



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

**VARIAÇÃO TÉRMICA DAS TRANSIÇÕES EXCITÔNICAS NA LIGA
TERNÁRIA $Al_xGa_{1-x}As$ E EM POÇOS QUÂNTICOS DE
 $AlGaAs/GaAs$**

Sidney Alves Lourenço

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Ivan Frederico Lupiano Dias (UEL) Orientador e presidente da banca
Prof. Dr. José Leonil Duarte (UEL)
Prof. Dr. Elieirmes Arraes Meneses (UNICAMP)
Prof. Dr. Eduardo Di Mauro (UEL)
Prof. Dr. Irineu Mazzaro (UFPR)

Londrina – PR
2000

Aos meus pais, Nativo e Arlinda sem os quais este trabalho nunca teria sido realizado. À minha esposa Eunice pela paciência e compreensão nos momentos de minha ausência. À querida Kamila, filha a qual tenho o privilégio e a responsabilidade de educar.

AGRADECIMENTOS

Desejo, aqui, expressar os meus agradecimentos a todos que contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial:

Ao Prof. Ivan Frederico Lupiano Dias, pela orientação durante este trabalho.

Ao Prof. Eliermes Arraes Meneses (UNICAMP), por ter permitido o uso do Laboratório de Fotoluminescência do Grupo de Propriedades Óptica (GPO) do IFWG, para as medidas de fotoluminescência.

Ao Prof. Irineu Mazzaro (UFPr), pelas medidas de Raios-X.

Ao amigo Edson Laureto, pelo apoio nas medidas de fotoluminescência e discussões que foram de grande importância para a realização deste trabalho.

Ao Prof. José Roberto Leite (USP), pelas amostras de poços quânticos discutidas neste trabalho.

Ao Prof. José Leonil Duarte, pelo apoio na construção do criostato e nas medidas de fotorefletância.

Ao Prof. Klemensas Rimgaudas Juraitis, pelo suporte dado à construção do criostato.

Aos Professores e colegas do Grupo de Óptica – Profs.: Hiromi Iwamoto e Eduardo Di Mauro; colegas: Dari O. T. Filho, Rogério V. Gelamo e Avacir C. Andrello.

Aos amigos do Departamento de Física da UEL, pela cooperação.

Aos meus familiares, pelo incentivo.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Foi investigada a variação das transições excitônicas na liga ternária $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e em poços quânticos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ em função da temperatura no intervalo de 2K à 300K. Foram analisadas três amostras de poços quânticos duplos não acoplados, preparadas pela técnica de epitaxia por feixe molecular, com concentração de alumínio na barreira variando entre $x = 0.17$ e $x = 0.40$ e espessuras dos poços variando entre 55Å e 121Å. Foram utilizadas as técnicas de fotorefletância e fotoluminescência para analisar a variação das transições excitônicas com a temperatura e a técnica de Raios-X para verificar a concentração de alumínio na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Mediante a análise e comparação de três modelos – o modelo de Varshni, o modelo de Viña e o modelo de Pässler – usados para realizar ajustes dos dados experimentais, foi possível analisar a variação da energia das transições excitônicas na liga ternária $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e em poços quânticos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ em função da temperatura. Verificou-se que o modelo mais adequado à descrição do comportamento das transições excitônicas com a temperatura é o modelo de Pässler. Verificou-se ainda a influência da concentração de alumínio da liga ternária $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, constituinte da barreira no comportamento das transições excitônicas em função da temperatura nos poços quânticos.

ABSTRACT

The temperature dependence of excitonic transitions in the bulk system $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and in the two dimensional system of non coupled double quantum wells of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ in the range of 2K to 300K is investigated. A set of the samples grown by molecular beam epitaxy with alloy composition varying between 17% and 40% and well width varying between 55Å and 121Å were investigated by photoluminescence, photorelectance and X- Rays techniques.

