de modulação ocorrem quando a densidade conjunta de estados, definida pela equação:^{28, 34}

$$D(E_{ij}) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{ij}|_{E_{ij}=\hbar\omega}}, \quad (2.55)$$

Tabela 2.1 – Singularidades de Van Hove em uma, duas e três dimensões, correspondentes com as densidades de estado dadas pela equação 2.55. Nesta tabela, C representa uma constante independente da energia e E_0 a energia de *gap*.³⁴

Tipo		D_j	
		$E < E_0$	$E > E_0$
Três Dimensões	M_0	0	$(E - E_0)^{1/2}$
	M_1	$C - (E_0 - E)^{1/2}$	C
	M_2	C	$C - (E - E_0)^{1/2}$
	M_3	$(E_0 - E)^{1/2}$	0
Duas Dimensões	M_0	0	C
	M_1	$-\ln(E_0 - E)$	$-\ln(E - E_0)$
	M_2	C	0
Uma dimensão	M_0	0	$(E - E_0)^{-1/2}$
	M_1	$(E_0 - E)^{-1/2}$	0

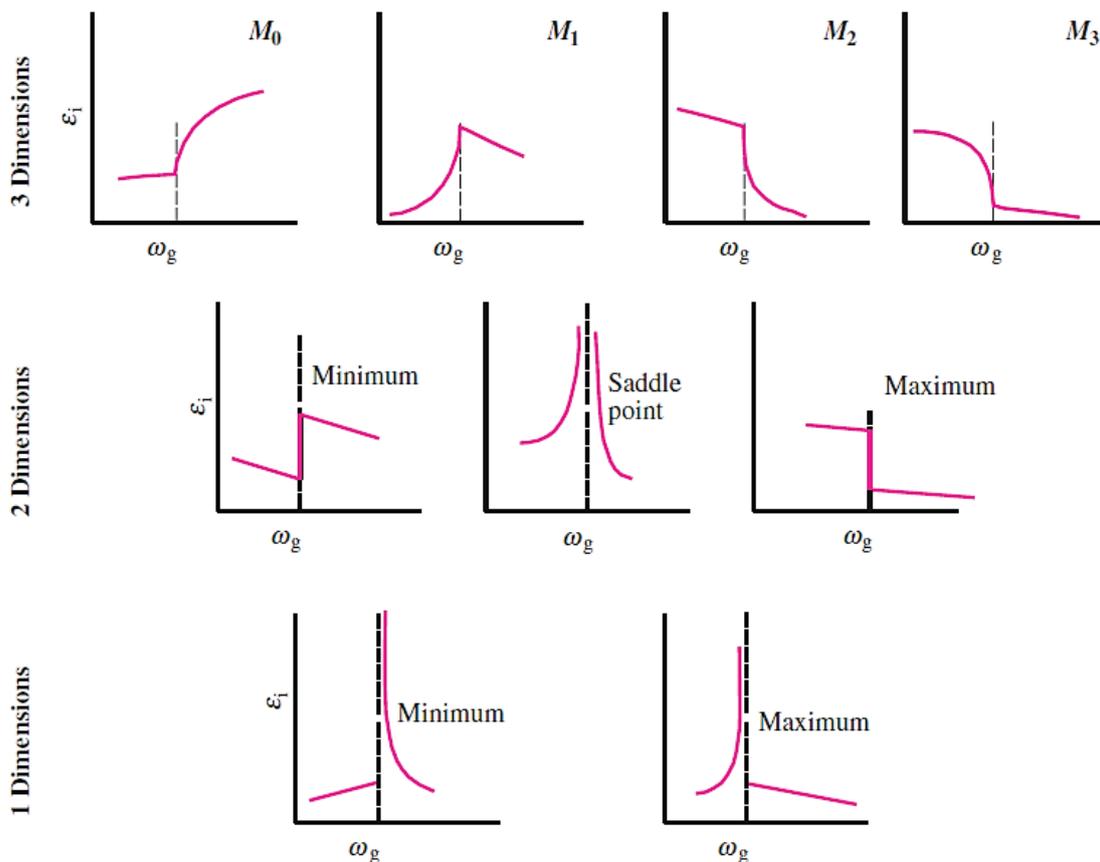


Figura 2.24 – Esquema demonstrando a dependência da parte imaginária da constante dielétrica em frequências próximas às singularidades de Van Hove em uma, duas e três dimensões.³⁴

apresenta valores muito altos, onde i e j representam diferentes bandas na zona de Brillouin. Isto acontece quando a derivada das bandas de energia $E_c(k)$ e $E_v(k)$ forem zero simultaneamente (pontos de máximo, de mínimo ou de sela) ou quando as bandas de energia de condução e valência forem paralelas numa dada região da zona de Brillouin, de modo que:⁸⁷

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{ij} = \vec{\nabla}_{\vec{k}} [E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})] \quad (2.56)$$

tende a zero, levando a uma alta densidade de estados. Quando $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{ij}$ se anula, ocorrem os pontos críticos em $D(E_{ij})$, os quais são conhecidos como singularidades de van Hove. Assumindo que \vec{k} é um ponto crítico no espaço tridimensional, pode-se expandir a energia como função de \vec{k} nos entornos dos pontos críticos:³⁴

$$E(\vec{k}) = E(0) + \alpha_1 k_1^2 + \alpha_2 k_2^2 + \alpha_3 k_3^2 + \dots, \quad (2.57)$$

De acordo com o número de coeficientes negativos na Equação 2.57, pode-se classificar as singularidades de van Hove. No espaço tridimensional, existem quatro tipos de singularidades, nomeadas M_0 , M_1 , M_2 e M_3 , exemplificadas na Figura 2.24, onde está indicada a dependência da parte imaginária da função dielétrica nas vizinhanças dos pontos de singularidade na densidade conjunta de estados para uma, duas e três dimensões.^{34, 88} O ponto crítico M_0 não possui α_i 's negativos e por isto representa um mínimo na separação entre as bandas de valência e condução. M_1 e M_2 são conhecidos como pontos de sela e a singularidade em M_3 representa um máximo na separação interbanda. Estes pontos críticos manifestam-se nas técnicas de reflexão e absorção por apresentarem diferentes comportamentos em função da energia no entorno de um dado ponto crítico. Por exemplo, para um ponto crítico em M_0 (vide Tabela 2.1), obtêm-se um espectro do tipo $(E - E_i)^{1/2}$.

O conhecimento do comportamento das singularidades identificadas nos espectros de refletância e absorbância dos materiais permitiu aos pesquisadores da década de 60 identificar os pontos críticos e a forma das bandas de energia em torno dessas localizações, auxiliando o processo de modelagem de estruturas de banda. Com o surgimento das heteroestruturas, no final da década de 1980, as técnicas de espectroscopia de modulação voltaram a ser utilizadas como ferramenta para investigação de estados eletrônicos de materiais semicondutores.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Amostras

O conjunto de amostras utilizado consiste em QDs auto-organizados (*self-assembled quantum dots*) de InAs, InAsP e InP, os quais foram crescidos no Laboratório de Optoeletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo orientador deste trabalho em conjunto com colaboradores. O crescimento ocorreu no modo SK em um reator de MOCVD e sobre substratos GaAs orientados na direção (001) de aproximadamente 300 nm, com os QDs cobertos por 50 nm de GaAs. Um esquema da configuração das amostras pode ser visto na Figura 3.1, onde está indicada como os QDs ficam posicionados sobre a WL (vide seção 2.2).

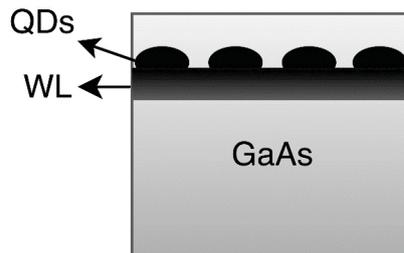


Figura 3.1 – Esquema demonstrando a configuração das amostras (substrato (GaAs), WL e QDs). Os QDs deste trabalho são constituídos dos materiais InAs, InAsP e InP.

Tabela 3.1 – Tabela demonstrando a identificação das amostras, material correspondente, fluxo de PH_3 , densidade média dos *dots* e suas dimensões obtidas via TEM.²²

Amostra	Material	Fluxo de PH_3 (sccm)	Densidade de <i>dots</i> (10^{10} <i>dots/cm</i> ²)	Diâmetro e altura média dos <i>dots</i>
A	InAs	...	($2,1 \pm 0,5$)	(13 ± 2)/($3,6 \pm 0,6$)
B	InAsP	5	($3,9 \pm 0,3$)	(15 ± 3)/($2,6 \pm 0,5$)
C	InAsP	10	($4,2 \pm 0,3$)	(20 ± 5)/($2,9 \pm 0,7$)
D	InP	10		
E	InP	10	($3,0 \pm 0,3$)	(32 ± 6)/(4 ± 1)

Na Tabela 3.1 estão listadas as cinco amostras utilizadas neste trabalho: **A**: InAs/-GaAs, **B** e **C**: InAsP/GaAs e **D** e **E**: InP/GaAs. Lá, está indicado para cada amostra o fluxo de fosfina PH_3 utilizado durante o crescimento. Além disto, nesta Tabela pode-se verificar a densidade de *dots* para cada amostra, as quais foram medidas a partir de

imagens de TEM (do inglês *Transmission electron microscopy* - microscopia eletrônica de transmissão).²² A amostra **D** foi utilizada para verificação de resultados e sobre ela não foi realizada medida de TEM que pudesse identificar a densidade e o diâmetro dos *dots*. A diferença entre as amostras **D** e **E** são as taxas de deposição de índio. No caso da amostra **D** foram utilizados fluxos de 100 sccm de TMI e de 10 sccm de PH_3 , enquanto que para a amostra **E** os fluxos utilizados foram de 200 sccm de TMI para 10 sccm de PH_3 .

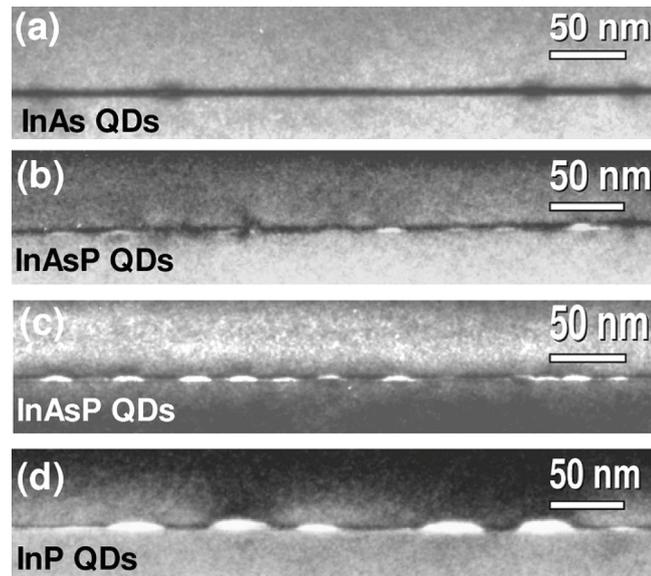


Figura 3.2 – Imagens obtidas via microscopia eletrônica de transmissão em modo *cross-section* para o conjunto de amostras. (a) Amostra **A** - InAs, (b) Amostra **B** InAsP, (c) amostra **C** - InAsP e (d) amostra **E** - InP.²²

3.2 Fotoluminescência

Neste trabalho, as medidas de PL foram realizadas em uma mesa óptica (montagem aberta) e feitas como função da excitação e da temperatura. Para tanto, foi utilizado um laser de 473 nm, com potência variando de 2 a 30 W/cm² e um criostato de circuito fechado de He. A menor temperatura utilizada nessas medidas foi 15 K. Entre 20 a 150 K foram feitas medidas com um intervalo de 10 K entre cada. Para as temperaturas de 150 a 290 K, o passo utilizado foi de 20 K. O laser foi focalizado sobre a amostra usando uma lente convergente, de modo que a região iluminada na amostra é um círculo de diâmetro de 400 μm . Na Figura 3.3 pode-se ver um esquema do arranjo experimental. Durante a realização das medidas, primeiramente era necessário resfriá-lo a aproximadamente 15 K. O laser, por sua vez, era alinhado com a mesa óptica de modo a ser direcionado e focalizado por espelhos e lentes sobre as amostras. Após a excitação pelo laser, o sinal de PL emitido pelas amostras foi focalizado por outro grupo de lentes até a entrada do espectrofotômetro, passando antes por um filtro, cuja função é evitar o espalhamento Rayleigh (que possui o mesmo comprimento de onda da fonte de excitação). O sinal da PL passa por um

monocromador, que seleciona os comprimentos de onda que serão enviados ao detector que, por sua vez, é composto de um CCD (*charge-coupled device*, ou dispositivo de carga acoplada), que após converter a energia dos fótons incidentes em sinal elétrico, transmite o sinal ao computador, onde os dados são analisados e gravados. Para cada medida tomada em determinada temperatura, era variada a potência do laser por meio de um filtro de densidade óptica variável, indicado na Figura 3.3.

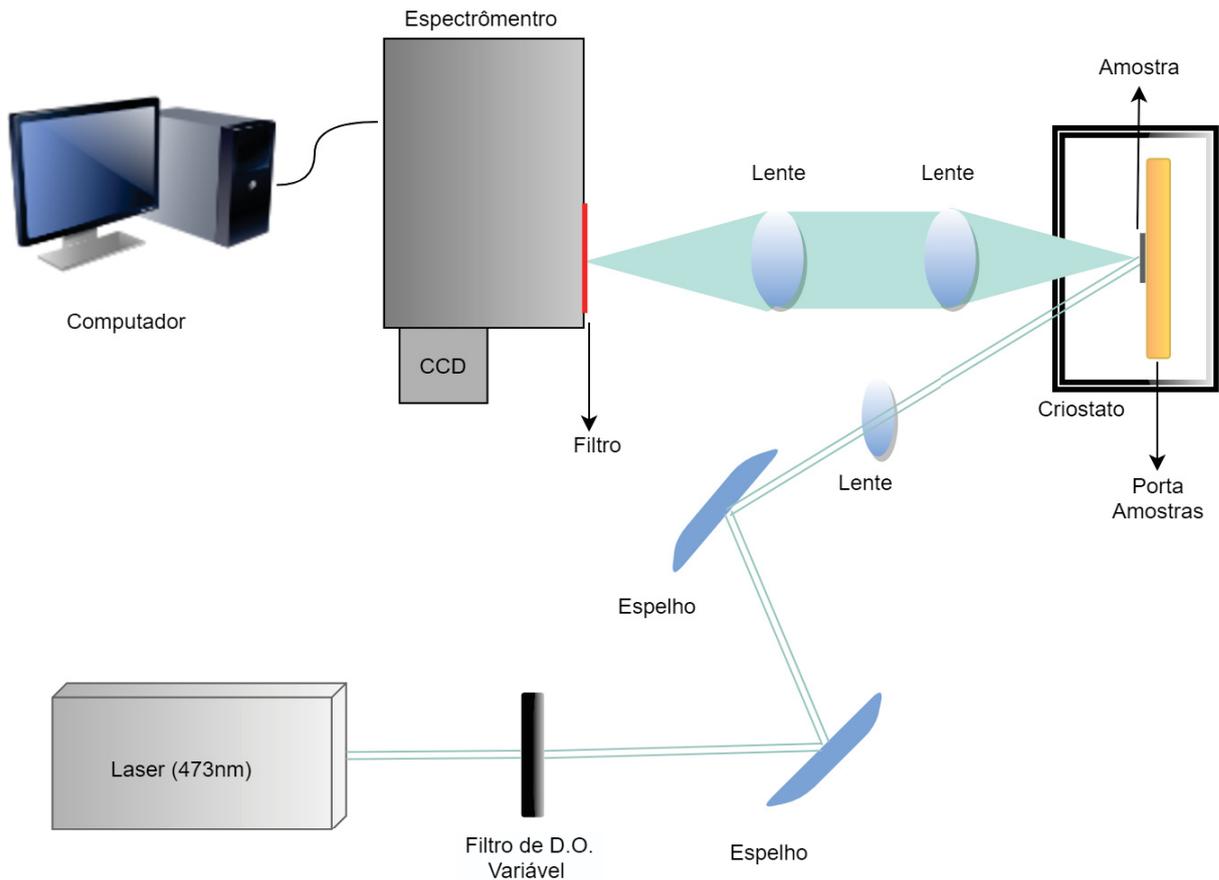


Figura 3.3 – Arranjo experimental para espectroscopia de PL. A amostra é excitada com um laser de 473 nm. O sinal da PL é coletado pelo espectrômetro e gravado em um computador.

Para a análise dos dados experimentais foram realizados ajustes utilizando formas de linha gaussianas, cuja função é descrita da seguinte maneira:

$$y = y_o + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{x-x_c}{w^2}} \quad (3.1)$$

Os parâmetros da equação 3.1 são demonstrados na Figura 3.4, onde σ representa $w/2$.

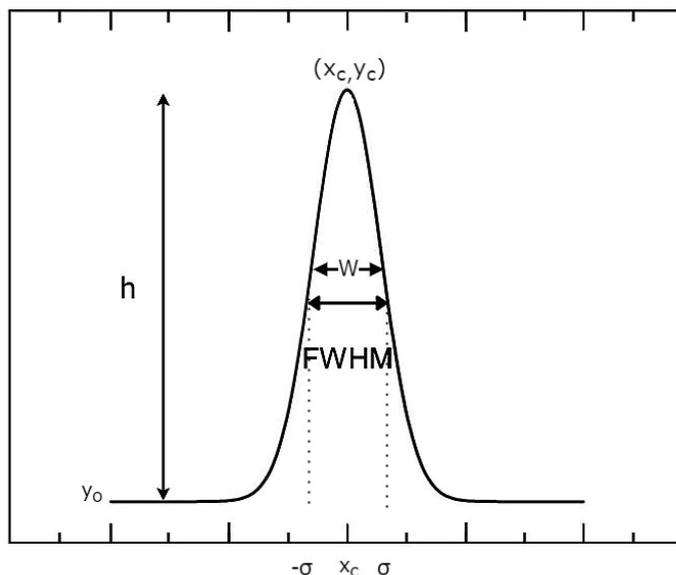


Figura 3.4 – Parâmetros da equação utilizada no ajuste gaussiano para os cálculos de largura à meia altura.

3.3 Fotoluminescência com Luz Linearmente Polarizada

Neste trabalho, foram realizadas medidas de PPL por meio de uma montagem experimental em uma mesa óptica, muito parecido com a utilizada para medidas de fotoluminescência convencional, mas com algumas alterações que estão sinalizadas na Figura 3.5. Primeiramente, foi utilizado um laser de He-Ne, com emissão de comprimento de onda de 633 nm. Logo após o laser, posicionou-se um polarizador Glan-Taylor de modo a garantir que a luz utilizada no experimento era, de fato, inteiramente polarizada. Após passar pelo filtro de densidade óptica, o laser atravessa um duplo romboedro de Fresnel, utilizado para rodar a polarização linear do feixe luminoso.

Na montagem experimental da PPL um segundo polarizador foi posicionado em frente ao espectrômetro, com a finalidade de garantir que a mesma componente de polarização do laser incidisse no espectrômetro, de forma que o equipamento de detecção não contribuísse com uma anisotropia adicional proveniente da construção da rede (vide seção 2.6.2). Para a tomada de dados, foram feitas medidas com as amostras posicionadas em duas configurações e com o laser incidindo em outras duas, como pode-se ver na Figura 3.6. A equação 2.50 foi utilizada para o tratamento de dados. Neste caso, I_{\parallel} refere-se às orientações indicadas em (a) ou em (d), já I_{\perp} representa (b) e (c). Uma das análises foi feita comparando-se as orientações demonstradas em (a) e (c). Para se certificar que os dados estavam consistentes, outra análise foi feita a partir das configurações (b) e (d). Ambos conjuntos utilizam uma configuração fixa de todo o sistema de detecção, eliminando a contribuição adicional devido ao *blaze* da rede de difração.

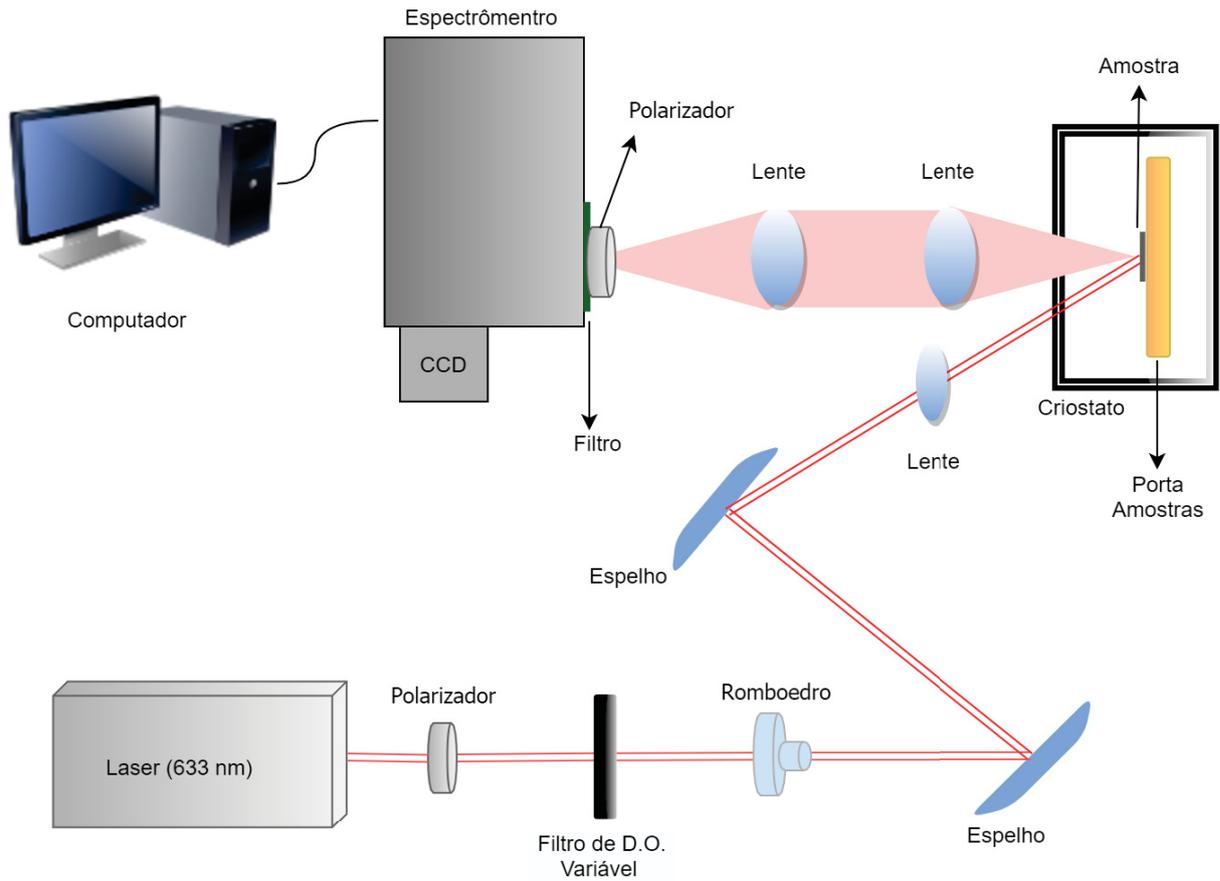


Figura 3.5 – Arranjo experimental para o experimento de fotoluminescência polarizada. Neste experimento, as amostras foram excitadas por um laser com emissão em 633 nm. Um romboedro foi utilizado para permitir alterar o eixo de polarização do feixe de prova.

