



Guilherme Monteiro Torelly

**Transição no modo de crescimento 2D para 3D de
InAs sobre GaAs analisada por fotoluminescência**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Departamento de Engenharia Elétrica da PUC-Rio.

Orientadora: Profa. Patrícia Lustoza de Souza
Coorientador: Prof. Mauricio Pamplona Pires

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016



Guilherme Monteiro Torelly

**Transição no modo de crescimento 2D para 3D de
InAs sobre GaAs analisada por fotoluminescência**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Departamento de Engenharia Elétrica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Patricia Lustoza de Souza

Orientadora

Centro de Estudos em Telecomunicações - PUC-Rio

Prof. Mauricio Pamplona Pires

Coorientador

Instituto de Física - UFRJ

Prof. Fernando Iikawa

Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp

Profa. Belita Koiller

Instituto de Física - UFRJ

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 29 de fevereiro de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, da orientadora e da universidade.

Guilherme Monteiro Torelly

Graduou-se em Bacharelado em Engenharia Elétrica com Ênfase em Eletrônica e Computadores pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) em 2014. Realiza pesquisa na área de células solares de materiais do grupo III-V e caracterização de materiais semicondutores, no Laboratório de Semicondutores (LabSem) da PUC-Rio desde 2010.

Ficha Catalográfica

Torelly, Guilherme Monteiro

Transição no modo de crescimento 2D para 3D de InAs sobre GaAs analisada por fotoluminescência / Guilherme Monteiro Torelly ; orientador: Patrícia Lustoza de Souza ; co-orientador: Mauricio Pamplona Pires. – 2016.

70 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia elétrica – Teses. 2. Células solares. 3. Pontos quânticos. 4. Fotoluminescência. 5. Poços quânticos. 6. Semicondutores. I. Souza, Patrícia Lustoza de. II. Pires, Mauricio Pamplona. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Elétrica. IV. Título.

CDD: 621.3

Agradecimentos

Aos meus pais e minha tia, Maria José, Ricardo e Elisa, por todo o suporte que sempre me deram.

Aos meus orientadores, Patricia Lustoza de Souza e Mauricio Pamplona Pires, por me guiarem durante a minha vida acadêmica, sempre incentivando o desenvolvimento da melhor maneira possível.

À minha família que sempre me apoiou e mostrou que a perseverança, o trabalho e a união podem superar qualquer obstáculo.

À Sara, minha querida, por estar sempre ao meu lado.

Aos amigos Daniel Micha, Germano Penello e Rudy Kawabata, por todos os ensinamentos, trabalhos, discussões e momentos de diversão que compartilhamos dentro e fora do laboratório.

Ao pessoal do LabSem que se esforça ao máximo para uma pesquisa cada vez melhor: Elaine Nunes, Renato Mourão, Daniela Szwarcman, Roberto Jakomin, Loik Gence, Luciana Dornelas, Lesslie Guerra, Eleonora Weiner, Janeth Collazos, Eric Hermann, José Ruiz, Amanda Hermann, Paulina, Marcelo Lessa.

Aos membros do DISSE, por todo o trabalho desenvolvido durante os anos de funcionamento do INCT, em especial a Marcos Degani e Marcelo Maialle pela ajuda nas simulações.

Aos pesquisadores Fernando Ponce, Rodrigo Prioli, Hongen Xie e Paula Caldas, das universidades PUC e Arizona State University, pela sua contribuição na caracterização, discussão dos resultados e publicação da pesquisa obtida com as amostras apresentadas neste trabalho.

À PUC, por abrir os caminhos da educação e do trabalho a mim e a tantos outros pesquisadores, professores e alunos.

Às agências de fomento, CNPq, CAPES e FAPERJ, sem as quais este trabalho não seria possível.

Resumo

Torelly, Guilherme Monteiro; Souza, Patricia Lustoza de. **Transição no modo de crescimento 2D para 3D de InAs sobre GaAs analisada por fotoluminescência**. Rio de Janeiro, 2016. 70p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho apresenta a caracterização por fotoluminescência de amostras com camadas de arseneto de índio depositadas em substratos de arseneto de gálio. O objetivo é estudar a transição entre os modos bidimensional e tridimensional no crescimento epitaxial em reator MOVPE, com a formação de pontos quânticos auto-organizados pelo método Stranski-Krastanov e a subsequente aplicação da técnica de *indium flush*. São analisados espectros de fotoluminescência, simulações dos níveis de energia, imagens de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão para a obtenção de informações sobre densidade, tamanho, uniformidade e energia das transições radiativas dos pontos quânticos. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelam a qualidade das interfaces e a espessura das camadas.

Palavras-chave

Poço quântico; ponto quântico; semicondutores; luminescência; células solares.

Abstract

Torelly, Guilherme Monteiro; Souza, Patrícia Lustoza de (Advisor). **Growth mode transition from 2D to 3D in InAs on GaAs analyzed by photoluminescence**. Rio de Janeiro, 2016. 70p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work presents the photoluminescence characterization of indium arsenide layers deposited on gallium arsenide substrates. The objective is to analyze the transition in growth mode, from two-dimensional to tri-dimensional in MOVPE, with the formation of self-assembled quantum dots by Stranski-Krastanov method and subsequent use of the *indium flush* technique. Photoluminescence spectra, quantum well and quantum dot simulations, atomic force microscopy and transmission electron microscopy images are analyzed in order to obtain information about quantum dot size, density, uniformity and electronic transitions. Transmission electron microscopy images reveal the interfaces quality and layers thicknesses.

Keywords

Quantum well; quantum dot; semiconductors; luminescence; solar cells.

Sumário

Prefácio	13
1. Introdução	15
1.1. Energia	15
1.2. Luz	16
1.3. Células solares	17
1.4. Células solares de banda intermediária	19
1.5. Pontos quânticos	21
2. Amostras: projeto, fabricação e microscopia	23
2.1. Materiais	23
2.2. MOVPE	23
2.3. Estrutura	25
2.4. Stranski-Krastanov	27
2.5. Indium flush	29
2.6. Microscopia eletrônica de transmissão	30
2.7. Interdifusão In/Ga	32
3. Caracterização: resultados e discussão	34
3.1. Fotoluminescência	34
3.1.1. Baixa temperatura	34
3.1.2. Homogeneidade	40
3.1.3. Variando potência	42
3.2. AFM	44
3.3. Simulações	49
3.3.1. Poços quânticos	49
3.3.2. Pontos quânticos	50

4. Conclusão	53
4.1. Principais resultados	53
4.2. Presente e futuro	55
5. Anexos	60
5.1. Fotoluminescência	60
5.1.1. Teoria	60
5.1.2. Prática	61
5.1.3. Ajuste de curvas com perfil de Voigt	62
5.2. Microscopia de Força Atômica – AFM	64
5.3. Espectros de fotoluminescência	65
5.3.1. Amostras da série “-630”	65
5.3.2. Amostras da série “-700”	68

Lista de figuras

Figura 1: Espectros de referência AM0, AM1.5g e AM1.5d, definidos pelo ASTM.	17
Figura 2: Junção $p-n$ e seus níveis de energia.	18
Figura 3: Estrutura de célula solar de junção simples.	19
Figura 4: Níveis de energia na célula solar de banda intermediária.	20
Figura 5: Estrutura da célula solar de banda intermediária.	21
Figura 6: Esquema simplificado de um reator MOVPE.	24
Figura 7: Estrutura básica das amostras.	25
Figura 8: Evolução do modo de crescimento em função do tempo de deposição de InAs.	27
Figura 9: Variação da energia elástica no material em função do tempo de deposição.	28
Figura 10: Esquema de etapas do <i>indium flush</i> em função do tempo de crescimento.	29
Figura 11: Imagem de TEM das amostras 8.4-630 (a), 9.6-630 (b) e 12.0-630 (c).	30
Figura 12: Imagem de um ponto quântico e camada de molhamento da amostra 12.0-630 com análise do contraste no eixo de crescimento.	31
Figura 13: Níveis de energia antes (a) e depois (b) do processo de interdifusão.	33
Figura 14: Espectro de fotoluminescência a 16 K das amostras crescidas a 630 °C.	35
Figura 15: Espectro de fotoluminescência a 16 K de todas as amostras.	37
Figura 16: FWHM das curvas ajustadas aos espectros de PL em função das suas energias centrais.	39
Figura 17: PL da amostra 8.4-630 em três pontos.	40
Figura 18: PL da amostra 8.4-700 em quatro pontos.	41
Figura 19: PL da amostra 10.8-700 em três pontos.	41
Figura 20: PL da amostra 12.0-700 em cinco pontos.	42

Figura 21: PL da amostra 12.0-630 sob diferentes intensidades do laser incidente.	43
Figura 22: Intensidade dos picos de PL em 1,49 e 1,52 eV em função da potência do laser.	43
Figura 23: Imagens de AFM das amostras 3.6-630, 4.8-630, 6.0-630 e 7.2-630.	45
Figura 24: Imagens de AFM das amostras 8.4-630, 9.6-630, 10.8-630 e 12.0-630.	46
Figura 25: Histograma de altura dos pontos quânticos identificados no AFM das amostras 8.4-630, 9.6-630, 10.8-630 e 12.0-630.	47
Figura 26: Imagens de AFM das amostras 3.6-700, 4.8-700, 6.0-700 e 7.2-700.	48
Figura 27: Imagem de AFM da amostra 12.0-700.	48
Figura 28: Simulação das energias de emissão da PL para poços quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ com até 20% de Ga em função da espessura (em Å e monocamadas) e energia central dos picos de emissão medidos em todas as amostras.	50
Figura 29: Simulações das energias de emissão de PL dos pontos quânticos de InAs em formato de disco para diferentes razões de aspecto (A) e espessuras do <i>indium flush</i> (B).	51
Figura 30: Simulação das energias de emissão da PL para PQs de InAs e energia central dos picos de emissão medidos nas amostras com PQs.	52
Figura 31: Etapas da fotoluminescência.	61
Figura 32: Montagem experimental de fotoluminescência.	62
Figura 33: PL da amostra 3.6-630 com curvas de ajuste em perfil Voigt, Gaussiano e Lorentziano.	63
Figura 34: Esquema simplificado de um microscópio de força atômica.	64
Figura 35: Espectro de fotoluminescência da amostra 3.6-630 com curvas ajustadas.	65
Figura 36: Espectro de fotoluminescência da amostra 4.8-630 com curvas ajustadas.	66

Figura 37: Espectro de fotoluminescência da amostra 6.0-630 com curvas ajustadas.	66
Figura 38: Espectro de fotoluminescência da amostra 7.2-630 com curvas ajustadas.	66
Figura 39: Espectro de fotoluminescência da amostra 8.4-630 com curvas ajustadas.	67
Figura 40: Espectro de fotoluminescência da amostra 9.6-630 com curvas ajustadas.	67
Figura 41: Espectro de fotoluminescência da amostra 10.8-630 com curvas ajustadas.	67
Figura 42: Espectro de fotoluminescência da amostra 12.0-630 com curvas ajustadas.	68
Figura 43: Espectro de fotoluminescência da amostra 3.6-700 com curvas ajustadas.	68
Figura 44: Espectro de fotoluminescência da amostra 4.8-700 com curvas ajustadas.	68
Figura 45: Espectro de fotoluminescência da amostra 6.0-700 com curvas ajustadas.	69
Figura 46: Espectro de fotoluminescência da amostra 7.2-700 com curvas ajustadas.	69
Figura 47: Espectro de fotoluminescência da amostra 8.4-700 com curvas ajustadas.	69
Figura 48: Espectro de fotoluminescência da amostra 9.6-700 com curvas ajustadas.	70
Figura 49: Espectro de fotoluminescência da amostra 10.8-700 com curvas ajustadas.	70
Figura 50: Espectro de fotoluminescência da amostra 12.0-700 com curvas ajustadas.	70

Lista de tabelas

Tabela 1: Potencial de produção energética das matrizes alternativas aos combustíveis fósseis e suas limitações.	15
Tabela 2: Parâmetros físicos dos materiais GaAs e InAs [27].	23
Tabela 3: Nomenclatura das amostras caracterizadas.	26
Tabela 4: Coeficientes angulares das retas ajustadas à intensidade da fotoluminescência em 1,49 e 1,52 eV em função da potência do laser.	44
Tabela 5: Estatísticas da altura (em nm) dos pontos quânticos identificados nas imagens de AFM das amostras 8.4-630, 9.6-630, 10.8-630 e 12.0-630.	47

Prefácio

Um dos objetivos do Laboratório de Semicondutores (LabSem) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), onde foi desenvolvida esta pesquisa, é criar células solares mais eficientes através da introdução dos pontos quânticos em suas estruturas. Os resultados iniciais da pesquisa já foram apresentados em duas dissertações de mestrado por José E. R. Rosero [1] e Eleonora C. Weiner [2] e uma tese de doutorado por Daniel N. Micha [3], concluídas em 2015.

Este trabalho apresenta um estudo da formação de pontos quânticos em materiais semicondutores do grupo III-V, especificamente InAs e GaAs, através da caracterização de amostras por fotoluminescência. O principal objetivo é identificar e analisar a transição do modo de crescimento de 2D a 3D que ocorre durante a fabricação da amostra por epitaxia de metalorgânicos em fase de vapor. Também são apresentados resultados de microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica e simulações computacionais, porém em menos detalhe, pois foram resultados obtidos por outros pesquisadores e somente apresentados como complemento às medidas de fotoluminescência, evidenciando a correspondência entre os resultados apresentados por diversas técnicas de caracterização.

Na introdução são mostrados conceitos básicos como uma justificativa para o trabalho desenvolvido, buscando introduzir o assunto ao leitor de maneira mais acessível e fornecer fontes de informação complementar, caso queira se aprofundar nos conceitos apresentados. Os temas discutidos são energia, luz, células solares, células solares de banda intermediária e pontos quânticos, levando gradualmente ao assunto principal da dissertação.

O segundo capítulo, “Amostras”, pretende mostrar a linha de raciocínio que guiou o projeto e a fabricação das amostras semicondutoras caracterizadas. São apresentados os conceitos básicos de pontos quânticos, dos materiais usados nas amostras, características da técnica de fabricação por deposição de metalorgânicos em fase vapor, os efeitos que levam à formação de pontos quânticos auto-organizados e finalmente mostrar a estrutura da amostra projetada. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão são exibidas para que o leitor possa identificar a formação das estruturas de camadas e pontos quânticos. É feito um breve estudo sobre a interdifusão In-Ga na interface entre materiais.

No capítulo “Caracterização” os espectros de fotoluminescência são analisados, apresentando as energias e larguras dos picos observados, assim como um estudo da homogeneidade e natureza das emissões. Aos espectros são comparados os histogramas de tamanho dos pontos quânticos, informação obtida através de microscopia de força atômica. Também são apresentados os resultados das simulações, relacionando as emissões à espessura das camadas de InAs.

O quarto capítulo apresenta um resumo dos resultados, identificando os mais importantes e conclui a análise das amostras, mostrando caminhos para o futuro das pesquisas em pontos quânticos e células solares.

Em anexo estão explicados resumidamente os aspectos teóricos das técnicas de caracterização, com o objetivo de introduzi-las ao leitor ou relembrar os aspectos mais relevantes de cada uma. Por serem técnicas complexas e altamente desenvolvidas, são indicadas referências específicas para cada técnica, que tratam do assunto extensivamente. Também são apresentados em maior detalhe os espectros de fotoluminescência acompanhados das curvas ajustadas aos picos.

1

Introdução

Nesta seção são apresentados conceitos básicos para a compreensão da importância das células solares e seu papel na conversão direta de luz em energia elétrica. Em seguida seu funcionamento é descrito brevemente e são mostrados conceitos mais específicos, como a proposta de células solares de banda intermediária e o papel dos pontos quânticos na sua fabricação.

1.1.

Energia

Historicamente as matrizes energéticas responsáveis pela maior parte da energia elétrica produzida no planeta são petróleo, carvão e gás natural [4], porém o impacto ambiental destas fontes de energia revela que a sua exploração e o seu uso muito provavelmente causaram efeitos negativos no clima do planeta através da emissão de dióxido de carbono (CO_2) [5]. Algumas evidências da rápida mudança climática que ocorre são o aumento do nível dos oceanos, o aumento da temperatura dos oceanos e global, a redução da superfície do planeta coberta por gelo, os eventos climáticos extremos e a acidificação dos oceanos [6].

Estima-se que a demanda energética atual do planeta seja de aproximadamente 13 TW e produzi-la de maneira sustentável é um grande desafio. Para substituir as matrizes energéticas atuais por outras que não emitam CO_2 é necessário analisar o potencial de cada uma das alternativas, identificando as mais viáveis, conforme mostrado na tabela 1 com dados de Nathan Lewis [7].

Matriz	Produção máxima (TW)	Limitações
Nuclear	10	Número de usinas e combustível finito
Hidroelétrica	1,5	Topologia
Geotérmica	11,6	Eficiência das máquinas térmicas e localização
Eólica	4	Localização e transmissão a longas distâncias
Biomassa	5	Área cultivável e concorrência com plantações de alimentos
Solar	12000	Incidência de luz solar

Tabela 1: Potencial de produção energética das matrizes alternativas aos combustíveis fósseis e suas limitações.

Com o maior potencial de produção, a energia solar é a única que tem capacidade para suprir as necessidades energéticas atuais e futuras, podendo

fornecer até mil vezes mais energia do que a utilizada atualmente. Outras tecnologias como a eólica, a hidroelétrica, a geotérmica e a de biomassa apresentam severas limitações geográficas, não sendo possível utilizá-las em todas as áreas do planeta de maneira economicamente viável. A energia nuclear depende de combustível caro e escasso, usinas muito complexas e geram um resíduo radioativo que necessita de grande cuidado no seu armazenamento.

O mais importante fator considerado no momento em que se decide a fonte de energia é o custo por megawatt hora, principalmente em usinas comerciais. As tecnologias maduras, como carvão, gás, petróleo, eólica e nuclear apresentam custos entre 10 e 70 \$/MWh enquanto a solar atinge entre 200 e 400 \$/MWh. Seu alto custo diminui o interesse comercial, fazendo com que sejam necessários subsídios dos governos para que se inicie a adoção da energia solar por empresas e residências. Atualmente a produção mundial representa menos de 2% da energia utilizada [8].

O desenvolvimento de células mais eficientes, o aumento da escala de produção e os incentivos fiscais são capazes de reduzir os preços, tornando a instalação de painéis solares economicamente viável. A fabricação de uma célula solar mais eficiente, em geral, é acompanhada de aumentos nos custos de fabricação [9]. Para diminuir o custo por quilowatt hora, seria necessário um aumento de eficiência das células solares que compense o aumento no seu custo de produção.

Através da pesquisa desenvolvida no LabSem, é esperado o desenvolvimento de células solares mais eficientes a partir de uma mudança no processo de fabricação dos materiais semicondutores, sem aumentar os custos de sua produção.

1.2.

Luz

Essencial ao funcionamento das células solares, a luz é uma onda eletromagnética que apresenta as propriedades de ondas, como amplitude, fase, comprimento de onda e polarização, porém também pode ser descrita como partícula, o fóton, que apresenta massa de repouso nula e comprimento de onda (λ) relacionado à sua energia (E_λ) pela equação:

$$E_\lambda = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

Onde h é a constante de Planck e c a velocidade da luz no meio onde o fóton se propaga. A luz visível abrange comprimentos de onda entre 400 e 700 nm, correspondentes às energias entre 3,1 e 1,7 eV.

O conjunto de fótons emitidos em diferentes energias por uma fonte qualquer é denominado espectro. O espectro da radiação solar que chega à superfície da terra é aproximadamente igual à emissão de um corpo negro com temperatura de 5762 K atenuada pelas faixas de absorção das moléculas presentes na atmosfera terrestre [9]. Para padronizar a caracterização das células ou painéis fotovoltaicos, foram definidos espectros de referência que determinam a irradiação para diferentes condições, baseados na porção da atmosfera atravessada pela luz antes de chegar

ao dispositivo [10], em função do ângulo de incidência (Θ). O parâmetro considerado mais relevante é a massa de ar (AM, do inglês, *air mass*) que a luz atravessa:

$$Air\ Mass = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1.2)$$

De acordo com a massa de ar, são definidos¹ os espectros, mostrados na figura 1: AM0, para aplicações de satélites, quando a luz não atravessa nenhuma porção da atmosfera; AM1.5g (global), o espectro na superfície terra a uma latitude de aproximadamente 48.2° incluindo a luz difusa; e AM1.5d (direta), o espectro na superfície da terra excluindo a luz difusa, mais preciso para aplicações de células com concentrador que são incapazes de aproveitar a luz espalhada ou refletida.

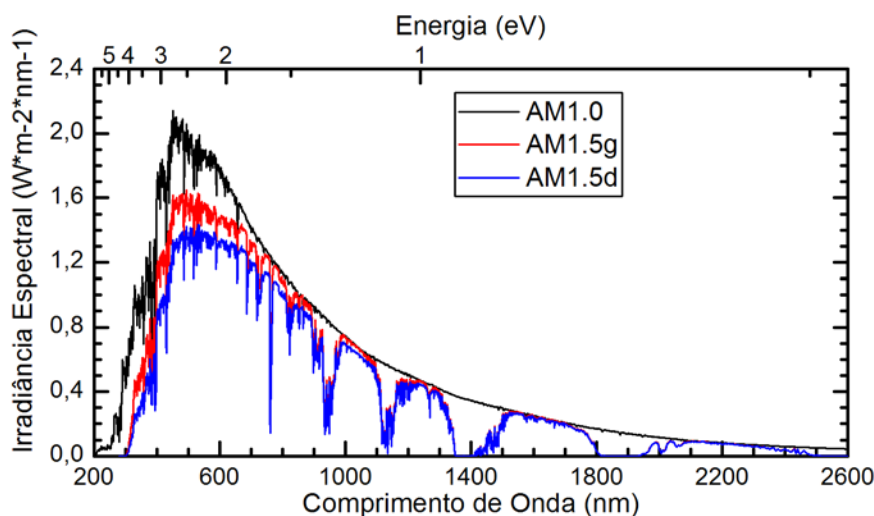


Figura 1: Espectros de referência AM0, AM1.5g e AM1.5d, definidos pelo ASTM.

Integrando a irradiância espectral em função do comprimento de onda, é obtida a potência total incidente sobre uma área de um metro quadrado: 1,353 kW/m² para o espectro AM0 e 1 kW/m², aproximadamente, para o espectro AM1.5g. Estes valores são fundamentais para o cálculo da eficiência de uma célula solar quando se sabe a sua área e a potência máxima por ela gerada.

1.3.

Células solares

A conversão direta de luz em energia elétrica é realizada por uma célula solar, dispositivo fotovoltaico capaz de absorver fótons e gerar uma corrente contínua. As principais vantagens da utilização de fotovoltaicos são a disponibilidade da fonte de energia, praticamente infinita e amplamente distribuída, a ausência de emissões, combustão e resíduos radioativos, o custo de operação baixo (não necessita de combustível), a ausência de partes móveis (exceto módulos com rastreamento da posição do sol), alta confiabilidade, modularidade e a possibilidade de instalação em construções já existentes ou locais remotos, sem

¹ Padrões ASTM E-490-00, para o espectro AM0 e ASTM G-173-03, para os espectros AM1.5g e 1.5d.

infraestrutura de transmissão de energia. Algumas desvantagens são a baixa densidade da energia proveniente da luz solar (para gerar a mesma quantidade de energia é necessária uma área muito maior, em relação às usinas térmicas), o alto custo inicial, as grandes oscilações na potência gerada causadas por variações climáticas diárias (nuvens, neblina) e a dificuldade de armazenamento de energia [9].

As células solares mais comuns são fabricadas com materiais que apresentam um *gap* nas suas bandas de energia, semicondutores. Os fótons incidentes (com energia maior que o *gap*) são absorvidos, fornecendo energia para promover elétrons da banda de valência (BV) para a de condução (BC) do material. A estrutura fundamental de uma célula solar semicondutora é formada por materiais dos tipos *p* e *n* em contato, formando uma junção *p-n*, na qual contatos elétricos permitem a condução dos elétrons a uma carga externa, onde realizarão trabalho. A figura 2 mostra um esquema simplificado dos níveis de energia de uma junção *p-n*, sendo E_g o *gap* do material, E_f o nível de Fermi, E_{cp} , E_{vp} e E_{cn} , E_{vn} a energia das bandas de condução e valência nos materiais *p* e *n*, respectivamente, e eV_0 a barreira de potencial formada. Para um estudo mais detalhado e completo sobre materiais e dispositivos semicondutores, é recomendada a leitura do livro “Materiais e Dispositivos Eletrônicos”, Sergio M. Rezende, ed. Livraria da Física, 2004.

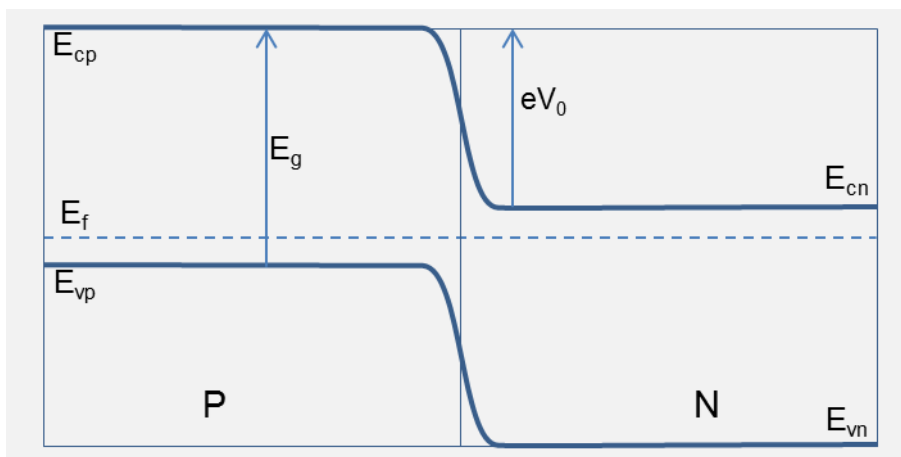


Figura 2: Junção *p-n* e seus níveis de energia.