Experimental data of the temperature dependence of excitonic transition were fitted numerically in the basis of Varshni, Viña and Pässler models generally used to describe the temperature variation of the “gap” in bulk and two-dimension systems. The Pässler model showed better results in describing temperature dependence of excitonic transitions. In addition to this a relationship between the composition of AlGaAs the bulk material of the barrier and the temperature variation of excitonic transitions in quantum wells was identified.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E HETEROESTRUTURAS SEMICONDUTORAS.....	6
2.1 – INTRODUÇÃO.....	
2.2 – MATERIAIS GaAs e $Al_xGa_{1-x}As$	6
2.3 – POÇOS QUÂNTICOS.....	12
2.3.1 – Níveis de Energia no poço quântico.....	14
i) Poço de Potencial Infinito.....	14
ii) Poço de Potencial Finito.....	16
2.3.2 – Fotoluminescência em Estados de Impurezas Aceitadoras em Poços Quânticos.....	20
CAPÍTULO 3 – MODELOS TEÓRICOS	22
CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	30
4.1 – TÉCNICA DE CRESCIMENTO EPITAXIAL POR FEIXE MOLECULAR(MBE).....	30
4.1.1 – Introdução.....	30
4.1.2 – O Processo de Crescimento por MBE.....	30
4.2 – TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)	32
4.2.1 – Introdução.....	32
4.2.2 – Princípios Físicos da Técnica de Fotoluminescência.....	32
4.2.3 – Emissão Intrínseca.....	33
i) Emissão do Éxciton Livre (EX).....	33
ii) Emissão da Banda de Condução para a Banda de Valência.....	34
4.2.4 – Emissão Extrínseca.....	34
i) Emissão do Éxcitons Ligados (BE).....	34
ii) Emissão Banda-Impureza.....	34
iii) Recombinação Doador-Aceitador (D^0-A^0).....	35
4.2.5 – Estados de Impurezas Aceitadoras em Poços Quânticos.....	36
4.2.6 – Descrição do Arranjo Experimental da Técnica de Fotoluminescência.....	38
4.3 – TÉCNICA DE FOTOREFLETÂNCIA (PR).....	39
4.3.1 – Introdução.....	39
4.3.2 – Os Princípios Físicos da Fotorefletância.....	40
4.3.3 – Efeito de Campo Elétricos Aplicado a um Semicondutor.....	41
4.3.4 – Descrição do Arranjo Experimental da Técnica de Fotorefletância.....	42
4.4 – TÉCNICA DE RAIOS -X.....	44
4.5 – CONSTRUÇÃO DO CRIOSTATO PARA MEDIDAS DE FOTOREFLETÂNCIA COM VARIAÇÃO DA TEMPERATURA.....	45

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	49
5.1 – AMOSTRAS.....	49
5.2 – VARIAÇÃO TÉRMICA DA ENERGIA DE TRANSIÇÃO EXCITÔNICA NO TERNÁRIO Al _x Ga _{1-x} As E DA ENERGIA DA TRANSIÇÃO ÓPTICA ASSOCIADA A IMPUREZA ACEITADORA DE CARBONO.....	50
5.3 - VARIAÇÃO TÉRMICA DA ENERGIA DE TRANSIÇÃO EXCITÔNICA DOS ESTADOS QUÂNTIZADOS EM POÇOS QUÂNTICOS DE Al _x Ga _{1-x} As E DA TRANSIÇÃO ÓPTICA ASSOCIADA A IMPUREZAS ACEITADORAS DE CARBONO NO POÇO.....	57
CAPÍTULO 6 – DISCUSSÃO.....	68
6.1 – COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS.....	68
i) Análise do σ^2	68
ii) Método da Extrapolação.....	68
6.2 – DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS DE AJUSTE DOS MODELOS DE VARSHNI, VIÑA E PÄSSLER PARA A TRANSIÇÃO EXCITÔNICA NA LIGA DE AlGaAs EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO.....	70
6.3 – DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS DE AJUSTE DOS MODELOS DE VARSHNI, VIÑA E PÄSSLER PARA AS RECOMBINAÇÕES EXCITÔNICAS NOS POÇOS QUÂNTICOS DE Al _x Ga _{1-x} As/GaAs COM A CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO NA BARREIRA.....	74
6.4 – COMPARAÇÃO DA VARIAÇÃO DAS ENERGIAS DE TRANSIÇÕES EXCITÔNICAS COM O AUMENTO DA TEMPERATURA ENTRE SISTEMAS 2D E 3D.....	78
6.5 – RECOMBINAÇÃO EXTRÍNSECA EM POÇOS QUÂNTICOS DE AlGaAs/GaAs CRESCIDAS POR MBE.....	82
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES.....	86
APÊNDICE A: INTERAÇÃO ELÉTRON-FÔNON.....	88
APÊNDICE B: DESCRIÇÃO DO MODELO ANALÍTICO DE QUATRO PARÂMETROS.....	94
APÊNDICE C: FORMA DE LINHA DO ESPECTRO DE EMISSÃO OU ABSORÇÃO EXCITÔNICA.....	99
APÊNDICE D: PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO, EVENTOS E PUBLICAÇÕES RELACIONADAS AO TRABALHO DE TESE.....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL

O rápido progresso das técnicas de crescimento de materiais nas últimas décadas, tornou possível a preparação de heteroestruturas pela superposição de camadas extremamente finas de distintos compostos semicondutores. A técnica de epitaxia por feixe molecular – MBE (do inglês Molecular Beam Epitaxy) é uma das técnicas de preparação de materiais semicondutores que tem sido utilizada na obtenção de filmes monocristalinos com alto grau de pureza^[1]. Diversos tipos de materiais semicondutores simples e compostos como Si, Ge, GaAs, AlGaAs, InGaAs, AlGaAsSb e AlGaInAs podem ser preparados por MBE. Devido à baixa velocidade de crescimento (1µm/h) e as condições de ultra-alto-vácuo, esta técnica possibilita o controle do crescimento ao nível de uma monocamada atômica possibilitando a preparação de interfaces abruptas de alta qualidade^[2].

Dentre os diversos tipos de heteroestruturas que podem ser produzidas com a técnica de MBE, o poço quântico – QW (do inglês Quantum Well) é uma das mais pesquisadas na atualidade. O QW é um sistema composto de dois materiais semicondutores com faixas de energias proibidas (“gap”) diferentes. Um poço quântico pode ser preparado, por exemplo, intercalando-se uma camada de GaAs entre duas camadas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. O ternário $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ possui “gap” maior que o GaAs e a estrutura criada forma uma região de confinamento bidimensional de portadores de cargas com níveis de energia característicos e distintos do material binário GaAs. O confinamento bidimensional de portadores de carga permite o estudo de novas propriedades físicas, como por exemplo; o efeito Hall quântico – QHE (do inglês Quantum Hall Effect)^[3,4], o efeito Hall quântico fracionário – FQHE (do inglês Fractional Quantum Hall Effect)^[5-7] e o efeito Stark^[8] de confinamento quântico, análogo quântico ao efeito Stark clássico e tem diversas aplicações de interesse tecnológico. A estrutura de poço quântico é, também, essencial para a produção de outros tipos de estruturas, como por exemplo; fios quânticos^[9,10], pontos quânticos^[11,12], potenciais triangulares^[13-14], super-redes^[3] etc.

As novas propriedades elétricas e ópticas exibidas em poços quânticos, não observadas em compostos encontrados na natureza, levaram as indústrias de componentes eletroeletrônicos e optoeletrônicos a utilizarem estas estruturas para a confecção de novos dispositivos de estado sólido^[15,16]. Os moduladores ópticos de alta velocidade^[17] por exemplo, são dispositivos que usam o efeito Stark de confinamento quântico para modelar a luz de diodos lasers. Este mesmo efeito Stark é também utilizado para fabricar janelas ópticas^[18] que permitem ou impedem a passagem de luz pela aplicação de um campo elétrico. Outro dispositivo de grande interesse tecnológico é o dispositivo de transferência de estado quântico^[19], um gerador de microondas utilizado em comunicação por satélite. Outros exemplos de dispositivos são: fotodiodos de avalanche com alto ganho^[20], lasers de

poços quânticos^[19,21], transistores de alta mobilidade eletrônica – HEMTs (do inglês High Electron Mobility Transistors)^[22], transistores de heterojunção bipolar – HBTs (do inglês Heterojunction Bipolar Transistors)^[23], células solares^[24], etc. Em resumo, a estrutura de poço quântico é de extrema importância tanto para o estudo acadêmico, devido às novas propriedades físicas, quanto para a preparação de dispositivos de estado sólido de grande interesse tecnológico e industrial.