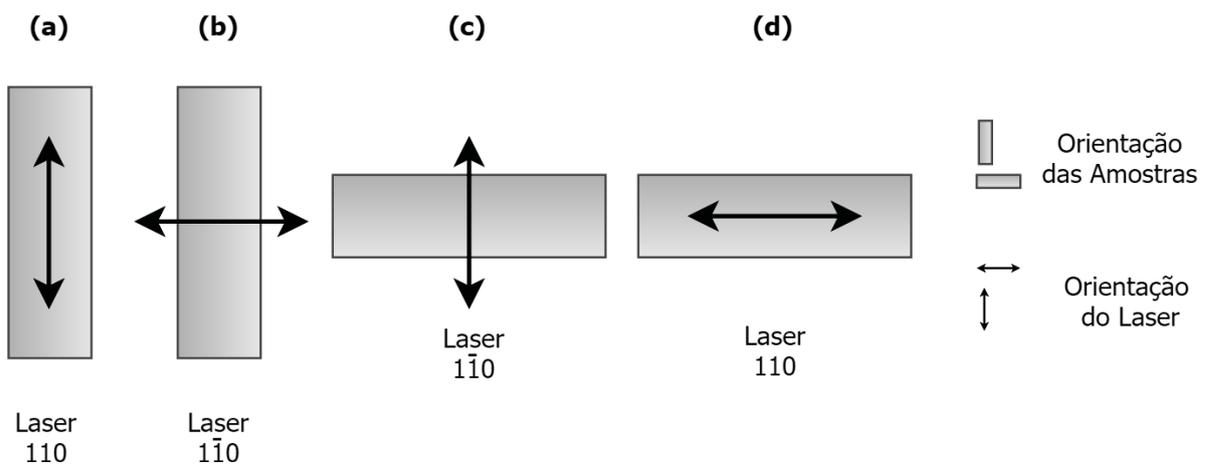


Figura 3.6 – Configurações espaciais utilizadas nas medidas de PL polarizada. A figura indica as direções nas quais as amostras foram coladas e a orientação do laser.

3.4 Fotoluminescência Resolvida no Tempo

Nas medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL) foi utilizado um laser de Ti:safira pulsado (2 ps) com emissão em 760 nm no modo *upconversion*. As medidas foram realizadas à temperatura de 6 K, centrando-se o monocromador em diferentes comprimentos de onda. Em todas as medidas, o tempo de decaimento da emissão para cada comprimento de onda foi analisado por meio da Equação 2.53.

3.5 Fotoluminescência com Campo Magnético

As medidas de fotoluminescência com campo magnético (magnetofotoluminescência) deste trabalho foram realizadas com um laser de Ar (514,5 nm), a excitação de 2 W/cm², temperatura de 2 K, com campos magnéticos de até 12 T (com passos de 0,2). Neste experimento, o tamanho do feixe incidente na amostra é da ordem de 25 μm de diâmetro (lente objetiva de 25x). No sistema utilizado, tanto as amostras, quanto a lente objetiva ficam inseridas em um magneto-criostato da Oxford. A focalização e a escolha do ponto de medida na amostra são ajustados externamente. A detecção da luminescência foi realizada por um monocromador com uma fotomultiplicadora S1 resfriada a nitrogênio líquido. Além disto, as medidas foram feitas na configuração de Faraday, na qual o campo magnético é aplicado paralelamente à direção de crescimento da amostra.

3.5.1 μ -Fotoluminescência com Campo Magnético

Outra análise a partir da fotoluminescência com campo magnético foi feita com medidas de μ -magnetofotoluminescência (μ -MPL), na qual a amostra também é inserida em um magneto-criostato da Oxford, porém o feixe de excitação do laser é focalizado através de uma lente objetiva de microscópio em modo confocal, com a finalidade de restringir a área da amostra a ser analisada. Desta maneira, a técnica de PL passa a ter uma alta resolução espacial, sendo assim possível suprimir o efeito de alargamento do sinal da PL causado pela dispersão de tamanhos dos QDs. A mesma objetiva que focaliza o laser coleta o sinal de PL da amostra. Na configuração utilizada neste experimento, o *spot-size* do feixe de luz é da ordem de 2 a 10 μm . A partir de uma excitação relativamente baixa, pode-se acessar a informação de QDs individuais (*single-QD*), pois neste caso ocorre uma baixa densidade de portadores foto-gerados. O laser utilizado nesse caso possui comprimento de onda de 560 nm, 5 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ de excitação. Para detecção do sinal de PL, foi utilizado um espectrômetro com uma grade de difração com 1200 linhas/mm e uma CCD acoplada (*charged coupled diode*). Para a análise de dados, foi utilizado o *fitting* com lorentzianas.

3.6 Espectroscopia de Modulação

A modulação da resposta óptica de um material pode ser obtida de várias maneiras, sendo que neste trabalho optou-se pela modulação via luz. Neste caso, os dados experimentais podem ser obtidos via reflexão ou via transmissão, contudo, por conta das particularidades das amostras utilizadas neste trabalho, optou-se pela técnica de transmitância. Um esquema da montagem experimental pode ser visto na Figura 3.7, onde um feixe de luz monocromático incide sobre uma amostra ao mesmo tempo em que um laser com 633 nm, que é atenuado por filtros de densidade óptica neutra, é modulado (interrompido mecanicamente) com um *chopper*, a 220 Hz de frequência de rotação. A luz monocromática transmitida pela amostra foi detectada por um fotodiodo de silício convencional. O sinal do fotodiodo carrega a informação da transmitância e da variação induzida pelo feixe de modulação: $T + \Delta T$. Um amplificador síncrono, mais conhecido como *lock-in amplifier*, separa a componente ΔT e a amplifica, permitindo medir a derivada da transmitância^{34, 88}. Após ser filtrado pelo *lock-in*, o sinal é enviado para o computador, onde os dados são analisados.

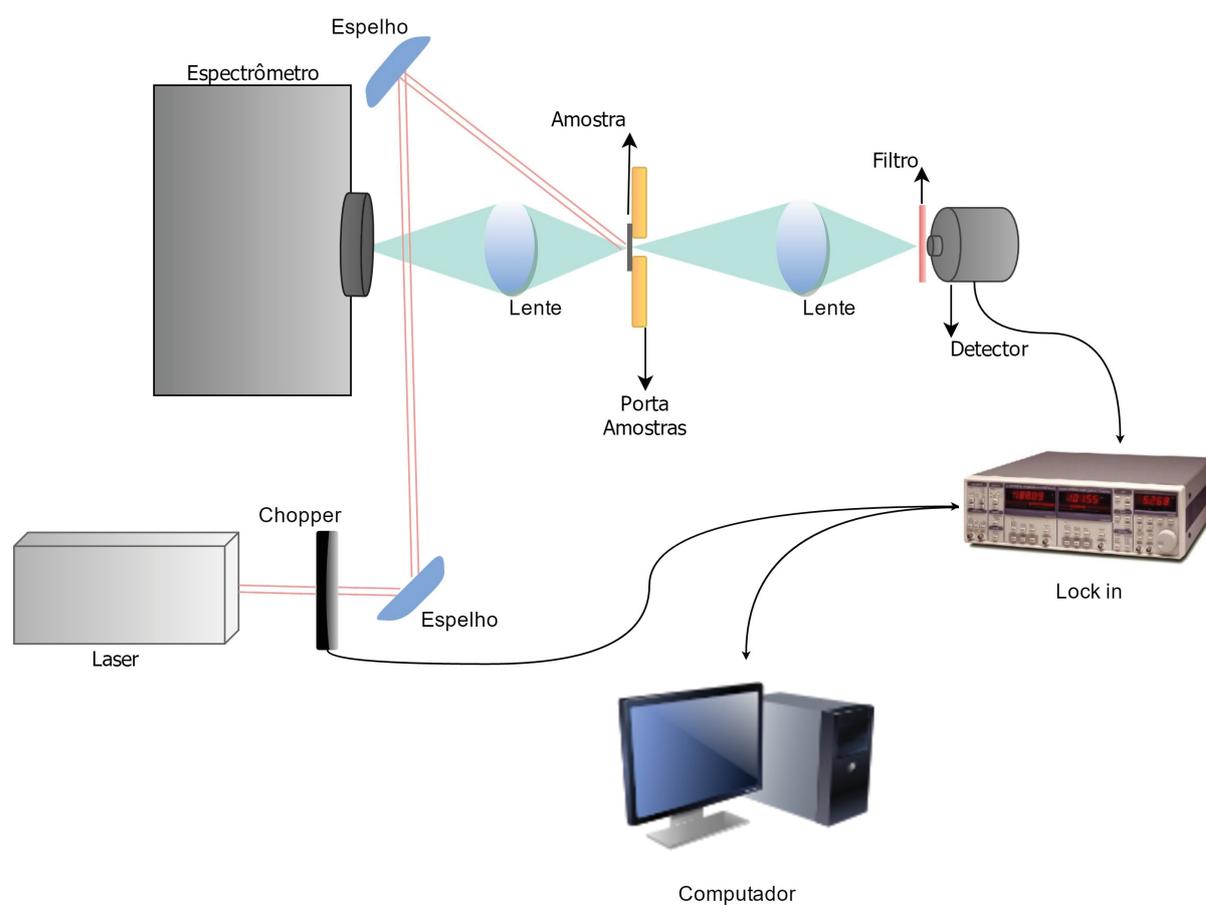


Figura 3.7 – Arranjo experimental para o experimento de modulação, no qual a amostra é iluminada concomitantemente por um feixe de luz monocromático e por um laser modulado. O sinal transmitido pela amostra passa por um *lock-in amplifier*, que permite a medida da derivada da transmitância.

RESULTADOS

4.1 Estados Eletrônicos dos *Quantum Dots*

A etapa experimental deste trabalho se iniciou com o estudo dos estados eletrônicos das amostras de InAs/GaAs, InAsP/GaAs e InP/GaAs (vide Tabela 3.1 a partir de medidas de PL), as quais foram feitas tanto em função da potência de excitação como da temperatura. Em primeiro lugar, a Figura 4.1 apresenta os espectros das cinco amostras, medidas com um laser de 473 nm, à temperatura de 15 K e excitação de 30 W/cm^2 , conforme a seção 3.2. Com esse gráfico foi possível não apenas constatar que as amostras estavam em ótimo estado de conservação (uma vez que nenhum efeito de envelhecimento significativo foi capaz de alterar a emissão luminosa dos *dots*, certificou-se da possibilidade de utilizar estas amostras neste trabalho), mas também reafirmar que a emissão dos *dots* de InAsP se encontra entre os extremos binários das ligas InAs e InP, reproduzindo dados experimentais obtidos em 2002.²²

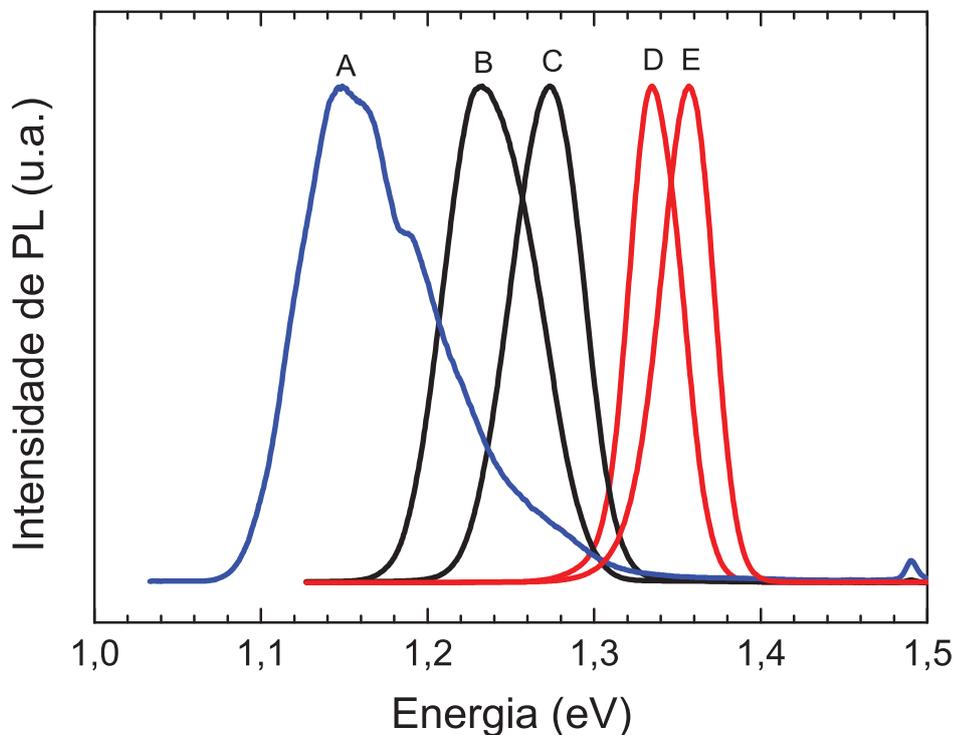


Figura 4.1 – Espectros normalizados de PL para as amostras InAs, InAsP, e InP com 30 W/cm^2 de excitação a 473 nm. Todos os espectros foram medidos à temperatura de 15 K.

Na Figura 4.1 pode-se ver que a amostra **A** possui um espectro típico de QDs de InAs/GaAs: um pico de luminescência em $E_A = 1,142$ eV e outras duas contribuições para energias mais altas, condizentes com estados excitados sendo populados. A adição diferenciada de fluxos de PH_3 durante o crescimento das amostras **B** e **C** possibilitou a formação de QDs da liga ternária de InAsP, que possuem diferentes energias de emissões, como pode-se notar na Figura 4.1. O maior fluxo de PH_3 (amostra **C**) resultou em um espectro de PL com pico de luminescência em maior energia ($E_B = 1,273$ eV) em relação à amostra **B** ($E_C = 1,233$ eV). Por serem compostas de InP/GaAs puro, as amostras **D** e **E** possuem as maiores energias de recombinação das ligas, $E_D = 1,335$ eV e $E_E = 1,357$ e, segundo a literatura, os QDs de InP/GaAs devem apresentar uma heteroestrutura com alinhamento do tipo-II.⁵⁰

Para se investigar os estados excitados de cada amostra, foram feitas medidas em função da potência de excitação (2 W/cm², 3 W/cm², 8 W/cm², 15 W/cm² e 30 W/cm²), cujos resultados podem ser vistos na Figura 4.2, com espectros de PL medidos a 15 K para as quatro amostras. Além disto, diversos *fittings* gaussianos foram feitos em todos os espectros, de modo a se obter valores precisos dos picos de energia de PL para os possíveis estados excitados. Alguns desses ajustes podem ser vistos na Figura 4.3. Para a amostra **A**, o primeiro estado excitado se encontra com uma energia de $E_{A_1} = 1,142$ eV. Outras duas contribuições podem ser visualizadas, com energias em $E_{A_2} = 1,186$ eV e $E_{A_3} = 1,246$ eV, as quais se tornam mais relevantes com o aumento da potência de excitação. Este resultado é conhecido para os QDs de InAs e é consistente com o preenchimento do primeiro estado excitado. Além disso, é um fato bastante comum e mais visível em heteroestruturas do tipo-I,⁸⁹ pois com o aumento da intensidade de excitação aumenta-se a probabilidade de se atingir estados excitados de maior energia, o que ocorre mais facilmente neste alinhamento de bandas por conta da maior profundidade de poço de potencial. De acordo com a literatura, as diferenças de energias entre esses três estados excitados são consistentes com transições de nível s e de nível p ($\Delta_{(E_{A_2}-E_{A_1})} = 40$ meV) e nível p e nível d ($\Delta_{(E_{A_3}-E_{A_2})} = 64$ meV).⁷⁸

Ainda na Figura 4.2, para menor excitação (2 W/cm²) a amostra **B** apresenta uma forma de linha assimétrica e duas gaussianas precisaram ser utilizadas para o *fitting* (vide Figura 4.3), com energias em $E_{A_1} = 1,227$ eV e $E_{A_2} = 1,261$ eV. Assim como no caso da amostra **A**, essa diferença em energia de 34 meV garante a presença de pelo menos um estado excitado. Com o aumento da potência, mais elétrons começam a popular o primeiro estado excitado e a forma de linha da PL se torna mais simétrica, sendo esta uma indicação de uma possível heteroestrutura do tipo-I para esta amostra. O pico de PL da amostra **C** está localizado em $E_{A_2} = 1,262$ eV, com pouca mudança podendo ser notada de acordo com o aumento da intensidade do laser nas medidas de PL, revelando a ausência de estados excitados e implicando em um poço de confinamento mais raso em comparação com a amostra **B**. Isto é consistente com os dados da Tabela 3.1, pois o

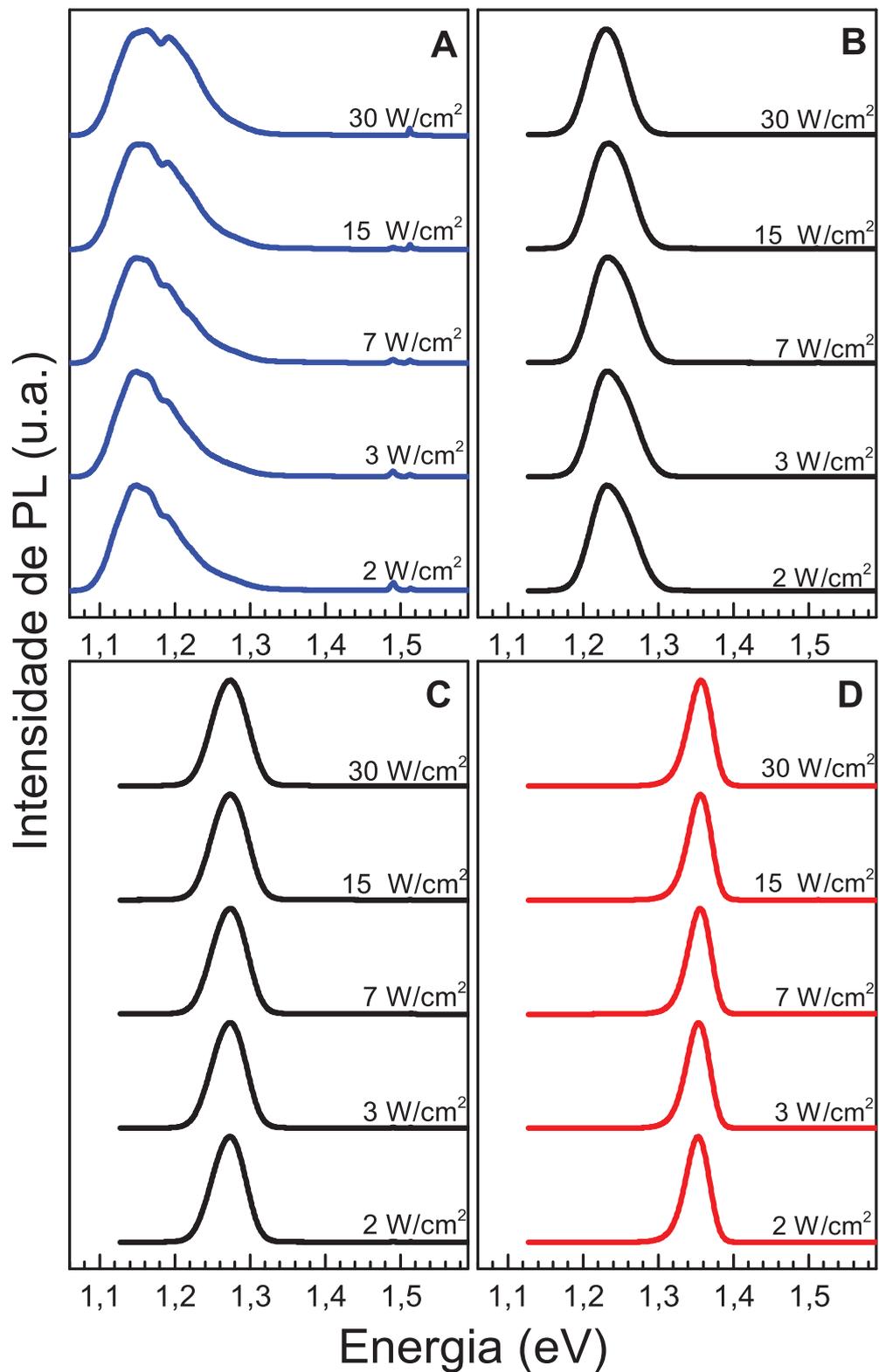


Figura 4.2 – Espectros normalizados de PL como função da potência de excitação para as amostras A (InAs), B e C (InAsP), e D (InP). Todos os espectros foram medidos a uma temperatura de 15 K com um laser de 473 nm para excitação.

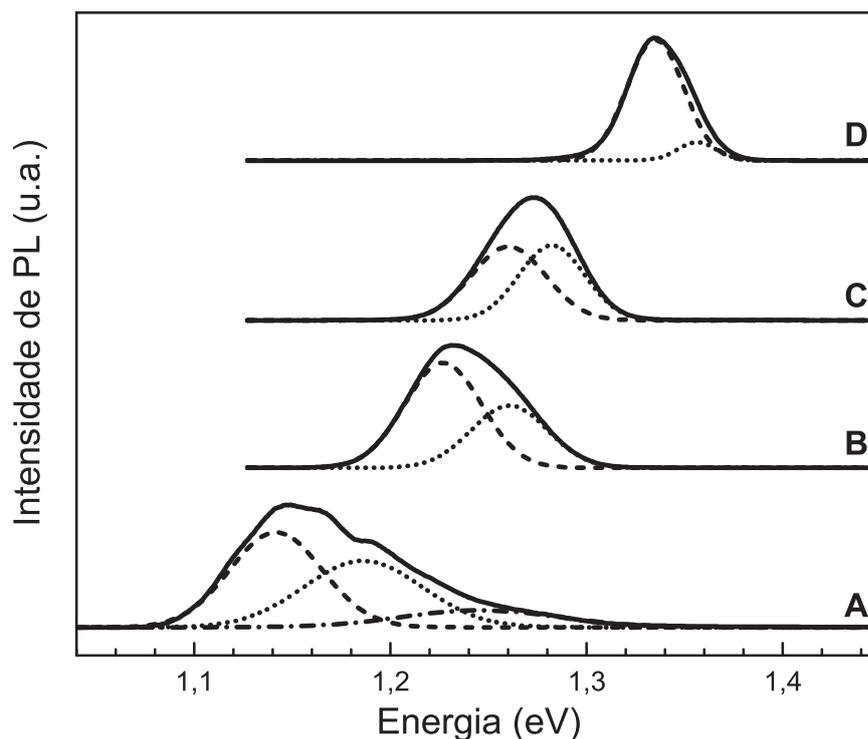


Figura 4.3 – Espectros de PL normalizados para o conjunto de amostras. Essas medidas foram feitas a 15 K sob uma excitação de 2 W/cm^2 .

aumento do fluxo de fosfina durante o crescimento acarreta em uma liga de InAsP mais rica em fósforo, resultando em um *gap* maior para esta amostra. Como a diferença de *gap* entre a liga de InAsP e o substrato GaAs diminui, os poços para os elétrons e os buracos apresentam confinamento mais raso, evitando com que o segundo estado excitado do elétron esteja confinado no QD para a amostra **C**. De fato, a emissão fundamental de PL para a amostra **C** ocorre em mais altas energias do que para a amostra **B**. Já no caso da amostra **D** ocorreu um *blueshift* de aproximadamente 4 meV com o aumento da excitação (picos de PL em 1,353 eV para 2 W/cm^2 e 1,3568 eV para 30 W/cm^2), sem apresentar, porém, alterações significativas na largura de linha. De modo a se verificar se este deslocamento para o azul é algo inerente a este material, medidas equivalentes foram feitas com outra amostra de InP/GaAs, cuja deposição ocorreu em diferentes condições de taxa de deposição, conforme explicitado na Seção 3.1. Essas diferenças nas condições de crescimento resultou em, além de um espectro de PL com menor largura de linha para a segunda, um *blueshift* ainda mais intenso, cerca de 13 meV, com picos de PL em 1,335 eV and 1,348 eV para excitações de 2 W/cm^2 e 30 W/cm^2 , respectivamente. Segundo os relatos da literatura, esse deslocamento com a variação da potência seria uma das características dos QDs com alinhamento de bandas tipo-II e estaria relacionado ao preenchimento de estados de mais alta energia em heteroestruturas de InP/GaAs.^{50, 90} Entretanto, propõe-se outra possível explicação para esse comportamento: a presença da WL em energias mais

próximas às dos QDs.

A inserção (e posterior aumento) de fósforo na liga de InAsP faz com que descasamento do parâmetro de rede com o substrato decresça progressivamente, diminuindo conseqüentemente a tensão elástica, o que permite a WL crescer mais antes de atingir a espessura crítica para o aparecimento das ilhas 3D. Um poço quântico mais largo implica em um potencial de confinamento mais profundo, acarretando em energias de recombinação para a WL mais próximas às dos QDs, diferentemente do comportamento conhecido para a WL do InAs/GaAs. Esse efeito seria máximo para o caso do InP/GaAs, pois o descasamento do parâmetro de rede é o menor neste caso (ocasionando em uma WL mais larga que nos casos anteriores). Entretanto, como nenhum indício da WL foi encontrado para as medidas a 15 K como aumento da potência, viu-se necessário um experimento de PL em função da temperatura, de modo a esclarecer melhor a origem das bandas de PL citadas acima para todas as amostras.