As células solares somente absorvem fótons de energia maior que o *gap* do material do qual são feitas, o que resulta no desperdício de uma grande parte do espectro solar que não contribuirá para a corrente do dispositivo. Para encontrar o valor ótimo do *gap* de energia de um material que maximiza a eficiência teórica de uma célula solar, é realizado o cálculo do balanço detalhado. O valor ótimo encontrado é 1,1 eV, o que permitiria a uma célula solar teórica atingir uma eficiência de 40,7% [11]. Esta energia é muito próxima à do *gap* do silício, 1,12 eV a temperatura ambiente, indicando que ele possa ser um bom material para a fabricação de células solares. Em laboratório já foram fabricadas células de silício com até 27,6% [12] de eficiência sob concentração, ainda distante do limite teórico. No cálculo do balanço detalhado (limite de Shockley-Queisser [11]) não são consideradas as mobilidades finitas dos portadores, nem o espectro AM1.5g, mas sim o espectro de um corpo negro a 6000 K. Ao considerar condições mais próximas do real, células com *gap* de energia entre 1,1 e 1,5 eV exibem eficiências teóricas máximas muito semelhantes, em torno de 31% [3,4], o que justifica o atual recorde de eficiência (para as de junção única) ser de uma célula de GaAs [12]. O

GaAs tem gap de 1,43 eV a temperatura ambiente e mobilidade dos elétrons seis vezes maior do que a do silício ($8600 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ em comparação com $1350 \text{ cm}^2/\text{V.s}$). Em laboratório já ultrapassaram as de Si em desempenho, atingindo até 29,1% [12] de eficiência sob concentração. Na figura 3 é mostrada uma estrutura simplificada de célula solar.

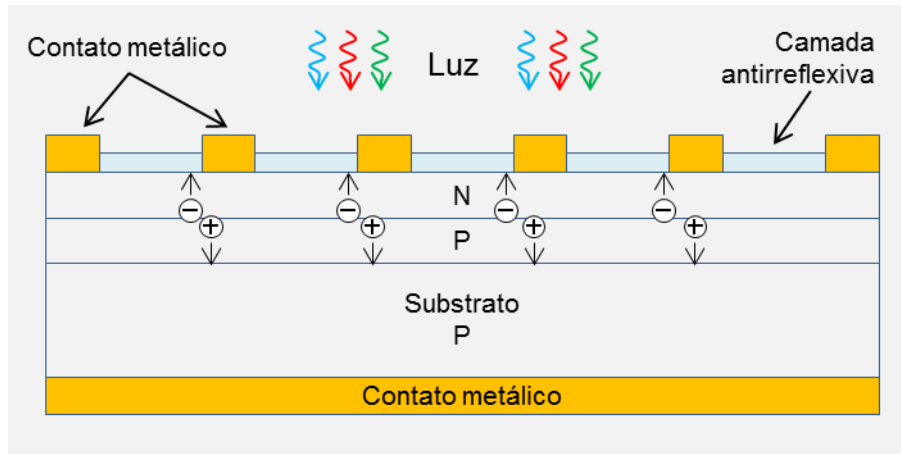


Figura 3: Estrutura de célula solar de junção simples.

A camada antirreflexiva mostrada na figura 3 é usada para reduzir as perdas por reflexão na interface superior da célula solar, onde muitos fótons seriam refletidos por causa da diferença de índice de refração entre o ar e o material semiconductor, de acordo com a lei de Fresnel. A refletância da superfície pode atingir 30% na região espectral de interesse, porém a aplicação de uma camada antirreflexiva pode reduzir este valor a aproximadamente 1%, para um intervalo de comprimentos de onda desejado [9,13].

1.4.

Células solares de banda intermediária

Idealizadas pela primeira vez no ano de 1997 por Luque e Martí, as células solares de banda intermediária (IBSC, do inglês *intermediate band solar cell*) são uma alternativa promissora às células solares de junção simples ou múltipla. Cálculos teóricos do balanço detalhado mostram que a IBSC pode atingir 63,2% de eficiência em condições ideais [14,15], enquanto as células solares de junção simples apresentam eficiência teórica máxima de 40,7% e as de dupla junção, 55% [16], mostrando que existe uma vantagem significativa no desenvolvimento das IBSC.

A principal característica que diferencia uma célula de banda intermediária de uma de junção simples é a introdução de níveis de energia, denominados banda intermediária (BI), entre a banda de condução e a de valência, permitindo que fótons possam ser absorvidos mesmo com uma energia menor do que o gap do material, contribuindo para a corrente.

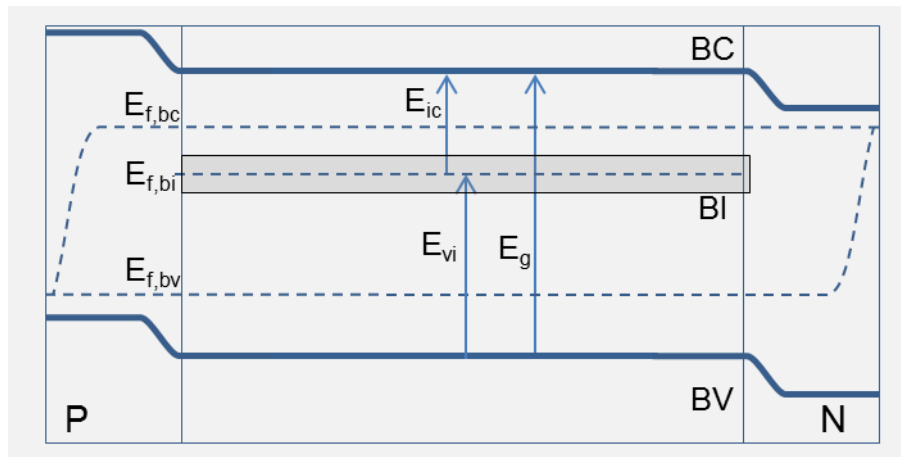


Figura 4: Níveis de energia na célula solar de banda intermediária.

Na figura 4 são mostrados os níveis de energia na IBSC, com destaque para a transição da BV para a BC (E_g), como nas células normais, e as transições da BV para a BI e da BI para a BC (E_{vi} e E_{ic}), de energia menor do que o gap .

Algumas condições foram estabelecidas para que a introdução de uma banda intermediária não denegrisse o funcionamento da célula solar tradicional [17]. Os níveis de Fermi da banda intermediária devem estar afastados o suficiente dos níveis de quasi-Fermi das bandas de condução e valência para não permitir que o elétron possa ser promovido termicamente, o que reduziria a tensão efetiva da célula. Para evitar as perdas por termalização é desejado que os coeficientes de absorção das três bandas de energia da célula solar não se sobreponham, minimizando o número de fótons que são absorvidos em transições de energia mais baixa, quando poderiam contribuir com transições de energia mais alta. Para as IBSC é essencial o uso de estruturas confinadas tridimensionalmente, como os pontos quânticos, pois os poços de potencial precisam estar idealmente isolados da banda de condução por uma densidade de estados zero. A absorção de fótons da BI para a BC pode ser facilitada ao se empregar uma BI parcialmente preenchida com elétrons, o que pode ser feito através da dopagem. Estas condições para a fabricação da banda intermediária justificam o estudo dos pontos quânticos, estruturas que teoricamente podem atendê-las.

Assim como foi definido um gap de energia ótimo para o caso da célula de junção simples, conforme mostrado na seção anterior, também foram calculadas as energias ideais para o gap do material e a energia da banda intermediária na IBSC. Sob concentração máxima e condições ideais, os melhores valores são $E_g = 1,95$ eV, $E_{vi} = 1,24$ eV e $E_{ic} = 0,71$ eV, porém, sem concentração (0.1 W/cm^2 e luz emitida por corpo negro a 6000 K) os valores ótimos são $E_g = 2,43$ eV, $E_{vi} = 1,40$ eV e $E_{ic} = 0,93$ eV [15], criando uma célula hipoteticamente 46,0% eficiente.

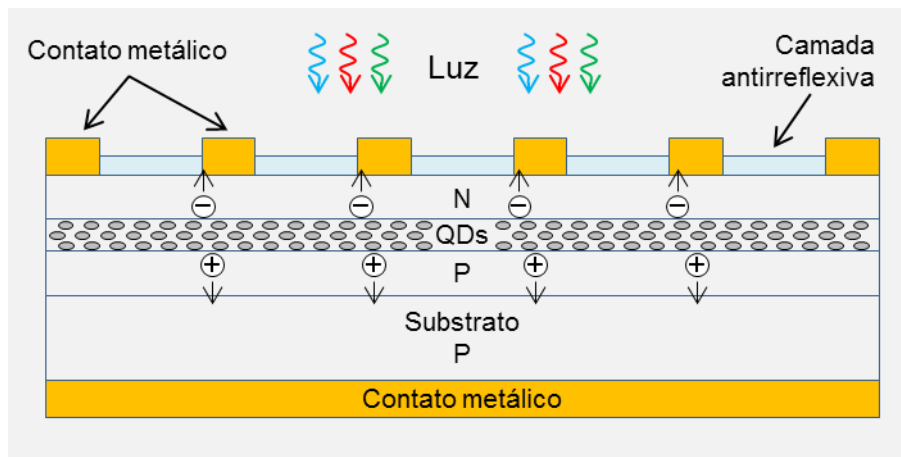


Figura 5: Estrutura da célula solar de banda intermediária.

Para comparação com a estrutura da célula solar de junção simples, é mostrada na figura 5 a estrutura de uma IBSC, com o material que dá origem à banda, no caso pontos quânticos (QDs, do inglês, *quantum dots*), situado entre as camadas *p* e *n* do dispositivo. Também é possível a formação da banda intermediária de outras maneiras, por exemplo, através da utilização de metais de transição [18] ou introdução de impurezas [19].

1.5.

Pontos quânticos

São estruturas semicondutoras que podem estar inseridas em uma estrutura cristalina ou suspensas em uma solução, com dimensões da ordem de dezenas ou centenas de nanômetros, próximas do comprimento de onda de de Broglie (λ):

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3 m_{eff} kT}} \quad (1.3)$$

Onde h é a constante de Planck, p o momento da partícula, m_{eff} a massa efetiva do elétron do material, k a constante de Boltzmann e T a temperatura. No material utilizado para a fabricação de pontos quânticos (PQ) nas amostras desta dissertação, InAs, o comprimento de onda de de Broglie a temperatura ambiente é aproximadamente 38,6 nm. O formato dos PQs fabricados se assemelha a um disco ou lente com dimensões médias de 8 nm de altura e 20 nm de diâmetro, conforme apresentado nas seções 2.6 e 3.2, onde é apresentada a caracterização do material por microscopia.

O tamanho reduzido confina o elétron em um poço de potencial finito nas três dimensões (podendo ser considerada uma estrutura de dimensão zero, 0-D), fazendo com que propriedades eletrônicas equivalentes às de um átomo se manifestem, de maneira que o PQ possa ser chamado de átomo artificial [20].

O confinamento do elétron no material leva à criação de níveis de energia discretos que podem ser úteis ao funcionamento de dispositivos optoeletrônicos. Também ocorre uma mudança na densidade de estados em uma estrutura de pontos quânticos, que apresenta picos muito mais estreitos, do tipo delta de Dirac [21], em

comparação aos encontrados em estruturas 1-D, como fios quânticos, 2-D, por exemplo, poços quânticos, ou 3-D em materiais maciços.

Matematicamente, os níveis de energia em um ponto quântico são obtidos pela solução da equação de Schrödinger em um poço de potencial tridimensional. Diversas geometrias para o poço são possíveis, como um paralelepípedo, um disco ou uma lente, por exemplo, e a escolha de qual será utilizada nos cálculos teóricos deve ser baseada em observações de microscopia. Para uma introdução ao método de cálculo, é recomendada a leitura da referência [22].

Para comparar valores esperados de energia de transição no PQ e os obtidos através da fotoluminescência, foram realizadas simulações (seção 3.3) com o programa desenvolvido por Marcos Degani que calcula os níveis de energia a partir da solução da equação de Schrödinger na aproximação da massa efetiva, para diversos tamanhos de PQs.

Pontos quânticos podem ser fabricados de diversas maneiras: em solução coloidal por sintetização a partir de precursores dissolvidos, utilizando surfactantes orgânicos e solventes; por litografia óptica de camadas epitaxiais, criando pontos com formato arbitrário; em sistemas de deposição epitaxial, através do modo de crescimento Stranski-Krastanov, método que será utilizado para a fabricação das amostras apresentadas nesta dissertação. Este método apresenta a vantagem de não ser necessário o processamento da amostra, pois os PQs são fabricados durante o crescimento epitaxial, reduzindo o custo, o trabalho e o tempo necessários. PQs já foram empregados com sucesso em transistores [23], lasers [24], fotodetectores de infravermelho [25] e células solares [26]. Detalhes sobre a fabricação dos pontos, materiais e técnicas utilizados, serão mostrados no próximo capítulo.

2

Amostras: projeto, fabricação e microscopia

As amostras semicondutoras formam o elo entre a teoria da física dos materiais e a prática da caracterização. Neste capítulo é detalhada a teoria da fabricação das amostras semicondutoras, identificando os processos que induzem a mudança do modo de crescimento e ilustrando a mudança na morfologia das camadas com imagens de microscopia eletrônica.

2.1.

Materiais

Para criar os pontos quânticos desejados, foram escolhidos os materiais arseneto de gálio (GaAs) e arseneto de índio (InAs) que, a temperatura ambiente, apresentam *gaps* de energia de 1,424 eV e 0,354 eV, respectivamente. A utilização de GaAs conveniente do ponto de vista prático, pois já existem inúmeras células solares fabricadas com este material, o seu *gap* de energia é próximo do ideal para a absorção da luz solar e a equipe de crescimento do LabSem já possui grande experiência na fabricação de amostras a partir dele.

Quando surge a necessidade de introduzir uma banda intermediária na estrutura da célula solar, se faz necessário o uso de um material com *gap* menor, porém que seja compatível com o GaAs no que tange às condições de deposição, o que permitirá a fabricação do dispositivo final. O material que atende melhor às características propostas é o InAs, pois apresenta *gap* de energia menor do que o do GaAs, o mesmo tipo de estrutura cristalina (zincblende) e um parâmetro de rede diferente, o que permitirá a formação de pontos quânticos auto-organizados durante o crescimento epitaxial, pelo método Stranski-Krastanov (seção 2.4). A tabela 2 apresenta um resumo das principais características para os dois materiais utilizados.

Material	Gap de energia (eV)	Parâmetro de rede (Å)	Estrutura cristalina
GaAs	1,424 - Direto	5,653	Zincblende
InAs	0,354 - Direto	6,058	

Tabela 2: Parâmetros físicos dos materiais GaAs e InAs [27].

2.2.

MOVPE

Um reator epitaxial que emprega a técnica de deposição de metalorgânicos em fase vapor (MOVPE, do inglês, *Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*), modelo Aixtron AIX200, foi usado para a fabricação das amostras. A técnica se baseia no controle de gases precursores dos materiais semicondutores, introduzidos em uma câmara na qual um substrato se encontra e sobre o qual os materiais se depositam

em camadas (figura 6), processo também denominado crescimento. A câmara é feita de quartzo e projetada de maneira a favorecer o fluxo laminar dos gases, característica que ajuda a formação de interfaces de alta qualidade nas amostras. O substrato é aquecido por resistências, permitindo a adequação de sua temperatura à mais apropriada ao crescimento do material semiconductor.

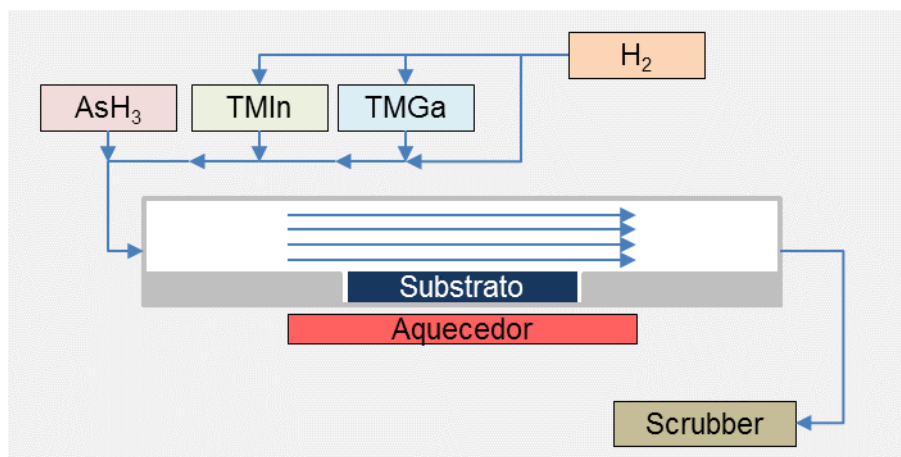


Figura 6: Esquema simplificado de um reator MOVPE.

O crescimento das amostras depende do preciso controle dos seguintes parâmetros: pressão e fluxo dos gases, tempo e temperatura de deposição. Cada material introduzido na câmara apresenta diferentes características de deposição de acordo com os parâmetros apresentados anteriormente, que influenciam na qualidade cristalina, taxa de deposição, quantidade de defeitos, difusão dos átomos e rugosidade das camadas e interfaces.

Altamente tóxicos, os gases utilizados no crescimento não podem ser liberados diretamente para a atmosfera após passarem pelo reator. O equipamento *Scrubber* remove os componentes tóxicos da mistura de gases, através da sua passagem por um sistema de soluções ácidas e alcalinas que vão reagir com os precursores, liberando somente o gás hidrogênio e hidrocarbonetos para a atmosfera.

A enorme complexidade e especificidade dos processos físicos e químicos envolvidos na deposição do material em fase gasosa sobre o substrato semiconductor é um tema muito abrangente e que pode ser mais profundamente estudado através da leitura de livros focados neste tema, como *Epitaxy of Semiconductors* por Udo E. Pohl [28] e *Epitaxy of Nanostructures* por Shchukin, Ledentsov e Bimberg [29].

Foram crescidas amostras de semicondutores em substratos de GaAs (001) semi-isolantes e exatamente orientados. Precursores utilizados para a deposição das camadas de InAs e GaAs foram trimetil-gálio (TMGa), trimetil-índio (TMIIn) e arsina (AsH_3), com hidrogênio (H_2) sendo utilizado como gás de carreamento. Para a deposição de InAs foi utilizada uma temperatura de 490 °C e para GaAs 630 ou 700 °C, dependendo da família de amostras.

O crescimento de amostras semicondutoras é realizado pela deposição epitaxial dos precursores sobre o substrato e dois modos de crescimento ocorrem em diferentes etapas da fabricação: Frank-van der Merwe (FM) e Stranski-Krastanov (SK). Quando é realizado o crescimento de GaAs sobre GaAs (homoepitaxia) não há diferença no parâmetro de rede entre as camadas e o modo de deposição é FM, o que possibilita a formação de camadas arbitrariamente

espessas [28]. Na deposição de InAs sobre GaAs (heteroepitaxia), materiais com diferentes parâmetros de rede, ocorre o acúmulo de energia elástica com o aumento da espessura das camadas, o que leva à existência de uma espessura crítica a partir da qual o modo de crescimento passa a ser SK e ocorre a formação de pontos quânticos [30].

A orientação da estrutura cristalina do substrato é fundamental ao processo de formação de PQs de InAs em GaAs. A formação dos pontos pelo método SK somente ocorre em substratos (001) com reconstrução do tipo c(4 x 4) (típica em reatores MOVPE [31]), derivada de um dos mecanismos de relaxamento da tensão (criada pelo descasamento de parâmetros de rede): a nucleação das ilhas tridimensionais que formarão os pontos quânticos. Outro mecanismo de relaxamento da tensão é a formação de ligas ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) durante a deposição da camada de molhamento (do inglês, *wetting layer*) que suaviza a transição entre parâmetros de rede dos materiais. Substratos de orientação (110), (111) a (2 x 2) e (001) c(2 x 4) não apresentam crescimento em modo tridimensional, logo não ocorre a formação de PQs. Nos substratos de tipo (111)B pode ocorrer o crescimento tridimensional pelo método Volmer-Weber em grandes ilhas. [32]

2.3.

Estrutura

Desejando caracterizar as etapas iniciais da formação dos pontos quânticos, foram crescidas amostras com camadas de InAs depositadas por diferentes períodos e com camadas de recobrimento em GaAs a duas temperaturas distintas. Todas as amostras utilizadas neste estudo apresentam a mesma estrutura básica, apresentada na figura 7, com tempos de deposição de InAs que variam entre 3,6 e 12,0 segundos e temperatura da camada de GaAs com 16 nm (camada de recobrimento) de 630 ou 700 °C, sendo estes os únicos parâmetros controlados que diferenciam as amostras.

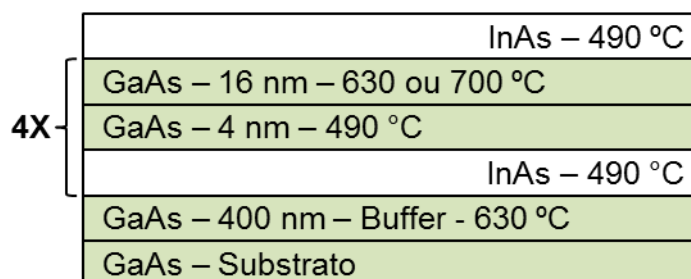


Figura 7: Estrutura básica das amostras.

Começando pela parte inferior da estrutura, o substrato de GaAs é a base da amostra, sendo exatamente orientado (100), com aproximadamente 350 μm de espessura, diâmetro de 5,0 cm, fabricado pela Sumitomo e utilizado em pedaços de um quarto de círculo. Não era necessário usar um substrato inteiro para cada amostra, pois as medidas realizadas não demandam amostras com grande área.

Sobre o substrato é depositada uma camada de 400 nm de GaAs, *buffer*, empregada com o objetivo de obter uma superfície com a melhor qualidade possível. Esta camada é necessária, pois a superfície de um substrato apresenta rugosidade e defeitos que podem interferir na qualidade das camadas depositadas posteriormente [28].

Sobre o *buffer* são depositadas as camadas que compõe a parte ativa do dispositivo. Primeiramente InAs é depositado por um tempo entre 3,6 e 12,0 segundos (conforme a tabela 3), a temperatura de 490 °C e baixa taxa de crescimento (aproximadamente 0,3 monocamadas/s). Em seguida é depositada uma camada de 4 nm de GaAs, enquanto a temperatura aumenta, atingindo aproximadamente 530 °C no momento em que a espessura desejada é atingida e a deposição suspensa. O aumento da temperatura de crescimento continua até 630 °C (ou 700 °C, na segunda série de amostras), quando é crescida a próxima camada de GaAs, com 16 nm. A camada de GaAs a baixa temperatura (490-530 °C) é essencial para evitar que todo o índio seja removido em altas temperaturas e, caso haja pontos quânticos formados, realizar o *indium flush* (técnica descrita na seção 2.5). O objetivo de depositar camadas de InAs por diferentes tempos é observar as mudanças que decorrem do aumento das suas espessuras. Após repetir quatro vezes a sequência de camadas descrita no parágrafo anterior, é depositada uma camada de InAs que ficará exposta no topo da amostra, e não contribui para a fotoluminescência devido à recombinação não radiativa na superfície, depositada apenas para permitir medidas de microscopia de força atômica (AFM, *do inglês atomic force microscopy*).

A nomenclatura oficial das amostras é sequencial e baseada na ordem de fabricação. O prefixo “NR” significa “Novo Reator” em referência ao equipamento instalado no LabSem desde o ano de 2012, em oposição ao primeiro reator, instalado na década de 1990. É possível perceber que as amostras fabricadas com o GaAs a 700 °C são posteriores às demais e isso se deve ao fato do projeto das amostras ser um processo iterativo, no qual os resultados obtidos através da caracterização influenciam e guiam o crescimento das amostras seguintes. O trabalho realizado por outros pesquisadores do laboratório com as células solares de pontos quânticos mostrou que melhores resultados e maior eficiência eram obtidos para temperaturas de deposição do GaAs mais altas [33,2].

Tempo de deposição InAs (s)	Nomenclatura oficial		Nomenclatura simplificada	
	Temperatura de deposição GaAs (°C)			
	630	700	630	700
3,6	NR0325	NR0423	3.6-630	3.6-700
4,8	NR0323	NR0465	4.8-630	4.8-700
6,0	NR0324	NR0466	6.0-630	6.0-700
7,2	NR0329	NR0427	7.2-630	7.2-700
8,4	NR0330	NR0467	8.4-630	8.4-700
9,6	NR0331	NR0428	9.6-630	9.6-700
10,8	NR0358	NR0468	10.8-630	10.8-700
12,0	NR0347	NR0425	12.0-630	12.0-700

Tabela 3: Nomenclatura das amostras caracterizadas.