A análise dos materiais semicondutores e de estruturas de materiais semicondutores como os poços quânticos é realizada, geralmente, através de técnicas ópticas como fotoluminescência^[25,26], fotoluminescência de excitação^[27] e fotoreletância^[28,29] entre outras. Estas técnicas destacam-se pelas ricas informações proporcionadas (“gap” de energia, níveis de impurezas, defeitos nas interfaces, campo elétrico interno, etc) e por seu caráter não destrutivo. Existe o inconveniente, entretanto, de algumas destas técnicas fornecerem bons resultados somente à baixas temperaturas. A técnica de fotoluminescência, por exemplo, proporciona bons resultados na faixa de temperaturas de 0K à 77K, sendo pouco eficiente em faixas de temperatura superiores. Assim o estudo das propriedades físicas de materiais e estruturas de materiais semicondutores em função da temperatura é importante por permitir associar resultados obtidos por técnicas otimizadas à baixas temperaturas com a região de funcionamento dos dispositivos. O estudo da variação das propriedades ópticas em função da temperatura é importante seja do ponto de vista teórico seja do ponto de vista experimental. Algumas estruturas observadas em espectros de propriedades ópticas mostram uma dependência com a temperatura que parece estar relacionada aos estados das bandas envolvidas nestes processos. Assim estes estudos podem contribuir para verificar o cálculo de estruturas de bandas. Do ponto de vista de aplicação, podemos citar como exemplo a variação do índice de refração com a temperatura, que é muito importante para projetar conversores de energia solar e para a compreensão do processo de “annealing” por lasers^[30,31]. Ainda como exemplo a variação do “gap” de energia com a temperatura altera a frequência em lasers de estado sólido e a resposta de moduladores e detetores^[32] e tem efeito na concentração de portadores de carga intrínseco em semicondutores. Dessa forma, é extremamente importante conhecer de forma detalhada o comportamento das propriedades ópticas e elétricas dos materiais e heteroestruturas empregados na preparação de dispositivos de estado sólido em função da temperatura. Em especial para estruturas formadas com materiais semicondutores de emprego tecnológico como é o caso das estruturas de poços quânticos.

Existem na literatura alguns modelos que tentam descrever como o “gap” de energia dos materiais semicondutores altera-se com a variação da temperatura. Alguns modelos são puramente empíricos servindo apenas para ajustar os dados experimentais sem qualquer significado físico dos parâmetros obtidos através dos ajustes. Neste contexto, podemos citar o modelo de Varshni^[33] proposto em 1967. Outros modelos, entretanto, são semi-empíricos

(com equações que ajustam os dados experimentais definidas empiricamente mas contendo em suas estruturas a distribuição estatística de Bose-Einstein a qual leva em consideração a interação elétron-fônon). Estes modelos semi-empíricos, geralmente conhecidos na literatura como expressões microscópicas, são conhecidos como modelos de Manoogian e Leclerc^[34] (1979), Viña e colaboradores^[35] (1984) e Pässler^[36] (1996). Os três primeiros modelos (Varshni, Manoogian e Viña), têm sido empregados historicamente para descrever a variação do “gap” de energia com a temperatura em diversos materiais semicondutores como o Si e o Ge^[34,37], ligas binárias como o GaAs^[38] e o InP^[39] e em ligas ternárias como o $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ^[40], $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ^[41], $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ^[42] e $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ^[43]. Têm sido empregados também para descrever o comportamento das transições excitônicas em função da temperatura em poços quânticos de AlGaAs/GaAs^[44,45,46,47] e poços quânticos tensionados de InGaAs/GaAs^[48] e InAsP/InP^[49].

Alguns pesquisadores observaram existir uma grande variação dos parâmetros de ajuste empregados na equação definida pelo modelo de Varshni^[33]. Grilli e colaboradores^[50] a partir de um estudo sistemático, demonstraram que um ajuste numérico adequado para os dados experimentais do GaAs não pode ser realizado com o modelo proposto por Varshni e que existe uma diferença significativa entre as equações de Varshni e Viña para a região de baixas temperaturas. Observações similares foram efetuadas recentemente por Pässler^[51] para alguns materiais semicondutores. A partir dessas observações e de um tratamento matemático simples, Pässler demonstrou que para se obter um bom ajuste dos dados experimentais dos materiais semicondutores deve-se empregar uma equação com pelo menos quatro parâmetros^[36] (os outros modelos usam somente três parâmetros). Baseado nisto, Pässler desenvolveu em 1996 um novo modelo analítico^[36] fundamentado no mecanismo da interação elétron-fônon^[52]. Este novo modelo, tem sido testado com sucesso em uma grande variedade de materiais elementares como Si^[53] e em compostos binários como o CdS^[51] e GaAs^[36]. Utilizando os dados de fotoluminescência em sistemas de poços quânticos múltiplos de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ publicados por Oelgart e colaboradores^[54], Pässler e Oelgart^[55] observaram que a equação de Varshni não é adequada para descrever as transições excitônicas neste sistema e que a equação de Viña e colaboradores^[35] é semelhante ao novo modelo somente para temperaturas superiores a 100K com erros significativos em regiões de mais baixas temperaturas ($T < 100\text{K}$). No caso dos materiais semicondutores de “gap” grande como SiC e GaN, em poços quânticos estreitos ($< 30\text{\AA}$) e em super-redes de período curto^[56], nenhum dos modelos apresentados acima (Varshni, Viña e Pässler) fornecem ajustes de boa qualidade para o “gap” de energia (ou as transições excitônicas) em função da temperatura. Em 1998, Pässler^[57] modificou sua expressão analítica proposta anteriormente para ajustar com maior precisão os dados experimentais obtidos destes sistemas físicos.