Os gráficos da Figura 4.4 apresentam o comportamento dos picos de PL para as quatro amostras de acordo com o aumento da temperatura medidos a uma excitação de 30 W/cm^2 (resultados semelhantes foram obtidos para as outras potências já mencionadas). Nesta Figura, pode-se notar que o aumento da temperatura acarretou em um *redshift* e um alargamento dos picos de PL para todas as amostras, o que é o comportamento típico de semicondutores nanoestruturados,⁷⁴ confirmando que as bandas principais são de fato relacionadas à PL dos QDs. Para temperaturas mais próximas da ambiente não foi detectado sinal de PL. Isto era esperado, pois a mais baixas temperaturas aumenta-se a probabilidade de criação do éxciton ao mesmo tempo que se reduzem os caminhos não radiativos pelos quais a recombinação poderia acontecer, uma vez que o alargamento térmico causado pela energia dos portadores de carga é reduzido, resultando diretamente em uma melhor relação sinal-ruído. Com isto, a temperaturas mais próximas de 15 K os picos de PL são mais estreitos e de mais fácil identificação. Além disto, a temperaturas mais altas nota-se a contribuição do substrato de GaAs. Também é importante salientar que o *redshift* na PL das amostras com o aumento da temperatura é consistente com uma transição entre os estados eletrônicos da estrutura de bandas para uma amostra sem defeitos ou estados localizados.⁹¹

Nos gráficos das Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8, mostra-se como a energia do pico de PL se altera de acordo com o aumento da temperatura. Todas as análises foram feitas levando-se em consideração o valores encontrados nos *fittings* gaussianos para o primeiro estado excitado. Além disto, pode-se notar que o decaimento de energia com o aumento da temperatura é compatível com a lei fenomenológica de Varshni, dada por:^{74, 92}

$$\delta E = \frac{a \cdot T^2}{T + b} \quad (4.1)$$

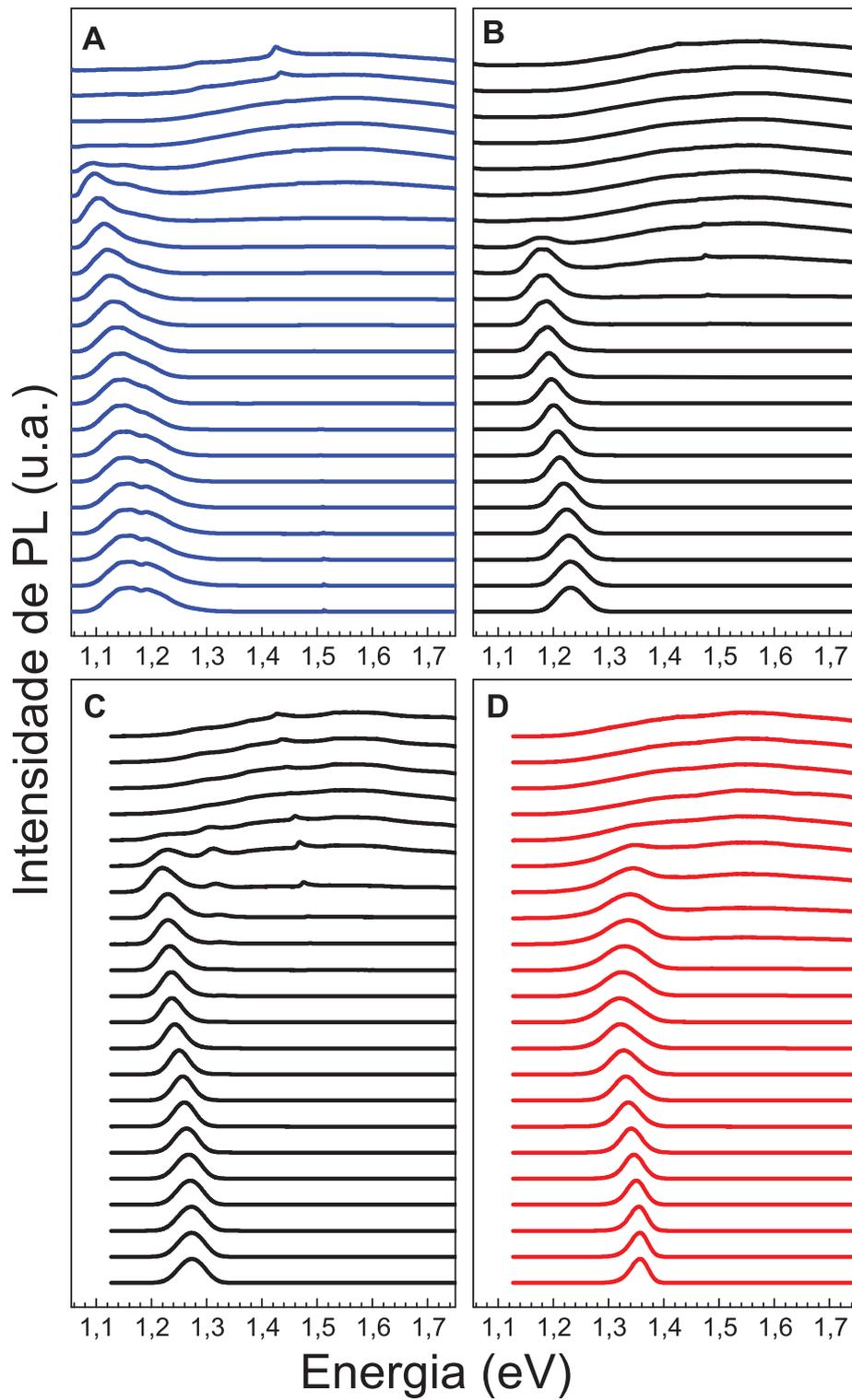


Figura 4.4 – Espectros normalizados de PL como uma função da temperatura (medidos de 15 K a 290 K) para as amostras InAs, InAsP, e InP para uma excitação de 30 W/cm^2 a 473 nm. As curvas indicadas por flechas são referentes as medidas tomadas a 140 K.

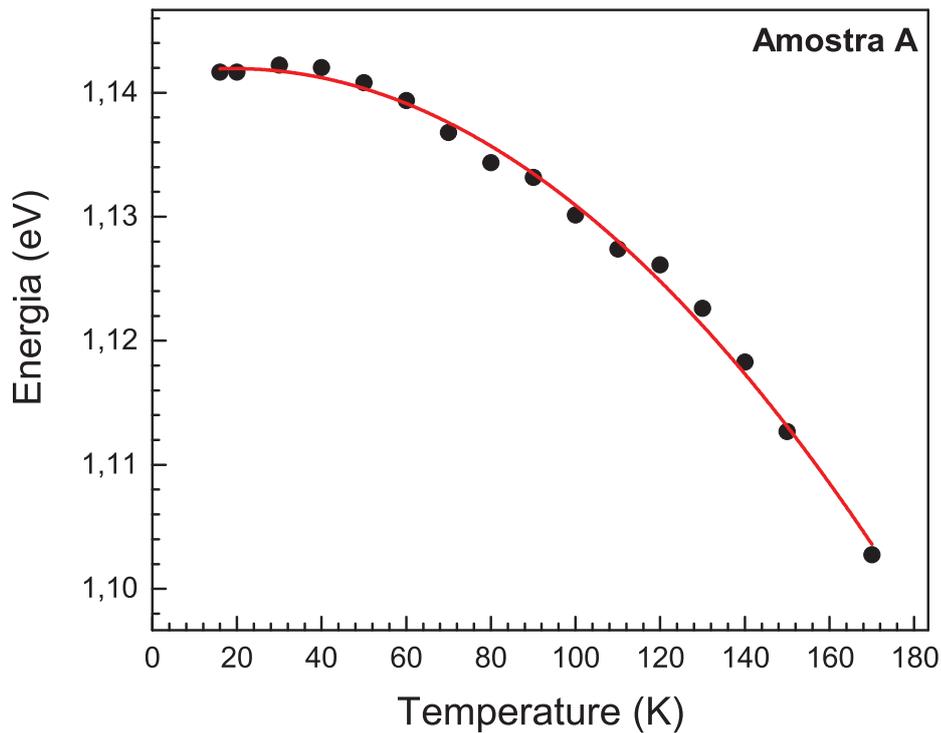


Figura 4.5 – Gráfico indicando a posição do pico de PL para a energia em função da temperatura para a amostra **A**. Medidas feitas a 30 W/cm^2 .

representada pela linha sólida em vermelho nas figuras, onde a e b são constantes relacionadas ao material. No caso da amostra **A**, a maior energia de PL foi medida a 30 K. Por volta de 120 K, ocorre uma sutil alteração no comportamento da energia medida para essa amostra, o que pode acontecer devido à redistribuição termicamente induzida pelos portadores nos *dots*. Comportamentos similares a esse foram já reportados anteriormente na literatura.^{93, 94} De fato, essa característica usualmente ocorre quando a energia térmica excede a energia de transição para *dots* de menor diâmetro. Desta maneira, o processo de decaimento de alguns portadores pode ocorrer, primeiramente, a partir da barreira formada pela WL e em seguida pelos QDs de maior diâmetro.⁹⁵

No caso da amostra **B**, o gráfico da Figura 4.6 demonstra um comportamento similar àquele que ocorreu com a amostra **A**: um leve aumento na energia de PL para baixas temperaturas e uma pequena alteração no padrão de decaimento da energia nas proximidades de 120 K. O maior percentual de fósforo presente na amostra **C** acarretou em um decaimento da energia de PL em função da temperatura mais próximo daquele que ocorreu para os *dots* de InP (vide as Figuras 4.7 e 4.8). Além disso, o *fitting* da lei de Varshni para a amostra **D** foi aquele que mais desviou da forma esperada.

Ainda na Figura 4.4, a mudança dos espectros da amostra **A** com o aumento da temperatura comporta-se conforme esperado e já reportado anteriormente na literatura.⁹² A amostra **D** age de maneira similar, apenas com *redshift* e alargamento da forma de linha

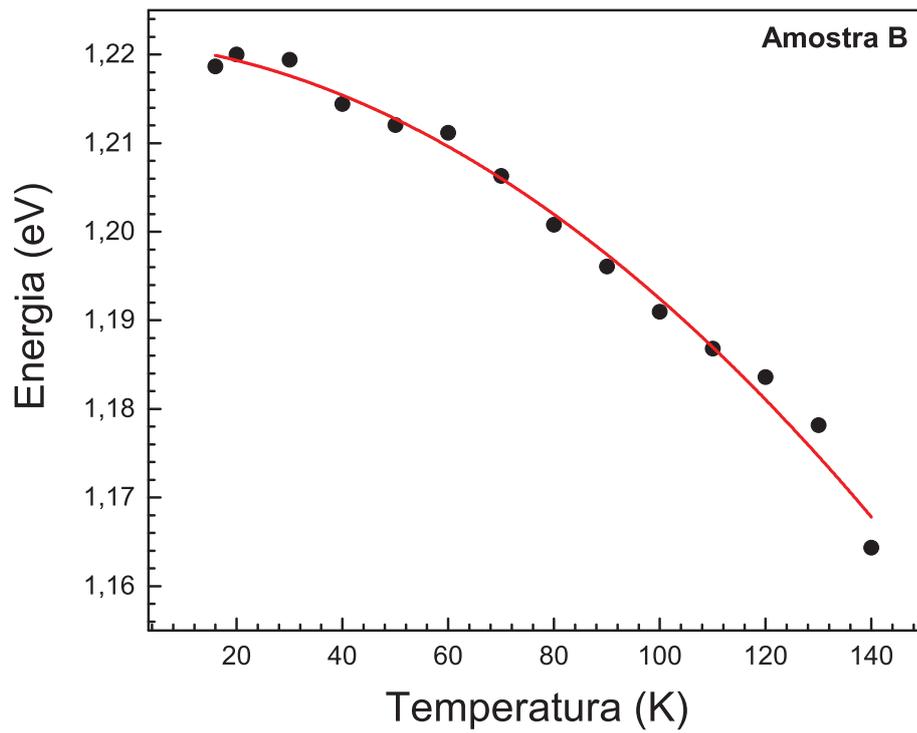


Figura 4.6 – Posição do pico de PL como uma função da temperatura para a amostra **B**. Medidas feitas a 30 W/cm^2 .

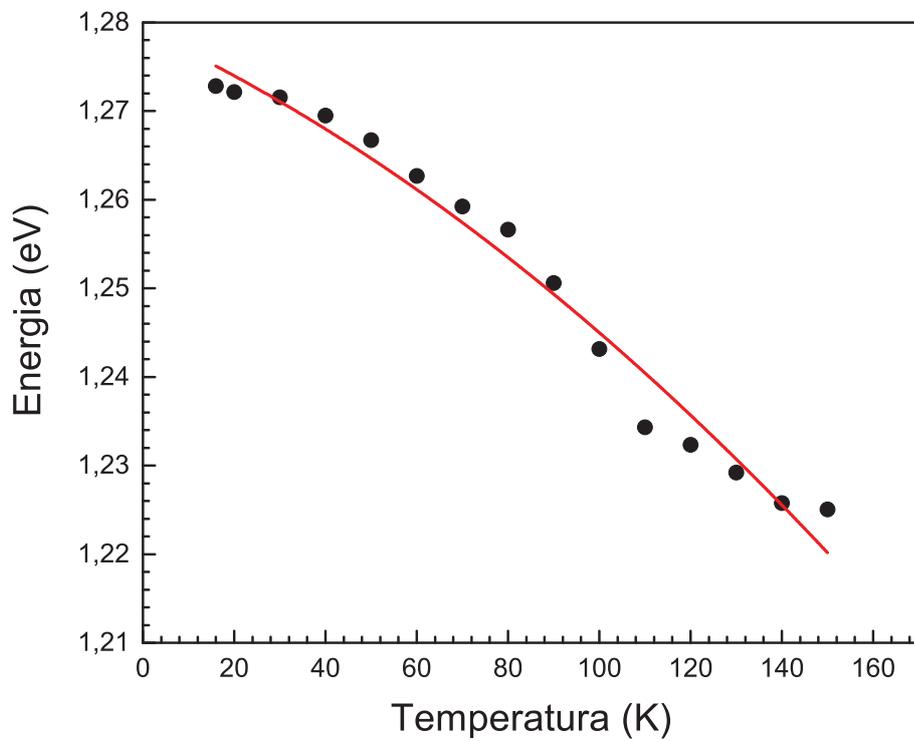


Figura 4.7 – Variação do pico de energia de PL em função da temperatura para a amostra **C**. Medidas feitas a 30 W/cm^2 .

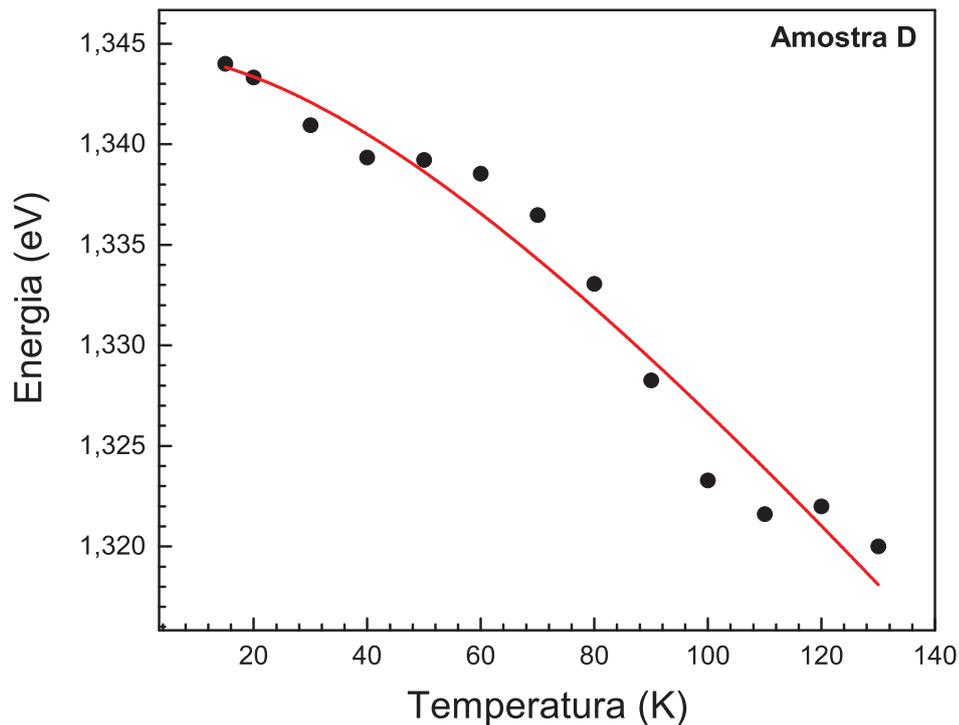


Figura 4.8 – Pico de energia de PL como uma função do aumento da temperatura para a amostra **D**. Medidas feitas a 30 W/cm^2 .

com o aumento da temperatura. No caso das amostras **B** e **C** ocorre um comportamento diferenciado: é possível notar que por volta dos 140 K (curvas indicadas por flechas nos gráficos) um segundo pico de PL começa a se tornar evidente. A Figura 4.9 indica isto com mais detalhes, onde pode-se ver que para a amostra **B** esse pico se encontra em 1,312 eV e para a amostra **C** em cerca de 1,325 eV. A separação em energia dos picos de PL para as duas amostras de InAsP ($\sim 1,34 \text{ meV}$ para a amostra **B** e $\sim 0,97 \text{ meV}$ para a amostra **C** a 140 K) é maior que o esperado para qualquer estado excitado. Uma possível explicação para esta contribuição espectral pode ser atribuída ao sinal da *wetting layer*. A WL dos QDs de InAs já foi bastante estudada e sua posição em energia (da ordem de 40 meV abaixo da recombinação do GaAs) necessita de potências muito maiores do que as utilizadas nas medidas desse trabalho para ser visualizada, devido ao grande número de estados eletrônicos disponíveis para esses QDs.⁹⁶ De fato, para QDs de InAs/GaAs em forma de lente, já foi reportada a medida da WL em 1,34 eV e medidas de fotovoltagem para essa mesma amostra demonstraram um forte pico correspondente a absorção no estado fundamental da WL em 1,35 eV.⁹⁷ Já a WL para o InP, devido ao poço de confinamento ser bem mais raso que no caso de QDs de InAs, deveria estar mais próxima à recombinação dos QDs que nos casos da liga InAsP. De fato, a diferença em energia entre os QDs e a WL deveria ser menor para as amostras **B** e **C** do que para a amostra **A**, devido ao maior descasamento do parâmetro de rede, o que é o caso.²² Porém, como se pode separar a contribuição da WL nos espectros de PL em contraste com possíveis estados excitados dos

QDs? Embora a citada diferença de energia entre esta nova estrutura e o nível fundamental dos QDs seja maior que o esperado para os estados excitados, esse argumento não é totalmente determinante para se identificar a contribuição da WL de maneira inequívoca.

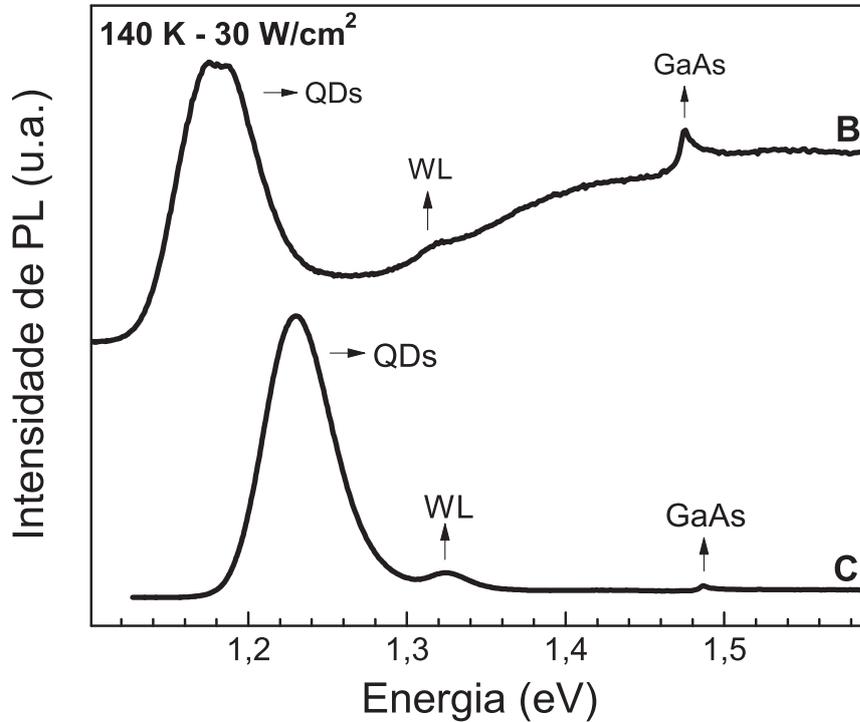


Figura 4.9 – Espectros de PL normalizados para as amostras B e C medidos a 30 W/cm^2 a 140 K . Neste gráfico é possível notar as diferentes posições para a WL das amostras B ($\sim 1,32 \text{ eV}$) e C ($\sim 1,31 \text{ eV}$).

Para confirmar a possibilidade da medida do sinal de PL da WL, optou-se por submeter um pequeno pedaço de cada amostra a um processo de tratamento térmico (*annealing* do inglês: recozimento), com a finalidade de destruir os QDs presentes na amostra, tornando possível a medida da contribuição da *wetting layer* na PL. Este processo foi realizado a vácuo, a uma temperatura de 800 K durante 120 minutos. Um esquema do resultado esperado no processo de *annealing* pode ser visto na Figura 4.10. Na literatura, o processo de tratamento térmico é conhecido por promover a interdifusão das espécies atômicas através da interface de nanoestruturas e é usado, em princípio, para reduzir a distribuição de tamanhos dos QDs e obter uma largura de linha mais fina em medidas de macro-PL em *dots* de InAs e InGaAs. No caso da WL, esse processo geralmente resulta em um leve *blueshift* do sinal dos QDs devido ao *intermixing*.^{98, 99, 100} Além disso, o aumento da temperatura favorece o processos de interdifusão dos elementos das ligas. Usualmente, o índio possui mobilidade relativamente alta em altas temperaturas.⁹⁸ Ao se manter o tratamento térmico por tempos maiores do que os reportados, essa interdifusão do índio (assim como para o fósforo) continua a ocorrer por mais tempo, sendo capaz de suavizar a descontinuidade abrupta (interface) de materiais que define os próprios *dots*.

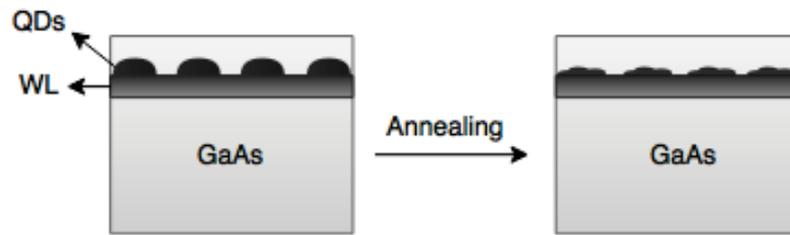


Figura 4.10 – Esquema representando o processo de tratamento térmico (*annealing*), no qual buscou-se destruir os QDs e preservar apenas a *wetting layer* nas amostras.