Para facilitar a compreensão do leitor e simplificar a apresentação de resultados, foi desenvolvida uma nomenclatura simplificada baseada somente no tempo de deposição de InAs e temperatura de deposição de GaAs. A tabela 3 apresenta as duas nomenclaturas utilizadas para as amostras crescidas e caracterizadas.

2.4.

Stranski-Krastanov

Para a criação dos pontos quânticos desejados, foi utilizado o método Stranski-Krastanov, que consiste na deposição epitaxial de materiais com parâmetros de rede diferentes para que ocorra a nucleação e formação de pontos quânticos, de acordo com o diagrama da figura 8. Inicialmente a deposição de material acontece em modo bidimensional, estável, com átomos se acomodando em uma rede cristalina com parâmetro de rede do substrato no plano de crescimento, o que causa acúmulo de energia elástica. Com o aumento de espessura da camada, o crescimento passa a acontecer em modo metaestável, pois a energia acumulada já ultrapassa o limite de estabilidade (definido como a energia das camadas após a formação dos pontos quânticos e o relaxamento do material), mas ainda não atingiu o nível crítico para dar início à nucleação. Quando se atinge a energia crítica (ou de ativação, E_A) ocorre a nucleação e o InAs assume um parâmetro de rede mais próximo do natural (6,058 Å) em pequenas regiões, dando origem a pontos onde será mais favorável a deposição de InAs. Nestas regiões se formarão os pontos quânticos a partir do InAs introduzido pelos gases precursores e também do que difundirá das regiões onde o material está mais tensionado.

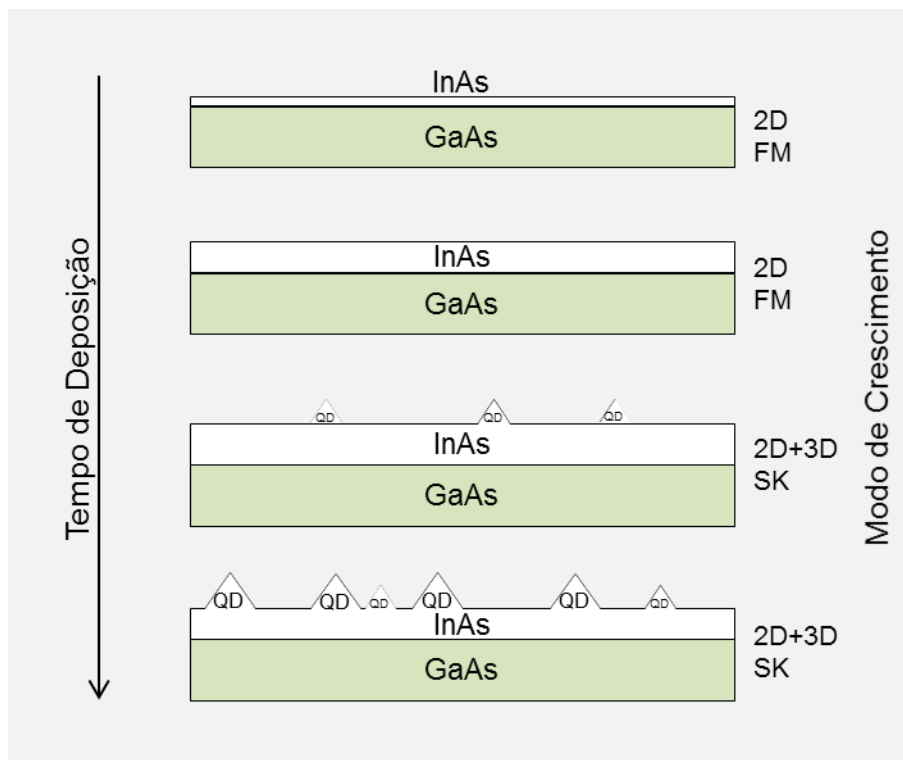


Figura 8: Evolução do modo de crescimento em função do tempo de deposição de InAs.

Após início do processo de nucleação, a adição de material não mais aumenta a energia elástica da camada, pois os átomos se agruparão nos pontos quânticos, energeticamente mais favoráveis do que as regiões tensionadas da camada bidimensional anteriormente formada. Esta camada que permanece após a formação dos pontos quânticos é denominada camada de molhamento (do inglês, *wetting layer*) [30]. A figura 9 mostra a energia elástica nas camadas da amostra em função do tempo de deposição.

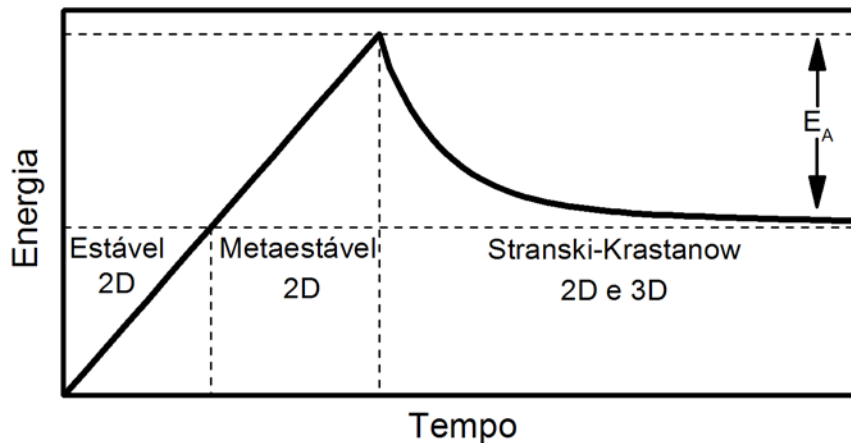


Figura 9: Variação da energia elástica no material em função do tempo de deposição.

Os materiais usados, GaAs e InAs, apresentam parâmetros de rede (a_0) de 5.65 Å e 6.28 Å, respectivamente, um descasamento de 7% [27] quando InAs é depositado sobre o substrato de GaAs. A espessura crítica de uma camada de InAs sobre GaAs antes de ocorrer a nucleação depende do método de fabricação das amostras, sendo possível encontrar na literatura valores de 2 ou 3 ML [34,35] e até maiores do que 3 ML [36,37], dependendo da técnica de crescimento, se MOVPE, MBE (do inglês, *molecular beam epitaxy*) ou MEE (do inglês, *migration enhanced epitaxy*).

Existem incertezas com relação à composição da camada de molhamento e dos PQs. De acordo com um estudo, a grande diferença de parâmetros de rede favorece a formação inicial de uma liga ternária, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x \approx 0,82$), na camada de molhamento com uma população quase exclusiva de In após a deposição de uma monocamada, o que forneceria material aos pontos quânticos [32]. Agarwal *et al.* mostram que ocorre a interdifusão entre In e Ga mesmo a temperaturas de 600 °C e apresentam perfis da concentração na proximidade das barreiras de potencial [38]. Nas simulações, seção 3.3, são consideradas diferentes proporções de In e Ga para identificar o efeito da mudança de composição nos níveis de energia criados na estrutura semicondutora. Na seção 2.7 é calculado o comprimento de difusão esperado para os átomos de In/Ga nas barreiras.

É importante ressaltar que os pontos se formam de maneira auto-organizada, não seguindo um padrão espacial definido na superfície da amostra. Outras técnicas de fabricação de pontos quânticos utilizam padrões feitos por feixe de íons focados, impressão direta ou litografia óptica, por exemplo, porém existe um alto custo associado a estas técnicas, o que as torna indesejáveis para a produção em larga escala dos dispositivos [20]. A técnica SK reduz consideravelmente os custos e o tempo de processamento de uma amostra, em relação às outras técnicas.

2.5.

Indium flush

Objetivando limitar a altura dos pontos quânticos e aumentar a sua uniformidade, durante o crescimento foi realizado o procedimento denominado *indium flush* (remoção de índio, em tradução livre do inglês) [39], ilustrado na figura 10.

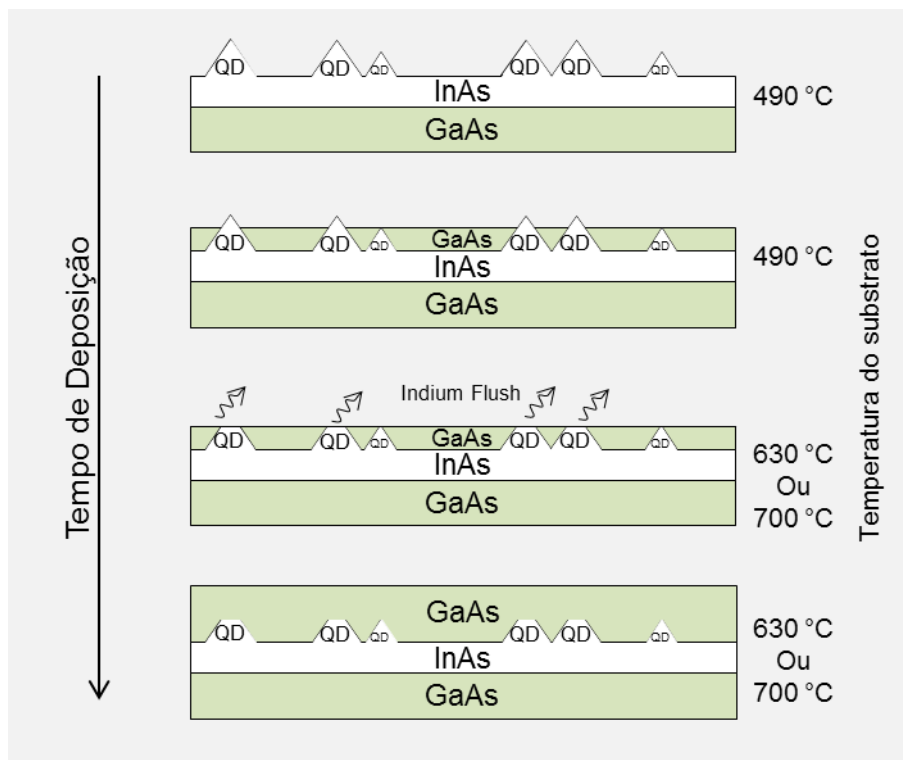


Figura 10: Esquema de etapas do *indium flush* em função do tempo de crescimento.

Nas amostras fabricadas para este estudo, após o crescimento de uma camada de pontos quânticos de InAs à baixa temperatura (490 °C), é depositada uma fina camada de GaAs (4 nm) ao mesmo tempo que a temperatura aumenta (ao término do crescimento desta camada a temperatura é de aproximadamente 530 °C) e então a deposição é suspensa (mantendo um fluxo de arsina na câmara) até que sejam atingidos 630 °C ou 700 °C, dependendo da família de amostras (ver tabela 3). Com o aumento de temperatura, o In que não foi coberto pela camada de GaAs, do topo de pontos quânticos com altura maior do que 4 nm, é removido da amostra, limitando a altura da camada de InAs. Este processo também minimiza a interdifusão entre In e Ga, que poderia trazer variações à composição da liga e reduzir a uniformidade da emissão do PQ [40]. O formato dos pontos sofre uma alteração e eles de pirâmides, passam a se assemelhar a discos ou lentes. Após tempo suficiente para que ocorra a remoção do índio, tipicamente alguns minutos, é depositada uma camada mais espessa (16 nm) de GaAs que vai cobrir os pontos e permitir que a deposição seguinte de InAs ocorra em uma superfície mais uniforme, com menos defeitos propagados.

É importante perceber que a deposição de uma fina camada (4 nm) de GaAs não irá cobrir totalmente os pontos de InAs, pois a diferença de parâmetro de rede entre os materiais torna a região superior dos PQs energeticamente desfavorável à

deposição, de maneira que a camada de cobrimento se forma em torno do ponto e não sobre ele.

Caso a altura dos pontos depositados inicialmente seja maior do que a espessura da camada de recobrimento e não seja feito o *indium flush*, durante a deposição da camada seguinte poderá ocorrer um empilhamento dos PQs, modificando a estrutura de um ponto isolado em cada camada para dois pontos ligados na direção do eixo de crescimento. Em casos extremos, onde a separação entre as camadas é muito pequena, o empilhamento pode levar à criação de um nanofio. No caso das amostras deste estudo, a união dos PQs entre camadas é indesejada, pois seriam modificados os níveis de energia existentes na estrutura, introduzindo transições diferentes das projetadas para a criação da banda intermediária. O empilhamento de pontos quânticos também é acompanhado por um aumento na área daqueles depositados posteriormente, quando comparadas a pontos completamente separados [39]. Através da análise de imagens de AFM e fotoluminescência é possível comparar amostras onde houve ou não a realização da técnica, o que revela o aumento na uniformidade de tamanho dos PQs formados, redução dos defeitos de discordâncias e prevenção de coalescência de pontos quando é feito o *indium flush* [41].

2.6.

Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *transmission electron microscopy*) são de altíssima resolução, capazes até de definir átomos individuais, o que é extremamente relevante para a pesquisa na área de nanotecnologia, uma vez que se lida com estruturas que contém poucos átomos. As figuras 11 e 12 ilustram os conceitos apresentados nas seções anteriores, aproximando o leitor às amostras fabricadas e suas estruturas.

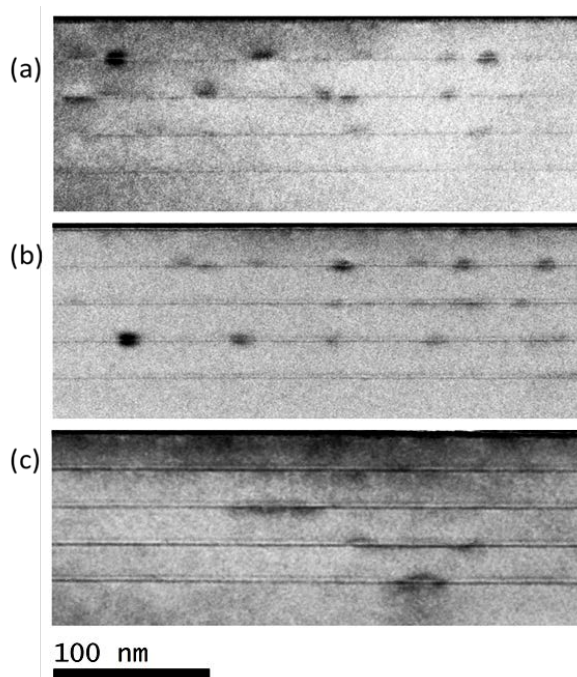


Figura 11: Imagem de TEM das amostras 8.4-630 (a), 9.6-630 (b) e 12.0-630 (c).

Na figura 11 são mostradas seções retas (a), (b) e (c) das amostras 8.4-630, 9.6-630 e 12.0-630 respectivamente. O eixo de crescimento epitaxial é vertical e as camadas superiores são as últimas depositadas. É possível visualizar o topo da camada buffer de GaAs, na parte inferior das imagens, e acima dela as quatro camadas de InAs (mais finas e escuras) e GaAs (mais espessas e claras) intercaladas. Devido à necessidade de preparação da amostra para TEM, não é possível analisar a quinta camada de InAs (superior). Nas imagens (a) e (b) é possível verificar a formação de PQs a partir da segunda camada de InAs depositada, com diâmetros entre 10 e 25 nm.

Na amostra 12.0-630 (imagem c) são formados PQs maiores do que os das outras amostras e que surgem a partir da primeira camada. Suas alturas são claramente limitadas pelo *indium flush*, enquanto o diâmetro chega a ultrapassar os 50 nm, formando discos achatados. Em nenhuma das imagens são observadas falhas de discordâncias, indicando que a qualidade cristalina da amostra é satisfatória e a diferença de parâmetro de rede entre os materiais foi suficiente para a formação de pontos quânticos, mas não defeitos estruturais.

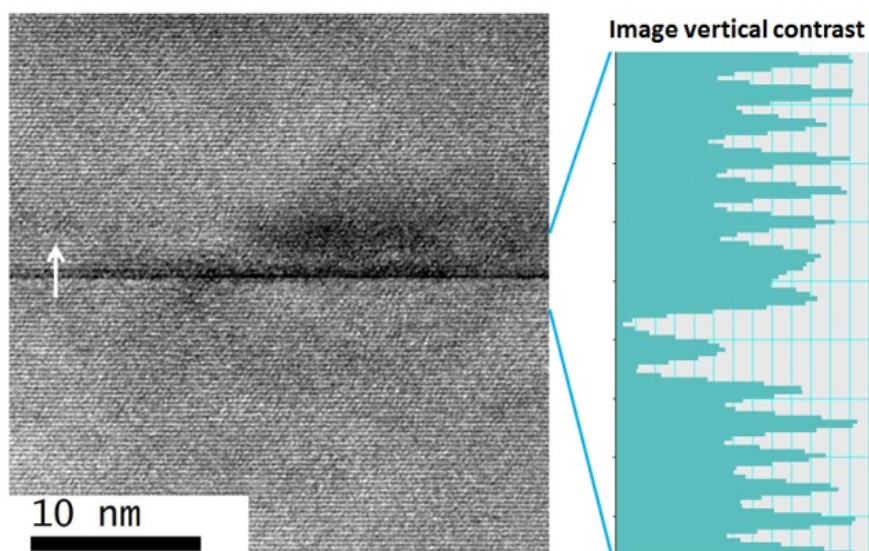


Figura 12: Imagem de um ponto quântico e camada de molhamento da amostra 12.0-630 com análise do contraste no eixo de crescimento.

A figura 12, também da amostra 12.0-630, permite uma visão detalhada de um ponto quântico associado ao contraste vertical da camada de molhamento. Ao centro da figura, na região mais escura, é possível identificar um PQ com aproximadamente 10 nm de diâmetro. Não é possível afirmar que esse seja o diâmetro real do ponto, uma vez que é observada a seção reta de sua estrutura, não necessariamente dividida exatamente ao meio.

A linha horizontal mais escura é a camada de molhamento com duas monocamadas de espessura, como é possível observar pelos vales de menor contraste no gráfico adjacente à imagem. Sua espessura será verificada através das medidas de fotoluminescência, apresentadas no próximo capítulo, e comparações com simulações da estrutura semicondutora.

2.7.

Interdifusão In/Ga

Durante a deposição dos materiais semicondutores, a amostra está submetida a temperaturas que podem atingir os 700 °C, tornando o processo de interdifusão dos átomos significativo. Pode ocorrer a formação de uma liga ternária $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ na interface InAs/GaAs, devido à migração dos átomos de In e Ga. Na seção 2.4 um motivo para a formação de uma liga ternária já foi mencionado, a diferença de parâmetros de rede. Nesta serão calculados os valores médios esperados do comprimento de difusão dos átomos, baseando-se somente no coeficiente de interdifusão em função da temperatura e do tempo durante a fabricação das amostras.

Os cálculos se baseiam no trabalho de Iikawa *et al.* [42], onde os autores obtêm o coeficiente de interdifusão para In/Ga na interface InGaAs/GaAs a partir da fotoluminescência de poços quânticos finos e sua comparação com as energias dos estados de elétrons e buracos obtidas pela solução da equação de Schrödinger considerando tensão e distribuição de In de acordo com a interdifusão.

A curva de temperatura da amostra em função do tempo é dada pelo sistema do reator MOVPE, a partir dela se faz o cálculo de coeficiente de interdifusão em função do tempo utilizando a fórmula apresentada em Iiwaka *et al.*:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (2.1)$$

Onde **D** é o coeficiente de interdifusão ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), **k** a constante de Boltzmann ($\text{eV}.\text{K}^{-1}$), **E_A** a energia de ativação do processo de interdifusão (eV) e **T** a temperatura (K). Os valores de **D₀** e **E_A** são $4,27 \cdot 10^8 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ e 2.07 eV, respectivamente. A uma temperatura constante é possível obter a distância de difusão utilizando a seguinte fórmula:

$$L_D = \sqrt{D * t} \quad (2.2)$$

Onde **L_D** (cm) é o comprimento de difusão, **D** o coeficiente de interdifusão a uma temperatura e **t** o tempo que a amostra ficou sob aquela temperatura. Para obter **L_D** foi calculada a integral da curva de coeficientes de interdifusão ao longo do tempo e então a raiz quadrada do valor obtido.

Da primeira à quarta camada das amostras da série “-630”, os comprimentos de difusão calculados são, respectivamente: 1,13 Å, 0,99 Å, 0,81 Å e 0,58 Å. O mesmo cálculo é realizado para as amostras da série “-700”: 3,03 Å, 2,63 Å, 2,15 Å e 1,55 Å. Este resultado mostra que nas amostras que tiveram o GaAs depositado a 700 °C o comprimento de difusão dos átomos de In e Ga é aproximadamente três vezes maior (para um mesmo tempo de deposição) do que nas demais, indicando que um número maior de átomos poderá se deslocar, efetivamente aumentando a probabilidade de se formar uma liga ternária em vez de compostos binários. É importante perceber que este valor é diferente para cada camada de InAs, pois as depositadas posteriormente ficam menos tempo expostas às altas temperaturas, logo apresentam comprimentos de difusão menores.

Por causa da interdifusão, é esperado um aumento na energia de emissão de fotoluminescência para as amostras depositadas a temperatura mais alta, porém esta variação deve ser inferior a 20 meV [43]. A mudança nos níveis de energia é representada na figura 13, sendo E_Q a energia do nível fundamental em uma estrutura que não sofreu interdifusão e E_D a energia do mesmo nível após a interdifusão de In/Ga.

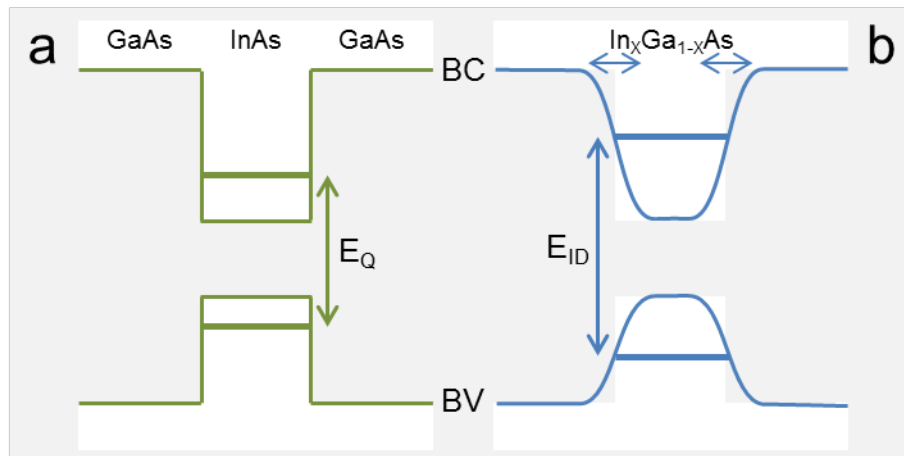


Figura 13: Níveis de energia antes (a) e depois (b) do processo de interdifusão.

3

Caracterização: resultados e discussão

Após a fabricação das amostras semicondutoras, é necessário caracterizá-las para que seja determinado se suas características ópticas, eletrônicas e morfológicas correspondem ao esperado. Nas amostras aqui caracterizadas, desejava-se identificar uma mudança no modo de crescimento de bidimensional a tridimensional através da análise das energias dos picos de emissão de fotoluminescência (PL, do inglês *photoluminescence*) e das imagens obtidas por AFM. A comparação da PL com simulações é realizada para melhor compreender a evolução da morfologia das amostras em função do tempo de deposição.

Neste capítulo são apresentados somente os resultados das medidas realizadas, enquanto a teoria dos métodos de caracterização é apresentada em anexo, caso o leitor ainda não a conheça ou deseje relembrar os conceitos básicos.

3.1.

Fotoluminescência

A principal medição realizada neste trabalho foi o espectro de fotoluminescência a baixa temperatura (16 K), que objetiva identificar a energia e a intensidade das transições radiativas e pode ser comparada a simulações (apresentadas na seção 3.3), permitindo uma boa estimativa da espessura dos poços quânticos e dimensão dos pontos quânticos formados na estrutura.

Dois picos de baixa intensidade foram identificados em todas as amostras, com energia de aproximadamente 1,495 eV e 1,515 eV; para identificar suas naturezas, foram medidos em função da potência de excitação do laser.

Uma medida qualitativa de homogeneidade foi realizada em algumas amostras através da PL em diversos pontos, identificando regiões que apresentavam mais ou menos pontos quânticos, de acordo com a intensidade dos picos de baixa energia.

Os espectros foram medidos somente nas faixas de energia onde havia algum sinal, logo onde não é mostrada a curva, não há emissões. Todas as energias apresentadas são obtidas a partir do ajuste de curvas de Voigt (ver anexos 5.1 e 5.3) ao espectro de PL.

3.1.1.

Baixa temperatura

Analisando os espectros de PL das amostras da série “-630” de acordo com o tempo de crescimento (figura 14), é possível identificar que a 3.6-630 apresenta o pico de mais alta energia, em 1,494 eV. A seguinte, 4.8-630, apresenta um pico em 1,477 eV. Ao aumentar em 1,2 segundos o tempo de deposição, amostra 6.0-630, a

energia do pico de PL não é reduzida significativamente, sendo aproximadamente 1,475 eV. A 7.2-630 apresenta dois picos de emissão: o mais intenso com 1,412 eV e o menos intenso com 1,446 eV.