Para a liga ternária $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ El Allali e colaboradores^[58] observaram que a qualidade das amostras interferem nos valores dos parâmetros de ajuste do modelo de Varshni. Logothetidis e colaboradores^[59] propuseram para os parâmetros de ajuste dos modelos de Varshni e Viña uma dependência linear com a composição de alumínio na liga. Outros autores^[60], mais recentemente, propuseram uma dependência quadrática dos parâmetros de ajuste com a composição de alumínio. Diversos autores observaram que as transições excitônicas em poços quânticos de $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ acompanham a variação do “gap” do material constituinte do poço (no caso o GaAs) com a temperatura^[44,45,46,61,62]. O mesmo observa-se em poços quânticos triangulares assimétricos de $\text{Al}_{0,23}\text{Ga}_{0,77}\text{As}/\text{GaAs}$ ^[63] e em poços quânticos tensionados de $\text{In}_{0,21}\text{Ga}_{0,79}\text{As}/\text{GaAs}$ ^[48]. Outros autores entretanto, para as heteroestruturas de poços quânticos de $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ observaram que a transição excitônica associada a buracos pesados não acompanha exatamente a variação do “gap” do material constituinte do poço com a temperatura^[64,65]. Y. G. Zhao e colaboradores^[49] usando a equação de Varshni para ajustar os dados experimentais, observaram que os parâmetros do ajuste para as transições excitônicas nos poços tensionados de $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ e InAsP/InP são menores que os do material volumétrico constituinte do poço. Uma leitura mais aprofundada destes trabalhos mostra ainda que em nenhum deles foi realizado um estudo sistemático a partir de um conjunto adequado de amostras considerando a variação da espessura dos poços quânticos e a variação da composição das ligas ternárias que compõem a barreira. Não encontramos, por exemplo, na literatura nenhum estudo comparativo entre a variação das transições excitônicas do poço quântico com as do material constituinte da barreira ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$). Vários trabalhos basearam suas conclusões a partir da análise de um intervalo de temperatura específico ($2\text{K} < T < 100\text{K}$ ou $80\text{K} < T < 300\text{K}$) o que, como veremos à frente, gera erros nos ajustes que dificultam a correta interpretação dos resultados.

Conclui-se, portanto, que o fenômeno da variação do “gap” de energia (ou das transições excitônica) em função da temperatura em materiais e heteroestruturas de materiais semicondutores é um assunto em aberto e deve ser mais sistematicamente discutido, devido aos fenômenos físicos envolvidos e a sua importância tecnológica.

Neste trabalho, realizamos um estudo da variação da energia de transição excitônica com o aumento da temperatura em sistemas bidimensionais (poços quânticos) e tridimensionais (AlGaAs) no intervalo de 2K à 300K, utilizando as técnicas de fotoluminescência e fotorefletância, visando a comparação entre os modelos de Varshni, Viña e Pässler. Utilizamos um conjunto de amostras com poços quânticos duplos – DQW (do inglês Double Quantum Wells) de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ com variação da concentração de alumínio nas barreiras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e variação da espessura dos poços quânticos. As barreiras das estruturas dos poços quânticos ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) possuem concentração de alumínio variando entre $x = 0.17(5)$ e 0.40. Com a variação da composição podemos

analisar o efeito da concentração de alumínio sobre os parâmetros de ajustes das equações dos diferentes modelos que propõem-se a descrever o comportamento do “gap” de energia em função da temperatura. Com a variação da largura dos poços podemos analisar o comportamento da energia de transição excitônica em função da temperatura para diferentes estados confinados dos portadores de carga. Com a análise da variação térmica das transições ópticas nos poços quânticos e na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ podemos realizar, ainda, um estudo comparativo do comportamento das transições excitônicas com a temperatura para sistemas bidimensionais (poços quânticos) e tridimensionais (barreira).