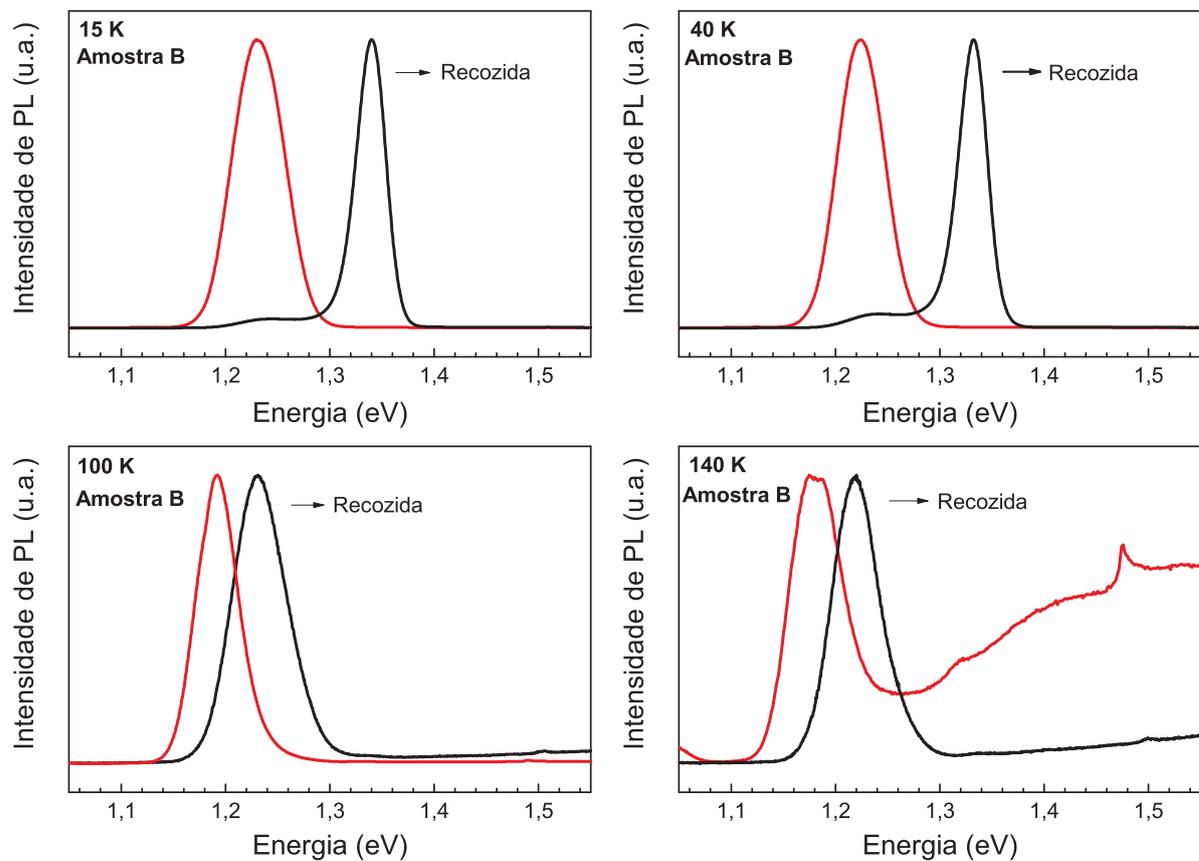


Figura 4.11 – Gráficos de PL para a amostra **B** antes e após o processo de *annealing* para as temperaturas de 15 K, 40 K, 100 K e 140 K medidos a 30 W/cm^2 . Note como nos espectros referentes à amostra recozida ainda existe uma parcela de PL referente aos QDs.

O primeiro tratamento térmico foi realizado com a amostra **B**. A comparação entre os espectros de PL realizados antes e após este processo podem ser vistos nas Figuras 4.11 e 4.12. Como pode-se notar, mesmo a baixas temperaturas há uma contribuição do sinal de PL dos QDs para a amostra recozida, indicando que o *annealing* desta amostra não ocorreu completamente. Este fato fica ainda mais claro na Figura 4.12, onde pode-se comparar as medidas realizadas a 2 e a 30 W/cm^2 à temperatura de 15 K. Note que com o aumento da potência de excitação a contribuição condizente aos QDs torna-se menos

relevante para a amostra que foi recozida. Isso ocorre por conta da WL ser formada por um poço unidimensional, cuja densidade de estados disponíveis a serem ocupados é muito maior do que no caso dos *dots* (vide seção 2.3). Com isto, a mais altas potências saturam-se os estados disponíveis nos *dots* e os elétrons excedentes passam a popular a WL. Além disso, na medida realizada a 40 K (Figura 4.11) nota-se que a posição do pico de PL para os QDs sofreu um leve *redshift* de aproximadamente 13 meV após o recozimento. Isto ocorre, pois é esperado que os *dots* de menor diâmetro na amostra sejam mais sensíveis ao tratamento térmico e o sinal restante seja proveniente dos QDs maiores resultando em sinal de PL a mais altas energias.

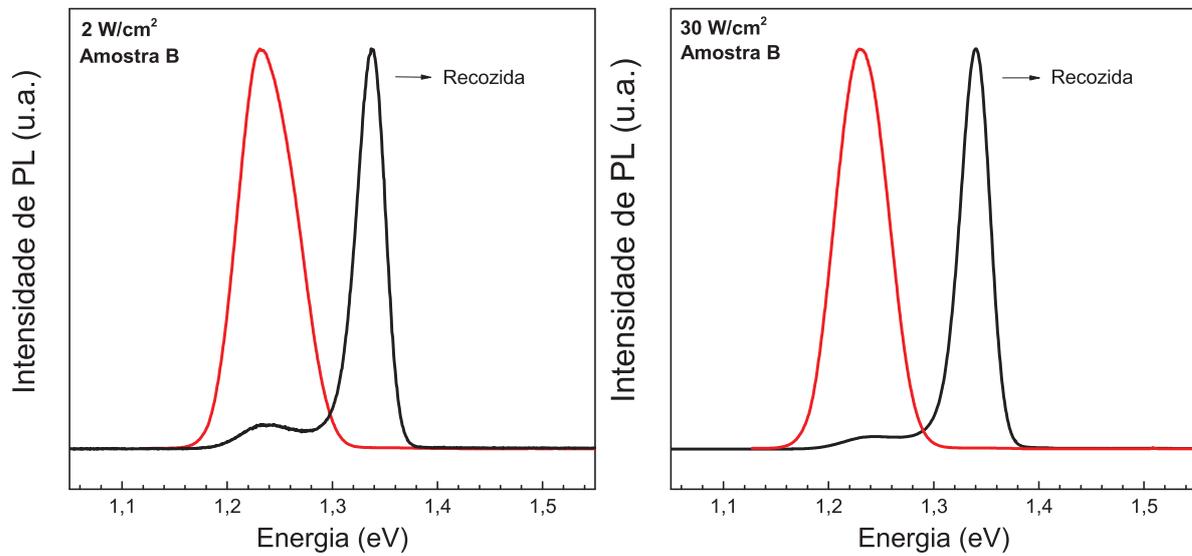


Figura 4.12 – Gráficos comparando os espectros de PL para a amostra **B** antes e após o tratamento térmico com medidas tomadas às potências de 2 W/cm² e 30 W/cm².

Ainda na Figura 4.11, é possível constatar que com o aumento da temperatura o sinal proveniente da WL na amostra recozida não se faz mais presente. Sabe-se que para temperaturas acima dos 70 K a interação elétron-fônon torna-se relevante, ocasionando em um *redshift* na energia de emissão dos QDs.³⁴ Além disto, a mais altas temperaturas aumenta-se a energia térmica dos portadores. Desta maneira, os mecanismos pelos quais o *quenching* da PL ocorrem com o aumento da temperatura são proporcionais a $k_B T$ de acordo com a equação de Arrhenius:¹⁰¹

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp(-E_A/k_B T)}, \quad (4.2)$$

na qual $I(T)$ representa a intensidade de PL a uma dada temperatura, E_A é a energia de ativação pelos canais de recombinação não radiativos e k_B é a constante de Boltzman. O

parâmetro A é obtido via:¹⁰¹

$$A = \frac{\tau_R}{\tau_0}, \quad (4.3)$$

onde τ_R é o tempo de vida radiativo dos portadores e τ_0 é a constante relacionada com o tempo de vida não radiativo. Tradicionalmente, a dependência da temperatura de τ_R é negligenciada na fórmula de Arrhenius e o parâmetro A é tratado como uma constante.¹⁰³ Este referido aumento da energia térmica dos portadores faz com que a WL na amostra recozida perca portadores para os *dots* (cujo potencial de confinamento é mais profundo) e também para a barreira, aumentando o sinal de PL do substrato, resultando na supressão do sinal nos espectros de PL em (c) e (d). Nota-se também que o sinal de PL da WL foi medido a mais altas energias que os QDs, o que ocorre pela WL se encontrar tensionada pelo substrato de GaAs, resultando em um *blueshift* em relação à energia de emissão esperada para esta contribuição.

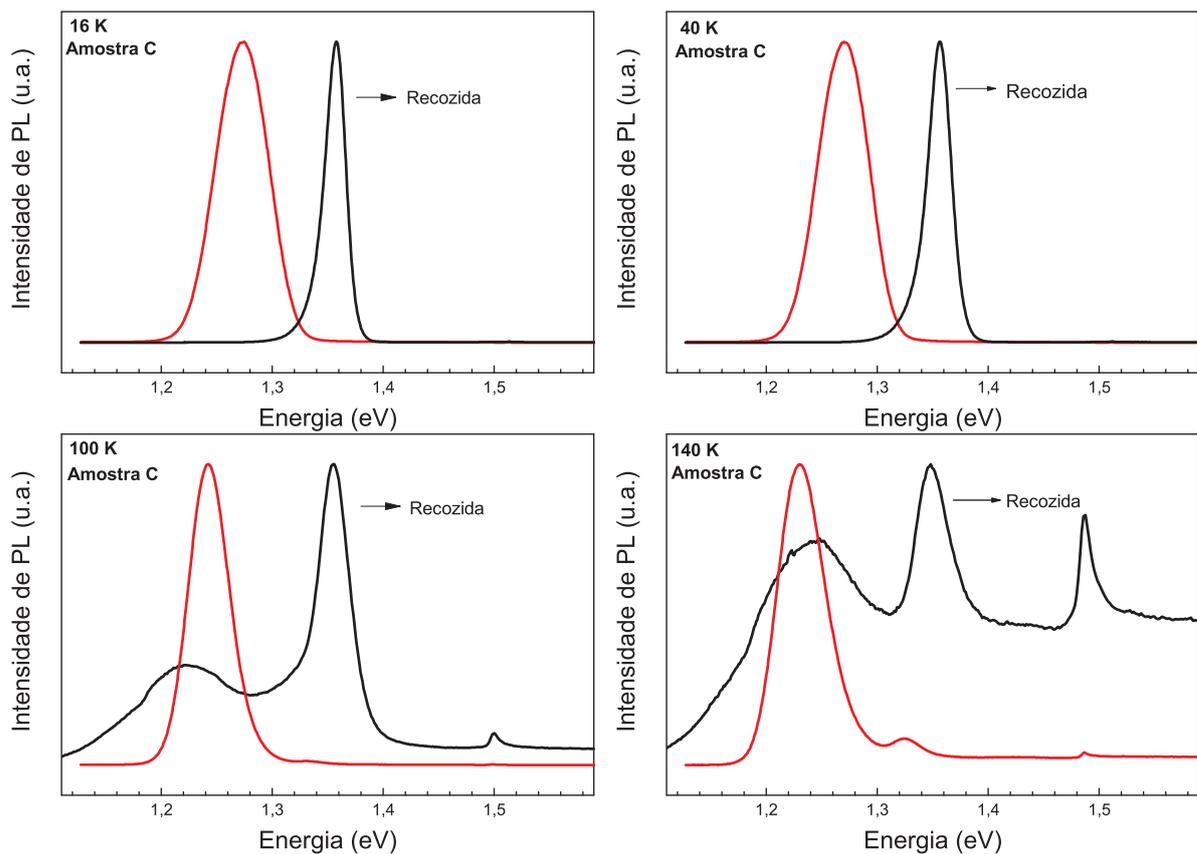


Figura 4.13 – Gráficos comparando os espectros de PL para a amostra **C** antes e após o tratamento térmico. Os espectros foram medidos a 15 K, 40 K, 100 K e 140 K. Nesta figura, pode-se notar como o processo de *annealing* foi capaz de alterar a emissão desta amostra, tornando o sinal da WL muito mais evidente.

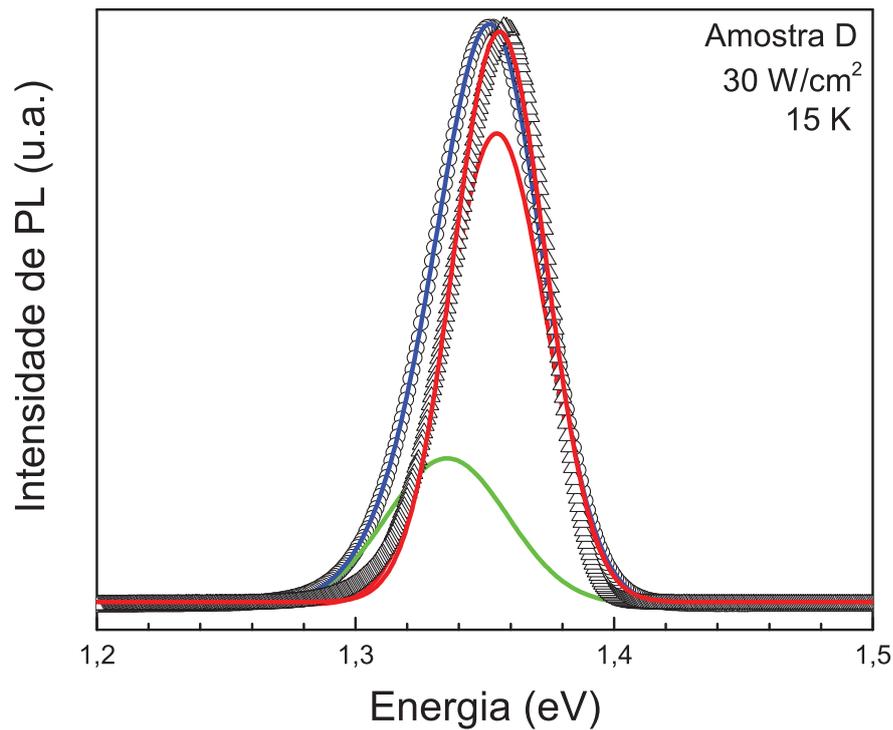


Figura 4.14 – Gráfico comparando os espectros de PL da amostra **D** antes e após o recozimento. Os círculos são referentes aos dados experimentais. A curva em azul condiz com o *fitting* gaussiano total, a curva verde está ligada ao sinal dos QDs e as curvas em vermelho ao sinal da WL: a com o sinal menos intenso pertence à amostra original, enquanto que a mais intensa é referente ao *fitting* gaussiano para a amostra após o recozimento. Os triângulos representam os dados experimentais para a amostra **D** depois do tratamento térmico. Medidas feitas a 15 K e 30 W/cm^2 .

Outro tratamento térmico foi realizado com a amostra **C** e a Figura 4.13 apresenta a comparação das medidas de PL antes e após este processo. Como se pode notar, já a baixas temperaturas o processo de *annealing* provocou uma grande alteração na PL da amostra, sendo que nesse caso não existe uma parcela referente ao sinal dos QD. Com isto, conclui-se que o recozimento desta amostra foi mais efetivo que no caso da amostra **B**. O alargamento térmico causado pelo aumento da temperatura torna a diferença entre os dois espectros (amostras com e sem o tratamento térmico) cada vez mais evidente, o que fica bastante claro nos gráficos a 100 K e 140 K da Figura 4.13. Inclusive, a 140 K para amostra recozida os elétrons passam a popular com maior intensidade a porção referente ao substrato de GaAs em $\sim 1,48 \text{ eV}$ (note como a posição em energia do substrato a 140 K é condizente nos dois espectros). Ainda para esta temperatura, pode-se ver claramente que a posição em energia para a transição referente a WL é fracamente afetada pelo tratamento térmico, com apenas um pequeno *blueshift* no caso da amostra recozida por conta do processo de interdifusão. De fato, a luminescência original está relacionada à contribuição espectral de vários QDs e o *annealing* forneceu uma redução no potencial de confinamento

(como a WL é um poço quântico, ela possui uma forma de linha mais fina). Já a WL, por ser uma camada bidimensional de aproximadamente 4 monocamadas,²² é menos sensível a este processo; seria como se o potencial abrupto de um poço quântico fosse suavizado nas bordas, promovendo um ligeiro aumento na energia dos níveis confinados (como se a espessura efetiva do poço fosse diminuída, ver Equação 2.26) com parte do material que compunha os *dots* sendo incorporado à WL durante o *annealing*. É importante salientar a diferença nos espectros para as amostras **B** e **C** nas temperaturas de 100 K e 140 K. No caso da amostra **B**, além do *annealing* não ter sido tão eficaz, ressalta-se que o potencial de confinamento de **B** é mais profundo que para a amostra **C** (os espectro de PL nas Figuras 4.1 e 4.2 deixam isto claro, pela presença de estados excitados em **B**). Como resultado, a mais altas temperaturas o sinal da WL ainda pode ser medido no caso da amostra **C**. Os resultados obtidos devido ao tratameto térmico para as duas amostras de InAsP confirmaram a medida da WL para este material, o que, até o presente momento, não havia sido identificado.

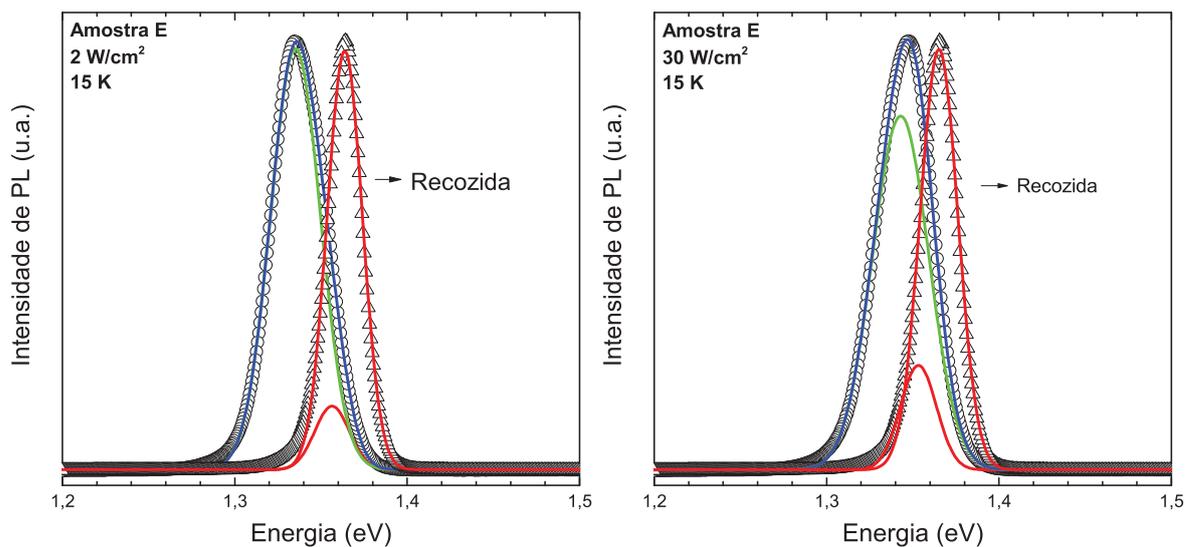


Figura 4.15 – Gráfico comparando o espectros de PL medidos a 15 K e 2 W/cm^2 (à esquerda) e a 30 W/cm^2 (à direita) para uma amostra **E** de InP/GaAs. Medidas realizadas antes e após o processo de tratamento térmico. A curva em vermelho à direita é referente à amostra recozida. Já no *fitting* da amostra sem tratamento térmico, a curva verde representa a porção referente aos QDs e em vermelho à WL, demonstrando a presença do sinal de PL da WL na emissão dos QDs de InP/GaAs, deixando clara a necessidade de duas curvas para o *fitting*.

A análise das medidas da amostra **D** após o recozimento resultou em dados como o do gráfico 4.14. Pode-se perceber que neste caso, diferentemente das amostras **B** e **C**, as estruturas - QDs e WL - são muito próximas em energia, tanto que pela visualização de ambos os sinais percebe-se a necessidade de duas curvas gaussianas para o ajuste de dados da PL não recozida, uma para os QDs e outra para a WL, conforme apresentado

na Figura 4.9, que apesar de se encontrarem muito próximas em energia ($\sim 19,7$ meV), foram identificadas através de uma análise cuidadosa. Na Figura 4.14, o sinal da WL está representado pelas curvas em vermelho - a menos intensa pertence à amostra original, enquanto que a mais intensa é referente à amostra após o recozimento. Para se confirmar se o *fitting* apresentado é o adequado, decidiu-se repetir o processo de recozimento com a outra amostra de QDs de InP/GaAs, amostra **E**, cujos resultados podem ser vistos na Figura 4.15. Novamente, pode-se notar a proximidade entre os sinais dos QDs e da WL ($\sim 21,2$ meV). Neste caso, a banda de PL da WL para o espectro original (antes do recozimento) torna-se mais relevante no *fitting* com o aumento da potência de excitação. Além disso, pode-se notar que a posição em energia da WL para as duas amostras é praticamente a mesma, com uma pequena diferença de 5 meV.

Com os resultados apresentados para as duas amostras de QDs de InP/GaAs, pode-se traçar uma dinâmica dos processos de recombinação entre os QDs e a WL: para as mais baixas temperaturas utilizadas nos experimentos. Como os portadores são gerados na barreira (ou seja, no substrato), o processo de relaxação para estados de menor energia ocorrerá ou na WL (para o caso de menor densidade de QDs - amostra **D**) ou nos QDs (para maior densidade de QDs - amostra **E**). Este caso está ilustrado na Figura 4.16 (a). Com o aumento da temperatura, devido à excitação térmica os elétrons se difundem ao longo da WL e podem ser recapturados pelos QDs (da mesma maneira que os elétrons que populam os QDs podem recair novamente para a WL, como pode ser visto na Figura 4.16 (b)). De fato, este processo de recombinação é favorecido para QDs de maior diâmetro, pelo potencial de confinamento ser mais profundo nesse caso, diferentemente dos QDs de menor diâmetro, para os quais os níveis são pouco confinados e os elétrons podem recair mais facilmente na WL.

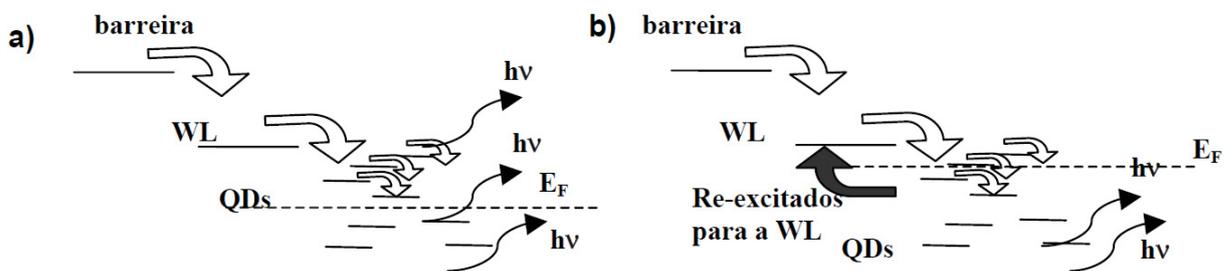


Figura 4.16 – Diferença entre processos de recombinação em função da temperatura entre QDs e WL. (a) Baixas temperaturas. (b) Altas temperaturas.¹⁰²

Com os resultados obtidos a partir do tratamento térmico das duas amostras de InP/GaAs, fica claro que o comportamento anômalo (*blueshift*) demonstrado na Figura 4.2 (d) pode ser explicado pela presença da própria WL nos espectros de PL: para baixas potências, a largura de linha da amostra é mais estreita (pensando em apenas uma gaussiana para o tratamento de dados). Conforme a potência é aumentada ela se alarga e

vai ficando cada vez mais assimétrica para altas energias, pois mais estados da WL passam a ser populados. Desta maneira, os espectros de PL medidos para as amostras recozidas estariam demonstrando diretamente o sinal da WL para a amostra de InP/GaAs, o que nunca havia sido retratado antes na literatura por meio de uma técnica de macro PL.