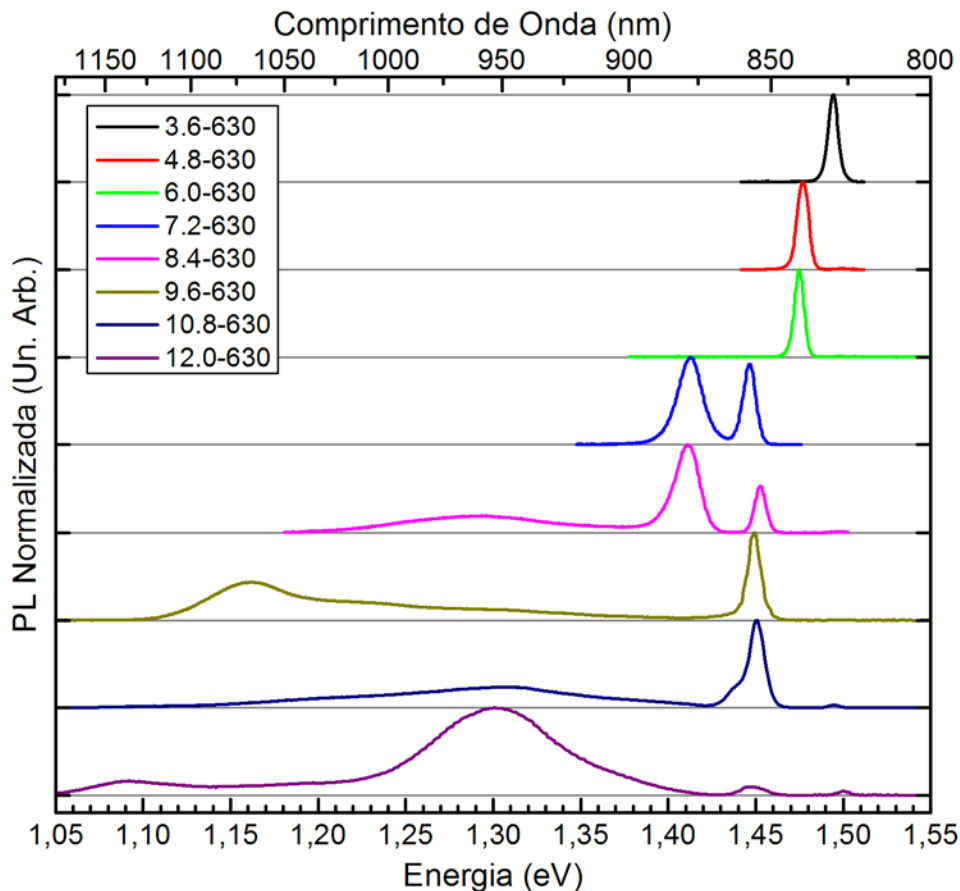


Figura 14: Espectro de fotoluminescência a 16 K das amostras crescidas a 630 °C.

A redução na energia de emissão em função do aumento do tempo de deposição advém de um aumento na espessura da camada de InAs, que forma um poço quântico. Nas quatro amostras de menor tempo de deposição ainda não se formam pontos quânticos com densidade suficiente para que seja detectada a sua emissão por fotoluminescência, embora alguns apareçam nas imagens de AFM (seção 3.2).

A existência de um espectro com duas emissões em energias distintas, como no caso da amostra 7.2-630, indica que durante o crescimento foram formadas ilhas com espessuras que diferem em uma monocamada [44] ou estas emissões são provenientes de diferentes camadas depositadas que apresentaram uma diferente espessura da camada de molhamento.

A amostra 8.4-630 emite PL em 1,410 e 1,453 eV, correspondentes a um poço quântico e à camada de molhamento, respectivamente, como na amostra 7.2-630. É a primeira a emitir em energias menores do que 1,35 eV, apresentando uma faixa de emissões até 1,2 eV. A grande largura dos picos de menor energia (com largura a meia altura maior que 100 meV, em comparação a 10 meV na média para os picos previamente apresentados), é evidência da formação de pontos quânticos [20], ainda que de baixa densidade, indicada pela baixa intensidade da emissão. Teoricamente a emissão de um ponto quântico deveria ser mais estreita em energia

do que a de um poço quântico, porém esse só é o caso para um conjunto pequeno de pontos [45]. Nas amostras aqui estudadas, existe um conjunto grande de PQs que apresenta tamanhos diferentes entre si, mas obedece a uma distribuição, como é mostrado na caracterização por AFM. A variedade de tamanho dos PQs cria uma larga faixa de emissões, sendo as de maior energia correspondentes a pontos menores e as de menor energia a pontos maiores. O observado através da PL são todas as emissões radiativas do conjunto de PQs (entre 10^4 e 10^5) sob incidência do laser.

É importante perceber que somente nas amostras 7.2-630 e 8.4-630 aparecem dois picos estreitos, indicando a existência de grandes áreas (maiores que o raio de Bohr do éxciton, lateralmente) com espessuras diferentes em uma monocamada. Nas amostras que tiveram o InAs depositado por mais tempo, a camada de maior espessura, correspondente ao pico em 1,412 eV, não mais existe, pois a formação de pontos quânticos ocorre em todas as camadas e cria regiões para onde é mais favorável a migração do In, conforme o explicado na seção 2.4. O material das camadas mais espessas tem mais tempo para se reorganizar e passa a integrar os PQs, deixando somente uma camada de molhamento, mais fina, responsável pelo pico de emissão em 1,45 eV.

Com o aumento do tempo de deposição, amostra 9.6-630, ocorre um grande aumento na intensidade das emissões atribuídas a pontos quânticos, assim como uma redução das suas energias, sendo mais representativas em torno de 1,17 eV. O pico da camada de molhamento apresenta energia e largura, 1,45 eV e 10,3 meV, respectivamente, muito semelhantes às da emissão de mais alta energia da amostra 8.4-630, indicando que foram formadas camadas com espessuras quase idênticas. A grande intensidade de emissões em baixas energias não é verificada nas outras amostras, indicando que pequenas variações não identificadas no crescimento epitaxial possam ter causado a formação de pontos quânticos maiores do que os de todas as outras amostras. Também é identificada uma grande largura das emissões de baixa energia, correspondentes a PQs não uniformes em tamanho.

A amostra 10.8-630 apresenta emissão de alta energia com características semelhantes às 8.4-630 e 12.0-630, porém os pontos quânticos têm emissão em menor intensidade, correspondente a uma densidade reduzida. Isto não era esperado, pois o aumento no tempo de deposição deveria aumentar a densidade dos pontos, conforme o que as imagens de AFM revelam. A causa exata deste fenômeno não é conhecida, mas pode estar relacionada às condições de crescimento, como tempo insuficiente para a completa formação dos pontos ou baixa homogeneidade, que pode resultar em uma medida de PL realizada em uma região com menos PQs do que a média.

A última amostra em tempo de crescimento, 12.0-630, apresenta um pico muito intenso em baixas energias, sendo a primeira amostra a demonstrar emissões de pontos quânticos mais intensas do que as da camada de molhamento. A presença de uma emissão intensa em torno de 1,09 eV pode ser atribuída a uma família de pontos quânticos maiores (apesar da utilização do método *indium flush*, que limitaria a altura dos PQs).

Na figura 15 pode ser vista a mudança no espectro de fotoluminescência que ocorre quando a amostra é submetida a uma temperatura mais elevada durante as etapas do *indium flush* e deposição do GaAs. As linhas cheias representam as

amostras com GaAs depositado a 700 °C e as linhas tracejadas mostram os mesmos espectros de PL da figura 14, para comparar as alterações.

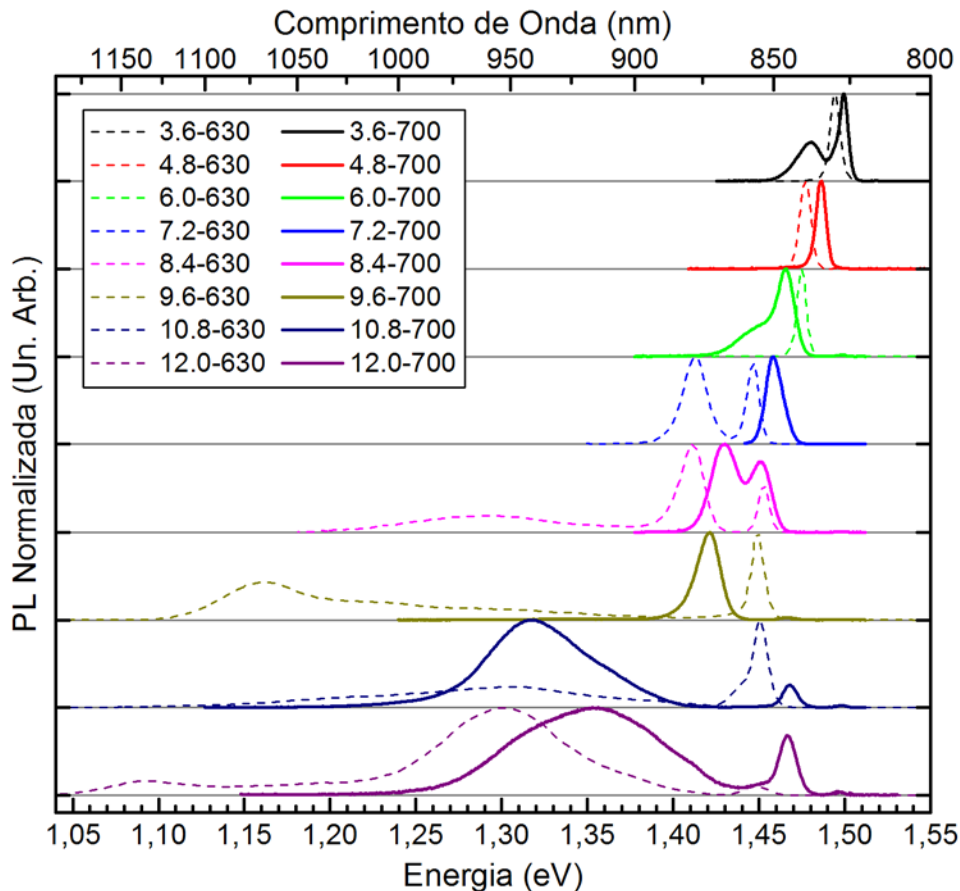


Figura 15: Espectro de fotoluminescência a 16 K de todas as amostras.

A amostra 3.6-700 apresenta um espectro com dois picos, sendo o mais intenso de energia mais alta, 1,479 eV, enquanto o menos intenso tem energia de 1,499 eV. A presença de dois picos em energias distintas é atribuída à existência de camadas com diferentes espessuras e à formação de uma liga ternária nas primeiras camadas depositadas, submetidas a maiores temperaturas por mais tempo. O espectro da amostra seguinte, 4.8-700, apresenta somente um pico em 1,486 eV, mais estreito que os demais, indicando uma melhor qualidade cristalina e camadas com espessuras mais uniformes. A amostra 6.0-700 emite PL em duas energias, 1,451 eV e 1,466 eV. Passando a 7.2-700, somente um pico é observado, em 1,459 eV. Nestas amostras, assim como nas crescidas a temperatura mais baixa por tempos semelhantes, ainda não é observada PL de pontos quânticos.

Passando a amostra 8.4-700, novamente são identificados dois picos, com energias de 1,430 e 1,451 eV, porém não é observada emissão abaixo de 1,35 eV como na amostra 8.4-630, indicando que o aumento da temperatura influencia o processo de formação dos PQs. A primeira amostra que apresenta emissão significativa na região de menor energia é a 9.6-700 (ver espectro detalhado no anexo 5.3), mostrando uma banda de emissões até 1,25 eV de baixa intensidade, que é atribuída à formação de PQs. Na faixa de energias próximas ao *gap*, é observado somente um pico largo em 1,421 eV, proveniente do poço quântico de InAs.

Apesar de alguns espectros apresentarem dois picos, é importante perceber que a energia do pico de maior intensidade decresce de forma monótona com o aumento do tempo de deposição, desde a amostra 3.6-700 até a 9.6-700, indicando que os poços quânticos são sempre mais espessos com o aumento do tempo de deposição, o que é esperado. A emissão em duas energias diferentes pode ser causada por uma variação na espessura das diferentes camadas depositadas, assim como ocorreu nas amostras 7.2-630 e 8.4-630. As amostras 10.8-700 e 12.0-700 já apresentam picos de poço quântico mais estreitos e em uma energia mais alta, correspondendo a uma camada de molhamento completa, o que ocorre após a formação dos pontos quânticos, ou ao aumento da energia de transição por causa da maior interdifusão nas interfaces.

As amostras 10.8-700 e 12.0-700 apresentam curvas muito semelhantes, com um pico de baixa energia correspondente às emissões do conjunto de PQs e um pico estreito em 1,468 eV. Ao ajustar curvas às emissões de baixa energia, é possível identificar que uma só curva não satisfaria o contorno do pico, sendo necessárias três para o melhor ajuste à emissão de PQs na amostra 10.8-700 e duas para a 12.0-700. As energias centrais são 1,281 eV, 1,315 eV e 1,355 eV na primeira e 1,307 eV e 1,358 eV na segunda. Este resultado mostra que o aumento no tempo de deposição favorece a formação de pontos mais homogêneos e menores, pois a largura da emissão diminui e a energia aumenta.

Comparando diretamente os resultados obtidos com a deposição do GaAs em duas temperaturas diferentes, é evidente que o aumento de temperatura causa um aumento na uniformidade de tamanho dos PQs, uma vez que nos espectros das amostras 10.8-700 e 12.0-700 não mais são observadas emissões em energias tão baixas quanto naquelas com GaAs depositado a 630 °C. Esta mudança no espectro também é evidência de que o *indium flush* reduz a altura dos maiores pontos, que rege a posição do pico de emissão dos PQs. Quantitativamente, nas amostras crescidas a uma temperatura mais baixa, as larguras a meia altura das curvas ajustadas às emissões de PQs são entre 108 e 160 meV, enquanto nas demais as larguras estão entre 50 e 86 meV, uma redução aproximada de 50%.

Uma característica interessante da camada de molhamento é observada a partir da energia de sua emissão após a formação dos PQs. Nas amostras 9.6-630, 10.8-630 e 12.0-630, ela é observada em 1,45 eV, enquanto nas 10.8-700 e 12.0-700, em 1,468 eV. O aumento de energia nas amostras submetidas às temperaturas mais altas pode ser atribuído a uma mudança na composição do material, uma vez que a interdifusão In-Ga é maior, como pode ser identificado através das simulações na seção 3.3.

A transição do modo de crescimento bidimensional para tridimensional é observada da amostra 7.2-630 para a 8.4-630 e da amostra 8.4-700 para a 9.6-700, através do surgimento de emissões de baixa energia dos pontos quânticos, estruturas tridimensionais que são formadas através do método de crescimento SK. Como previsto na teoria deste método de crescimento, primeiramente ocorre a formação de uma fina camada de InAs, identificada nos espectros de PL pelas emissões de mais alta energia das amostras com material depositado por até 6,0 segundos. Em seguida é formada uma camada com a espessura maior que àquela atribuída a camada de molhamento, emitindo fotoluminescência em energias menores do que 1,45 eV, como nas amostras 7.2-630 e 8.4-630. Quando ocorre um aumento no tempo de deposição, são nucleados os pontos e o material das camadas mais

espessas, formadas em regime se junta aos PQs, minimizando a energia total da camada, como pode ser observado a partir do surgimento das emissões de baixa energia. Associado a esse processo, ocorre um aumento de energia dos picos mais finos, provenientes de uma camada de molhamento de InAs que perdeu espessura em relação àquelas das amostras anteriores, como pode ser identificado na transição das amostras 8.4-630 a 9.6-630. Esta espessura da camada de molhamento após a formação de PQs é a final e a introdução de mais material no sistema somente aumentará a dimensão dos pontos quânticos. A análise do espectro de PL está de acordo com a figura 9, sendo a região “estável” representada pelas amostras com tempo de deposição de até 6,0 segundos, a região “metaestável” pelas amostras 7.2-630, 8.4-630, 8.4-700, 9.6-700 e a “Stranski-Krastanov” pelas demais amostras, onde já ocorreu a formação de PQs e redução da espessura da camada de molhamento.

A diferença de natureza das emissões é mais evidente quando se observa a largura a meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) das curvas ajustadas aos espectros, em função das suas energias centrais. Na figura 16 são mostrados todos os dados (energia e FWHM de todos os picos ajustados), sendo possível observar os agrupamentos formados por emissões da mesma natureza.

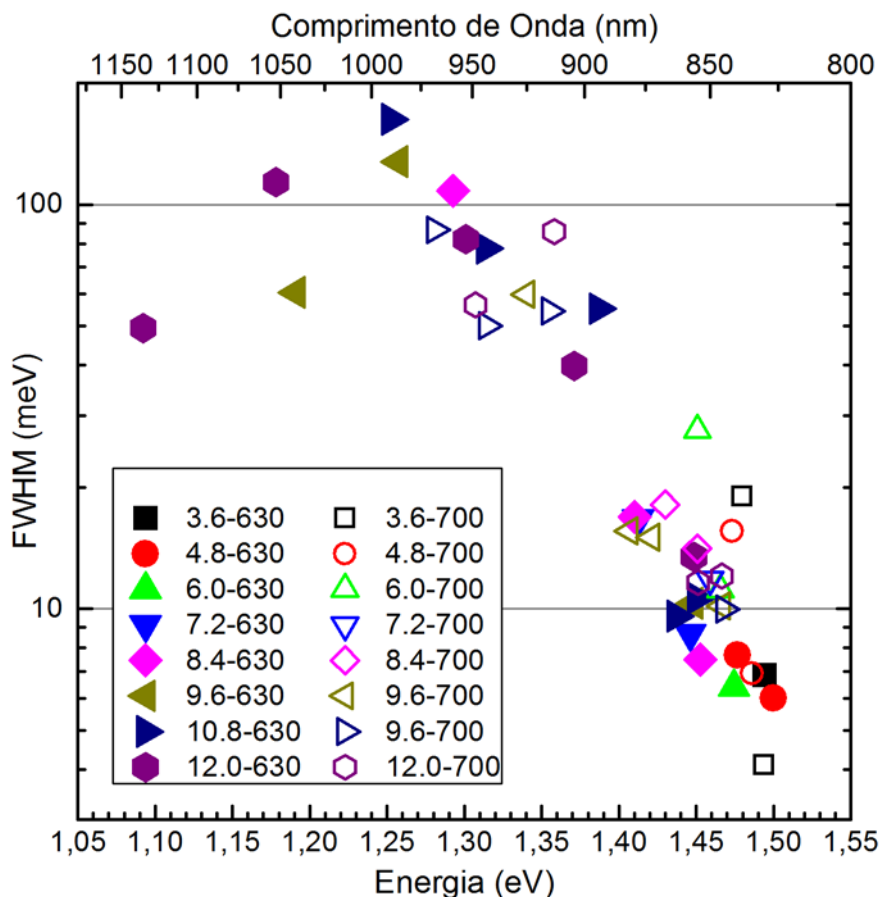


Figura 16: FWHM das curvas ajustadas aos espectros de PL em função das suas energias centrais.

A figura 16 revela que existem duas naturezas de emissão que, a título somente de classificação, podem ser separadas em dois grupos: as de pontos quânticos, na parte superior esquerda do gráfico, caracterizadas pela energia menor que 1,4 eV e largura a meia altura maior que 30 meV, e as restantes, provenientes

de poços quânticos e camada de molhamento, agrupadas à direita embaixo. É necessário destacar que o gráfico apresenta muitos pontos sobrepostos e pode ser de difícil leitura, porém a intenção da análise deste gráfico não é identificar a energia de cada ponto, embora seja possível fazê-lo, mas demonstrar que, através da fotoluminescência e sua análise por ajuste de curvas, é possível distinguir a natureza da emissão somente com um método de caracterização óptico, sem a necessidade das imagens de microscopia.

As curvas de fotoluminescência mostradas nas figuras 14 e 15 com as curvas ajustadas para identificar os picos apresentados na figura 16 estão incluídas no anexo 5.3.

3.1.2.

Homogeneidade

Buscando avaliar qualitativamente a homogeneidade da amostra, foram obtidos espectros de fotoluminescência em vários pontos de uma mesma amostra (mantendo constantes todas as outras condições). Esta medição indica se há uma diferença na densidade de pontos quânticos ou espessura das camadas, comparando a energia e a intensidade relativa entre os diversos picos de emissão de uma mesma amostra.

As medidas foram realizadas com espaçamento de 0,5 mm de um ponto a outro, sempre ao longo de um mesmo eixo. As curvas apresentadas são normalizadas, pois o deslocamento da amostra pode causar alterações absolutas na intensidade de emissão, porém o mais importante é a diferença de intensidade relativa entre os picos e a sua energia, sendo ambas as informações preservadas após a normalização.

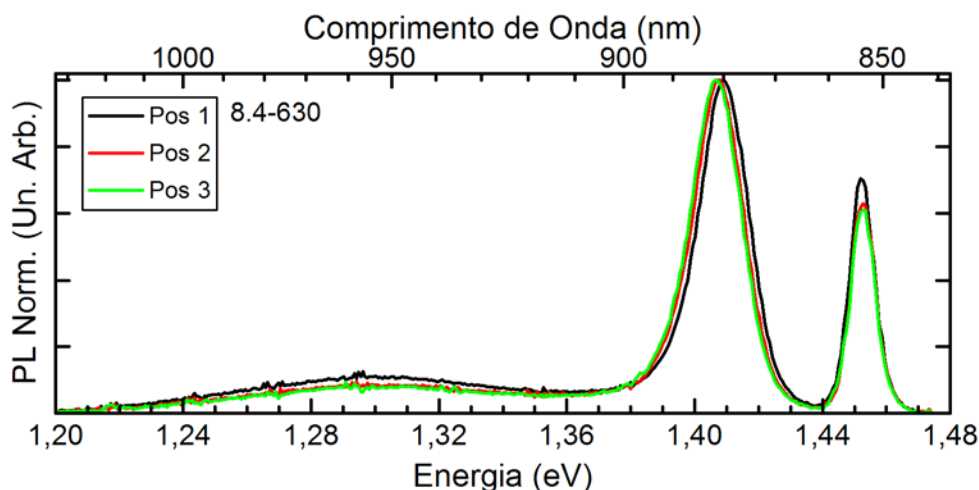


Figura 17: PL da amostra 8.4-630 em três pontos.

A figura 17 apresenta o espectro de fotoluminescência da amostra 8.4-630 em três pontos. Nos pontos 2 e 3 se apresentam características praticamente idênticas, porém no ponto 1 a intensidade das emissões de PQs (1,3 eV) e da camada de molhamento (1,45 eV) é maior, indicando que nessa região ocorreu a formação de mais pontos quânticos em detrimento da área das regiões com espessura maior do que a crítica.

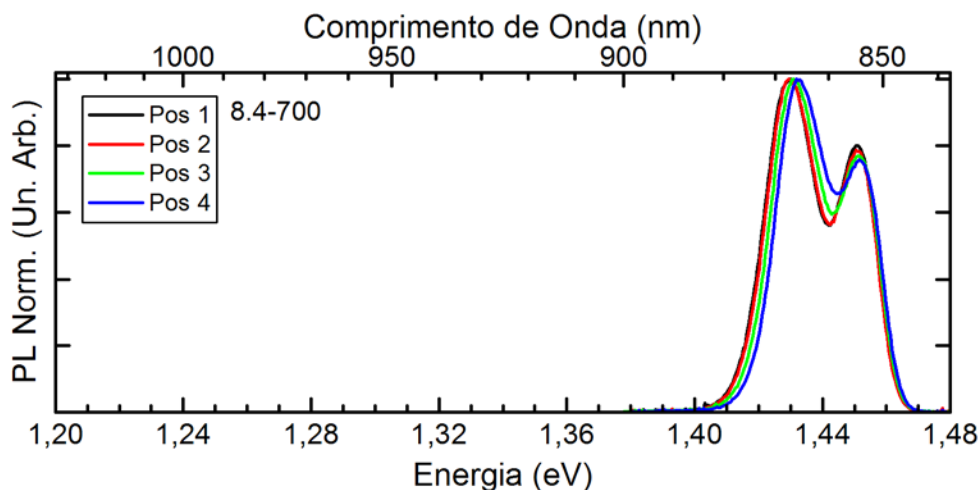


Figura 18: PL da amostra 8.4-700 em quatro pontos.

A amostra 8.4-700 tem seu espectro apresentado na figura 18, exibindo uma menor separação em energia dos picos no ponto 4, em relação ao ponto 1. Esta característica indica que no ponto 1 o tamanho médio das ilhas de espessuras diferentes é maior do que no ponto 4, embora a homogeneidade da amostra seja muito boa e as diferenças sutis. Caso as ilhas de diferentes espessuras fossem muito pequenas, da ordem do raio de Bohr, somente um pico seria observado.

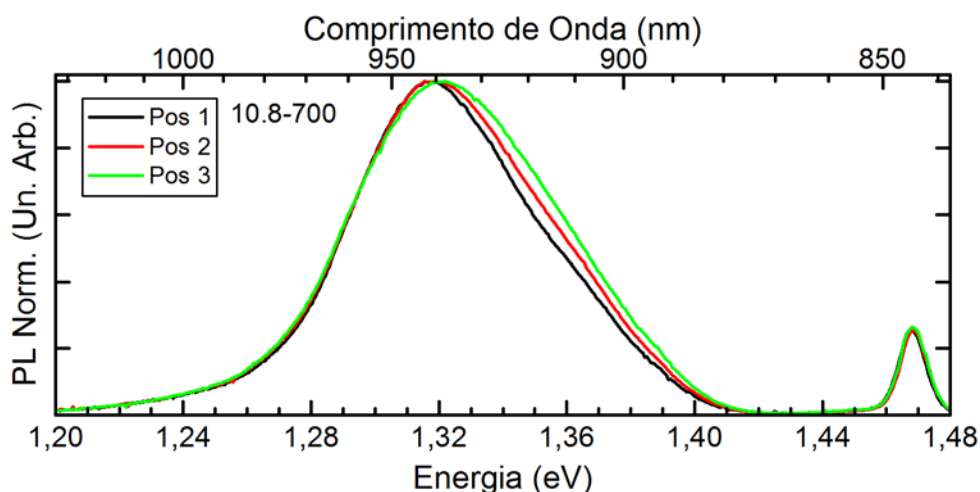


Figura 19: PL da amostra 10.8-700 em três pontos.

