

INTERDIFUSÃO DE IN/GA VERSUS ACOPLAMENTO ELETRÔNICO EM PONTOS QUÂNTICOS DUPLOS AUTO-ORGANIZADOS DE INAS/GAAS CRESCIDOS POR MBE SOBRE SUBSTRATOS DE GAAS (001)

L. C. Poças

Universidade Tecnológica Federal do Paraná- UTFPR – Londrina – Paraná
luizc@utfpr.edu.br

M. A. T. da Silva

Universidade Tecnológica Federal do Paraná- UTFPR – Londrina – Paraná

RESUMO

O estudo aborda o crescimento de pontos quânticos (QDs) de InAs/GaAs utilizando a técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE), focando nas propriedades ópticas dos QDs auto-organizados, especialmente em função da espessura da camada espaçadora de GaAs e do número de camadas de QDs empilhados. A análise das amostras revela um comportamento bimodal na distribuição do tamanho dos QDs, com emissão de diferentes energias associadas a diferentes tamanhos das ilhas. O efeito do empilhamento das camadas e a espessura da camada espaçadora influenciam o deslocamento da emissão óptica, com efeitos de “blue-shift” e “red-shift” observados, que são explicados pela competição entre acoplamento eletrônico e o efeito de “intermixing” durante o crescimento. A utilização de camadas espaçadoras mais espessas leva a um aumento na homogeneidade dos QDs e um deslocamento para energias menores.

Palavras-chave: Pontos Quânticos (QDs). Epitaxia por Feixe Molecular (MBE).

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, um grande desenvolvimento no campo da física de semicondutores foi alcançado devido, principalmente, ao rápido progresso das técnicas de crescimento de materiais semicondutores (PARKER, 1985; HERMAN et. al., 1989), como a técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE). Dentre os diversos tipos de heteroestruturas que podem ser produzidas pela técnica de MBE estão os pontos quânticos (“quantum dots” - QDs). Heteroestruturas de semicondutores são empregadas na fabricação de grande variedade de dispositivos (MOZUME et. al., 1999; YOON et. al., 1995; LI et. al., 1997, DINGES et. al, 1994, CHELLES, 1995).

Um tipo de heteroestrutura que têm atraído grande interesse nos últimos anos é o ponto quântico auto-organizado. A formação dos QDs ocorre, neste caso, com o crescimento de um material com parâmetro de rede diferente do parâmetro de rede do substrato; assim, com o aumento da tensão de rede, ocorre a auto-formação de ilhas tridimensionais que são os pontos quânticos. Essa forma de crescimento auto-organizado é conhecida como Stranski-Krastanow (SK). A auto-formação ocorre espontaneamente e, depende das condições de crescimento; em especial da temperatura. Um dos desafios do ponto de vista de aplicação é obter o controle de tamanhos e da distribuição das ilhas nas amostras. Diferentes tamanhos de QDs em uma

amostras resultam em uma banda larga de emissão óptica, o que limita a eficiência dos dispositivos. O crescimento de amostras com camadas de QDs verticalmente empilhadas, separadas por uma camada espaçadora; conhecidos como pontos quânticos empilhados, mostraram um alinhamento vertical dos QDs. Espera-se que a luminescência dos QDs empilhados possuam uma largura de linha de emissão mais estreita comparada às amostras de apenas uma camada devido à uniformização do tamanho dos QDs, associado ao efeito de “empilhamento”. Pontos quânticos empilhados têm sido estudados para aplicações em fotodetectores de infravermelho e utilização em “*lasers*” (SILVA, 2008; LIU, 2003; JIANG et. al., 2004; LEDENTSOV, 2002; GRUNDMAN, 2000).