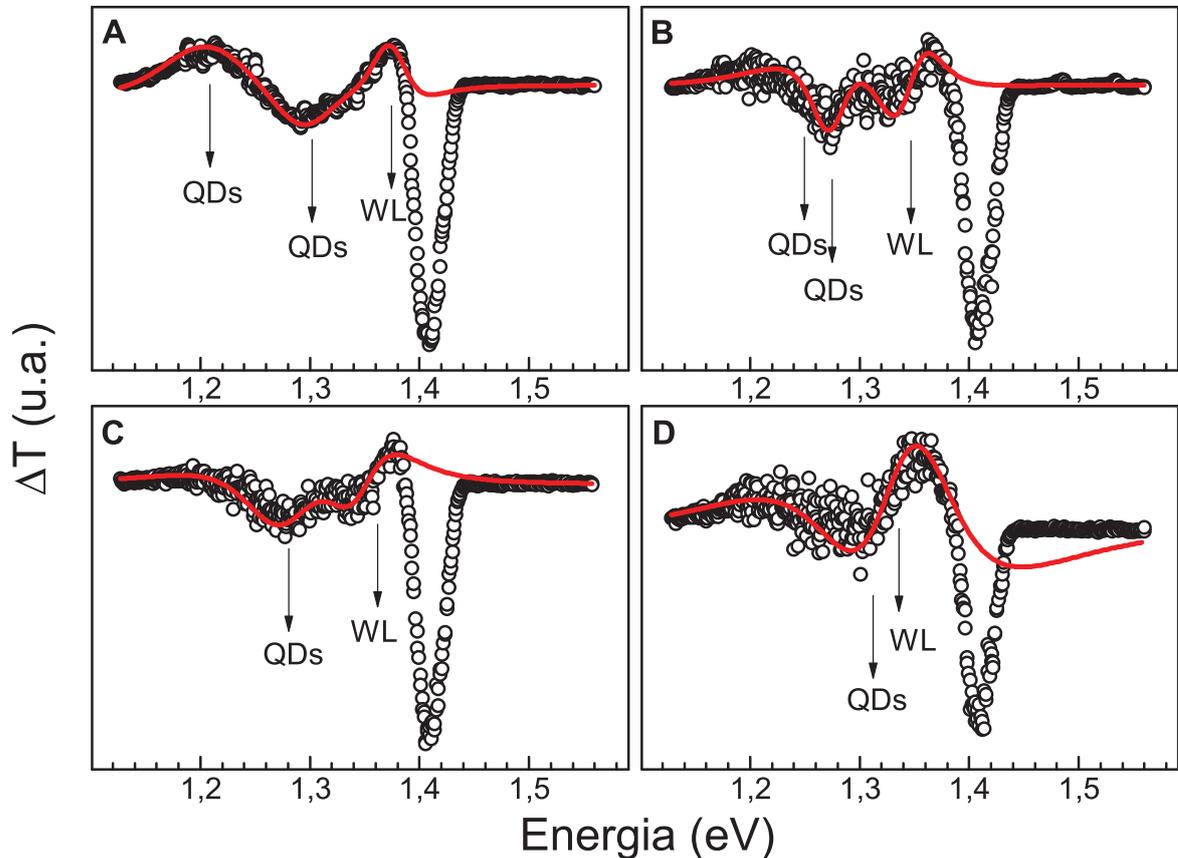


Figura 4.17 – Resultados das medidas de transmitância fotomodulada para todo o conjunto de amostras. A contribuição do substrato tensionado de GaAs não foi levada em consideração durante os *fittings*. Nestes gráficos pode-se ver que o sinal de energia da WL decresceu da amostra A para a amostra D.

Outra maneira de se estudar os estados eletrônicos em QDs é a partir da técnica de espectroscopia de modulação em arranjo de fototransmitância (PT). A Figura 4.17 mostra os espectros de PT, medidos em temperatura ambiente, para as amostras **A**, **B**, **C** e **D**, respectivamente. O sinal mais proeminente em todos os gráficos, em cerca de 1,41 eV, é devido à contribuição do substrato de GaAs tensionado na vizinhança dos *dots*, que por estar submetido a uma tração (por efeito da camada de liga), possui um *gap* menor do que o do substrato de GaAs, fazendo com que essa contribuição pudesse ser vista em um experimento de transmissão. Esse pico não foi levado em consideração durante o tratamento de dados, para o qual foi utilizado a forma de linha de Aspnes.¹⁰⁴ Os valores de energia e largura de linhas estão indicados na tabela 4.1, onde pode-se ver claramente quantas curvas foram utilizadas na convolução para cada amostra. Além disso, todas as transições eletrônicas estão indicadas por setas nos gráficos de modulação, sendo que a

energia correspondente à primeira banda do *fitting* para cada amostra foi $E_{A1} = 1,205$ eV, $E_{B1} = 1,249$ eV, $E_{C1} = 1,280$ eV and $E_{D1} = 1,315$ eV. Conforme visto nos resultados de PL, o aumento progressivo do estado fundamental nos QDs da amostra **A** para a amostra **D** também se faz presente nos dados de PT. Para ambas amostras **A** e **B** fica clara a identificação de ao menos um estado excitado, com energias $E_{A2} = 1,30$ eV e $E_{B2} = 1,275$ eV. De fato, pode-se notar que a diferença entre os valores dos dois estados (95 meV para a amostra **A** e 26 meV para a amostra **B**) é consistente com os extraídos nas medidas de PL. No caso das amostras **C** e **D** não foram identificados estados excitados, indicando um potencial de confinamento mais raso. Além disto, para todas as amostras, o pico mais próximo à contribuição do substrato (à esquerda) foi identificado como pertencente à WL, cuja energia decresce de seu maior valor da amostra **A** (1,375 eV) até a amostra **D** (1,335 eV), em conformidade com os resultados encontrados nas medidas de PL. Ademais, pode-se notar na Figura 4.17 **D** a proximidade entre as bandas dos QDs e da WL, em concordância com os dados apresentados na Figura 4.15, confirmando que, de fato, os picos de PL dos QDs e da WL se sobrepõem para esta amostra. Desta maneira, os resultados de PT confirmam a hipótese da WL levantada com os resultados de PL e também identificam inequivocamente os estados eletrônicos dos QDs de InAsP.

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados para os *fittings* das medidas de PT, que foram realizados utilizando a forma de linha adequada.¹⁰⁴ Para cada banda, estão indicados a energia do pico e a largura de linha.

	A	B	C	D
Energia banda 1 (eV)	1,205	1,249	1,280	1,315
Largura de linha banda 1	0,110	0,100	0,082	,.200
Energia banda 2 (eV)	1,300	1,275	1,343	1,335
Largura de linha banda 2	0,075	0,040	0,042	0,085
Energia banda 3 (eV)	1,375	1,345		
Largura de linha banda 3	0,04	0,04		

4.2 Anisotropia de Forma

A informação precisa a respeito da forma dos QDs auto-organizadas é de extrema relevância para o desenvolvimento da tecnologia optoeletrônica baseada nessas estruturas.¹⁰⁵ Como citado na seção 3.3, a técnica de PL polarizada é uma ferramenta que possibilita investigar a anisotropia óptica em nanomateriais, fornecendo diretamente a geometria associada ao sistema. Neste trabalho, as medidas foram realizadas a baixa temperatura (15 K) com um laser de 633 nm e excitação de 2 W/cm^2 , 3 W/cm^2 , 7 W/cm^2 , 15 W/cm^2 , 23 W/cm^2 e 30 W/cm^2 nas direções conforme indicado na seção 3.3, de modo a se confirmar que as possíveis anisotropias observadas são provenientes da orientação da amostra e não de outros efeitos agregados ao sistema de medidas.

Tabela 4.2 – Grau de polarização ρ (%) para as amostras **A**, **B** e **C**, como uma função da potência de excitação, calculados a partir da Equação 2.50. Medidas realizadas a 15 K.

Amostra	2 W/cm^2	3 W/cm^2	8 W/cm^2	15 W/cm^2	23 W/cm^2	30 W/cm^2
A	1,3	1,7	1,0	1,8	2,0	3,2
B	5,9	3,8	1,4	0,2	0,1	0,6
C	50,8	47,5	25,4	12,6	6,5	1,2

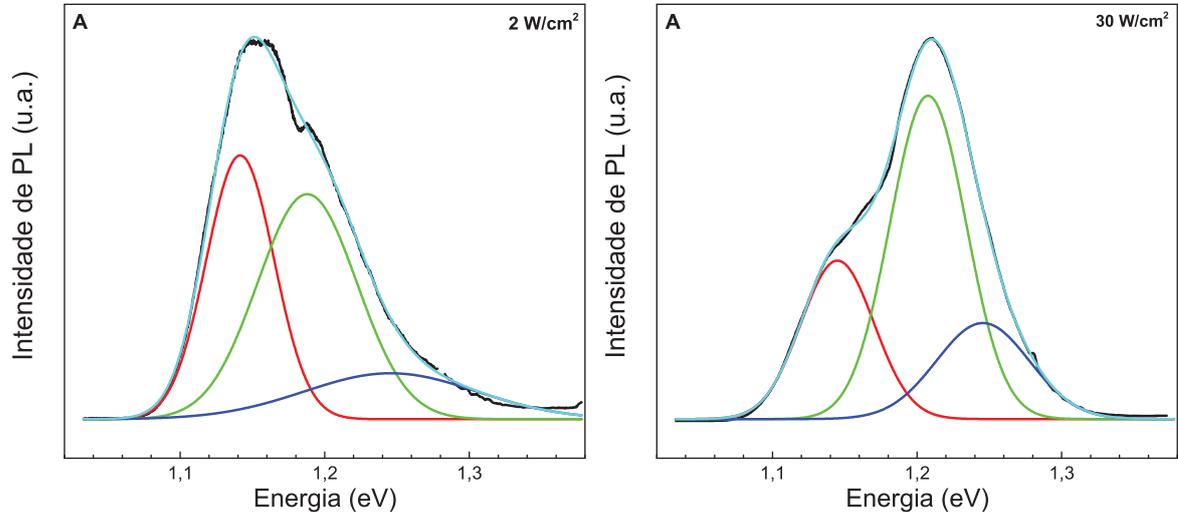


Figura 4.18 – Alteração da forma de linha da PL polarizada de acordo com aumento da potência de 2 W/cm^2 para 30 W/cm^2 para a amostra **A**. A excitação polarizada favoreceu a transição para os estados excitados de maior energia de maneira diferente da PL convencional (Figura 4.2).

Na Tabela 4.2 são apresentados alguns resultados para as amostras **A**, **B** e **C**, os quais foram calculados a partir da Equação 2.50. Para a amostra **A**, foi utilizada a intensidade referente ao estado fundamental, obtida através de *fittings* gaussianos. Estudos realizados especificamente em QDs de InAs/GaAs demonstraram que a função de onda relativa ao estado fundamental (tanto para os elétrons quanto para os buracos) possui

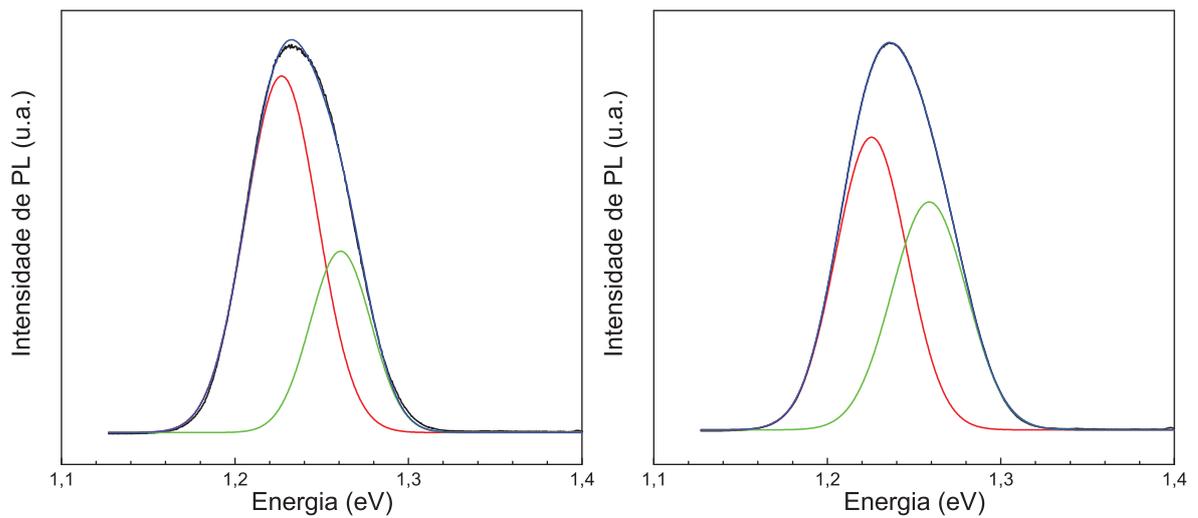


Figura 4.19 – Espectros de PL polarizada para a amostra **B** medidos com o laser nas direções paralela e perpendicular em relação à amostra. Medidas feitas com 2 W/cm^2 a 15 K .

maior simetria do que aquelas relacionadas aos eventuais estados excitados.¹⁰⁵ Além disso, nota-se na Figura 4.18 como a forma de linha da PL polarizada se altera com o aumento da potência (de maneira diferente com o ocorrido nas medidas de PL convencional - Figura 4.2). A partir destes dados, pode-se afirmar que as transições para o primeiro e o segundo estado excitado foram favorecidas pela luz linearmente polarizada e que ambos os estados possuem uma direção preferencial de interação com o campo eletromagnético no caso desta amostra.

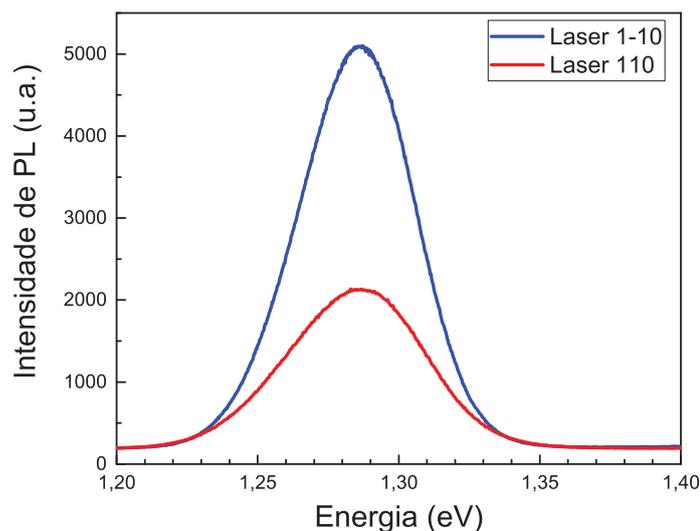


Figura 4.20 – Espectros de PL polarizada para a amostra **C**. As medidas foram feitas com o laser paralelo à direção $[110]$ em relação à amostra. Medidas feitas com 30 W/cm^2 a 15 K .

O grau de polarização calculado para as amostras **B** e **C** na Tabela 4.2, deixa claro

que o aumento de fosfina durante o crescimento dos QDs de InAsP acarreta em uma maior anisotropia óptica dos *dots* para este material. Para os cálculos relativos à amostra **B**, assim como para **A**, foi utilizada a gaussiana correspondente ao estado fundamental nos *fittings*, conforme demonstrado na Figura 4.19. Note que para as amostras de InAsP/GaAs a anisotropia calculada é inversamente proporcional à potência do laser utilizada - quanto maior a potência de excitação, menor a anisotropia - resultando em aproximadamente 5,9 % para a amostra **B** e 50,8 % para a amostra **C** a excitação de 2 W/cm². A Figura 4.20 demonstra a diferença na intensidade relativa da luminescência com excitação nas duas direções. A assimetria de forma calculada é no plano, ou seja, em vez de perfil circular (quando visto de cima) o QD é ser levemente alongado, ou elíptico, na direção $[1\bar{1}0]$. Isto resulta em uma anisotropia tanto na absorção quanto na emissão dos QDs: Quando a direção de polarização do feixe do laser está alinhada com a direção mais alongada do QD, a absorção é mais intensa que no caso da polarização do laser alinhada com a direção mais encurtada. Ao se irradiar a amostra com luz de mais altas potências (note a tendência na Tabela 4.2) obtêm-se menores valores para o grau de polarização para as amostras **B** e **C**, pois nesses casos a densidade de portadores disponíveis é muito maior, de modo a se poder saturar o preenchimento do estado fundamental de maneira independente da direção da luz polarizada.

O análise de dados das medidas de PL polarizada com as amostras **D** e **E** se revelou bastante complicada, pois, como demonstrado anteriormente, a energia de emissão dos QDs é muito próxima a da WL. Uma possibilidade esperada era que durante os *fittings* o pico proveniente da WL apresentasse praticamente (ou nenhuma) anisotropia. Entretanto, a densidade de portadores que irá popular a WL depende diretamente da quantidade de elétrons disponíveis no sistema após a saturação dos QDs, que pode não ser igual nas duas direções de polarização. Desta maneira, os resultados obtidos durante o cálculo do grau de polarização poderiam ser um mero artifício e portanto, optou-se por suprimi-los deste texto.

4.3 Alinhamento de Bandas

Outro assunto que foi investigado neste trabalho é o alinhamento de bandas da liga de InAsP/GaAs. Primeiramente, sabe-se que QDs de InP/GaAs são conhecidos por possuir potencial de confinamento do tipo-II.³⁴ Dados da literatura relacionados a técnica de PL polarizada para QDs de InP/GaInP revelaram uma forte anisotropia óptica para esse sistema, que também possui alinhamento de bandas do tipo-II (O descasamento de parâmetro de rede de 3,7 %, muito próximo ao de 3,8 % do InP/GaAs).^{106, 107} Além disto, os sinais de PL dos QDs de InP/GaInP e da WL são vistos separadamente, possibilitando que o cálculo do grau de polarização seja feito de maneira efetiva. Para este material, a temperatura de deposição influenciou fortemente no grau de polarização encontrado (que variou de 40 a 80 %). Desta maneira, espera-se não só que os QDs de InP/GaAs possuam grande anisotropia de forma, mas também que os altos valores do grau de polarização calculados para a amostra C sejam outro forte indicativo da possibilidade do alinhamento de bandas ser do tipo-II.

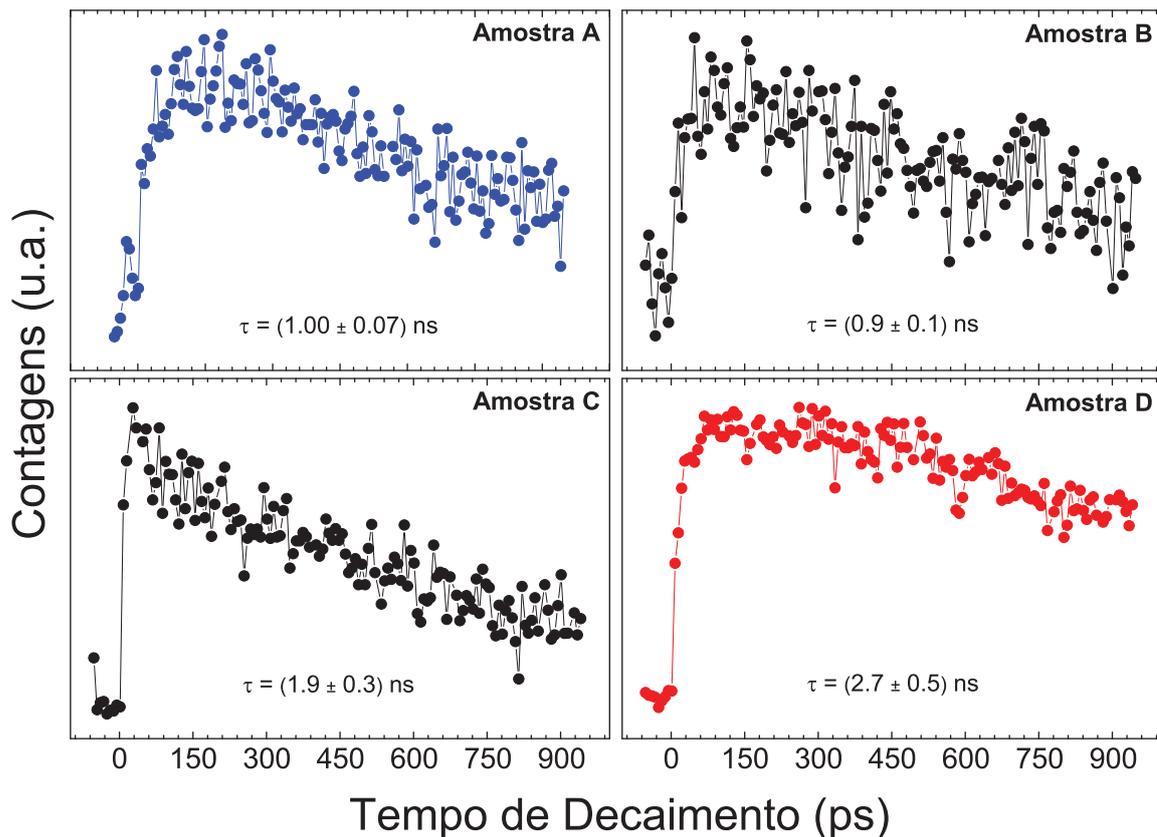


Figura 4.21 – Espectros de PL resolvida no tempo para as amostra **A**, **B**, **C** e **D**. Note o aumento no tempo de decaimento da amostra **A** para a amostra **D**.

De modo a se analisar a referida hipótese, as amostras **A**, **B**, **C** e **D** foram submetidas a medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL) e a Figura 4.21 demonstra alguns resultados. As medidas foram feitas em energias próximas do estado

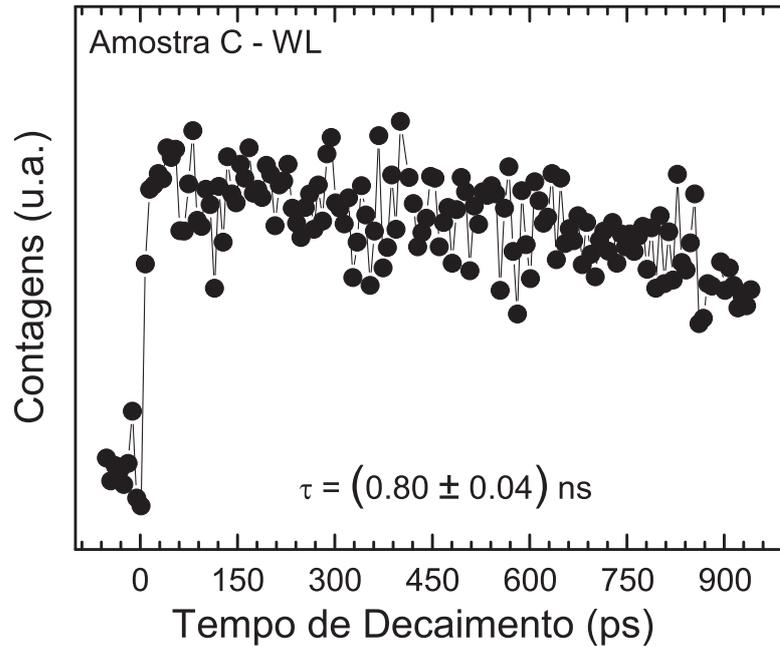


Figura 4.22 – Medida de PL resolvida no tempo para a WL da amostra C.

fundamental (pico máximo de PL) à temperatura de 6 K, conforme pode-se ver na Tabela 4.3. Para esses dados, os *fittings* exponenciais revelaram um aumento no tempo de decaimento da amostra **A** para a amostra **D**. Esta tendência era esperada ao se comparar as amostras **A** e **D**, pois a primeira possui um alinhamento de bandas do tipo-I e a segunda do tipo-II³⁴ (heteroestruturas do tipo-II são conhecidas por apresentarem um tempo de decaimento maior do que as do tipo-I). A mesma tendência de aumento do tempo de recombinação é encontrada entre as amostras **B** e **C**, em consistência com uma evolução entre os dois tipos de alinhamento. Medidas de TRPL também foram feitas em posições de energia compatíveis com a WL e o resultado para a amostra **C** é visto na Figura 4.22. Como esperado, foi encontrado um tempo de decaimento de PL mais baixo do que aquele comparado com os valores para os QDs.

Tabela 4.3 – Valores referentes às energias do estado fundamental e às energias nas quais foram realizadas as medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL).

Amostra	Energia EF	Energia da Medida
A	1,140 eV	1,110 eV
B	1,230 eV	1,220 eV
C	1,271 eV	1,278 eV
D	1,336 eV	1,338 eV

Apesar da tendência de aumento do tempo de decaimento da amostra **B** para a amostra **C** ser outro indicativo de uma evolução do alinhamento de bandas do tipo-I para o tipo-II na liga de QDs de InAsP/GaAs, os valores obtidos após os *fittings* exponenciais é próximo da resolução em tempo do experimento. Desta maneira, tanto as medidas de PPL

quanto as de TRPL não fornecem uma evidência definitiva do alinhamento de bandas para os QDs de InAsP/GaAs. Desta maneira, optou-se por uma investigação dos espectros de PL em função do campo magnético, cujos dados podem ser vistos nas Figuras de 4.23 a 4.26 para as amostras **B** e **C**, respectivamente. Todas as medidas foram feitas com excitação em 514,5 nm, com potência de (2 W/cm^2) e a temperatura de 2 K. Esses gráficos demonstram que para todas as amostras a PL se tornou mais intensa com o aumento do campo magnético empregado na medida. Entretanto, para a amostra de InAsP com maior teor de fósforo (amostra **C**) esse aumento é muito mais significativo, indicando uma maior sobreposição das funções de onda do elétron e do buraco com a variação do campo magnético.