Na figura 19 pode ser observado o espectro de PL da amostra 10.8-700, apresentando três pontos com emissões muito parecidas, embora da posição 1 a 3 se observe um deslocamento em energia em torno do pico em 1,32 eV, sugerindo que os pontos quânticos formados na região 3 sejam menores, logo emitam PL com energia mais alta.

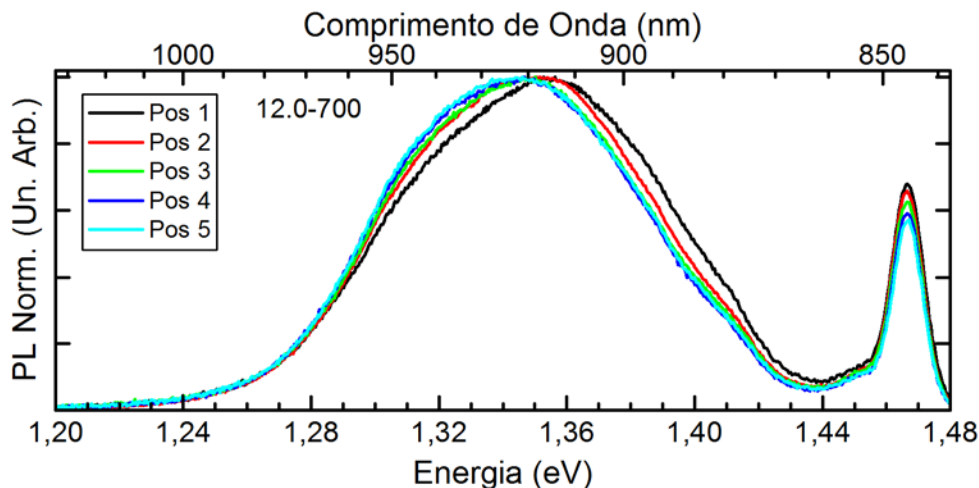


Figura 20: PL da amostra 12.0-700 em cinco pontos.

Na PL da amostra 12.0-700, apresentada na figura 20, ocorre uma redução na energia de emissão e um aumento relativo na intensidade de emissão dos PQs, evidenciando um aumento simultâneo em tamanho e densidade, respectivamente.

Apesar de ser possível observar variações nos espectros dependendo da posição de incidência do laser, elas são mínimas e é preciso destacar a excelente qualidade do crescimento epitaxial. Caso fossem elaboradas células solares a partir das amostras crescidas, elas provavelmente apresentariam características finais muito semelhantes entre si, o que é desejado no caso de uma produção industrial e/ou células de grande área.

A observação de um aumento na intensidade das emissões de baixa energia (menores que 1,4 eV) indica que houve aumento na densidade de pontos quânticos. Uma variação na distribuição das energias emitidas indica que os PQs não apresentam tamanho uniforme por toda a amostra, sendo uma redução na energia de emissão um indício de pontos maiores.

No caso das emissões de alta energia (maiores que 1,4 eV), uma variação na energia central é derivada da mudança de espessura do material, sendo as regiões mais espessas responsáveis por emissões de menor energia. Esta variação de espessura é derivada da quantidade de material depositado e também pode ser causada pela formação de PQs com consequente redução na espessura da camada de molhamento.

3.1.3.

Variando potência

Em alguns dos espectros de fotoluminescência foram observados dois picos de emissão em 1,495 e 1,517 eV que estão presentes em todas as amostras, embora sejam de baixa intensidade. Estas emissões são provenientes do GaAs e de suas impurezas, não das estruturas fabricadas [46]. Para provar a diferença de natureza entre estas emissões e as demais, foi realizado um estudo da intensidade da PL quando se varia a potência do laser incidente. As amostras utilizadas no estudo foram: 3.6-630, 6.0-630, 7.2-630, 10.8-630 e 12.0-630 e uma amostra que somente teve o *buffer* de GaAs depositado sobre o substrato, denominada Buffer.

A potência indicada nas legendas e escalas das figuras corresponde ao medido pelo controlador do laser, não sendo a potência óptica que chega à amostra. Apesar disto, todas as medidas foram realizadas com a mesma configuração óptica, o que permite uma comparação entre os resultados, já que as perdas ao atravessar o caminho óptico são equivalentes para todas as medidas.

Para todas as amostras foram obtidas as intensidades dos dois picos de emissão para várias potências do laser abrangendo duas ordens de grandeza. Os espectros da amostra 12.0-630 sob seis diferentes potências incidentes são mostrados como exemplo na figura 21.

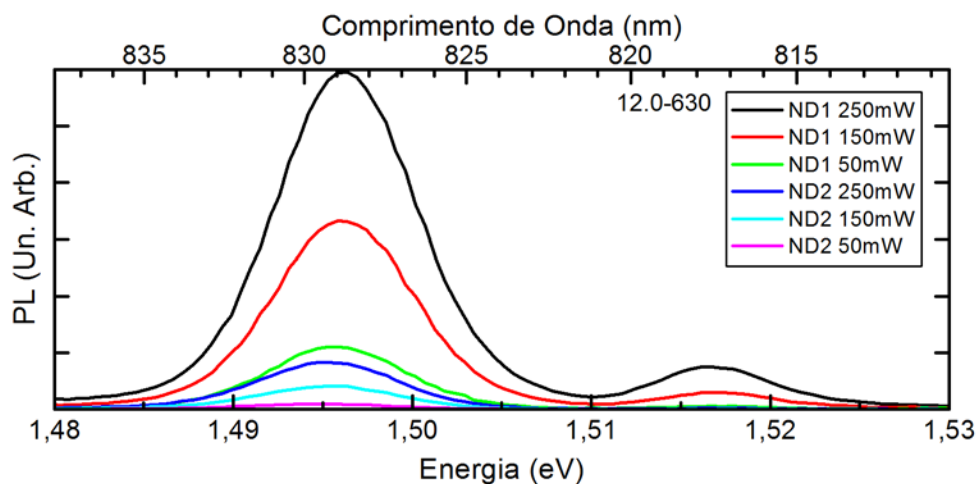


Figura 21: PL da amostra 12.0-630 sob diferentes intensidades do laser incidente.

Após a análise dos dados, foi obtido o gráfico de intensidade da emissão em função da potência do laser, apresentado na figura 22, e realizado o ajuste de retas aos pontos do gráfico, cujos coeficientes angulares são apresentados na tabela 4.

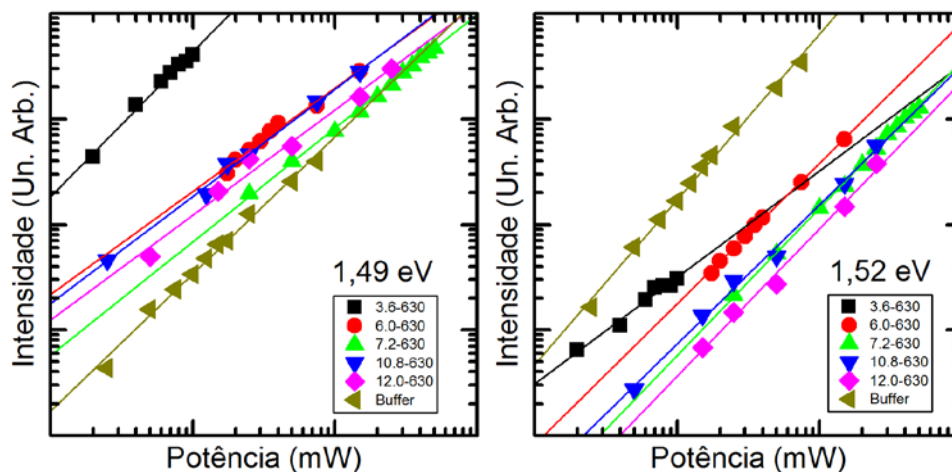


Figura 22: Intensidade dos picos de PL em 1,49 e 1,52 eV em função da potência do laser.

Os coeficientes angulares obtidos se concentram em torno de três valores (1,01, 1,35 e 1,57), sendo necessário destacar aqueles maiores que um, provenientes dos processos radiativos que se beneficiam do aumento da densidade de potência incidente de maneira supralinear. Este comportamento indica que a eficiência do processo de emissão de fotoluminescência aumenta com o aumento da potência de excitação. Levando em consideração que a eficiência do processo é limitada em 1,

quando todo fóton absorvido é reemitido como fotoluminescência, é esperado que a intensidade de emissão varie linearmente com a potência de excitação. A emissão proveniente do Buffer, com a mesma energia do *gap* do GaAs não dopado (1,52 eV a 16 K), apresenta o maior coeficiente angular dentre os observados, indicando que esta emissão se beneficia fortemente do aumento de potência e, conseqüentemente, do número de elétrons e buracos excitados no material. O aumento no número de fótons incidentes também pode causar a saturação de processos de recombinação não radiativa, o que contribuirá para o aumento da intensidade de emissão com o aumento da potência. Possíveis explicações para os coeficientes angulares supralineares foram estudadas por Sanguinetti *et al.* [45], onde a supralinearidade observada é causada pela saturação dos meios de decaimento não radiativo durante a termalização e a difusão dos portadores gerados na barreira do material.

Coeficiente angular das retas ajustadas		
	1,49 eV	1,52 eV
3.6-630	1,37	1,01
6.0-630	0,98	1,40
7.2-630	1,08	1,33
10.8-630	1,01	1,32
12.0-630	1,00	1,40
Buffer	1,30	1,57

Tabela 4: Coeficientes angulares das retas ajustadas à intensidade da fotoluminescência em 1,49 e 1,52 eV em função da potência do laser.

O coeficiente angular quase unitário das retas ajustadas às emissões em 1,49 eV se deve ao fato destas serem provenientes das recombinações por impurezas no GaAs [46], não sendo mais provável a recombinação quando há um aumento na potência incidente, pois há uma quantidade limitada de impurezas. Não foi observada saturação das emissões de impureza com as potências utilizadas.

Na amostra 3.6-630, a emissão em 1,49 eV é proveniente de um poço quântico fino, o que pode ser observado ao comparar a grande intensidade deste pico em relação aos demais, quase duas ordens de grandeza menos intensos.

3.2.

AFM

As imagens de AFM são uma forma mais direta e mais facilmente compreendida de analisar a morfologia das amostras qualitativamente. Além da apresentação visual, o AFM permite a análise das imagens por métodos computacionais e estatísticos, sendo obtidas quantitativamente características da amostra como rugosidade e densidade de pontos quânticos. Os dados obtidos podem ser comparados aos espectros de PL, revelando a relação entre parâmetros morfológicos e características ópticas e das transições energéticas das estruturas fabricadas. Mais detalhes sobre a técnica de medida e a obtenção dos resultados são apresentados na seção 5.2.

É essencial lembrar que as imagens mostram a camada superficial das amostras, que não emite fotoluminescência por causa da recombinação na superfície, porém representam também o que ocorre nas camadas enterradas. É

preciso levar em consideração que o *indium flush* não é realizado na superfície, logo os PQs formados apresentarão alturas inalteradas, diferentemente dos enterrados que tem sua altura reduzida, sendo limitada à espessura da camada de recobrimento de GaAs de 4 nm.

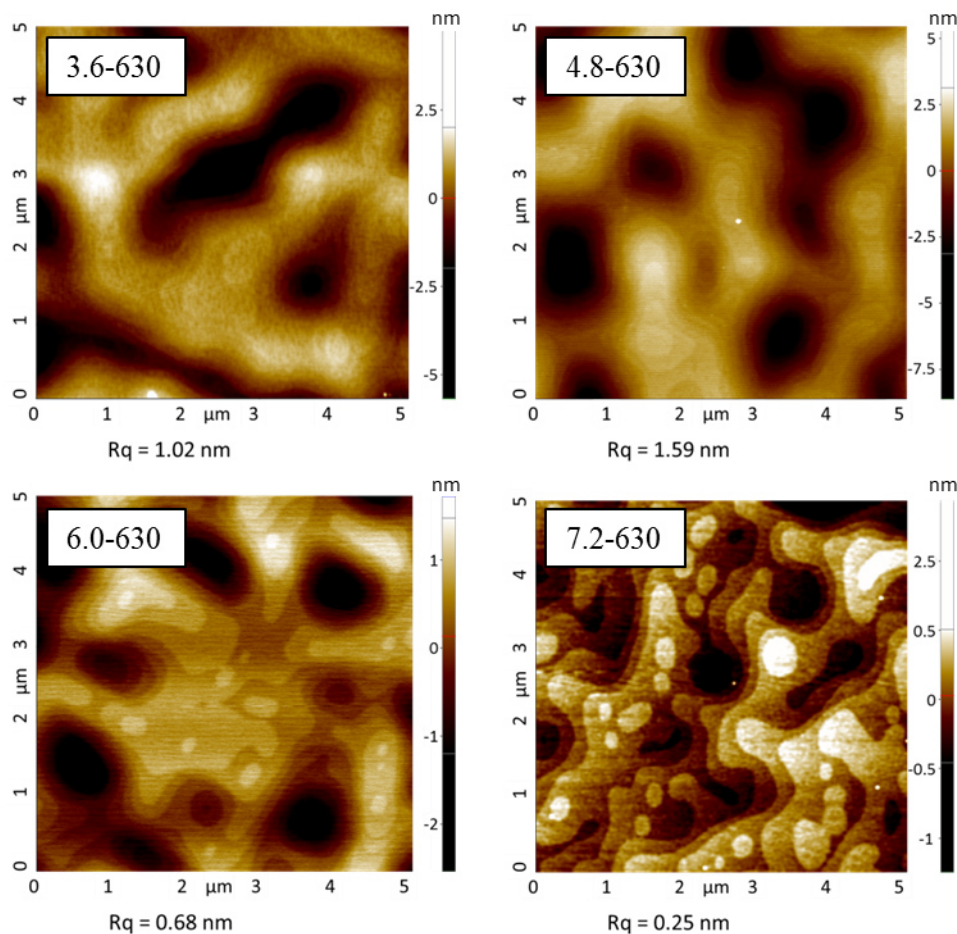


Figura 23: Imagens de AFM das amostras 3.6-630, 4.8-630, 6.0-630 e 7.2-630.

Na figura 23 é possível observar a mudança de topologia das amostras em função do aumento do tempo de crescimento. Nas amostras 6.0-630 e 7.2-630, a reduzida diferença de altura entre os pontos extremos da amostra permite que sejam nitidamente observados os terraços com uma monocamada de diferença em altura. Também é possível identificar a diminuição na rugosidade (R_q) das amostras em função do aumento no tempo de crescimento. Nas amostras 3.6-630 e 6.0-630 não são observados pontos quânticos, enquanto na amostra 4.8-630 se observa um PQ ao centro da imagem, porém a origem deste não é conhecida e acredita-se que se trate de uma exceção. A amostra 7.2-630 apresenta alguns pontos quânticos, porém a sua baixa densidade não possibilita que sejam detectados através da fotoluminescência.

Em comparação com a PL, é possível associar o aumento no tempo de deposição à formação de camadas mais uniformes e mais espessas, o que pode ser identificado no AFM pela redução na rugosidade e na PL pela redução na energia central das emissões e na largura a meia altura observada nas amostras 3.6-630, 4.8-630 e 6.0-630.

A formação de pontos quânticos na superfície da amostra 7.2-630 confirma que a quantidade de InAs depositado foi suficiente para que ocorresse a mudança no modo de crescimento. Apesar disto, a existência de um pico de emissões em 1,41 eV sugere que nas camadas inferiores (depositadas primeiro) não se formam pontos quânticos, levando à conclusão de que elas apresentam espessura superior à de uma camada de molhamento, porém ainda não sofreram a mudança para o modo de crescimento tridimensional.

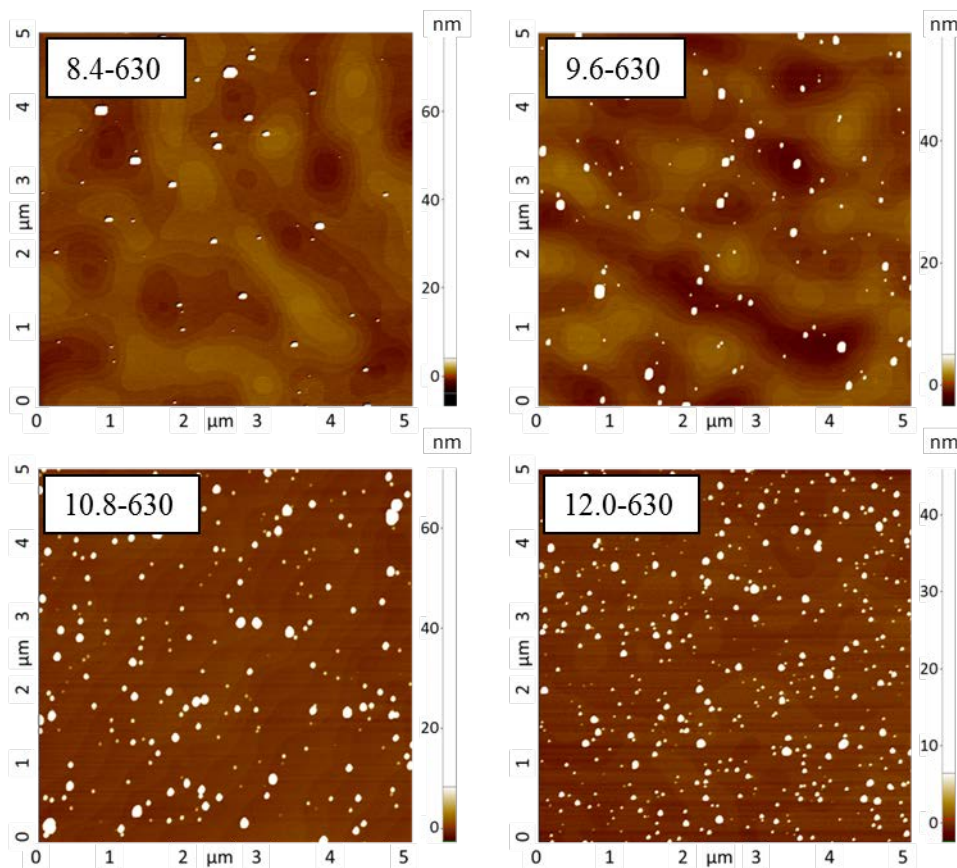


Figura 24: Imagens de AFM das amostras 8.4-630, 9.6-630, 10.8-630 e 12.0-630.

A figura 24 exhibe as amostras que tiveram InAs depositado por tempos iguais ou superiores a 8,4 segundos, revelando que em todas elas ocorreu a formação de pontos quânticos. Este resultado condiz com os espectros de fotoluminescência analisados na seção anterior, que revelam a existência dos PQs pela detecção de emissões largas em energias baixas.

Na imagem de TEM da amostra 8.4-630 (figura 11) pode ser identificado que a formação de PQs só ocorre a partir da segunda camada e, assim como na amostra 7.2, se verifica um pico de emissão de fotoluminescência em energia 1,41 eV, mostrando que estas duas amostras representam a transição do modo de crescimento de bidimensional a tridimensional.

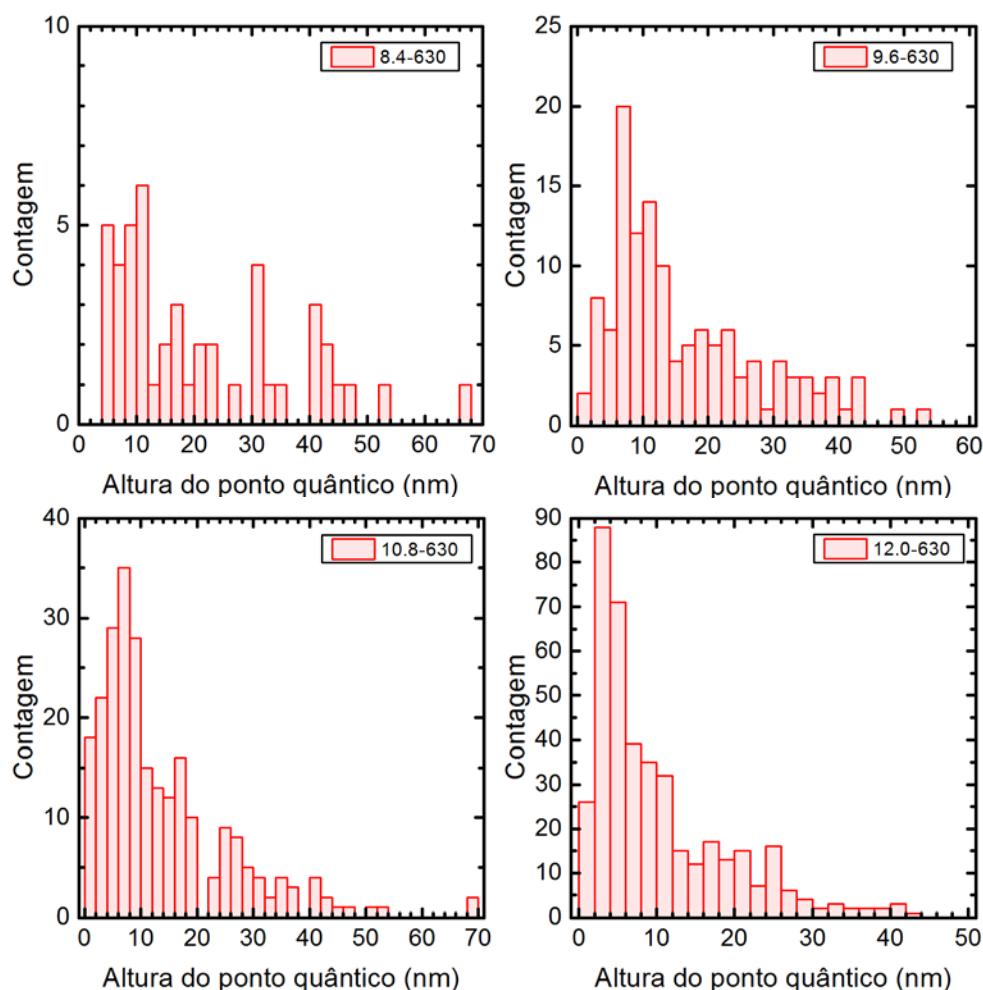


Figura 25: Histograma de altura dos pontos quânticos identificados no AFM das amostras 8.4-630, 9.6-630, 10.8-630 e 12.0-630.

A figura 25 mostra os histogramas de altura dos pontos quânticos identificados em cada amostra da figura 24, a partir do método desenvolvido por J. E. R. Rosero [1]. Na tabela 5 são apresentadas estatísticas básicas da distribuição de alturas encontrada.

Amostra	Mediana	Média	Desvio Padrão	Contagem	Densidade ($\times 10^8 \text{ cm}^{-2}$)
8.4-630	17,3	22,5	17,2	48	1,92
9.6-630	12,5	16,6	11,7	127	5,08
10.8-630	9,6	13,7	12,0	249	9,96
12.0-630	6,7	10,2	8,8	411	16,4

Tabela 5: Estatísticas da altura (em nm) dos pontos quânticos identificados nas imagens de AFM das amostras 8.4-630, 9.6-630, 10.8-630 e 12.0-630.

Os resultados seguem o esperado, com um aumento na densidade de pontos quânticos atrelado ao aumento no tempo de crescimento, sendo a menor densidade observada $1,92 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ para a amostra 8.4-630 e a maior $16,4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ para a amostra 12.0-630. No mesmo sentido, ocorre um aumento na uniformidade dos pontos, identificado através da redução do desvio padrão das alturas e redução do tamanho máximo dos pontos, com as alturas medianas e médias sendo reduzidas a cada acréscimo no tempo de deposição.