2 OBJETIVO

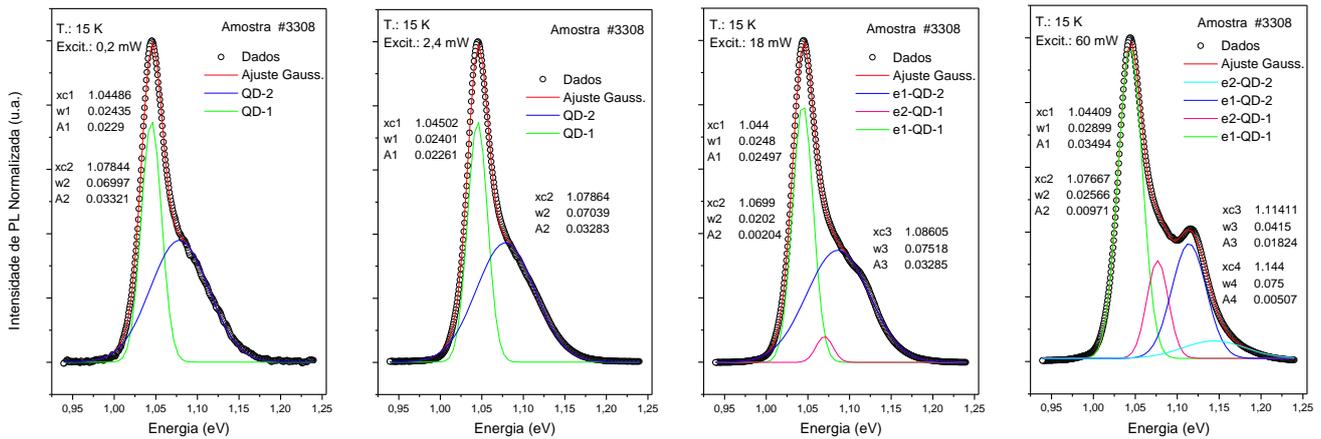
Neste trabalho foi estudado um conjunto de amostras de pontos quânticos auto-organizados de InAs/GaAs crescidos sobre substratos de GaAs(001) através da técnica de epitaxia de feixe molecular por SK, com camadas espaçadoras de GaAs com diferentes espessuras, utilizando a técnica de fotoluminescência em função da intensidade do “*laser*” de excitação e em baixas temperaturas.

3 METODOLOGIA

O conjunto de amostras estudado é composto por seis amostras de QDs de InAs crescidos sobre GaAs (001). A amostra de referência 3308, possui apenas uma camada de QDs de InAs enquanto nas amostras 3309, 3310, 3311 e 3312 são crescidas duas camadas contendo QDS de InAs separadas por uma camada espaçadora de GaAs cuja espessura d varia, respectivamente, como segue: 6 nm, 10 nm, 14 nm e 20 nm. A amostra 3313 possui camada espaçadora de 14 nm, porém, nesta amostra, a estrutura de camadas duplas de QDs foi repetida 10 vezes, formando uma espécie de “super-rede” de QDs empilhados.

Na figura 1 são apresentados espectros de PL obtidos a baixa temperatura para a amostra 3308, com a intensidade de excitação variando de 0,2 mW até 60 mW e com ajustes da forma de linha do espectro de emissão utilizando curvas gaussianas. A análise dos espectros revela um comportamento bimodal para distribuição de tamanho das ilhas de QDs nesta amostra. Para baixas intensidades de excitação (0,2 e 2,4 mW), as curvas experimentais são bem ajustadas com duas curvas gaussianas, as quais são atribuídas às transições do nível fundamental dos QDs das duas famílias com tamanhos diferentes (comportamento bimodal).

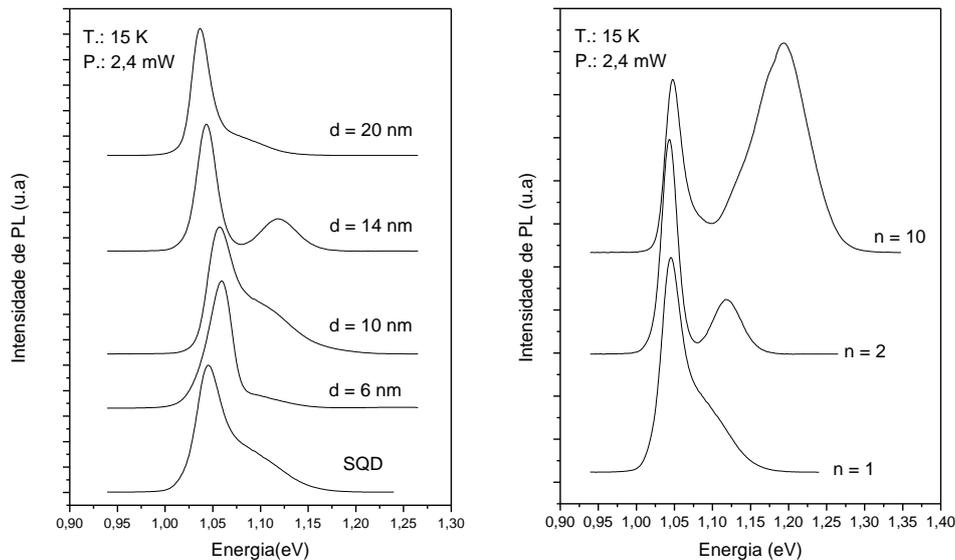
FIGURA 1. Espectros de PL da amostra de referência (3308) obtidos à baixa temperatura em função da intensidade de excitação. Os espectros são ajustados por curvas gaussianas.