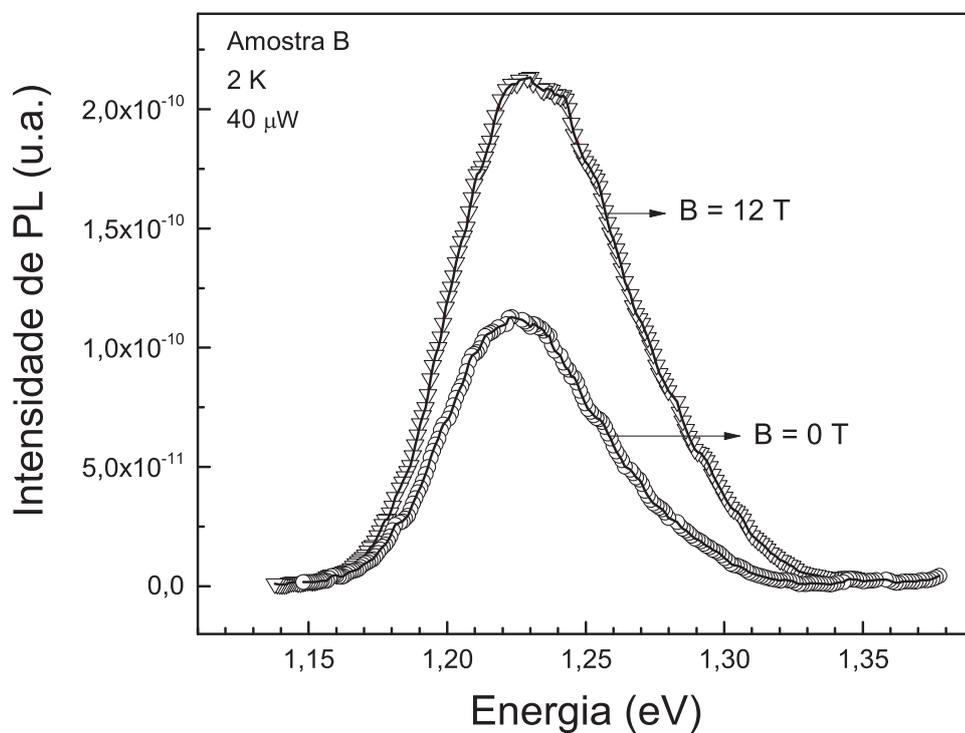


Figura 4.23 – Espectro de PL para a amostra **B** com $B = 0$ (círculos) e $B = 12 \text{ T}$ (triângulos).

Teoricamente, é previsto para essas medidas um aumento monotônico da energia para QDs do tipo-I e um *quenching* (uma extinção) para QDs do tipo-II^{57, 108}. Entretanto, resultados diferentes já foram obtidos, os quais foram causados pela natureza não ideal dos QDs, principalmente aqueles crescidos por técnicas epitaxiais.^{25, 109} Por exemplo, no caso da amostra de InP/GaAs (amostra **E**) estudos prévios demonstraram que não só a intensidade de PL se torna maior com o aumento do campo magnético, mas também que esse aumento ocorre com quedas abruptas em alguns valores de campo magnético, conforme previsto no caso de QDs de tipo-II.⁵⁷ Estes resultados podem ser vistos na Figura 4.25 (a) e (c), que apresentam a energia do pico de PL como função de B e a intensidade integrada dos picos, respectivamente. Em (b) tem-se a energia do estado fundamental do

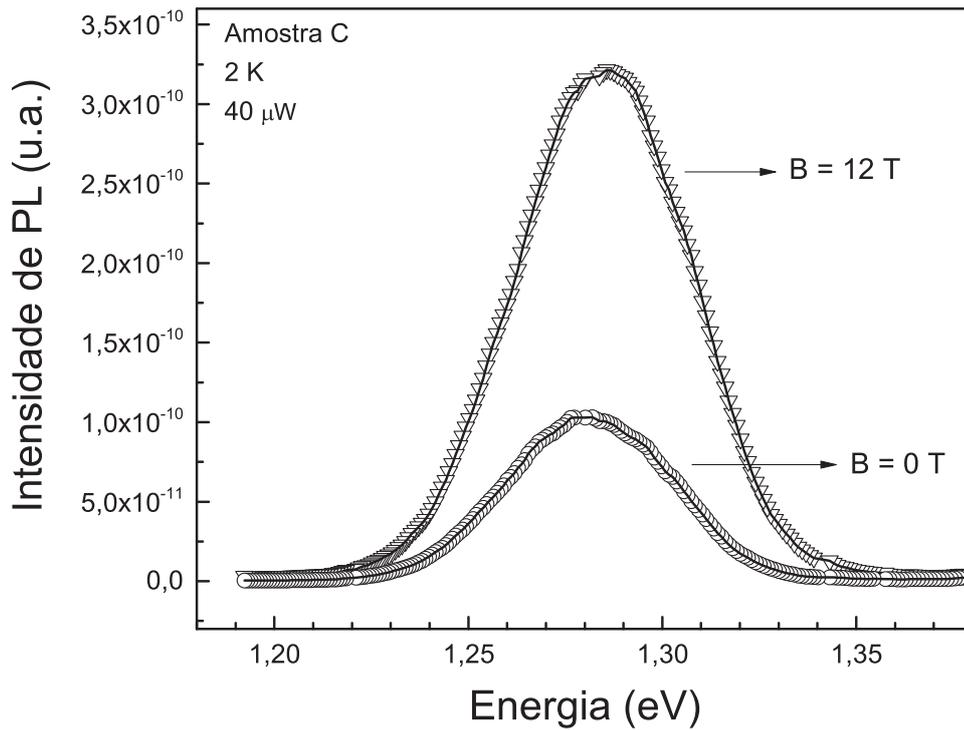


Figura 4.24 – Espectro de PL para a amostra **C** com $B = 0$ (círculos) e $B = 12 T$ (triângulos).

buraco, extraído de (a) após subtração do deslocamento dielétrico do elétron (confinado no QD de InP).¹¹⁰

Num QD com alinhamento de bandas tipo-II, mostrou-se que se o elétron está confinado no QD e o buraco fica restrito à barreira, a função de onda do buraco em torno do QD tem a forma de um anel.^{57, 109} Conforme o campo magnético é variado, o estado de buraco com $l_h = 1$ decresce em energia e cruza o estado $l_h = 0$ (l_h representa o momento angular do buraco).^{57, 70} Nesse cruzamento, o buraco passa a ocupar o estado com $l_h = 1$ por ter menor energia, e a transição da banda de valência para a banda de condução passaria a ser proibida por regra de seleção, levando ao *quench* da PL.⁵⁷ No caso da amostra **D**, resultados anteriores a este trabalho²⁵ demonstraram que a energia do buraco oscila de maneira periódica, indicando a troca de momento angular quando as parábolas da figura se cruzam. Isto ocorre quando:

$$\phi = \left(l_h + \frac{1}{2} \right) \phi_0, \quad (4.4)$$

onde $\phi_0 = hc/e$ e $l_e + l_h = 0$ são ditados de acordo com as regras de seleção para transições ópticas. Nota-se na Figura 4.25 (a) que a soma do deslocamento diamagnético do elétron confinado no QD e das oscilações na energia de buraco devido ao campo levam ao surgimento de platôs localizados em regiões de campo magnético consistente com as

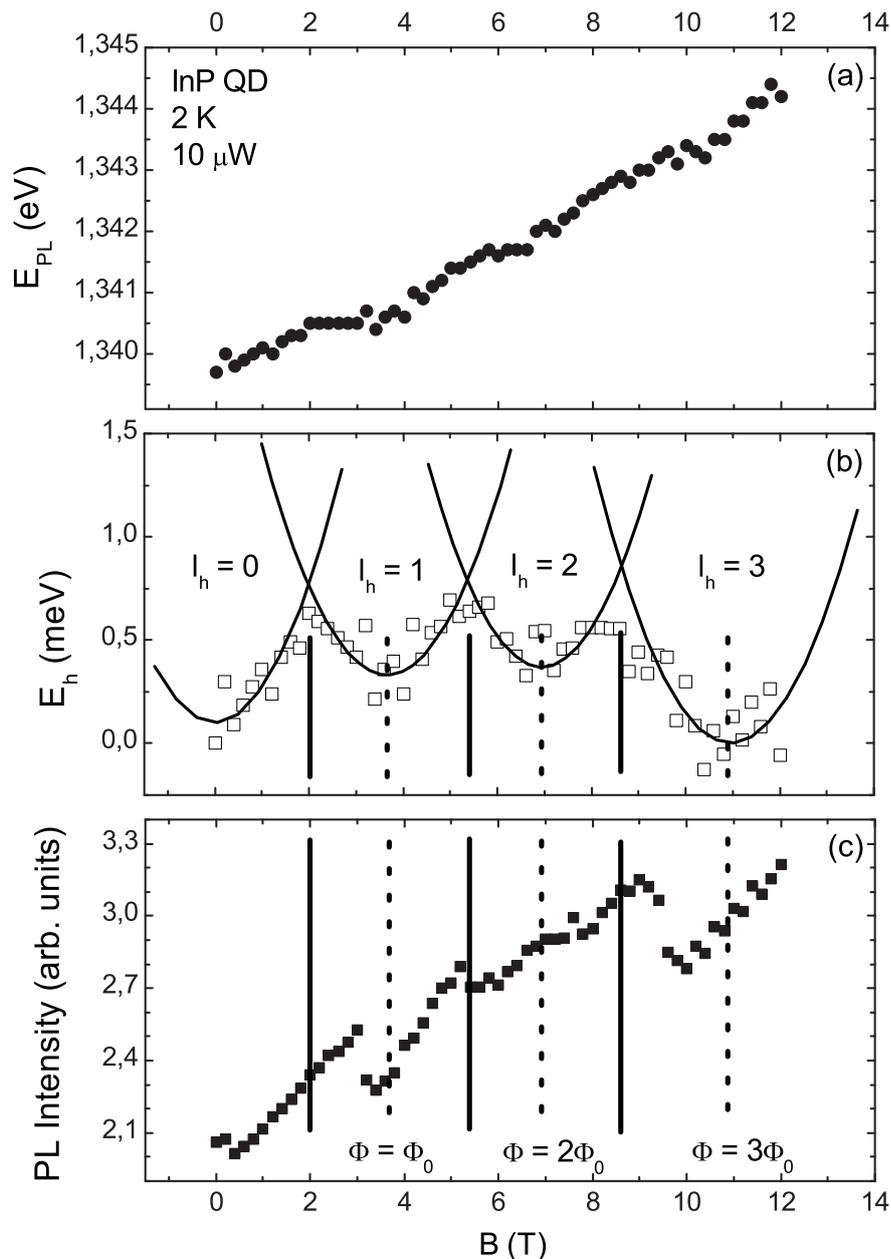


Figura 4.25 – (a) Posição dos picos de PL como função do campo magnético, onde pode-se ver três estruturas do tipo platô. (b) Gráfico gerado a partir de dados de capacitância de onde pode-se obter a energia do estado fundamental do elétron em função de \vec{B} . (c) Intensidade de PL integrada demonstrando a modulação característica do comportamento AB para QDs do tipo-II para a amostra **E**, relatado anteriormente a este trabalho.²⁴

trocas de momento angular do buraco (cruzamento das parábolas). De modo similar, as quedas abruptas na intensidade de PL da Figura 4.25 (c) também acompanham, de maneira aproximada, os platôs da Figura 4.25 (a). Esse comportamento oscilatório do buraco só é possível em um alinhamento de bandas tipo-II, portanto decidiu-se empregar este método para determinar quais amostras de InAsP/GaAs apresentam alinhamento tipo-II.

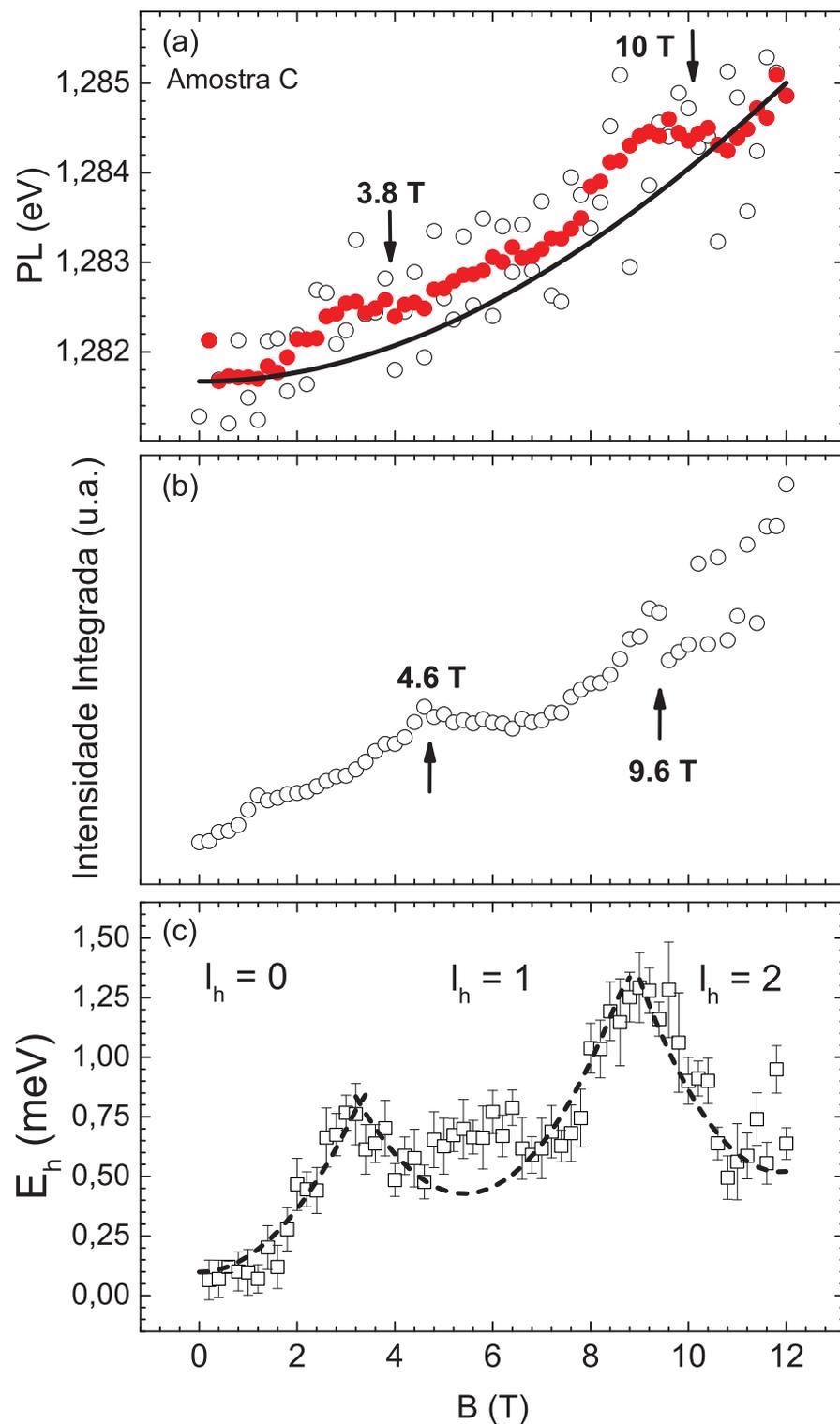


Figura 4.26 – (a) Energia de PL como função do campo magnético, com estruturas na forma de platô em 3,8 e 10,0 T. (b) Intensidade de PL integrada em função do campo magnético, com platôs em 4,2 e 9,8 T. (c) Energia de buraco como uma função do campo magnético, revelando oscilações do tipo AB.

Ainda com relação ao trabalho anterior (amostra E)²⁴, é possível estimar o raio do anel formado pela função de onda do buraco. Sabendo que o fluxo magnético na amostra

é dado por $\phi = B\pi R^2$, usa-se a Equação 4.4 para obter:

$$R = \sqrt{\left(l_h + \frac{1}{2}\right) \frac{hc}{e\pi B}} \quad (4.5)$$

No caso da amostra **E**, o raio médio estimado pelas regiões de platô em (a) foi de $R = (16 \pm 1)$ nm. O mesmo tratamento de dados feito na Figura 4.25 (a) e (c) para a amostra **E** foi realizada para a amostra **C**, cujos resultados podem ser vistos na Figura 4.26. No primeiro caso, nota-se uma oscilação de aproximadamente 1 meV nos dados experimentais. No entanto, uma análise cuidadosa permite a observação de alguns platôs, similares aos encontrados na Figura 4.25 (a). Para uma melhor visualização, optou-se por um tratamento de dados do tipo *smooth*, o qual revelou que, de fato, essas estruturas existem de maneira muito parecidas com as vistas na Figura 4.25 (a), e são observadas para campos magnéticos de 3,8 T e 10,0 T. Utilizando a equação 4.5, foram obtidos os valores de 13,5 nm (para $B=3,8$ T) e 14,4 nm (para $B=10$ T), com desvio padrão de 0,43 nm. Esses valores estão em boa concordância com o valor medido para o diâmetro desses QDs, (20 ± 5) nm (os buracos formam um anel para fora dos QDs, assim seu diâmetro deve ser maior que o do QD). Além disso, na Figura 4.26 (b), também é possível notar oscilações no sinal de PL, cujas descontinuidades selecionadas como mais importantes se encontram em campos magnéticos de 4,6 T e 9,6 T. Usando novamente a equação 4.5, calcula-se um raio de anel de (14 ± 2) nm, também consistente com os resultados anteriores e com os dados de TEM. As concordância dos raios calculados com aqueles medidos pela técnica TEM são um excelente indicativo do alinhamento de bandas do tipo-II para a amostra **C**.

O estado fundamental dos QDs de InAsP/GaAs crescidos em condições iguais aos utilizados neste trabalho foi investigado por medidas de capacitância e a energia característica encontrada foi de $\hbar\omega_0 = (18 \pm 1)$ meV.¹¹⁰ Como citado na seção 2.5.1, a energia de PL dos QDs pode ser descrita pela Equação 2.48, a partir da qual pode-se separar a contribuição em energia de PL do elétron e do buraco, resultando na relação dada pela Equação 2.49. Os dados experimentais da Figura 4.26 (a) são referente à energia do elétron e com a Equação 2.49, pode-se obter a energia experimental do buraco como uma função do campo magnético, cujos dados estão demonstrados na Figura 4.26 (c). As linhas tracejadas são parábolas, traçadas de acordo com a Equação 2.49, que foram ajustadas de acordo com os dados experimentais. De acordo com este ajuste, pode-se obter um raio médio para a função de onda do buraco de $(14,7 \pm 0,2)$ nm, novamente compatível com o diâmetro dos QDs determinado pela medidas de TEM.

Medidas similares foram realizadas para a amostra **B**, que está mais próxima dos QDs de InAs em energia de PL. Como a Figura 4.23 indica, também há um deslocamento da energia do pico de PL com o aumento do campo magnético. Um tratamento de dados similar foi feito para a amostra **B**, no entanto, nenhum comportamento de platôs na

energia de PL como função do campo magnético foi verificada e a intensidade de PL também não mostrou quedas abruptas como as que foram identificadas nas amostras **C** e **E**. Isto é uma indicação forte de que a amostra **B** apresenta alinhamento de bandas tipo-I, pela proximidade com o InAs, e que há uma transição tipo-I para tipo-II em função da concentração de fósforo na liga nos QDs de InAsP, demonstrando a característica de *tunability* desta liga ternária.

4.4 Fator g

Nesta seção, são apresentados resultados relativos às medidas magneto-ópticas de QDs individuais para as amostras de InAsP/GaAs e InP/GaAs. Um grande obstáculo para se acessar as informações detalhadas a respeito das propriedades eletrônicas se deve ao alargamento não homogêneo de linhas espectrais devido tanto à distribuição de tamanho quanto à composição das amostras de QDs. Este obstáculo pode ser contornado a partir da técnica de μ -PL, o qual possibilitou o estudo dos efeitos de estrutura fina nas amostras, que surgem devido ao acoplamento do *spin* com os estados eletrônicos a nível molecular.¹¹¹

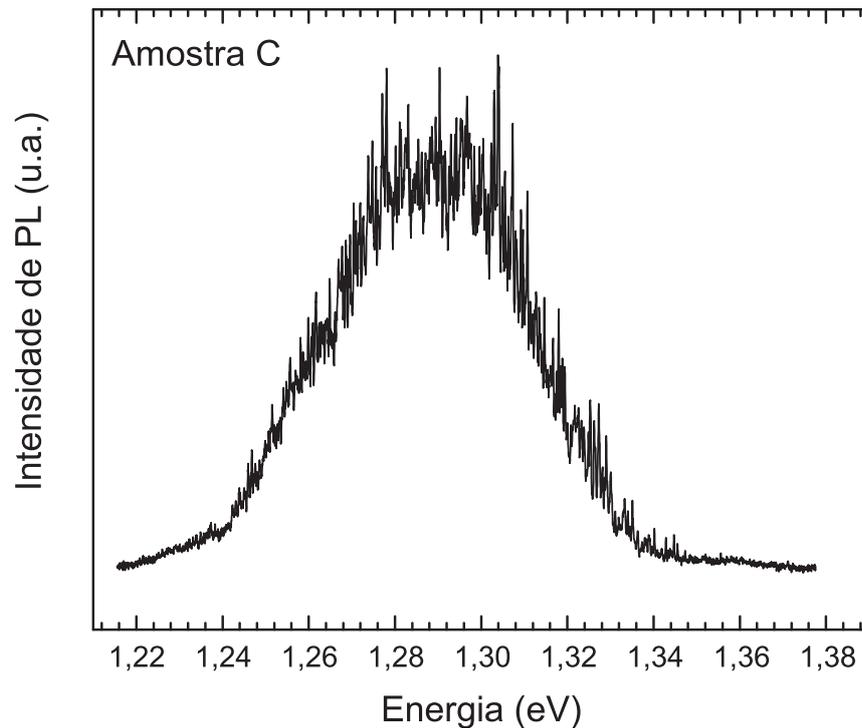


Figura 4.27 – Espectro de μ -MPL da envoltória dos QDs da amostra **C** à temperatura de 3 K.

Na Figura 4.27, pode-se ver uma medida para a envoltória referente ao sinal de MPL dos QDs da amostra **C**. A envoltória é a soma da contribuição de PL de todos os QDs, cuja emissão individual diz respeito a cada pico. Para se poder analisar o comportamento de um único *dot* em relação ao aumento do campo magnético, foi necessário encontrar um pico de emissão que fosse o mais isolado possível em relação aos outros, o que significou encontrar um QD cuja sinal de PL resida na parte de maior ou de menor energia no espectro. Foi também necessário ajustar a potência de excitação, pois ao se iluminar a amostra com laser de maior intensidade estados de maior energia nos *dots* passam a ser ocupados, resultando em emissões mais largas, o que pode estar ligado à emissão de multi-éxcitons ou trions. Além disto, a área iluminada na amostra é maior, fazendo com que haja uma contribuição de mais QDs no espectro de PL medido. Tal efeito pode ser observado nas Figuras 4.28 e

4.29, onde também nota-se a maior densidade de *dots* presente na amostra **C**, conforme explicitado na Tabela 3.1.

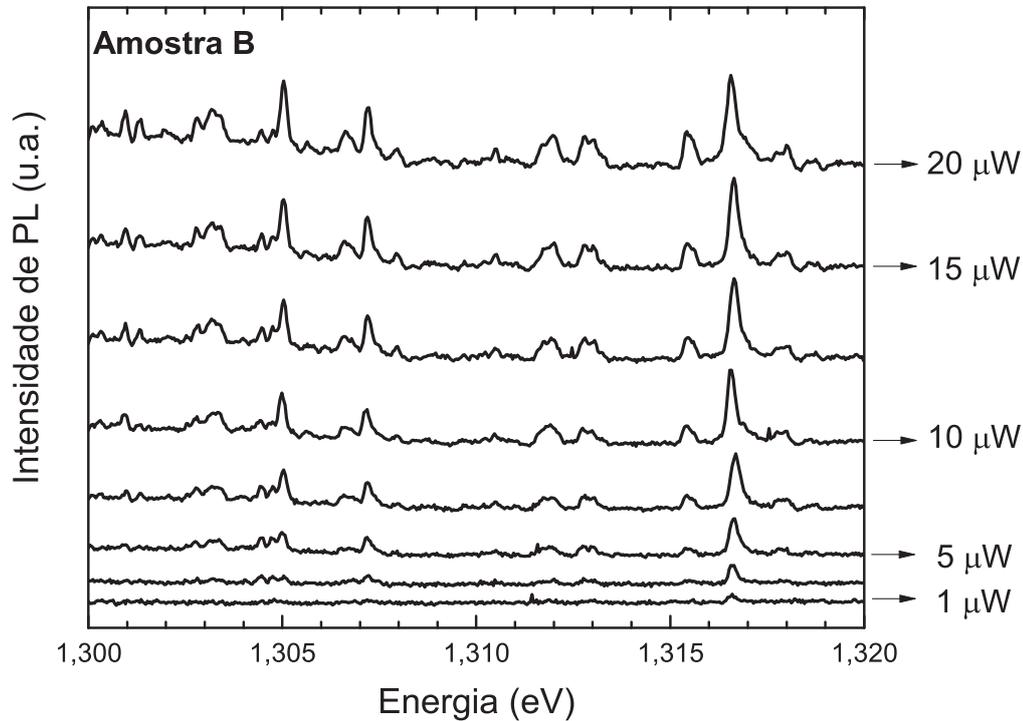


Figura 4.28 – Espectros de μ -MPL para a amostra **B** como função da potência de excitação e na ausência de campo magnético.