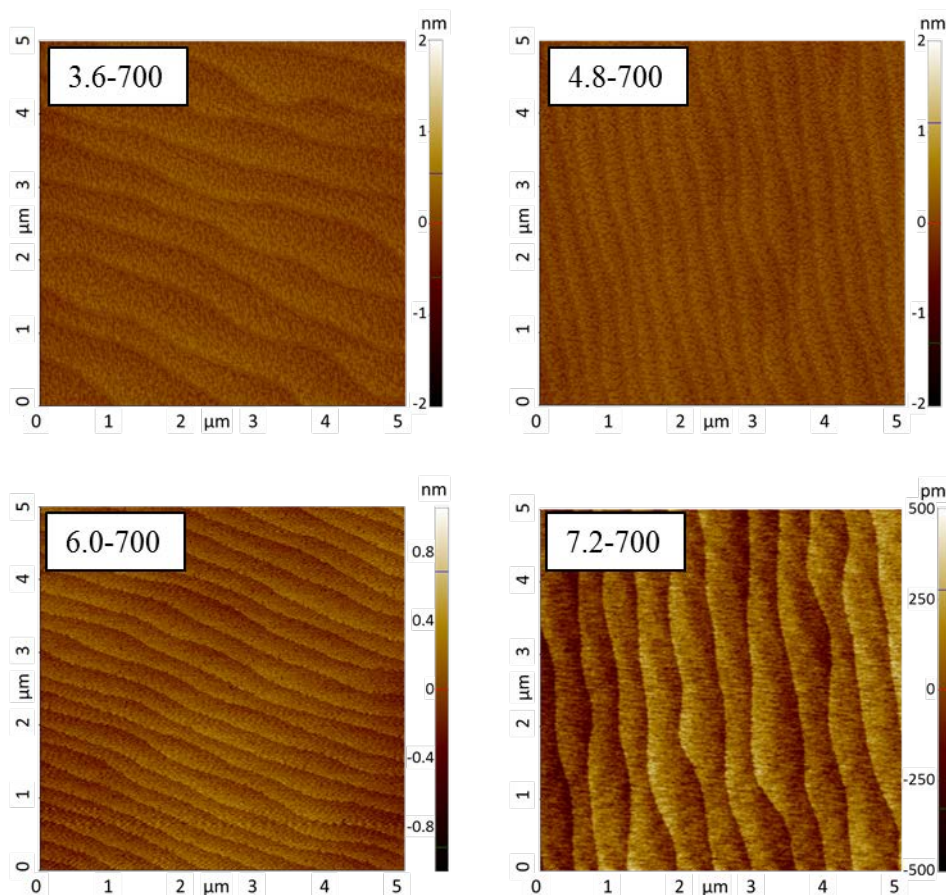


Figura 26: Imagens de AFM das amostras 3.6-700, 4.8-700, 6.0-700 e 7.2-700.

Na figura 26 são exibidas as imagens de AFM da superfície das amostras 3.6-700, 4.8-700, 6.0-700 e 7.2-700. A principal diferença observada em relação às amostras anteriormente apresentadas (série “-630”) é o aparecimento de linhas de contorno com espaçamento periódico e espessura com diferença de uma monocamada. Apesar do aparecimento dos padrões, ainda é perceptível a alta qualidade das superfícies, com baixíssima rugosidade.

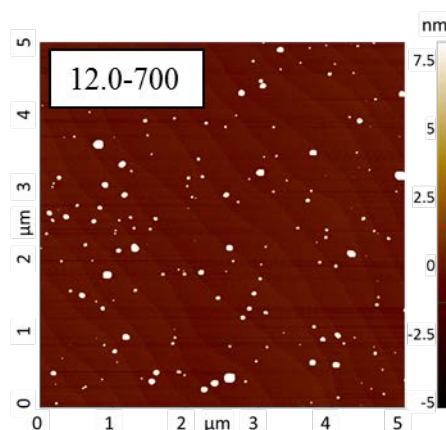


Figura 27: Imagem de AFM da amostra 12.0-700.

Das amostras crescidas por tempos maiores do que 7.2 segundos, somente foi obtida a imagem de AFM da amostra 12.0-700, mostrada na figura 27. É observada a formação de PQs, porém em menor densidade do que a identificada na amostra

12.0-630. É importante perceber que não ocorreu a formação de pontos quânticos em nenhuma das amostras da série “-700” com tempo menor ou igual a 8.4 segundos, o que indica que o aumento da temperatura de deposição do GaAs favorece a deposição do material em modo bidimensional e o relaxamento da tensão por mecanismos de interdifusão entre In e Ga em vez da nucleação dos pontos quânticos e crescimento em modo tridimensional. A interdifusão causa uma redução na diferença de parâmetro de rede entre as camadas, com transição menos abrupta, resultando em uma menor energia acumulada em função do aumento da espessura. Este processo aumenta a espessura crítica da camada antes da formação de pontos quânticos.

3.3.

Simulações

As simulações computacionais aqui apresentadas são um complemento aos experimentos realizados para caracterizar as amostras, tendo como objetivo a comparação de resultados teóricos e experimentais, de maneira a melhor explicar os fenômenos observados. Os programas utilizados nos cálculos foram desenvolvidos por M. Degani e M. Maialle e através deles é encontrada a energia dos níveis dos elétrons e buracos nas estruturas. Uma descrição teórica do método utilizado nos cálculos pode ser encontrada em [47]. Para compará-las à energia de emissão da fotoluminescência, é somado o *gap* dos materiais e subtraída a energia de ligação do éxciton [48].

3.3.1.

Poços quânticos

Foram realizadas simulações de poços quânticos quadrados de InAs e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ com barreiras de GaAs e espessura entre 3 e 12 Å, conforme mostrado na figura 28. Nestas simulações é considerada uma energia de ligação do éxciton de 5 meV [49]. São inseridos no gráfico os pontos correspondentes à energia central das emissões de fotoluminescência de cada amostra. Estes pontos são ajustados às curvas simuladas para que sejam estimadas as espessuras dos poços quânticos que apresentariam emissões nas energias obtidas.

O aumento na proporção de gálio no material do poço quântico leva ao aumento da energia de emissão, o que é esperado, pois este valor deve tender ao *gap* de energia do GaAs, 1,5 eV, para proporções mais elevadas. Esta observação está relacionada a uma mudança na energia de emissão de PL da camada de molhamento, como é possível observar o caso das amostras 12.0-630 e 12.0-700, onde ambas tiveram o InAs depositado por tempos iguais, formando camadas com aproximadamente a mesma espessura, porém apresentam emissões em energias diferentes, 1,45 eV e 1,468 eV respectivamente. Considerando que a composição da camada de molhamento da amostra 12.0-630 seja InAs, através da simulação é possível estimar sua espessura em 7,4 Å, o que corresponde a 2,3 monocamadas de InAs, aproximadamente. A partir desta espessura, é observado que uma emissão em 1,468 eV, como a da amostra 12.0-700 seria proveniente de um poço quântico com mais gálio na composição da liga, próximo a 20%, e espessura parecida, 7,15 Å. O aumento na proporção de gálio é explicado pela temperatura de deposição mais alta,

que influencia na interdifusão dos átomos, promovendo a formação da liga. O mesmo processo é observado nas emissões da camada de molhamento das amostras crescidas por 4,8, 7,2 e 9,6 segundos com espessuras entre 7 e 8 Å.

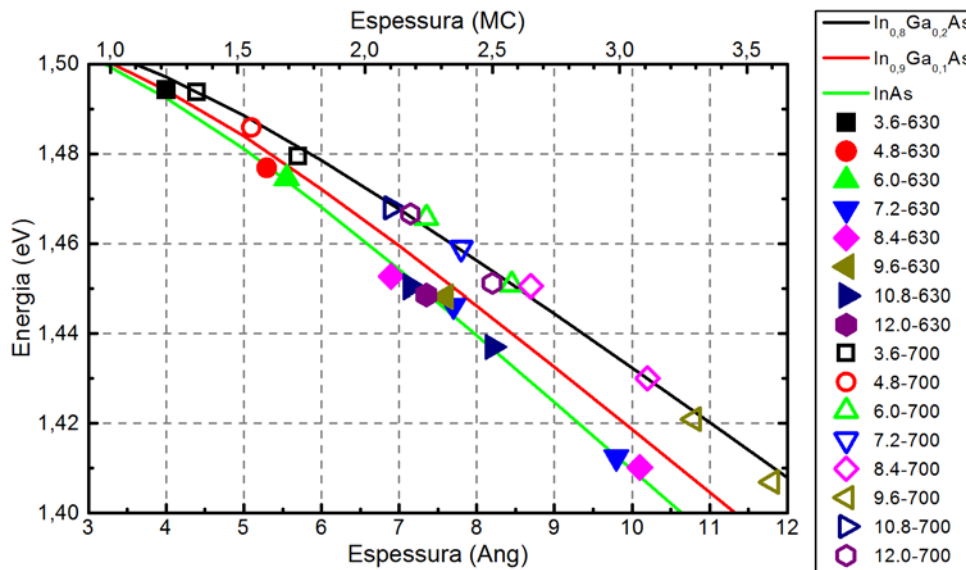


Figura 28: Simulação das energias de emissão da PL para poços quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ com até 20% de Ga em função da espessura (em Å e monocamadas) e energia central dos picos de emissão medidos em todas as amostras.

Na figura 28 também é possível observar que a maioria das emissões provém de poços com espessura média de 2,2 monocamadas, o que corresponde à espessura da camada de molhamento após a formação dos pontos quânticos e o relaxamento do material tensionado. As emissões correspondentes às camadas com espessura maior que 9 Å são atribuídas a poços quânticos depositados no modo metaestável, podendo ser identificada a espessura crítica de 3 monocamadas para as amostras da série “-630” e 3,5 monocamadas para as da série “-700”. Estas camadas somente são observadas nas amostras de transição entre modos de crescimento (7.2-630, 8.4-630, 8.4-700 e 9.6-700).

Através da simulação é possível observar que algumas emissões correspondem às de poços quânticos com espessura fracionária em monocamadas. Este comportamento já foi observado [37,36,50] e é atribuído à emissão de fotoluminescência por éxcitons com raio de Bohr (aproximadamente 5 nm) de tamanho semelhante ao da microrrugosidade das amostras, sujeitos a um potencial equivalente ao de uma região com espessura intermediária. Através das imagens de AFM das amostras da série “-700”, esta característica pôde ser identificada, se apresentando como manchas de dimensão lateral inferior a 50 nm.

3.3.2.

Pontos quânticos

O programa utilizado para simular as estruturas de PQs se baseia na solução da equação de Schrödinger para um poço de potencial tridimensional usando o modelo de massa efetiva e levando em consideração o material tensionado.

Os cálculos são realizados considerando os parâmetros dos materiais (*gap*, massa efetiva, constante dielétrica) a uma temperatura de 16 K e uma distribuição

das bandas de energia com 70% na banda de condução e 30% na banda de valência. É considerada uma energia de ligação do éxciton de 20 meV [49]. No modelo os pontos quânticos simulados têm formato de disco, sendo a razão de aspecto (AR, do inglês, *aspect ratio*) definida como o diâmetro dividido pela altura e os valores utilizados são próximos aos encontrados na literatura para PQs de InAs em GaAs [51,52]. Na simulação realizada em função da espessura do *indium flush* a altura do ponto foi fixada no valor indicado e somente o seu diâmetro variado. Os resultados são apresentados na figura 29.

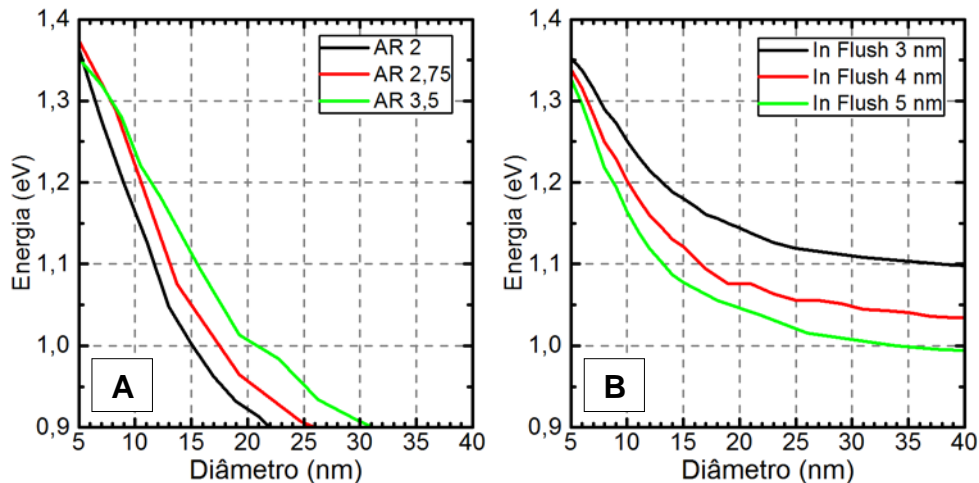


Figura 29: Simulações das energias de emissão de PL dos pontos quânticos de InAs em formato de disco para diferentes razões de aspecto (A) e espessuras do *indium flush* (B).

A análise dos dois tipos de simulação mostrados na figura 29 A e B permite identificar claramente uma vantagem da técnica *indium flush*: o maior controle sobre os níveis de energia do PQ com menor sensibilidade a variações dimensionais. Nos PQs simulados com razões de aspecto fixas (figura 29-A), uma mudança em seu diâmetro de 15 a 20 nm, por exemplo, causaria uma redução aproximada de 0,1 eV no nível de energia fundamental, enquanto no outro caso (figura 29-B) esta redução é de apenas 0,05 eV, aproximadamente.

É importante perceber que a simulação não considera camadas sobrepostas de PQs, não correspondendo exatamente à estrutura fabricada nas amostras. A não utilização do *indium flush* levaria à criação de pontos tão altos quanto a separação entre uma camada e outra de InAs, induzindo o empilhamento de pontos, o que prejudicaria ainda mais o controle dos níveis de energia, uma vez que estruturas maiores seriam formadas.

O emprego do *indium flush* na fabricação das amostras foi realizado a uma espessura de 4 nm, sendo esta a altura dos pontos quânticos simulados que serão comparados às emissões de fotoluminescência na figura 30.

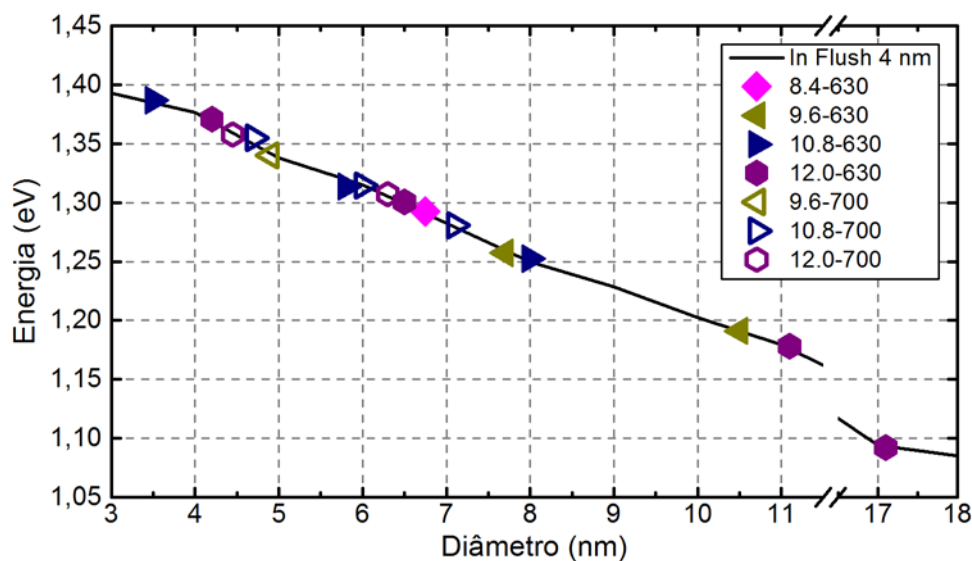


Figura 30: Simulação das energias de emissão da PL para PQs de InAs e energia central dos picos de emissão medidos nas amostras com PQs.

Através da simulação apresentada na figura 30 é possível estimar o diâmetro médio dos PQs formados em cada amostra, com a maioria concentrada entre 4 e 8 nm, porém alguns atingindo até 17 nm, como no caso da amostra 12.0-630.

É interessante notar que há uma grande diferença na energia dos picos de emissão entre as amostras da série “-630”, sendo observadas emissões de 1,08 eV até 1,39 eV. Nas amostras da série “-700” todos os picos de emissão estão concentrados entre 1,28 eV e 1,36 eV, indicando que o aumento da temperatura promove um aumento da homogeneidade de tamanho, além daquele proporcionado pelo *indium flush*.

4 Conclusão

Neste capítulo é apresentado um resumo das mais importantes características observadas nas amostras e ideias de projetos futuros que deem continuidade à pesquisa.

4.1.

Principais resultados

A mudança de modo de crescimento e formação de pontos quânticos foi analisada através da fabricação, caracterização e simulação de amostras semicondutoras com diferentes espessuras de material depositado, levando às condições necessárias para a formação de estruturas bi- e tridimensionais. A boa correspondência entre a teoria e a prática é um indício da excelente qualidade das amostras caracterizadas e da precisão dos métodos experimentais.

O método Stranski-Krastanov permitiu a formação de PQs sem a necessidade de etapas adicionais ao crescimento, reduzindo significativamente o custo, o tempo e o trabalho requeridos para fabricar as nanoestruturas. Foi possível relacionar as etapas da mudança do modo de crescimento às emissões observadas através da PL, às espessuras dos poços quânticos simulados e às imagens de AFM e TEM.

A estrutura cristalina das amostras é boa, como pode ser verificado através dos picos estreitos de PL e das imagens de TEM, indicando que isto não seria um problema para a fabricação de células solares (muito sensíveis à qualidade cristalina). Apesar disso, os níveis de energia observados (*gap* de 1,51 eV e níveis dos pontos de 1,1 a 1,35 eV) ainda são muito diferentes dos ideais (*gap* de 2,43 eV e níveis intermediários de 1,4 eV), indicando que os materiais escolhidos não são os ideais para a IBSC.

A diferença de parâmetro de rede entre os materiais permitiu a formação dos pontos quânticos, sendo a espessura crítica 3 monocamadas para as amostras da série “-630” e 3,5 para as da série “-700”, identificada através da simulação e sua comparação com a PL.

Os tempos de deposição escolhidos foram inicialmente definidos arbitrariamente nas amostras 3.6-630, 4.8-630 e 6.0-630, porém o processo iterativo de caracterização e crescimento alternados mostrou que o intervalo de 1,2 segundos entre o tempo de deposição das amostras era suficiente para identificar a transição entre os modos de crescimento 2D e 3D. Por completeza, uma amostra a mais poderia ter sido fabricada e caracterizada, 13.2-700, uma vez que a densidade de pontos da amostra 12.0-700 ainda se mostrou baixa, porém não houve tempo para tal.

A técnica *indium flush* se mostrou eficaz na homogeneização do tamanho dos PQs, como pode ser verificado experimentalmente através da mudança na energia

de emissão de fotoluminescência das amostras submetidas a diferentes temperaturas. A simulação computacional contribuiu ao entendimento do efeito da técnica sobre os níveis de energia no PQ, revelando que a limitação de altura diminui significativamente o impacto que a variação de diâmetro entre os PQs causa nos seus níveis de energia. Além disso, permitiu a comparação entre os níveis de energia identificados na PL e a simulação, com subsequente estimativa do diâmetro médio dos conjuntos de PQs observados em cada amostra.

Através das imagens de TEM se percebe que a camada de espaçamento de GaAs com 16 nm é suficientemente espessa para evitar a formação de PQs empilhados por propagação da tensão no material de uma camada a outra [39].

A análise da interdifusão em função da temperatura de crescimento elucidou possíveis alterações na distribuição do material das interfaces InAs-GaAs, revelando que deve haver formação de uma liga ternária, o que foi considerado na simulação e permitiu que se explicasse a mudança na energia de emissão da fotoluminescência.

Os espectros de PL se mostraram muito versáteis quando associados às demais medidas realizadas, permitindo a caracterização da amostra quanto à homogeneidade, níveis de energia, natureza dos picos de emissão e espessura das camadas. Por não ser necessário o processamento das amostras, caracterizá-las por PL é uma maneira rápida de se obter as informações necessárias para dar prosseguimento ao crescimento de novas amostras.

Foi possível identificar a natureza dos picos de emissão de PL a 16 K, ajustando curvas para obter com melhor precisão as suas energias centrais e FWHM. A formação de PQs foi observada pelas emissões de energia menor que 1,4 eV e picos com largura a meia altura maior que 30 meV, enquanto a emissão da camada de molhamento ocorre em torno de 1,45 eV, para as amostras da série “-630”, e 1,468 eV, para as da série “-700”. As demais emissões foram atribuídas a poços quânticos.

As amostras 7.2-630 e 8.4-630 apresentam características específicas da transição entre o modo de crescimento, como a existência dos dois picos de PL em energias maiores que 1,4 eV. Estas emissões provêm de camadas com espessura diferente, sendo a mais espessa, de menor energia, da camada onde ainda não ocorreu a formação de PQs, e a de maior energia, correspondente à camada de molhamento após formação de PQs. Também derivam da diferença de espessura entre regiões de uma mesma camada. Naquelas submetidas a temperaturas mais altas, a existência de emissões em diferentes energias pode ser derivada da mudança na composição do material, com a formação de uma liga de InGaAs, principalmente nas primeiras camadas depositadas.

A análise qualitativa da homogeneidade mostrou que não ocorrem variações drásticas nas emissões das amostras em função da posição. É um indicativo da boa qualidade do crescimento e da uniformidade de espessura e composição das camadas depositadas.

O AFM revela uma redução na rugosidade da superfície com o aumento do tempo de crescimento, para as amostras que não apresentam PQs. Nas demais ocorre um aumento na densidade de PQs, acompanhado de melhor uniformidade em suas alturas, como pode ser visto pelos histogramas.

As amostras que durante o crescimento tiveram o *indium flush* realizado a 700 °C exibem uma maior uniformidade em energia de emissão dos PQs, porém estes são formados somente após um maior tempo de deposição e com menor densidade.

As simulações conseguiram mostrar a variação da espessura das camadas em função do tempo e da temperatura de deposição, indicando o valor médio da espessura crítica. Através da simulação de PQs foi claramente demonstrada a melhora na uniformidade de tamanho com o aumento da temperatura de *indium flush*, evidenciado pela redução no número de picos observados e na concentração de suas energias centrais em torno de um valor mais alto, 1,3 eV.

Todas as conclusões apresentadas trouxeram uma melhor compreensão a respeito do crescimento de InAs sobre GaAs e a transição do seu modo de crescimento.

4.2.

Presente e futuro

Durante o ano de 2015 este trabalho foi apresentado em conferências [53,54] e culminou na publicação de um artigo [55], sendo premiado na XIV MRS Meeting como melhor apresentação do simpósio.

Objetivando a fabricação de IBSC, o próximo passo é o estudo de outros materiais com um *gap* de energia mais próximo do ideal teórico. Uma proposta recente é a utilização de PQs de InAlAs em $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ [56], material com *gap* de 1,8 eV. Para uma melhor compreensão das transições eletrônicas e da absorção do material, seria ideal o uso da fotoluminescência por excitação (PLE, do inglês *photoluminescence excitation*).

Referências Bibliográficas

- 1 ROSERO, J. E. R. **Caracterização óptica e morfológica de pontos quânticos de InAs**. Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2015.
- 2 WEINER, E. C. **Células solares de banda intermediária de pontos quânticos baseadas em InAs/GaAs/AlGaAs**. Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2015.
- 3 MICHA, D. N. **Estudo de alternativas para minimização de perdas em dispositivos fotovoltaicos de GaAs**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Física, 2015.
- 4 WÜRFEL, P. **Physics of Solar Cells**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- 5 THE INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2014: Synthesis Report**. IPCC. Geneva, p. 151. 2014. (978-92-9169-143-2).
- 6 NASA. Facts - Evidence. **Global Climate Change**, 2015. Disponível em: <<http://climate.nasa.gov/evidence/>>. Acesso em: 22 out. 2015.
- 7 LEWIS, N. S. Powering the Planet. **MRS bulletin**, v. 32, n. 10, p. 808-820, 2007.
- 8 INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key Electricity Trends**. IEA. [S.l.]. 2015.
- 9 LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. 2nd. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, v. 1, 2011.
- 10 NREL POWER SYSTEMS ENGINEERING CENTER. Solar Spectra. Disponível em: <<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/>>. Acesso em: 23 out. 2015.
- 11 SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 3, p. 510-519, 1961.
- 12 NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Best Research-Cell Efficiencies, 2015. Disponível em: <http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg>. Acesso em: 28 out. 2015.
- 13 SCHRODER, D. K. **Semiconductor Material and Device Characterization**. 1ª. ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2006.
- 14 LUQUE, A.; MARTÍ, A. Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels. **Phys. Rev. Lett.**, v. 78, n. 26, p. 5014-5017, June 1997.
- 15 LUQUE, A.; MARTÍ, A. A Metallic Intermediate Band High Efficiency Solar Cell. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 9, n. 2, p. 73-86, March/April 2001. ISSN 10.1002/pip.354.
- 16 DE VOS, A. Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 13, n. 5, p. 839, 1980.
- 17 LUQUE, A.; MARTÍ, A. The Intermediate Band Solar Cell: Progress Toward the Realization of an Attractive Concept. **Adv. Mater.**, v. 22, n. 2, p. 160-174, 2010. ISSN 1521-4095.
- 18 PALACIOS, P. et al. Theoretical modelling of intermediate band solar cell materials based on metal-doped chalcopyrite compounds. **Thin Solid Films**, n. 515, p. 6280-6284, 2007.