A família com QDs maiores emitindo numa região de menor energia ($\sim 1,05$ eV) e a família com QDs menores emitindo numa região de maior energia ($\sim 1,08$ eV). O comportamento bimodal também foi observado por Jung e colaboradores (JUNG et. al., 2007) em análises de PL de QDs empilhados de InAs/GaAs e em QDs formados com outros tipos de materiais (ZUNDEL et. al., 1997). Para as potências mais altas (18 e 60 mW) é necessária a introdução de mais uma ou duas gaussianas, dependendo da potência, para ajustar adequadamente os espectros. Estas curvas adicionais são atribuídas às transições de níveis excitados associadas às duas famílias de QDs. À medida que aumenta a intensidade de excitação, os estados de energia mais baixos vão sendo populados e as recombinações envolvendo os pares elétron-buraco a partir dos níveis excitados passam a ocorrer, sendo que esta emissão ocorre em energias maiores para ambas as famílias de QDs.

Na figura 2 são apresentados os espectros de PL de todas as amostras, obtidos à baixa temperatura e em função da espessura da camada espaçadora (fig. 2(a)) e do número de camadas (b). À medida que aumenta a espessura da camada espaçadora, desde zero até 10 nm, verifica-se um pequeno deslocamento para região de maior energia do pico de emissão localizado em torno de 1,05 eV. Esta transição está associada aos QDs da primeira camada e este pequeno “*blueshift*” pode estar associado a uma redução no tamanho médio os QDs da primeira camada de uma amostra para outra. Observa-se também uma transição localizada em uma região de maior energia e que sofre um deslocamento para energias ainda maiores (“*blueshift*”) à medida que d aumenta, tornando-se, inclusive, bem separada do espectro para $d = 14$ nm. Nós atribuímos esta transição aos QDs da segunda camada, embora esta transição não ocorra com energia menor que os QDs da primeira camada, como seria de esperar.

Figura 2: Espectros de PL obtidos à baixa temperatura (a) em função da espessura da camada espaçadora e (b) do número de camadas n .



De acordo com a literatura, o efeito do empilhamento das camadas leva a formação de QDs com tamanho maior e com uma distribuição mais homogênea na camada superior, o que deve fazer com que a energia de emissão destes QDs ocorra em uma energia menor do que a energia de emissão dos QDs da camada inferior. Portanto, o acoplamento eletrônico vertical entre os QDs empilhados nas diferentes camadas em conjunto com o aumento do tamanho e homogeneidade dos QDs deve causar um deslocamento da emissão para menores energias (“*red-shift*”) (SOLOMON et. al, 1996). Este “*red-shift*” depende, em princípio, da espessura da camada espaçadora d . Quanto maior a espessura, menor o acoplamento eletrônico e menor o efeito de “*red-shift*” e vice-versa.

Os resultados apresentados na figura 2(a) para as nossas amostras são claramente contraditórios. Alguns trabalhos têm relatado um deslocamento “anômalo” da emissão para maiores energias (“*blue-shift*”) em QDs empilhados, sendo este deslocamento atribuído ao efeito de interdifusão ou “*intermixing*” entre In/Ga dos QDs e da camada espaçadora, durante o processo de crescimento (WANG et. al., 2007). O “*intermixing*” causado pelo aumento na tensão local dirigida faz com que a energia de emissão ocorra em uma energia maior do que a esperada para os pontos quânticos da segunda camada, mesmo que estes QDs possuam tamanhos maiores do que os QDs da primeira camada. Esse efeito também foi identificado por outros autores (LIPINSKI, 2000). A mistura do material da barreira de GaAs nas ilhas de InAs suaviza o perfil de confinamento e aumenta os níveis de energia nos QDs, aumentando assim a energia de transição (VELOSO, 2007). Efeito semelhante também foi identificado em QDs empilhados crescidos com outros materiais, como Ge/Si (CHANG et. al., 2003).