Para a análise dos efeitos de estrutura fina, foram realizadas medidas em função do campo magnético. No caso da amostra **B**, as medidas puderam ser feitas com êxito até 6 T. Este dados podem ser observados na Figura 4.30, onde os dados são apresentados para apenas umas das polarizações medidas. Além disto, na Figura 4.31 pode-se ver a separação em energia para as medidas feitas com as duas polarizações circulares de acordo com o aumento do campo magnético.

Em geral, tem sido observado que a energia para o desdobramento Zeeman varia linearmente com o campo magnético em QDs.⁵³ A partir da Equação 2.42, pode-se separar as contribuições para o desdobramento Zeeman e diamagnético. No primeiro caso, o Zeeman é linear e possibilitou o cálculo do fator-g excitônico para essa amostra como sendo da ordem de $(2,12 \pm 0,13)$. Já o efeito diamagnético não apresentou o comportamento quadrático esperado. Uma possibilidade é que ocorra um efeito de interação de troca devido à pequena anisotropia reportada anteriormente nesta amostra. De fato, já foi reportado na literatura a possibilidade de haver um efeito de troca entre os estados eletrônicos do éxciton, o qual é diretamente proporcional à assimetria de forma dos QDs.^{111, 112, 113} Além disto, é conhecido que até mesmo para *single dots* o estado fundamental do éxciton - mesmo para monoéxcitons - é composto por uma variedade de estados que ocasiona em efeitos de troca - que divide o estado fundamental do éxciton em éxciton claro (*bright*)

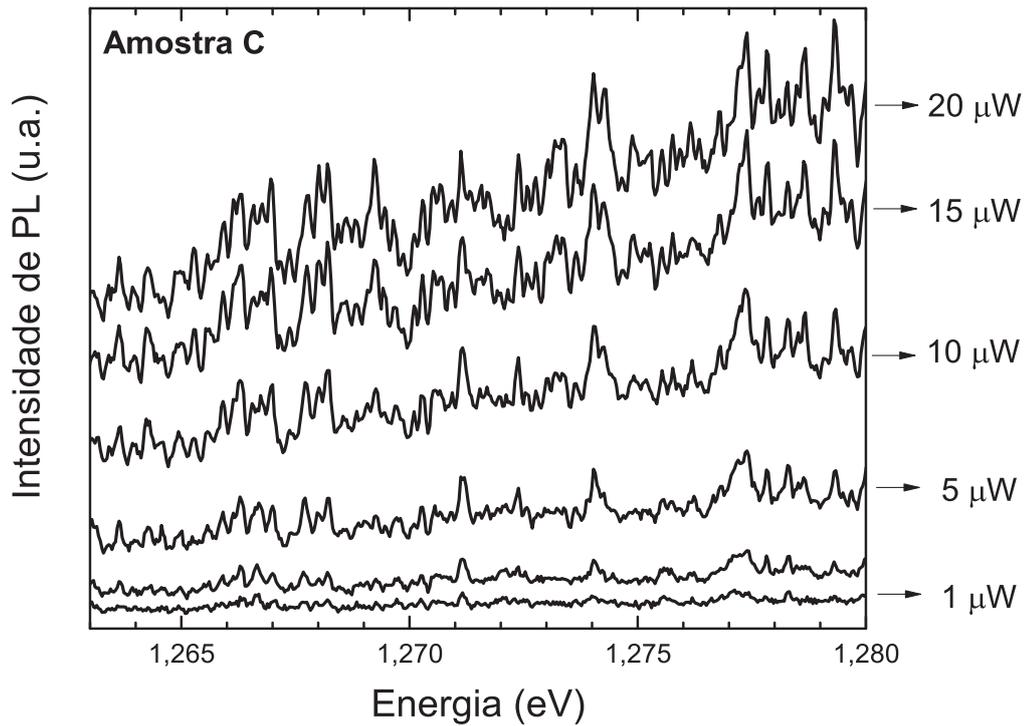


Figura 4.29 – Espectros de μ -MPL para a amostra **C** como função da potência de excitação e na ausência de campo magnético.

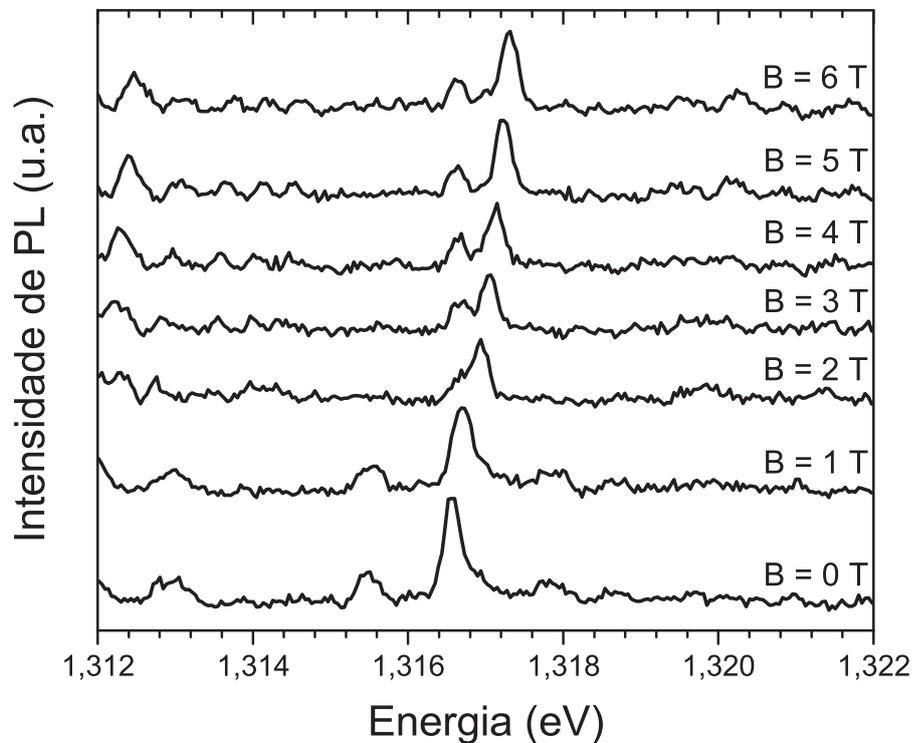


Figura 4.30 – μ -MPL para a amostra **B** como função do campo magnético a uma excitação de $5 \mu\text{W}$.

e éxciton escuro (*dark*) - e efeitos de estrutura fina, que alteram a dinâmica interna dos

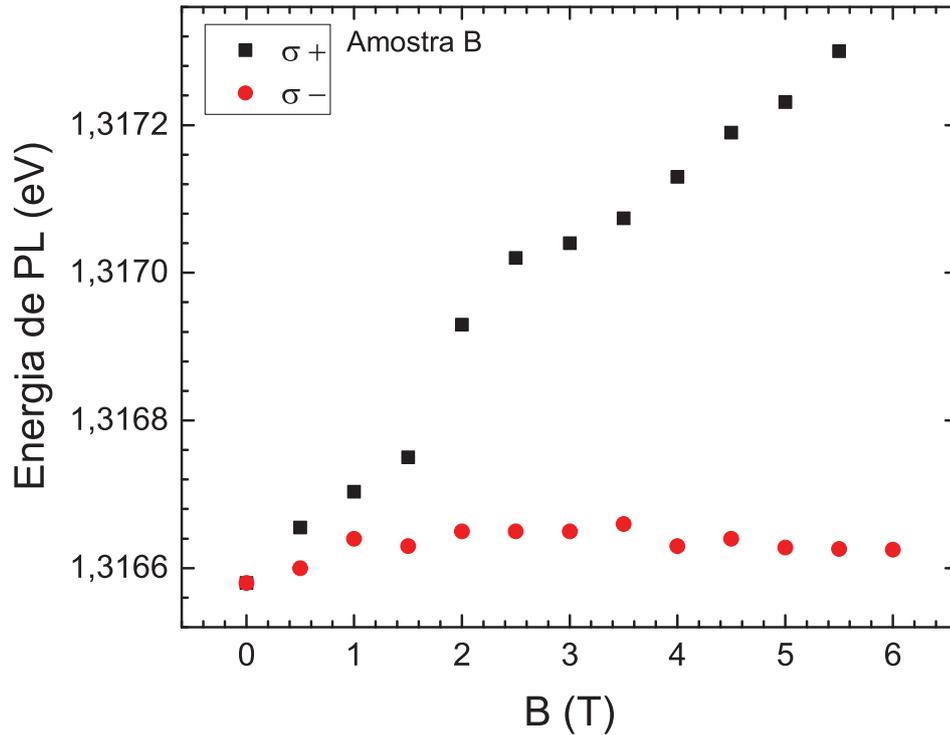


Figura 4.31 – Energia de PL para a amostra **B** como função do campo magnético para as duas polarizações circulares utilizadas.

portadores.¹¹⁴

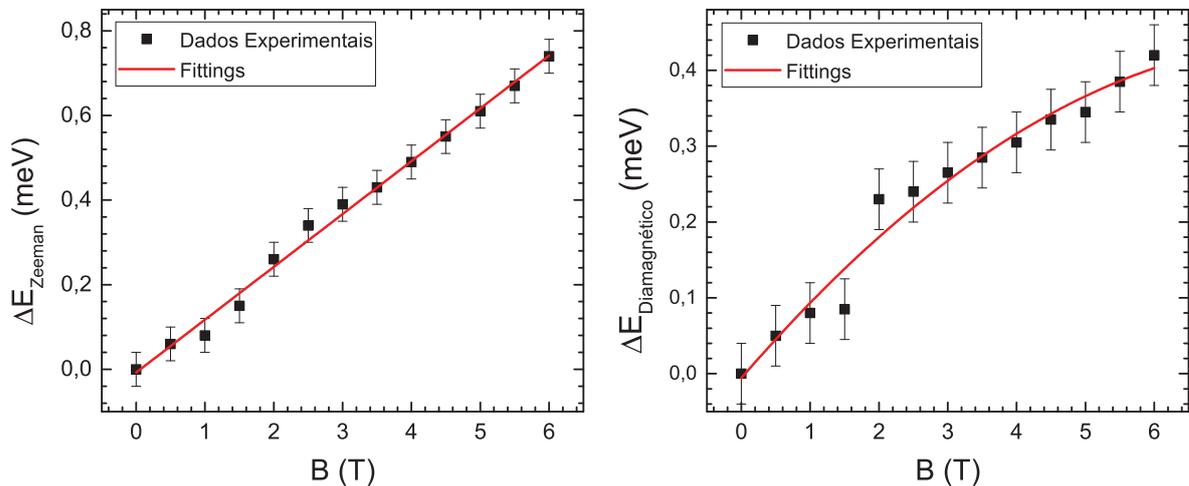


Figura 4.32 – Efeitos de estrutura fina para a amostra **B**. A partir destes *fittings* pode-se extrair o fator-g para esta amostra.

No caso da amostra **C**, as medidas foram possíveis de serem realizadas até 3,5 T de campo magnético. Na Figura 4.33, pode-se ver o comportamento do sinal de *single dot* de acordo com o aumento do campo. O mesmo tratamento de dados para a amostra **B** foi feito com a amostra **C** e o resultado da evolução da energia como uma função do campo magnético pode ser visto na Figura 4.34. Para esta amostra, nota-se que *splitting* já ocorre

em campo magnético nulo fazendo com que apareçam picos duplos, conforme indicado por setas na Figura 4.33, o que é comum no caso de haver anisotropia espacial (tal efeito foi relatado ser muito forte para esta amostra na seção 4.2).^{111, 112} Com o aumento do campo magnético, o referido desdobramento compete com o efeito Zeeman. Entretanto, em 3,5 T ambos os efeitos são comparáveis, não havendo desdobramento o suficiente para se extrair o fator-g da amostra. Desta maneira, novas medidas são necessárias a mais altos campos. Recentemente, uma nova rodada de medidas para essa amostra em particular foi realizada, entretanto, não foi possível seguir a evolução de um QD isolado a campos mais altos que 3,5 T dentro do tempo em que o equipamento estava disponível para as medidas. Desta maneira, novas medidas serão necessárias.

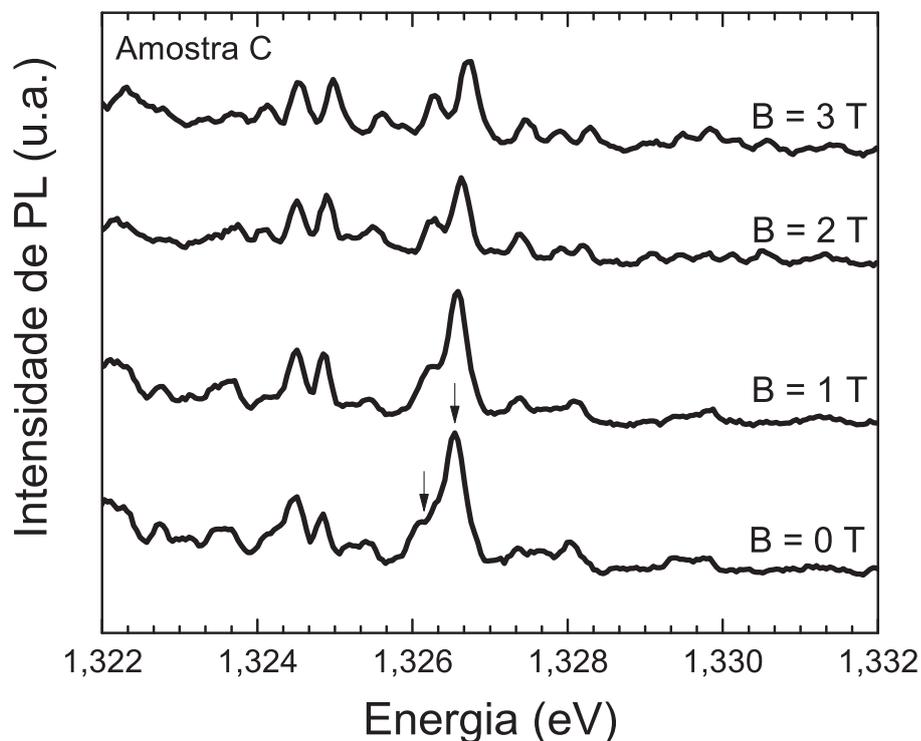


Figura 4.33 – μ -MPL para a amostra C como função do campo magnético a uma excitação de $5 \mu\text{W}$.

Em resumo, a liga ternária de QDs de InAsP crescida sobre GaAs é muito interessante para fabricação de QDs, pois permite sintonizar diversos parâmetros de interesse. Mostrou-se ser possível manipular a posição em energia da emissão luminosa dos QDs da liga. Além disto, a anisotropia de forma no plano (QDs circulares ou alongados) pode ser escolhida; outro parâmetro que se pode sintonizar em função da composição da liga, e o alinhamento de bandas (tipo-I ou tipo-II); e embora os dados para uma das amostras não tenham sido obtidos com êxito para mostrar a possibilidade de sintonia, fez-se a primeira medida de fator-g do éxciton de QDs de InAsP/GaAs da literatura. Com isso, espera-se ter demonstrado a riqueza de possibilidades deste sistema de liga ternária para aplicação em QDs auto-organizados.

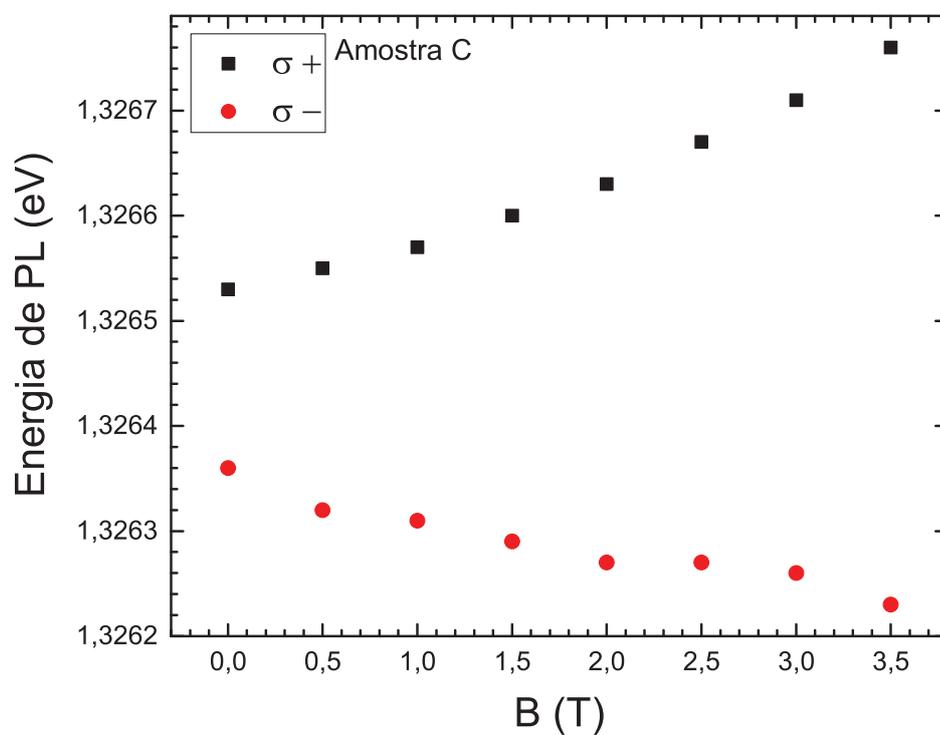


Figura 4.34 – Energia de PL para a amostra **C** como função do campo magnético para as duas polarizações circulares utilizadas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Em primeiro lugar, ficou comprovado que a partir da variação do fluxo de PH_3 no crescimento da liga ternária de InAsP é possível preencher o *gap* de energia entre as ligas binárias de InAs e InP. Também foi reportado comportamento de fotoluminescência (PL) como função tanto da temperatura quanto da potência de excitação, de onde pode-se identificar a recombinação do estado fundamental e dos estados excitados para os casos de potencial de confinamento mais profundo. Pelas medidas em função da temperatura, foi possível constatar um *redshift* e um alargamento nos picos de PL com o aumento da temperatura, comprovando que todas as amostras, InAs, InAsP e InP, são compostas por QDs livres de defeitos e sem estados localizados. Para temperaturas acima dos 100 K, um segundo pico de PL se tornou evidente nos espectros do InAsP/GaAs, o que foi identificado como a contribuição da WL e foi confirmado por medidas de PL de amostras submetidas a um tratamento térmico. A WL para os QDs de InAsP nunca havia sido reportada na literatura. Para os QDs de InP/GaAs, demonstrou-se que a WL é parte integrante do espectro de emissão juntamente com os QDs desde as mais baixas temperaturas medidas (15 K). De maneira similar ao InAsP, amostras recozidas puderam confirmar esses resultados, implicando na primeira medida da WL do InP por uma técnica de macro PL da literatura. Os resultados obtidos por medidas de transmissão fotomodulada (PT) se demonstraram consistentes com os resultados obtidos pela técnica de PL, indicando a contribuição da WL para todas as amostras e identificando os estados excitados de acordo com o conteúdo de fósforo. A partir das medidas de fotoluminescência com polarização (PPL), pode-se verificar que os QDs de InAsP apresentam uma anisotropia de forma, a qual é muito menor para a amostra com menor teor de fósforo, revelando uma morfologia elíptica para esses *dots*. Além disto, esta anisotropia manifestou-se como um indicativo do alinhamento de bandas do tipo-II para a amostra **C**, possibilidade também confirmada pelas medidas de MPL, nas quais observou-se uma manifestação de um efeito tipo AB para esta amostra. Já a amostra **B** apresenta indicativos fortes da ausência do efeito tipo AB, o que significa que possui alinhamento de bandas tipo-I, e, portanto, os QDs de InAsP/GaAs demonstram a propriedade de manipular o alinhamento de bandas em função da concentração de P na liga. A anisotropia de forma também se manifestou nas medidas de μ -Fotoluminescência com Campo Magnético (μ -MPL), nas quais foram encontradas evidências de um efeito de interação troca no estado fundamental do éxciton. Com esta técnica, também foi possível se obter o fator-g para a amostra de InAsP/GaAs com menor teor de fósforo na liga.

CAPÍTULO 6

PRÓXIMOS PASSOS

Mesmo com a grande quantidade de dados relevantes encontrados durante este trabalho, ele não se encontra completo, deixando em aberto diversas questões e possibilidades a serem pesquisadas. A principal é medir com sucesso a polarização circular magnética na amostra **C** para obtenção do fator-g do éxciton, de modo a se verificar com êxito que a manipulação do fator de Landé é possível neste sistema. Os dados de capacitância já existentes para este sistema,¹¹⁰ permitem o cálculo do fator-g do elétron. Desta maneira, conhecendo o fator-g do éxciton, é possível obter o fator-g do buraco, indo ainda além das propostas descritas nos objetivos desta tese.

CAPÍTULO 7

 TRABALHOS ACEITOS E SUBMETIDOS EM REVISTAS E
 CONGRESSOS

7.1 Eventos

Rafaela Moos and Evaldo Ribeiro, *A Photoluminescence Study on InAsP/GaAs Self-Assembled Quantum Dots*, SPAS Nanophotonics School/XV Jorge André Swieca School of Nonlinear and Quantum Optics, Campinas, 2016.

Rafaela Moos, Igor Konieczniak, Graciely Elias dos Santos, Angelo Luiz Gobbi, Ayrton André Bernussi, Wilson Carvalho Jr., Gilberto Medeiros Ribeiro and Evaldo Ribeiro, *Assessing Electronic States of InAsP/GaAs Self-Assembled Quantum Dots by Photoluminescence*. In: XV Brazilian MRS Meeting, Campinas, 2016.

Rafaela Moos, Igor Konieczniak, Graciely Elias dos Santos, Angelo Luiz Gobbi, Ayrton André Bernussi, Wilson Carvalho Jr., Gilberto Medeiros Ribeiro and Evaldo Ribeiro, *Assessing the electronic states of InAsP/GaAs self-assembled quantum by photoluminescence and modulation spectroscopy*. In: 18th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, Maresias, 2017.

Rafaela Moos, Angelo Luiz Gobbi, Ayrton André Bernussi, Wilson Carvalho Jr., Gilberto Medeiros Ribeiro and Evaldo Ribeiro, *Assessing the electronic states and shape of InAsP/GaAs self assembled quantum dots by optical properties*, In: Encontro de Outono da SBF, Foz do Iguaçu, 2018.

7.2 Publicações

R. Moos, I. Konieczniak, G. E. dos Santos, A. Gobbi, W. C. Jr., G. M. Ribeiro and E. Ribeiro, *Assessing the electronic states of InAsP/GaAs self-assembled quantum dots by photoluminescence and modulation spectroscopy*,. In: PROCEEDINGS OF BRAZILIAN WORKSHOP ON SEMICONDUCTOR PHYSICS, 2017, . Resumos... Campinas, GALOÁ, 2018. Disponível em: <<https://proceedings.science/bwsp/papers/assessing-the-electronic-states-of-inasp/gaas-self-assembled-quantum-dots-by-photoluminescence-and-modulation-spectrosc>>. Acesso em: 20 out. 2018.

Rafaela Moos, Igor Konieczniak, Graciely Elias dos Santos, Angelo Gobbi, Wilson Carvalho Jr., Gilberto Medeiros Ribeiro and Evaldo Ribeiro, *Assessing Electronic States of InAsP/GaAs Self-Assembled Quantum Dots by Photoluminescence and Modulation*

Spectroscopy, Journal of Luminescence, 206, 639-644, 2019.