- 19 LINARES, P. G. et al. Extreme voltage recovery in GaAs:Ti intermediate band solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, n. 108, p. 175-179, 2013.
- 20 BIMBERG, D.; GRUNDMANN, M.; LEDENTSOV, N. N. **Quantum Dot Heterostructures**. 1ª. ed. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2001.
- 21 BIMBERG, R. B.; BILL, A. On the origin of logarithmic-normal distributions: An analytical derivation, and its application to nucleation and growth processes. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 3135-3138, 2008.
- 22 PENELLO, G. M. **Crescimento e Estudo de Fotodetectores de Infravermelho de Pontos Quânticos Acoplados com Poços Quânticos Parabólicos**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- 23 LEOBANDUNG, E.; GUO, L.; CHOU, S. Y. Single hole quantum dot transistors in silicon. **Applied Physics Letters**, n. 67, p. 2338, 1995.
- 24 LEDENTSOV, N. N. Quantum Dot Laser. **Semiconductor Science and Technology**, v. 1, n. 26, 2011.
- 25 MAIA, Á. D. B. **Crescimento, fabricação e caracterização de fotodetectores de radiação infravermelha baseados em pontos quânticos**. São Paulo: USP, 2012.
- 26 NOZIK, A. J. Quantum dot solar cells. **Physica E**, n. 14, p. 115-120, 2002.
- 27 SINGH, J. **Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures**. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
- 28 POHL, U. E. **Epitaxy of Semiconductors**. Berlin: Springer, 2013.
- 29 SHCHUKIN, V. A.; LEDENTSOV, N. N.; BIMBER, D. **Epitaxy of Nanostructures**. [S.l.]: Springer, 2004.
- 30 SEIFERT, W. et al. In situ growth of nano-structures by metal-organic vapour phase epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, 170, n. 1-4, 1 Janeiro 1997. 39-46. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00518-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00518-0).
- 31 STRINGFELLOW, G. B. **Organometallic Vapor-Phase Epitaxy**. 2nd. ed. [S.l.]: Academic Press, 1998.
- 32 JOYCE, B. A. et al. **Quantum Dots: Fundamentals, Applications, and Frontiers**. 1st. ed. Dordrecht: Springer, 2005.
- 33 MICHA, D. N. et al. **InAs quantum dots on (Al)GaAs for intermediate band solar cells**. SBMicro. Salvador: [s.n.]. 2015.
- 34 HOUZAY, F. et al. First stages of the MB growth of InAs on (001)GaAs. **Journal of Crystal Growth**, 1987. 67-72.
- 35 YANO, M. et al. Structural stability of ultrathin InAs/GaAs quantum wells grown by migration enhanced epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, North-Holland, 1991. 397-401.
- 36 TAIRA, K. et al. Noninteger InAs monolayer well InAs/GaAs single quantum well structures grown by metalorganic chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, 1988. 495-496.
- 37 GERARD, J. M.; MARZIN, J. Y. High quality ultrathin InAs/GaAs quantum wells grown by standard and low-temperature modulated-fluxes molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, 1988. 568-570.
- 38 AGARWAL, A. et al. Investigation of thermal interdiffusion in InAs/In_{0.15}Ga_{0.65}/GaAs quantum dot-in-a-well heterostructures. **Journal of Luminescence**, n. 143, p. 96-100, Maio 2013.

- 39 WASILEWSKI, Z. R.; FAFARD, S.; MCCAFFREY, J. P. Size and shape engineering of vertically stacked self-assembled quantum dots. **Journal of Crystal Growth**, Maio 1999. 1131-1135.
- 40 SASAKURA, H. et al. Effect of indium-flush method on the control of photoluminescence energy of highly uniform self-assembled InAs quantum dots by slow molecular beam epitaxy growth. **Journal of Applied Physics**, n. 102, 2007. ISSN <http://dx.doi.org/10.1063/1.2752598>.
- 41 JAKOMIN, R. et al. InAs Quantum dot growth on Al_xGa_{1-x}As by metalorganic vapor phase epitaxy for intermediate band solar cells. **Journal of Applied Physics**, n. 116, 2014. ISSN 10.1063/1.4894295.
- 42 IIKAWA, F. et al. Thermally induced In/Ga interdiffusion in In_xGa_{1-x}As/GaAs strained single quantum well grown by LPMOVPE. **Journal of Crystal Growth**, North-Holland, Amsterdam, n. 93, p. 336-341, 1988.
- 43 GILLIN, W. P.; SEALY, B. J.; HOMEWOOD, K. P. Thermal interdiffusion in InGaAs/GaAs and GaAsSb/GaAs strained quantum wells as a function of doping density. **Optical and Quantum Electronics**, n. 23, p. 975-980, March 1991.
- 44 LIU, X. et al. Extended monolayer flat islands and exciton dynamics in Ga_{0.47}In_{0.53}As / InP quantum-well structures. **Physical Review B**, v. 47, n. 4, p. 2204, 1993.
- 45 SANGUINETTI, S. et al. Carrier Thermodynamics in InAs/In_xGa_{1-x}As quantum dots. **Physical Review B**, v. 205302, n. 74, 2006.
- 46 CINGOLANI, R. et al. Exciton localization in submonolayer InAs/GaAs multiple quantum wells. **Physical Review B**, v. 42, n. 5, p. 3209, August 1990.
- 47 DEGANI, M. H.; MAIALLE, M. Z. Numerical Calculations of the Quantum States in Semiconductor Nanostructures. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v. 7, n. 2, p. 454-473, 2010. ISSN 10.1166/jctn.2010.1380.
- 48 ORANI, D. et al. Binding Energy and Lifetime of Excitons in In_xGa_{1-x}As/GaAs Quantum Wells. **Pys. Stat. Sol.**, n. 164, p. 107, 1997.
- 49 BAYER, M. et al. Exciton binding energies and diamagnetic shifts in semiconductor quantum wires and quantum dots. **Physical Review B**, v. 57, n. 11, p. 6584, March 1998.
- 50 ZRIBI, J.; MORRIS, D.; ARÈS, R. Formation and morphological evolution of InAs quantum dots grown by chemical beam epitaxy. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, n. 30, p. 051207, 2012.
- 51 CUSACK, M. A.; BRIDDON, P. R.; JAROS, M. Absorption spectra and optical transitions in InAs/GaAs self-assembled quantum dots. **Physical Review B**, v. 56, n. 7, p. 4047-4050, August 1997.
- 52 WANG, L. G. et al. Size, shape, and stability of InAs quantum dots on the GaAs(001) substrate. **Physical Review B**, v. 62, n. 3, p. 1897-1904, July 2000.
- 53 TORELLY, G. M. et al. **Probing the deposition of ultra-thin InAs layers on GaAs and their evolution towards the nucleation of 3D InAs islands**. XIV Brazil MRS Meeting. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2015.
- 54 TORELLY, G. M. et al. **From InAs extended monolayer flat 2D terraces to 3D islands grown on GaAs substrates**. Chip in Bahia - SBMicro 2015. Salvador: [s.n.]. 2015.
- 55 TORELLY, G. et al. Early nucleation stages of low density InAs quantum dots nucleation on GaAs by MOVPE. **Journal of Crystal Growth**, n. 434, p. 47-54, 2016.
- 56 LÓPEZ, E. et al. Demonstration of the operation principles of intermediate band solar cells at room temperature. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, n. 149, p. 15-16, 2016.

- 57 PERKOWITZ, S. **Optical Characterization of Semiconductors**. London: Academic Press Limited, 1993.
- 58 SINGH, J.; BAJAJ, K. K. Role of interface roughness and alloy disorder in photoluminescence in quantum-well structures. **Journal of Applied Physics**, v. 57, p. 5433, 1985. ISSN 10.1063/1.334818.
- 59 DRAGOMAN, D.; DRAGOMAN, M. **Optical Characterization of Solids**. Berlin: Springer-Verlag, 2002.
- 60 DODABALAPU, A.; SADRA, K.; STREETMAN, B. G. Relationship between photoluminescence spectra and low-field electrical properties of modulation-doped AlGaAs/GaAs quantum wells. **Journal of Applied Physics**, v. 68, p. 4119, 1190. ISSN 10.1063/1.346253.

5 Anexos

5.1.

Fotoluminescência

5.1.1.

Teoria

A fotoluminescência (PL, do inglês *photoluminescence*) é uma técnica de caracterização óptica, que objetiva determinar os níveis de energia da estrutura, através da análise das transições ópticas. É uma das mais versáteis técnicas de caracterização óptica, podendo ser utilizada para analisar: *gap* da banda de energia do material; composição da liga, cristalinidade e tensão na rede cristalina; presença, tipo e concentração de defeitos e impurezas; comportamento das microestruturas nas superfícies e interfaces, assim como mapeamento da homogeneidade da amostra [57].

Realizada com uma fonte de luz, a excitação do semicondutor é o primeiro passo da medida de fotoluminescência, que pode ser realizada de três modos: ressonante, quando a energia dos fótons incidentes é igual à do menor nível de energia do poço de potencial; quasi-ressonante, quando a energia dos fótons incidentes está entre a do nível mais baixo do poço de potencial e a do *gap* do material; e não-ressonante, quando o fóton incidente tem energia maior do que o *gap* do material. O método usado para realizar a excitação do material foi o não-ressonante, com fótons de 2,41 eV (514,5 nm), emitidos por um laser, incidindo em amostras de GaAs, *gap* 1,42 eV.

A figura 29 mostra as etapas da fotoluminescência, a primeira: a absorção do fóton excita um elétron da banda de valência para a de condução com energia maior do que o *gap*, na região contínua. Através de processos de termalização e emissão de fônons, o elétron perde energia até atingir o menor nível possível, etapa dois, quando vai recombinar radiativamente emitindo um fóton (de energia menor do que o absorvido), etapa três. A recombinação radiativa pode ocorrer através de diversos processos: banda-banda, quando o par elétron buraco recombina da energia da banda de condução à de valência; recombinação após a formação de éxcitons livres; e éxcitons podem ser armadilhados por impurezas doadoras ou aceitadoras, criando transições da impureza a estados ligados [27]. Podem ocorrer processos concorrentes de recombinação não-radiativa (Auger e processos envolvendo vários fônons, por exemplo) [57], que reduzirão a intensidade das emissões de PL caso sejam muito intensos.

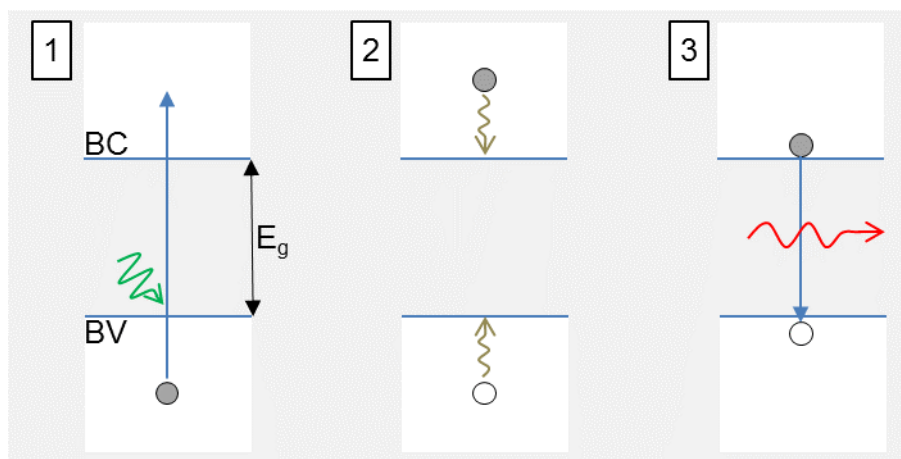


Figura 31: Etapas da fotoluminescência.

É importante observar que, em uma determinada amostra, o espectro de absorção será mais largo do que o de emissão luminescente, pois um número muito maior de estados apresenta a diferença de energia necessária à transição, permitindo a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, enquanto emissões somente ocorrem em determinados níveis de energia bem definidos, dados pela estrutura de bandas do material ou dispositivo analisado.

5.1.2.

Prática

No LabSem a montagem experimental (figura 32) emprega um laser de argônio para gerar um feixe de energia 2,41 eV (514,5 nm) com intensidade controlável de 10 mW a 1 W. Este tipo de laser apresenta outras raias de emissão em energias maiores e menores do que a principal, logo é colocado um filtro para selecionar somente a desejada. Caso a intensidade mínima do laser ainda seja muito alta, ocorrerá a saturação do detector de fotoluminescência. Filtros de densidade neutra (ND, do inglês *neutral density*) podem ser empregados para diminuir a intensidade do feixe a uma fração da original. Este recurso foi utilizado em quase todas as medidas realizadas, devido à alta sensibilidade do detector empregado e à forte intensidade da fotoluminescência das amostras.

Um criostato, modelo RDK 10-320 (Leybold AG), resfria as amostras para a realização das medidas, atingindo temperatura mínima de 16 K e que pode ser variada continuamente até 300 K com o auxílio de um controlador de temperatura Lakeshore modelo 325. A medição de temperatura é feita por um sensor diodo de silício, capaz de medir temperaturas entre 1,4 e 500 K, seguindo uma curva padrão de calibração. Um programa foi desenvolvido pelo autor e por Germano Penello, criado em Python com interface gráfica Qt, para facilitar o controle da temperatura via computador.

O monocromador empregado é um Jobin-Yvon com caminho óptico de 250 mm e a grade de difração utilizada apresenta 600 linhas/mm, sendo apropriada para comprimentos de onda entre 800 e 2000 nm. Suas fendas de entrada e saída podem ser ajustadas com microposicionadores de 0 a 5 mm em passos de 10 μm . Tipicamente se utiliza uma abertura entre 0.25 e 1.0 mm. A posição da grade de difração é controlada manualmente ou por um motor de passo, comandado pelo

computador através de uma interface em LabView. A interface permite ao operador da montagem determinar o espectro abrangido pela medição, e o número de medidas obtidas para cada posição da grade. O controle dos parâmetros permite a obtenção de medidas mais precisas ou mais rápidas, dependendo principalmente da relação sinal-ruído, da intensidade do sinal e largura dos picos analisados.

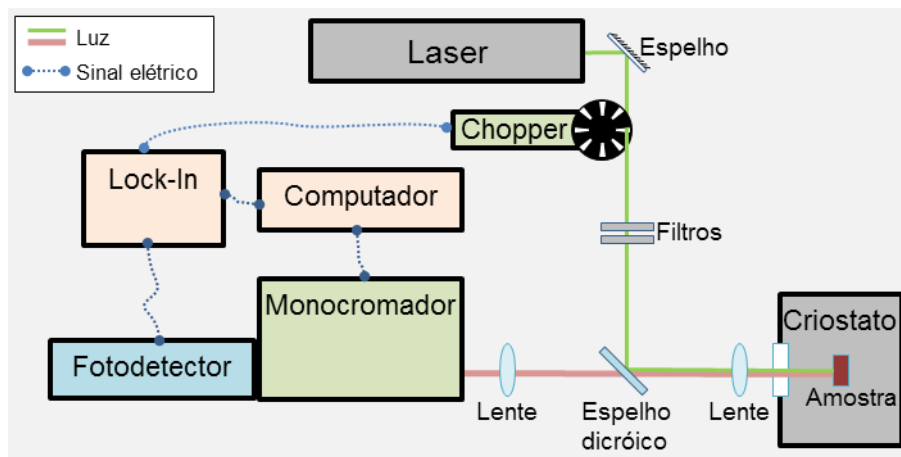


Figura 32: Montagem experimental de fotoluminescência.

Para detectar a luminescência da amostra e transformar a intensidade luminosa em um sinal elétrico, é utilizado um detector de germânio resfriado por nitrogênio líquido a uma temperatura constante de 77 K.

Como filtro e amplificador, é empregado um *lock-in*, modelo SR530 da Stanford Research Systems em conjunto com um *chopper*, modelo SR540. Capaz de filtrar um sinal de frequência conhecida em meio a ruído de intensidade muito maior, o *lock-in* opera em conjunto com o *chopper* (posicionado na saída do laser), que dita a frequência de referência na qual o sinal da fotoluminescência será gerado. O *lock-in* irá multiplicar o sinal do detector de germânio por uma onda senoidal com a frequência de referência do *chopper*, gerando um sinal de frequência zero (CC) e um de frequência dobrada. É aplicado um filtro passa-baixas que somente permite a passagem do sinal CC, atenuando a maior parte do ruído. Este sinal então é amplificado e integrado, melhorando a relação sinal-ruído, exibido num display e disponibilizado na saída do amplificador. Um conversor analógico-digital é utilizado para que os sinais do *lock-in* sejam adquiridos no computador de controle da fotoluminescência.

5.1.3.

Ajuste de curvas com perfil de Voigt

Para obter mais informações a partir das emissões observadas nos espectros de fotoluminescência, foram ajustadas curvas aos picos. Com o ajuste de uma curva com perfil conhecido é possível obter a intensidade, a largura a meia altura, a energia do pico de emissão e o número de picos observados com mais precisão do que o que seria possível através da medida direta. Um importante motivo para se utilizar o ajuste de curvas é a possibilidade de que em alguma região do espectro onde se observa somente um pico, na verdade exista mais de um, mas que está mascarado pela intensidade ou largura do outro.

Após a análise dos perfis tradicionais de curva, foi definido que o que melhor se ajustava às curvas e era capaz de justificar a natureza das emissões observadas foi o perfil de Voigt. Este tipo de curva é definido como a convolução entre uma Gaussiana e uma Lorentziana. Um exemplo de ajuste com os três tipos de perfil à fotoluminescência da amostra 3.6-630 é mostrado na figura 33.

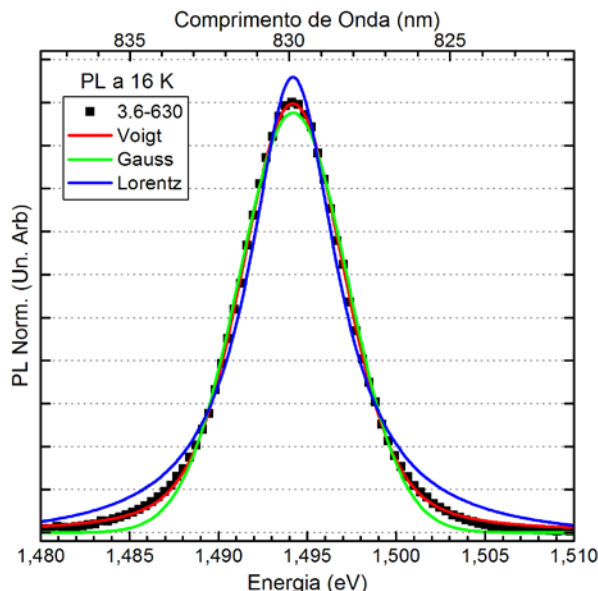


Figura 33: PL da amostra 3.6-630 com curvas de ajuste em perfil Voigt, Gaussiano e Lorentziano.

A necessidade da utilização de um perfil de Voigt deriva da existência de um alargamento nos picos observados, fruto de dois ou mais processos com diferentes naturezas que, conseqüentemente, alteram de maneiras diferentes o formato da curva obtida por PL. A contribuição Gaussiana à distribuição dos perfis das emissões deriva da emissão das várias camadas com espessuras ligeiramente diferentes, da variação na composição da liga do material, da presença de impurezas, da rugosidade da superfície [58], de padrões que podem se formar nas interfaces [59] e da distribuição de tamanhos dos pontos quânticos, caso a amostra os tenha. O perfil Lorentziano é introduzido por defeitos localizados nas interfaces dos poços quânticos [59] e pelo alargamento por tempo de vida (do inglês, *lifetime broadening*) e está relacionado à densidade de elétrons na nuvem bidimensional [60].

Em algumas curvas, como nos picos de baixa energia das amostras com pontos quânticos, o perfil ajustado é puramente Gaussiano, indicando que o alargamento que ocorre se deve em grande parte à distribuição de tamanho dos pontos quânticos, de natureza semelhante [1].

Na figura 33 são apresentados os três tipos de curvas ajustados a um mesmo pico, da amostra 3.6-630, mostrando que o perfil de Voigt se conforma às emissões observadas com erros menores do que as outras. Ao trocar o perfil da curva, as maiores mudanças que ocorrem são na largura da base e na amplitude da curva, ambos intermediários entre a Gaussiana e a Lorentziana puras. A largura a meia altura não é muito afetada, porém ainda assim há uma maior precisão quando se utiliza o perfil Voigt. No caso dos pontos quânticos, o ajuste de curvas Gaussianas às suas emissões pode permitir que uma curva em excesso seja ajustada, em relação

ao número de curvas ajustadas pelo perfil Voigt, indicando erroneamente um pico de emissão que não corresponde à realidade.

5.2.

Microscopia de Força Atômica – AFM

É uma técnica de microscopia por varredura com ponta de prova (SPM, do inglês *Scanning Probe Microscopy*) de altíssima resolução (menor do que um nanômetro), sendo melhor que a resolução de microscópios ópticos em mais de mil vezes. Foi desenvolvida na década de 80, com o objetivo de examinar a superfície de materiais isolantes [13]

O AFM se baseia na medida da força entre uma amostra e a ponta de prova. A força depende do tipo de amostra, da distância, da geometria da ponta e da contaminação na superfície da amostra.

A figura 34 exibe um esquema simplificado da operação de um AFM. A amostra está posicionada sobre um sistema de três eixos com atuadores piezelétricos, capazes de mover a amostra enquanto a ponta de prova se mantém fixa, abordagem que simplifica o movimento. A ponta de prova está na extremidade de um cantiléver, cujas dimensões são conhecidas e serão usadas para definir a sua frequência de ressonância. Um laser incide sobre o cantiléver e sua reflexão é captada por um detector óptico, dividido em quatro quadrantes, sendo capaz de identificar a movimentação horizontal ou vertical da ponta de prova.

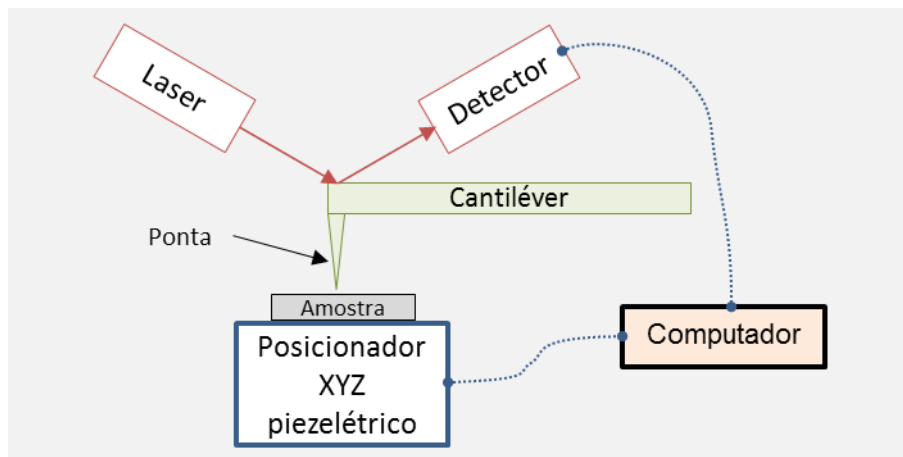


Figura 34: Esquema simplificado de um microscópio de força atômica.

A medição é realizada por varredura da amostra nos eixos X e Y, com o computador controlando o seu movimento através do posicionador piezelétrico e obtendo a topologia da amostra ponto a ponto, pela leitura da reflexão do laser no detector. A altura da ponta em relação à amostra também é controlada por computador e vai determinar o método de medida utilizado, dentre três possíveis.

O microscópio pode ser operado no modo de contato, com a ponta de prova sendo arrastada sobre a superfície da amostra de maneira a obter sua topografia. Este modo pode danificar a amostra e a ponta devido às forças adesivas existentes entre elas. Esta força pode ser ampliada pela presença de contaminante e vapor d'água na superfície ou cargas eletrostáticas. O aumento considerável de força entre

ponta e amostra no modo de contato pode introduzir uma deformação lateral no cantiléver durante a varredura, distorcendo os resultados obtidos.

O modo de não-contato é realizado pela medida das forças de van der Waals entre a superfície da amostra e a ponta de prova, mantida afastada. Este modo não apresenta resolução vertical tão boa quanto os outros, pois as forças são muito menos intensas, necessitando que a ponta de prova oscile e sejam utilizados métodos para transformar as pequenas diferenças no período da oscilação em informações sobre a superfície medida.

O terceiro método é de contato intermitente (em inglês, *tapping mode*), realizado através da oscilação da ponta de prova próxima à superfície, de maneira que seja possível detectar a variação da amplitude do movimento quando há uma mudança na altura da amostra. A amplitude de oscilação é medida e enviada a um circuito de controle que ajusta a separação entre a ponta e a amostra para que a força entre elas seja mantida constante. Este modo é o mais indicado para superfícies macias, frágeis e difíceis de caracterizar pelos outros modos.

Após a obtenção da altura ponto a ponto em uma área determinada da amostra, é composta a imagem que então deve ser analisada através de métodos estatísticos e computacionais, por exemplo, o desenvolvido por J. E. R. Rosero [1] e utilizado na análise das amostras desta dissertação.

5.3.

Espectros de fotoluminescência

5.3.1.

Amostras da série “-630”

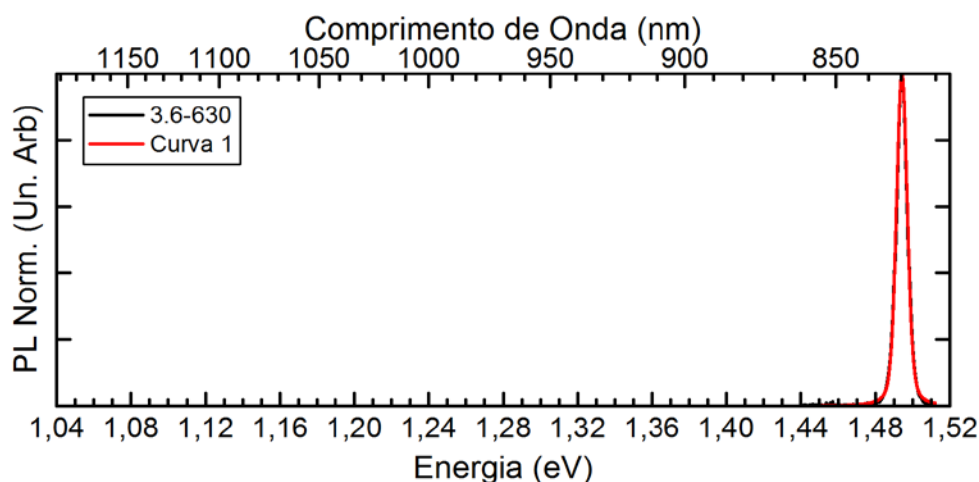


Figura 35: Espectro de fotoluminescência da amostra 3.6-630 com curvas ajustadas.