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho, podem ser explicados em termos de uma competição entre os efeitos de “*intermixing*” e de acoplamento eletrônico. Para camadas espaçadoras com



espessuras em torno de 14 nm o efeito de “*intermixing*” prevalece, influenciando a formação dos QDs da camada superior e um “*blue-shift*” é observado. Este efeito é reforçado na amostra 3313 cuja camada espaçadora também é de 14 nm e possui uma “super-rede” com 10 camadas duplas de QDs acoplados. Para camadas espaçadoras mais estreitas, este efeito deve ser compensado pelo “*red-shift*” causado pelo acoplamento dos QDs das diferentes camadas. Para camadas suficientemente espessas, ambos os efeitos devem ser minimizados e uma melhoria na homogeneidade dos QDs, acompanhado de um “*red-shift*”, é observada para $d = 20$ nm.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A amostra de referência, que contém apenas uma camada de QDs, apresenta um comportamento bimodal. Mesmo em baixas intensidades de excitação, duas curvas gaussianas são necessárias para ajustar os espectros de PL, o que dá suporte à atribuição do comportamento bimodal para esta amostra. O efeito de “*intermixing*” entre In/Ga desloca a emissão dos QDs da segunda camada para uma região de maior energia devido à tensão formada pela troca In/Ga durante o processo de crescimento dos QDs. Este efeito compete com o efeito de acoplamento eletrônico que, por sua vez, tende a deslocar a emissão dos QDs da segunda camada para região de menor energia do espectro. Para a amostra cuja espessura da camada espaçadora é de 14 nm, o efeito de “*intermixing*” predomina. Para a amostra de “super-rede” de QDs com $d = 14$ nm, uma intensificação do pico localizado na região de maior energia do espectro é identificada, o que é consistente com a atribuição do prevalecimento do efeito de “*intermixing*” para essa espessura da camada. Para as amostras cujas camadas espaçadoras são mais estreitas, este efeito deve ser compensado pelo “*red-shift*” causado pelo acoplamento dos QDs das diferentes camadas. Para camada espaçadora suficientemente espessa ($d = 20$ nm), ambos os efeitos devem ser minimizados e um melhoramento na homogeneidade dos QDs, acompanhado de um “*red-shift*”, é observado.



REFERÊNCIAS

- MELO, R. M. et al. *Química Nova*, v. 26, p. 177, 2003.
- GONG, H. et al. *Polym. Chem.*, v. 15, p. 3176-3183, 2024.
- WAN, Q. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 145, n. 22, p. 11914-11920, 2023.
- XU, J.; DU, K.; PENG, F. et al. *npj Flex Electron*, v. 8, p. 38, 2024.
- GRIMSDALE, A. C. et al. *Chem. Rev.*, v. 109, p. 897, 2009.
- AKCELRUD, L. *Prog. Polym. Sci.*, v. 28, p. 875, 2003.
- ET AL. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, v. 31, n. 1, p. 1076-1079, 2000.
- GÜNES, S. et al. *Chem. Rev.*, v. 107, p. 1324, 2007.
- MASUDA, K. et al. *Appl. Mater. Interfaces*, v. 2, p. 236, 2010.
- MA, J. et al. *Optical Materials*, v. 120, 111486, out. 2021.
- SUSAROVA, D. K. et al. *J. Mater. Chem.*, v. 21, p. 2356-2361, 2011.
- BRADLEY, D. D. C. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 20, p. 1389, 1987.
- MARLETTA, A. et al. *Adv. Mater.*, v. 12, p. 69, 2000.
- MARLETTA, A. et al. *Macromolecules*, v. 33, p. 5886, 2000.
- MARLETTA, A. et al. *Macromolecules*, v. 35, p. 9105, 2002.
- YU, J. et al. *Synth. Metals*, v. 66, p. 143, 1994.
- YU, J. et al. *Synth. Metals*, v. 82, p. 159, 1996.
- LAURETO, E. et al. *Synth. Metals*, v. 161, p. 87, 2011.