7.2.1 Trabalhos Submetidos

Rafaela Moos, Marcelo Kiyoshi Kian Nakaema, Ângelo Luiz Gobbi, Ayrton André Bernussi, Wilson Carvalho Jr., Gilberto Medeiros-Ribeiro, Evaldo Ribeiro, *Evidence of type-I to type-II band alignment evolution in InAsP/GaAs self-assembled quantum dots*, Journal of Luminescence.

REFERÊNCIAS

- 1 W. E. S. Turner and H. P. Rooksby, *A Study of the Opalising Agents in Ancient Glasses Throughout Three Thousand Four Hundred Years*, *Glastechnische Berichte*, 8, 17-28, 1959.
- 2 H. P. Rooksby, *Opacifiers in Opal Glasses: Through the Ages*, *G.E.C. Journal of Science and Technology*, v. 29, no. 1, 1962.
- 3 E. Borovitskaya and M. S. Shur, *Quantum Dots, Selected Topics in Electronics and Systems*, World Scientific, 1st edition, vol. 25, 2003.
- 4 A. I. Ekimov, Al. L. Efros and A. A. Onushchenko, *Quantum Size Effect in Semiconductor Microcrystals*, *Solid State Communications*, 56, 921-924, 1985.
- 5 H. Haddad, F. S. Nammas, M. M. Al Shorman and A. A. Shukri, *Electronic Structure of One Electron Confined in Three-Dimensional Quantum Dots*, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 526, 132-135, 2017.
- 6 Z. M. Wang, *Self-Assembled Quantum Dots*, 1st ed., Springer, 2008.
- 7 M. Sugawara, N. Hatori, M. Ishida, H. Ebe, Y. Arakawa, T. Akiyama, K. Otsubo, T. Yamamoto and Y. Nakata, *Recent Progress in Self-Assembled Quantum Dot Optical Devices for Optical Telecommunication: Temperature Insensitive 10 Gb s⁻¹ Directly Modulated Lasers and 40 Gb s⁻¹ Signal Regenerative Amplifiers*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, 2126–2134, 2005.
- 8 L. Sapienza, R. Al-Khuzheyri, A. Dada, A. Griffiths, E. Clarke, and B. D. Gerardot, *Magneto-Optical Spectroscopy of Single Charge-Tunable InAs/GaAs Quantum Dots Emitting at Telecom Wavelengths*, *Physical Review B*, 93, 155301, 2016.
- 9 K. Imamura, Y. Sugiyama, Y. Nakata, S. Muto and N. Yokoyama, *New Optical Memory Structure Using Self-Assembled InAs Quantum Dots*, *Japanese Journal of Applied Physics*, 34, 1445-1447, 1995.
- 10 S. Sauvage, P. Boucaud and T. Brunhes, *Midinfrared Absorption and Photocurrent Spectroscopy of InAs/GaAs Self-Assembled Quantum Dots*, *Applied Physics Letters*, 78, 2327-2329, 2001.

- 11 D. G. Deppe, H. Huang and O. B. Shchekin, *Modulation Characteristics of Quantum-Dot Lasers: The Influence of P-Type Doping and the Electronic Density of States on Obtaining High Speed*, Journal of Quantum Electronics, 38, 12, 1587-1593, 2002.
- 12 A. Y. Liu, J. Peters, D. Jung, J. Norman, M. Lee, A. Gossard and J. E. Bowers, *Electrically Pumped Continuous-Wave 1.3 μm Quantum-Dot Lasers Epitaxially Grown on on-axis (001) GaP/Si*, Optics Letters, 42, 338-341, 2017.
- 13 T. Kuroda, T. Mano, N. Ha, H. Nakajima, H. Kumano, B. Urbaszek, M. Jo, M. Abbarchi, Y. Sakuma, K. Sakoda, I. Suemune, X. Marie, and Thierry Amand, *Symmetric Quantum Dots as Efficient Sources of Highly Entangled Photons: Violation of Bell's Inequality Without Spectral and Temporal Filtering*, Physical Review B, 88, 041306, 2013.
- 14 A. Delteil, Z. Sun, W. Gao, E. Togan, S. Faelt and A. Imamoglu, *Generation of Heralded Entanglement Between Distant Hole Spins*, Nature Physics, 12, 218-224, 2016.
- 15 B. Bertrand, S. Hermelin, S. Takada, M. Yamamoto, S. Tarucha, A. Ludwig, A. D. Wieck, C. Bäuerle and T. Meunier, *Fast Spin Information Transfer Between Distant Quantum Dots Using Individual Electrons*, Nature Nanotechnology, 11, 672-677, 2016.
- 16 M. A. Kastner, *Artificial Atoms*, Physics Today, **46**, 24-31, 1993.
- 17 C. Wang, D. Yee and H. Zhang, *Quantum dots for cancer diagnosis and therapy: biological and clinical perspectives*, vol. 3, 1, 83-91, 2008.
- 18 C. Kloeffer and D. Loss, *Prospects for Spin-Based Quantum Computing in Quantum Dots*, Annual Review Condensed Matter Physics, vol. 4, 51-81, 2013.
- 19 P. N. Prasad, *Nanophotonics*, 1st ed., Wiley-interscienceJ, New Jersey, 2004.
- 20 R. E. Bailey and S. Nie, *Alloyed Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size*, Journal of the American Chemical Society, vol. 125, 7100-7160, 2003.
- 21 K. Shim, D. N. Talwar and H. Moh, *Electronic Structure of Ternary alloy Semiconductors*, vol. 91, 4, 315-318, 1996.
- 22 E. Ribeiro, R. L. Maltez, W. Carvalho Jr., D. Ugarte, and G. Medeiros-Ribeiro, *Optical and Structural Properties of InAsP Ternary Self-assembled Quantum Dots Embedded in GaAs*, Applied Physics Letters, 81, 2953-2955, 2002.
- 23 R. L. Maltez, E. Ribeiro, W. Carvalho Jr., D. Ugarte, and G. Medeiros-Ribeiro *Controlling Alloy Composition of InAsP Self-Assembled Quantum Dots Embedded in GaAs*, Journal of Applied Physics, 94, 3051, 2003.

- 24 E. Ribeiro, A. O. Govorov, W. Carvalho and G. Medeiros-Ribeiro, *Aharonov-Bohm Signature for Neutral Polarized Excitons in Type-II Quantum Dot Ensembles*, Physical Review Letters, 92, 12, 2004.
- 25 M. H. Degani, M. Z. Maialle, G. Medeiros-Ribeiro and E. Ribeiro, *Two-Dimensional Magnetoexcitons in Type-II Semiconductor Quantum Dots*, Physical Review B, 78, 075322, 2008.
- 26 D. Gammon and D. G. Steel, *Optical Studies of Single Quantum Dots*, Physics Today, 55, 10, 36, 2002.
- 27 D. Loss and D. P. DiVincenzo, *Quantum Computation with Quantum Dots*, Physical Review A, 57, 120, 1998.
- 28 M. Fox, *Optical Properties of Solids*, 1st ed., Oxford University Press, New York, 2001.
- 29 S. Perkowitz, *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*, 1st ed., Academic Press, San Diego, 1993.
- 30 W. D. Callister Jr, D. G. Rethswisch, *Materials Science and Engineering An Introduction*, 8th ed., Wiley, 2010.
- 31 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., John Wiley & Sons, EUA, 2004.
- 32 N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- 33 A. L. Rogach, *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots, Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*, 1st ed., Springer, Wein, 2008.
- 34 P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*, Springer, Graduate Texts in Physics, 2010.
- 35 S. M. Lindsay, *Introduction to Nanoscience*, 1st ed., Oxford University Press, New York, 2010.
- 36 J. J. Sakurai e J. Napolitano, *Mecânica Quântica Moderna*, 2a Edição, Bookman, 2013.
- 37 S. L. Brantley, J. D. Kubicki, A. F. White, *Kinetics of Water-Rock Interaction*, Springer, 2008.
- 38 C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, Springer, 4th ed., 2012.

- 39 M. A. Herman., W. Richter, H. Sitter, *Epitaxy, Physical Principles and Technical Implimentation*, Springer Series in Material Science, 2004.
- 40 A. Baskaran, P. Smereka, *Mechanisms of Stranski-Krastanov growth*, Journal of Applied Physics, 111, 044321, 2012.
- 41 U. Woggon, *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*, 1st edition, Springer, 1997.
- 42 D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, and P. M. Petroff, *Direct Formation of Quantum-Sized Dots From Uniform Coherent Islands of InGaAs on GaAs surfaces*, Applied Physics Letters, 63, 3203, 1993.
- 43 P. D. Dapkus, *Metalorganic Chemical Vapor Deposition*, Annual Review of Materials Science, 12, 243-269, 1982.
- 44 W. R. Frensley and N. G. Einspruch, *Heterostructures and Quantum Devices*, Academic Press, San Diego, 1994.
- 45 P. Harrison and A. Valavanis, *Quantum Wells, Wires and Dots, Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*, 4th ed., John Wiley & Sons, 2016.
- 46 R. Romestain and G. Fishman, *Excitonic wave function, correlation energy, exchange energy, and oscillator strength in a cubic quantum dot*, Physical Review B, 49, 9, 1774-1781, 1994.
- 47 S. C. Zílio, *Óptica Moderna, Fundamentos e Aplicações*, online, <http://www.fisica.net/optica/Optica-Moderna.pdf>
- 48 E. Hecht, *Optics - International Edition*, 4th edition, Addison Wesley, 2002.
- 49 M. Hayne, B. Bansal, *High-field Magneto-Photoluminescence of Semiconductor Nanostructures*, Luminescence, 27, 179-196, 2012.
- 50 M. P. F. de Godoy, P. F. Gomes, M. K. K. Nakaema, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, R. A. Caetano, J. R. Madureira, J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta, E. Ribeiro, G. E. Marques, and A. C. R. Bittencourt, *Exciton g Factor of Type II InP/GaAs Single Quantum Dots*, Physical Review B, 033309, 2006.
- 51 P. Chen, *Quantum Shape Effects on Zeeman Splittings in Semiconductor Nanostructures*, Physical Review B, 72, 045335(1-7), 2005.
- 52 T. Nakaoka, T. Saito, J. Tatebayashi, and Y. Arakawa, *Size, Shape, and Strain Dependence of the g Factor in Self-assembled In(Ga)As Quantum Dots*, Physical Review B, 70, 235337, 2004.

- 53 R. Kotlyar, T. L. Reinecke, M. Bayer, and A. Forchel, *Zeeman Spin Splittings in Semiconductor Nanostructures*, Physical Review B, 63, 085310, 2001.
- 54 K. Ando, Y. Yamada, and V. A. Shakin, *Magneto-Optical Study of Quantum Confinement in Cd(S,Se) quantum dots*, Physical Review B, 47, 13462, 1993.
- 55 S. Nomura, Y. Segawab and T. Kobayashic, *Magneto-Optical Effects in CdS_xSe_{1-x} Semiconductor Microcrystallites*, Solid State Communications, 87, 313-316, 1993.
- 56 B. Bansal, S. Godefroo, M. Hayne, G. Medeiros-Ribeiro and V. V. Moshchalkov, *Extended Excitons and Compact Heliumlike Biexcitons in Type-II Quantum Dots*, Physical Review B, 80, 205317, 2009.
- 57 A. O. Govorov, S. E. Ulloa, K. Karrai and R. J. Warburton, *Polarized Excitons in Nanorings and the Optical Aharonov-Bohm Effect*, Physical Review B, 66, 2002.
- 58 M. V. Berry, *Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes*, Proceedings of the Royal Society A, 392, 45-57, 1984.
- 59 A. Tonomura, N. Osakabe, T. Matsuda, T. Kawasaki, J. Endo, S. Yano and H. Yamada, *Evidence for Aharonov-Bohm Effect with Magnetic Field Completely Shielded from Electron wave*, Physical Review Letters, 58, 8, 792-795, 1986.
- 60 Y. Aharonov and D. Bohm, *Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory*, The Physical Review, 115, 3, 1959.
- 61 V. G. Kravets, F. Schedin, R. Jalil, L. Britnell, R. V. Gorbachev, D. Ansell, B. Thackray, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. V. Kabashin and A. N. Grigorenko, *Singular phase nano-optics in plasmonic metamaterials for label-free single-molecule detection*, Nature Materials, 12, 304-309, 2013.
- 62 E. Li, B. J. Eggleton, K. Fang and S. Fan, *Photonic Aharonov-Bohm effect in photon-phonon interactions*, Nature Communications, 5, 3225, 2014.
- 63 S. Washburn, C. P. Umbach, R. B. Laibowitz, and R. A. Webb, *Temperature Dependence of the Normal-Metal Aharonov-Bohm Effect*, Physical Review B, 32, 7, 1985.
- 64 F. Bloch, *Simple Interpretation of the Josephson Effect*, Physical Review Letters, 21, 17, 1968.
- 65 A.D.K. Finck, C. Kurter, E.D. Huemiller, Y.S. Hor and D.J. Van Harlingen, *Robust Fabry-Perot interference in dual-gated Bi₂Se₃ devices*, Applied Physics Letters, 108, 203101, 2016.
- 66 H. Ajiki and T. Ando, *Aharonov-Bohm Effect in Carbon Nanotubes*, Physica B, 201, 349-352, 1994.

- 67 A. Bachtold, C. Strunk, J. Salvetat, J. Bonard, L. Forró, T. Nussbaumer and C. Schönberger, *Aharonov-Bohm Oscillations in Carbon Nanotubes*, Nature, 397, 673-675, 1999.
- 68 F. de Juan, A. Cortijo, M. Vozmediano and A. Cano, *Aharonov-Bohm interferences from local deformations in graphene*. Nature Physics, 7, 810–815, 2011.
- 69 M. Bayer, M. Korkusinski, P. Hawrylak, T. Gutbrod, M. Michel, and A. Forchel, *Optical Detection of the Aharonov-Bohm Effect on a Charged Particle in a Nanoscale Quantum Ring*, Physical Review Letters, 90, 2003.
- 70 A. Lorke, R. J. Luyken, A. O. Govorov, and J. P. Kotthaus, *Spectroscopy of Nanoscopic Semiconductor Rings*, Physical Review Letters, 84, 10, 2000.
- 71 I. R. Sellers, V. R. Whiteside, I. L. Kuskovsky, A. O. Govorov, and B. D. McCombe, *Aharonov-Bohm Excitons at Elevated Temperatures in Type-II ZnTe=ZnSe Quantum Dots*, Physical Review Letters, 100, 136405, 2008.
- 72 S. Miyamoto, O. Moutanabbir, T. Ishikawa, M. Eto, E. E. Haller, K. Sawano, Y. Shiraki, and K. M. Itoh, *Excitonic Aharonov-Bohm Effect in Isotopically Pure $^{70}\text{Ge}/\text{Si}$ Self-Assembled Type-II Quantum Dots*, Physical Review B, 82, 073306, 2010.
- 73 R. A. Römer, and M. E. Raikh, *Aharonov-Bohm Effect for an Exciton*, Physical Review B, 62, 11, 2000.
- 74 Y. P. Varshni, *Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors*, Physica, 34, 149-154, 1967.
- 75 I. L. Kuskovsky, W. MacDonald, A. O. Govorov, L. Mourokh, X. Wei, M. C. Tamargo, M. Tadic, and F. M. Peeters, *Optical Aharonov-Bohm effect in stacked type-II quantum dots*, Physical Review B, 76, 035342, 2007.
- 76 M. Chamarro, C. Gourdon and P. Lavallard, *Photoluminescence Polarization of Semiconductor Nanocrystals*, Journal of Luminescence, 70, 222-237, 1996.
- 77 P. Lavallard and R. A. Suris, *Polarized Photoluminescence of an Assembly of non Cubic Microcrystals in a Dielectric Matrix*, Solid State Communications, 95, 267-269, 1995.
- 78 A. J. Williamson, L. W. Wang, and Alex Zunger, *Theoretical interpretation of the experimental electronic structure of lens-shaped self-assembled InAs/GaAs quantum dots*, Physical Review B, 62, 2000.
- 79 A.L. Kholkin, N.A. Pertsev, A.V. Goltsev, *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, Springer, Boston, 2008.

- 80 A. N. Haiyan, J. Motohisa and T. Fukui, *Optical Anisotropy in InAs Quantum Dots Formed on GaAs Pyramids*, Japanese Journal of Applied Physics, 40, 2312-2316, 2001.
- 81 Tabela de eficiência para as grades de difração, online, <http://gratinglab.com/Products/>
- 82 M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, *Moderns Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, 2nd ed., Springer, 2015.
- 83 F. Hatami, M. Grudmann, N. N. Ledentsov, F. Heinrichsdorff, R. Heitz, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, *Carrier dynamics in type-II GaSb/GaAs quantum dots*, Physical Review B, 57, 5635, 1998.
- 84 R. Heitz, H. Born, T. Lüttgert, A. Hoffman, D. Bimberg, *Resonantly Excited Time-Resolved Photoluminescence Study of Self-Organized InGaAs/GaAs Quantum Dots*, Physica Status Solid b, 221, 62, 2000.
- 85 F. H. Pollak and H. Shen, *Modulation Spectroscopy of Semiconductors: Bulk/Thin Film, Microstructures, Surfaces/Interfaces and Devices*, Materials Science and Engineering, 7-8, 275-374, 1993.
- 86 M. Cardona, *Advances in Solid State Physics - Festkörperprobleme 10: Modulation Spectroscopy of Semiconductors*, Pergamon, 1970.
- 87 F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, 1st ed., Academic Press, New York, 1972.
- 88 M. Cardona, *Modulation Spectroscopy*, Solid State Physics, Academic, New York, 1969.
- 89 L. Landin, M. S. Miller, M. Pistol, C. E. Pryor, L. Samuelson, *Optical Studies of Individual InAs Quantum Dots in GaAs: Few-Particle Effects*, Science, 280, 5361, 262-264, 1998.
- 90 M. K. K. Nakaema, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, E. Ribeiro, G. Medeiros-Ribeiro, W. Carvalho, M. Z. Maialle, and M. H. Degani, *On the origin of the blueshift from type-II quantum dots emission using microphotoluminescence*, Applied Physics Letters, 81, 2743-2745, 2002.
- 91 E. Laureto, E. A. Meneses, W. Carvalho Jr., A. A. Bernussi, E. Ribeiro, E. C. F. da Silva and J. B. B. de Oliveira, *Optical Studies of Correlation Between Interface Disorder and the Photoluminescence, Excitation Photoluminescence Line Shapes in GaAs/InGaP Quantum Wells*. Brazilian Journal of Physics, 32, 314-317, 2002.
- 92 R. Heitz, I. Mukhametzhanov, A. Madhukar, A. Hoffmann and D. Bimberg, *Temperature Dependent Optical Properties of Self-Organized InAs/GaAs Quantum Dots*, Journal of Electronic Materials, 28, 520-520, 1999.

- 93 D. I. Lubyshev, P. P. González-Borrero, E. Marega Jr., E. Petitprez, N. La Scala Jr. and P. Basmaji, *Exciton Localization and Temperature Stability in Self-Organized InAs Quantum Dots*, Applied Physics Letters, 68, 205, 1996.
- 94 Z. Zaaboub, F. Hassen, M. Naffouti, X. Marie, R. Mghaieth and H. Maaref, *Photoluminescence and Time-Resolved Photoluminescence Studies of Lateral Carriers Transfer Among InAs/GaAs Quantum Dots*, Optical and Quantum Electronics, 49, 142, 2017.
- 95 B. L. Liang, P. S. Wong, N. Pavarelli N, J. Tatebayashi, T. J. Ochalski TJ, G. Huyet, D. L. Huffaker, *Lateral Interdot Carrier Transfer in an InAs Quantum Dot Cluster Grown on a Pyramidal GaAs Surface*, Nanotechnology, 22, 055706, 2011.
- 96 M. J. Steer, D. J. Mowbray, W. R. Tribe, M. S. Skolnick, M. D. Sturge, M. Hopkinson, A. G. Cullis, and C. R. Whitehouse *Electronic Energy Levels and Energy Relaxation Mechanisms in Self-organized InAs/GaAs Quantum Dots*, Physical Review B, 54, 17738-17744, 1996.
- 97 K. H. Schmidt, G. Medeiros-Ribeiro, J. Garcia, and P. M. Petroff, *Size Quantization Effects in InAs Self-Assembled Quantum Dots*, Applied Physics Letters, 70, 1727-1729, 1997.
- 98 A. O. Kosogov, P. Werner, and U. Gösele, *Structural and Optical Properties of InAs-GaAs Quantum Dots Subjected to High Temperature Annealing*, Applied Physics Letters, 69, 3072-3074, 1996.
- 99 R. Leon, Y. Kim, C. Jagadish, M. Gal, J. Zou and D. J. H. Cockayne, *Effects of interdiffusion on the luminescence of InGaAs/GaAs quantum dots*, App. Phys. Lett., 69, 1888-1890, 1996.
- 100 F. Heinrichsdor, M. Grundmann, O. Stier, A. Krost and D. Bimberg, *Influence of In/Ga intermixing on the optical properties of InGaAs/GaAs quantum dots*, J. Crys. Growth, 195, 540-545, 1998.
- 101 Y. Fang, L. Wang, Q. Sun, T. Lu, Z. Deng, Z. Ma, Y. Jiang, H. Jia, W. Wang, J. Zhou and H. Chen, *Investigation of Temperature Dependent Photoluminescence in Multi-Quantum Wells*, Nature Scientific Reports, 5, 12715, 2015.
- 102 M. P. F. de Godoy, *Propriedades de Pontos Quânticos de InP/GaAs*, Tese de Doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- 103 T. Akasaka, , H. Gotoh, T. Saito, and T. Makimoto, *High luminescent efficiency of InGaN multiple quantum wells grown on In GaN underlying layers*, Applied Physics Letters, 85, 3089–3091, 2004.

- 104 D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Schottky-Barrier Electroreflectance: Application to GaAs*, Physical Review B, 7, 4605-6425, 1973.
- 105 W. Yang, H. Lee, P. C. Sercel, A. G. Norman, *Electronic structure and optical polarization anisotropy of self-organized InAs/GaAs quantum dots*, SPIE Conference on Physics and Simulation of Optoelectronic Devices VII, 1999.
- 106 M. Sugisaki, H. W. Ren, S. V. Nair, K. Nishi, S. Sugou, T. Okuno, Y. Masumoto, *Optical anisotropy in self-assembled InP quantum dots*, Physical Review B, 59, 8, 1999.
- 107 A. Moritz, R. Wirth, A. Hangleiter, A. Kurtenbach, K. Eberl, *Optical gain and lasing in self-assembled InP/GaInP quantum dots*, Applied Physics Letters, 69, 212-214, 1999.
- 108 L. G. G. V. Dias da Silva, S. E. Ulloa, and A. O. Govorov, *Impurity effects on the Aharonov-Bohm optical signatures of neutral quantum-ring magnetoexcitons*, Physical Review B, 70, 155318, 2004.
- 109 A. B. Kalameitsev, V. M. Kovalev and A. O. Govorov, *Magnetoexcitons in Type-II Quantum Dots*, Journal of Experimental and Theoretical Physics, 68, 8, 1998.
- 110 C. C. B. Bufon, *Propriedades Eletrônicas de Pontos Quânticos de InAs_{1-x}P_x sobre GaAs*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003.
- 111 M. Bayer, A. Kuther, A. Forchel, A. Gorbunov, V. B. Timofeev,* F. Schafer, and J. P. Reithmaier, *Electron and Hole g Factors and Exchange Interaction from Studies of the Exciton Fine Structure in In_{0.60}Ga_{0.40}As Quantum Dots*, Physical Review Letters, 82, 8, 1999.
- 112 V. D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand, T. Kümmell, A. Forchel, E. Borovitskaya, K. Leonardi D. Hommel, *Fine Structure of Biexciton Emission in Symmetric and Asymmetric CdSe/ZnSe Single Quantum Dots*, Physical Review Letters, 82, 8, 1999.
- 113 T. Flissikowski, A. Hundt, M. Lowisch, M. Rabe, F. Henneberger, *Photon Beats from a Single Semiconductor Quantum Dot*, Physical Review Letters, 86, 14, 2001.
- 114 G. A. Narvaez, G. Bester, A. Franceschetti and A. Zunger, *Excitonic exchange effects on the radiative decay time of monoexcitons and biexcitons in quantum dots*, Physical Review B, 74, 205422, 2006.