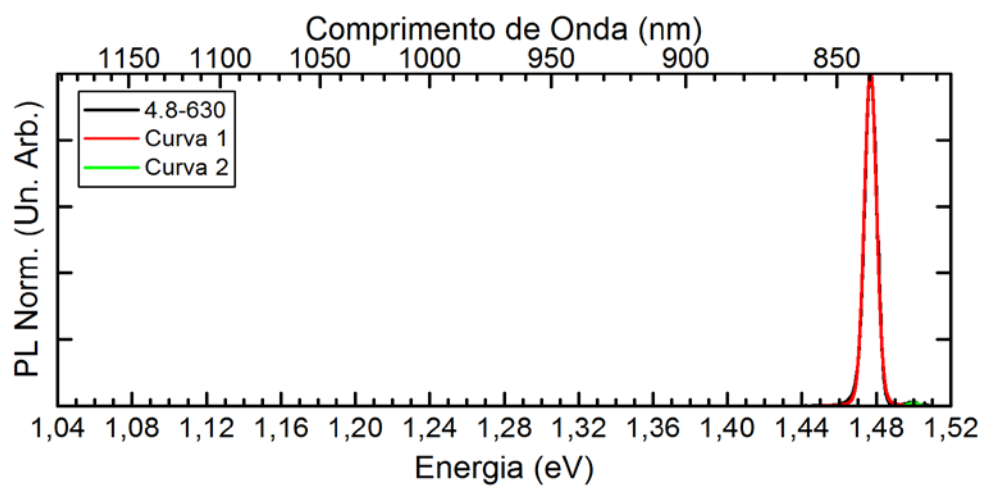


Figura 36: Espectro de fotoluminescência da amostra 4.8-630 com curvas ajustadas.

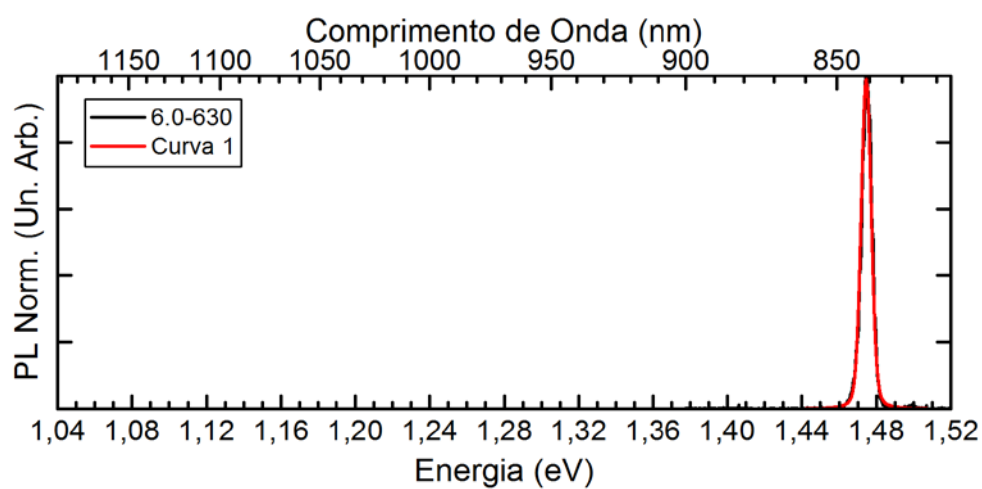


Figura 37: Espectro de fotoluminescência da amostra 6.0-630 com curvas ajustadas.

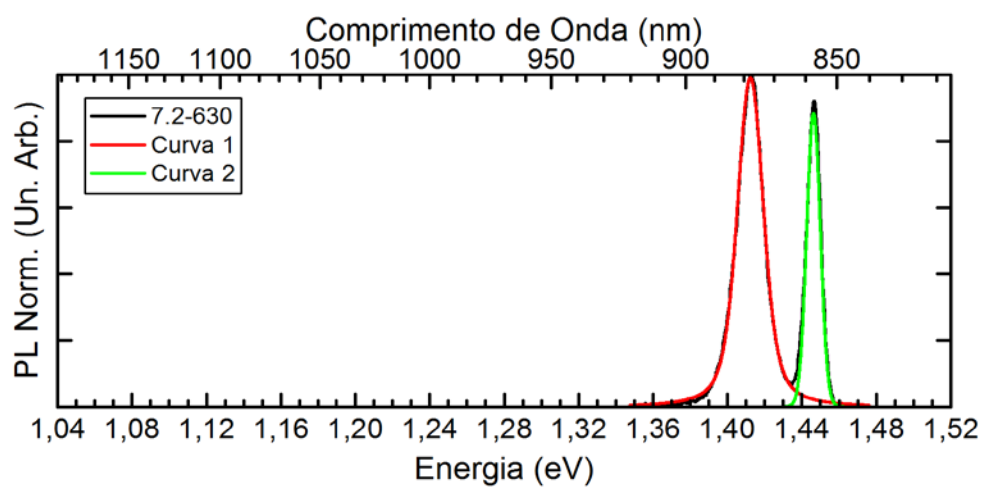


Figura 38: Espectro de fotoluminescência da amostra 7.2-630 com curvas ajustadas.

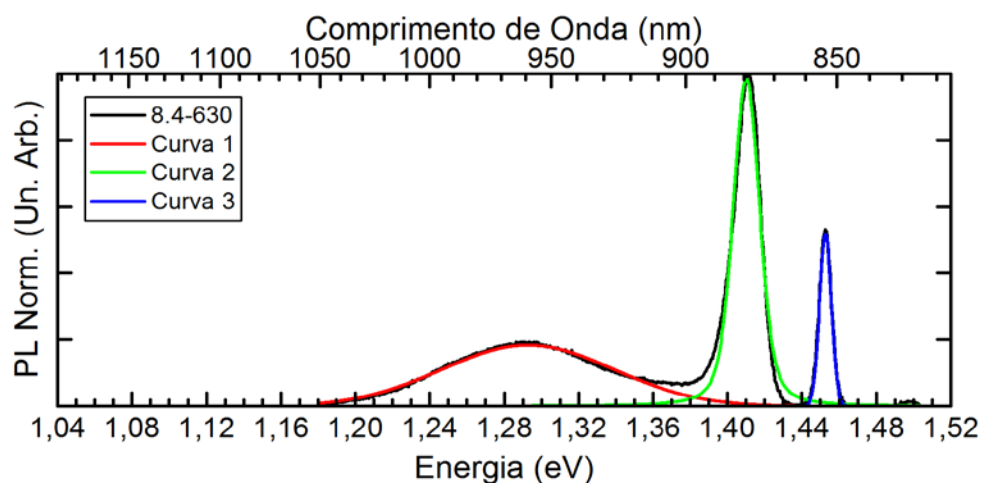


Figura 39: Espectro de fotoluminescência da amostra 8.4-630 com curvas ajustadas.

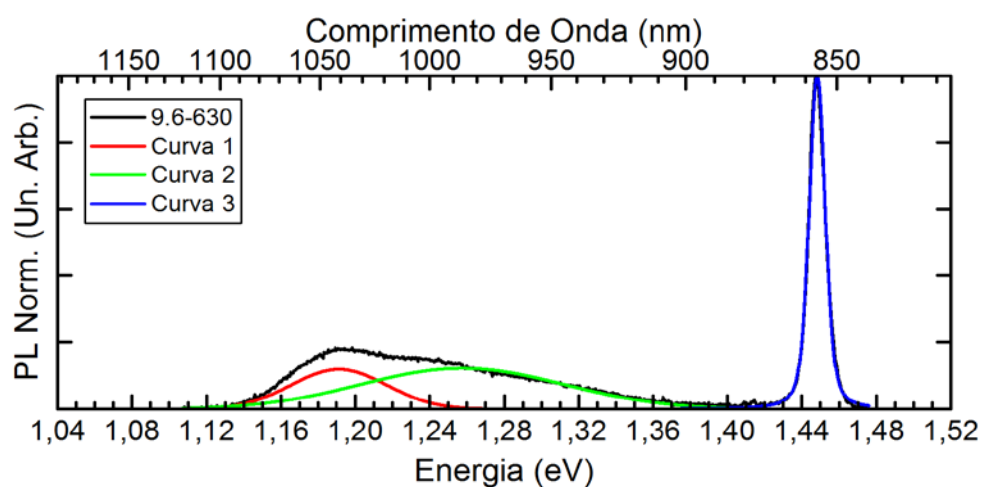


Figura 40: Espectro de fotoluminescência da amostra 9.6-630 com curvas ajustadas.

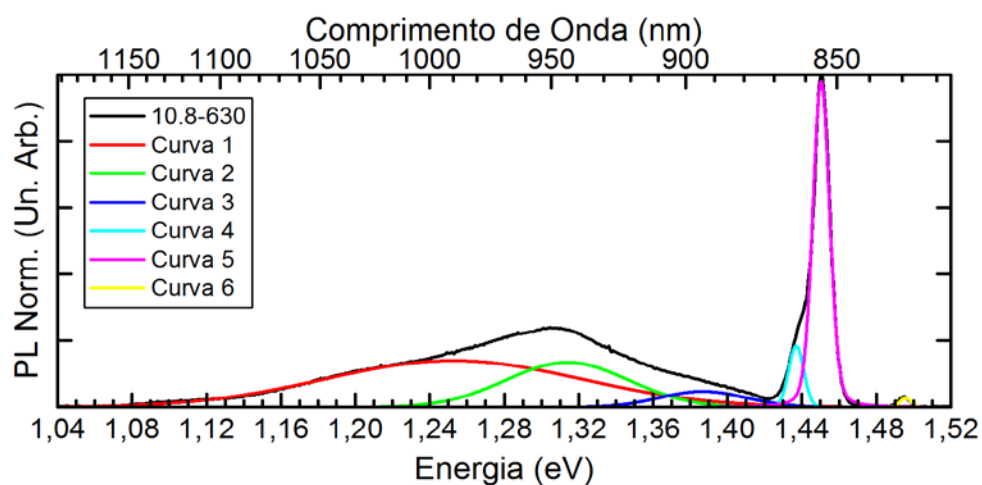


Figura 41: Espectro de fotoluminescência da amostra 10.8-630 com curvas ajustadas.

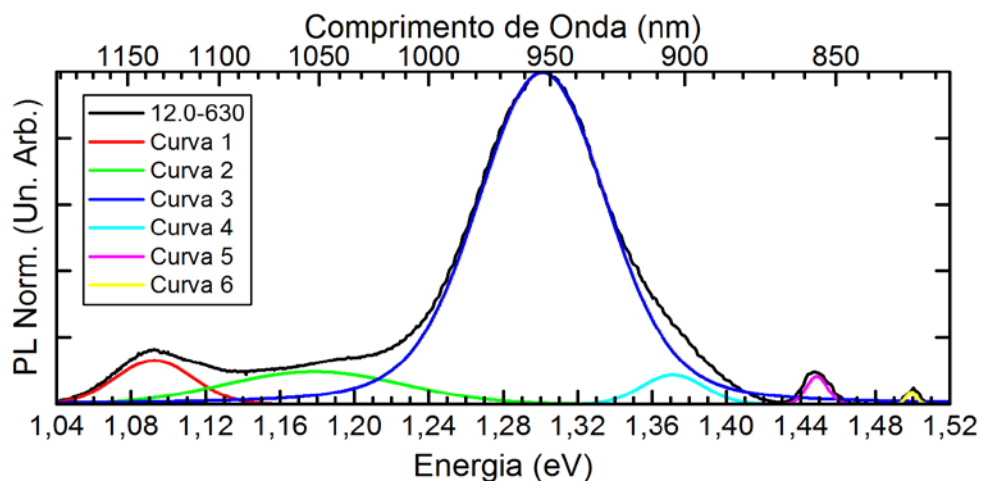


Figura 42: Espectro de fotoluminescência da amostra 12.0-630 com curvas ajustadas.

5.3.2.

Amostras da série “-700”

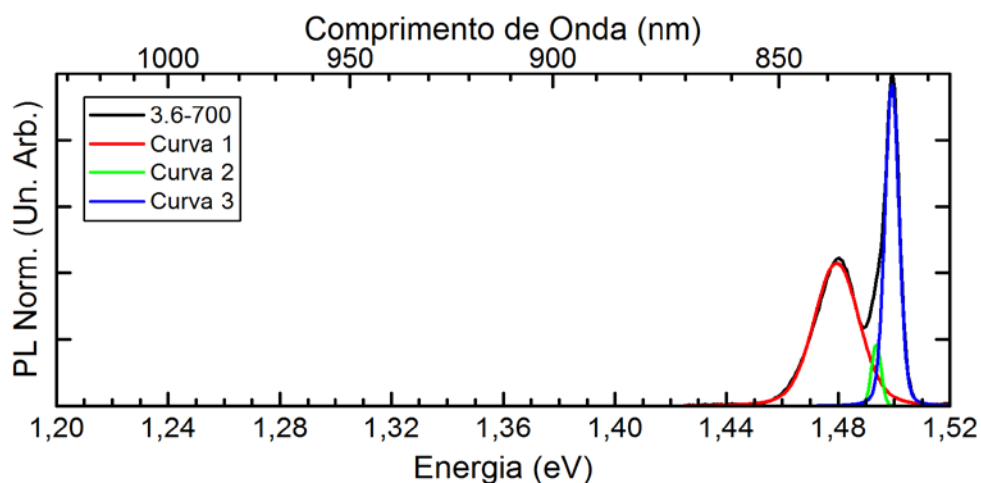


Figura 43: Espectro de fotoluminescência da amostra 3.6-700 com curvas ajustadas.

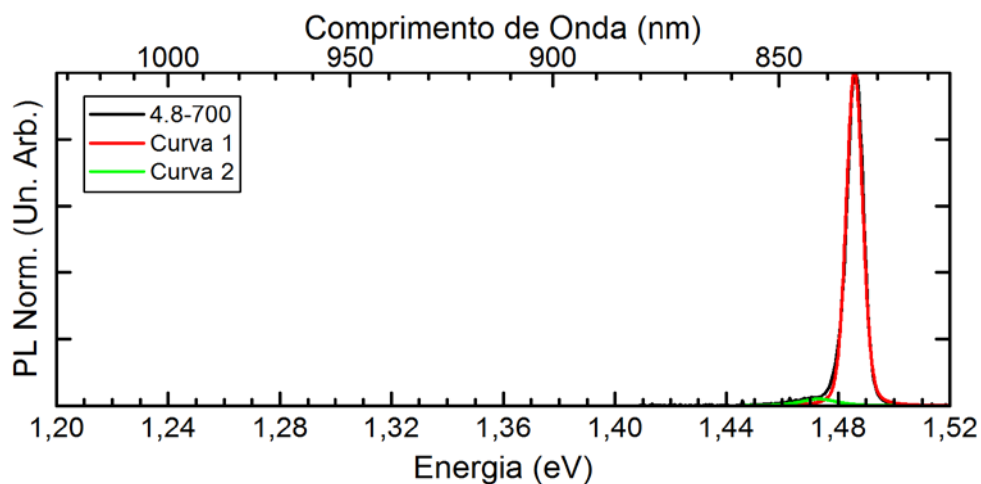


Figura 44: Espectro de fotoluminescência da amostra 4.8-700 com curvas ajustadas.

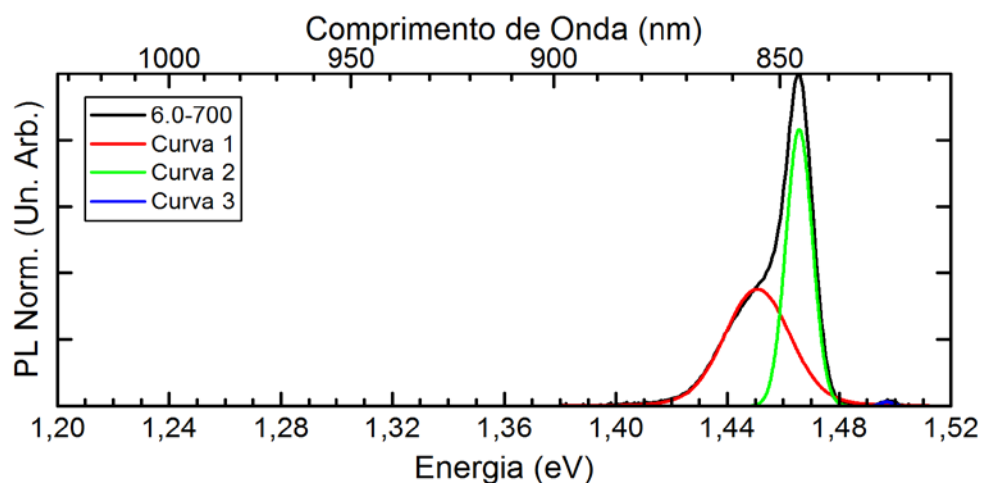


Figura 45: Espectro de fotoluminescência da amostra 6.0-700 com curvas ajustadas.

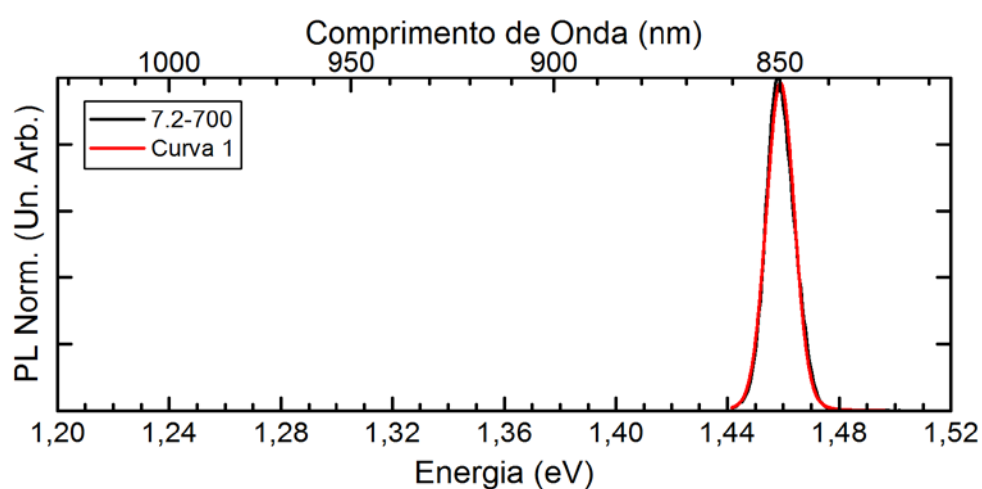


Figura 46: Espectro de fotoluminescência da amostra 7.2-700 com curvas ajustadas.

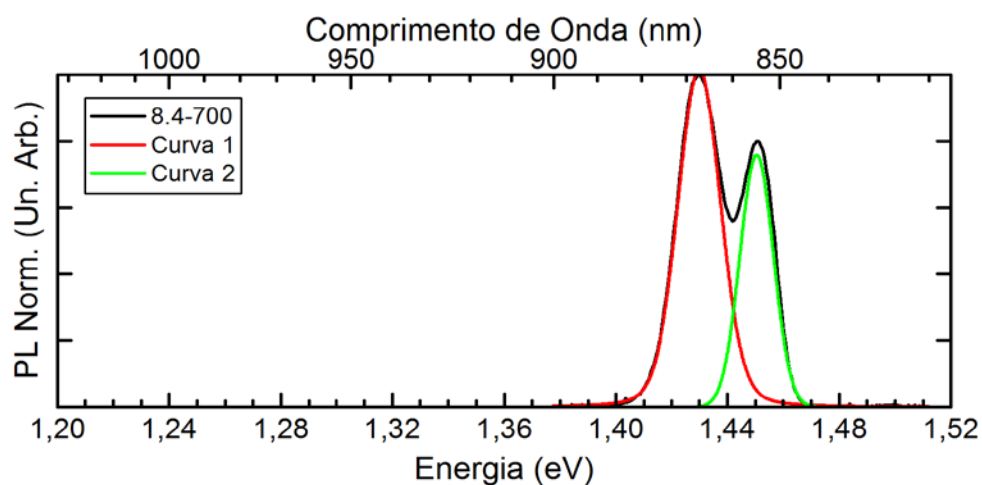


Figura 47: Espectro de fotoluminescência da amostra 8.4-700 com curvas ajustadas.

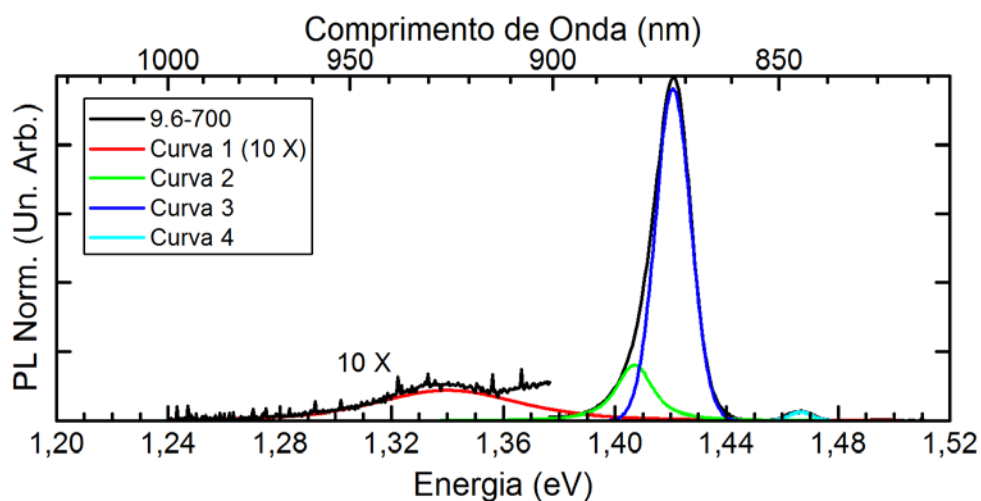


Figura 48: Espectro de fotoluminescência da amostra 9.6-700 com curvas ajustadas.

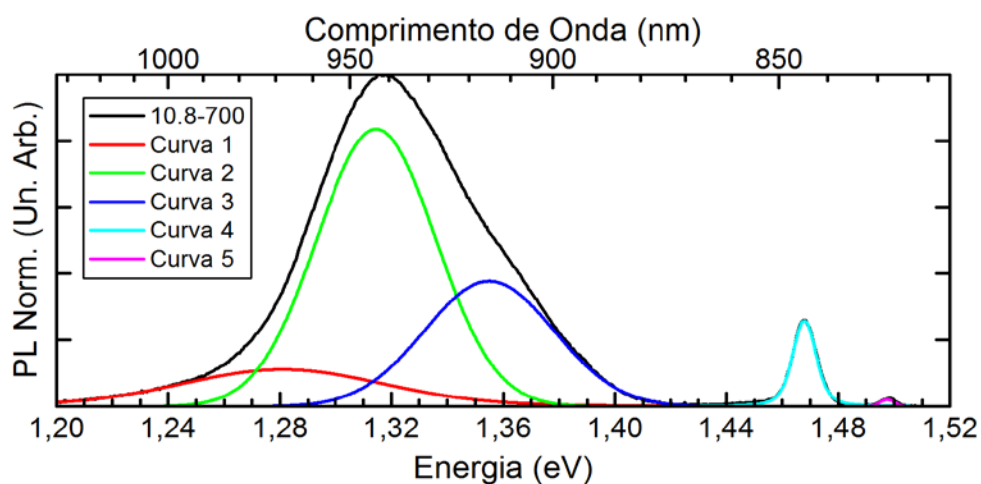


Figura 49: Espectro de fotoluminescência da amostra 10.8-700 com curvas ajustadas.

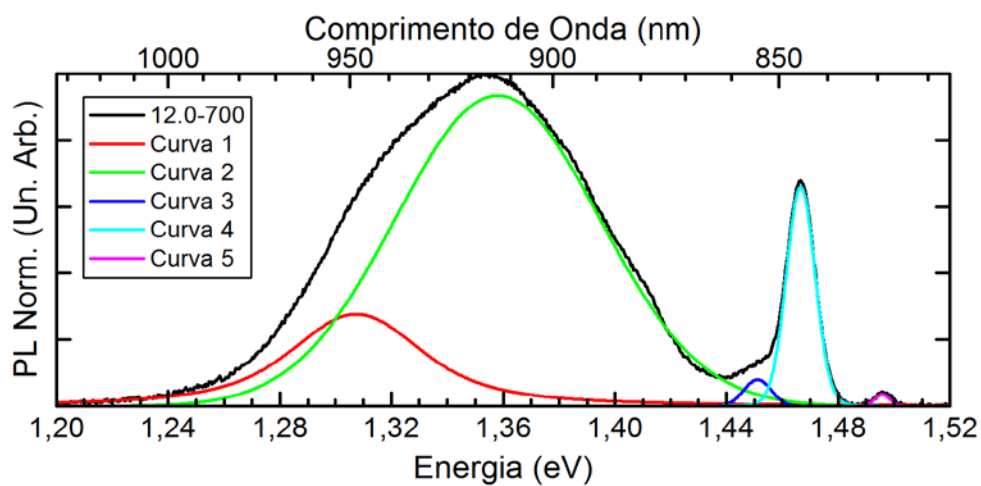


Figura 50: Espectro de fotoluminescência da amostra 12.0-700 com curvas ajustadas.