A seqüência deste trabalho está organizada da seguinte forma: No capítulo [2] desenvolvemos um breve resumo sobre materiais e heteroestruturas semicondutoras. No capítulo [3] apresentamos a revisão dos modelos teóricos mais utilizados atualmente para explicar a variação do “gap” de energia com o aumento da temperatura. O capítulo [4] é dedicado a descrição das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. No capítulo [5] apresentamos os resultados experimentais. No capítulo [6] realizamos a discussão dos resultados obtidos e o capítulo [7] é dedicado às conclusões.

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E HETEROESTRUTURAS SEMICONDUCTORAS

[2.1] INTRODUÇÃO

Neste capítulo desenvolvemos uma breve revisão das principais propriedades das ligas binárias AlAs e GaAs e ternária AlGaAs, assim como da heteroestrutura de poço quântico formada por estes materiais. Uma revisão mais detalhada da estrutura de banda do GaAs e AlGaAs e os valores numéricos de alguns parâmetros importantes podem ser encontrados em recentes artigos de revisão^[66-68].

[2.2] MATERIAIS GaAs e AlGaAs

As ligas de materiais semicondutores GaAs e AlGaAs têm sido pesquisadas à mais de quarenta anos, mas somente recentemente, devido ao progresso nos processos de crescimento e ao controle dos níveis de dopantes, foi possível uma caracterização detalhada de suas propriedades fundamentais. Estes semicondutores formam uma família de importantes materiais pois são usados como constituintes de uma série de heteroestruturas de enorme emprego em pesquisa básica e em aplicações tecnológicas. Os compostos semicondutores III-V têm larga aplicação em uma enorme variedade de dispositivos da microeletrônica e da optoeletrônica^[15-24].

Os compostos III-V cristalizam-se na estrutura “zinc-blend”. Esta estrutura consiste de duas redes cúbicas de face centrada interpenetradas e deslocadas entre si por um quarto da diagonal principal do cubo. A Figura 1 fornece os detalhes desta importante estrutura. A célula elementar contém dois átomos, um localizado na origem e outro em $(a/4, a/4, a/4)$ onde a é o lado do cubo. Se os dois átomos da base forem idênticos, a estrutura é chamada de estrutura do diamante. Semicondutores tais como Si, Ge, e C pertencem a esta categoria. Se os dois átomos forem diferentes, a estrutura é chamada de “zinc-blend”. Semicondutores como GaAs, AlAs, e CdS pertencem a esta categoria.

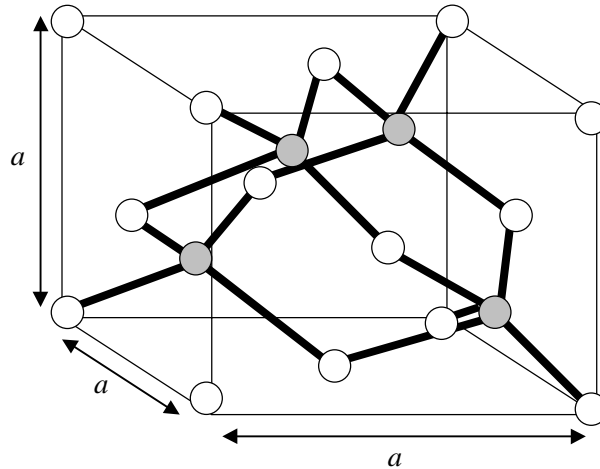


FIG. 1. Estrutura cristalina “zinc-blend”. A estrutura consiste de duas redes cúbicas de face centrada interpenetradas com o deslocamento de uma delas por uma distância de $(a/4)$ ao longo da diagonal principal do cubo.

A rede recíproca da rede cúbica de face centrada é uma rede cúbica de corpo centrado. A primeira zona de Brillouin desta rede recíproca é um octaedro truncado. Na Figura 2 apresentamos a primeira zona de Brillouin e alguns pontos de alta simetria desta zona identificados pelas letras $\Gamma[0,0,0]$, $X[1,0,0]$ e $L[1/2,1/2,1/2]$. Conforme convenção os pontos e linhas de alta simetria internos à zona de Brillouin são representados por letras gregas (Γ , Σ , Δ , etc). Os pontos na superfície da zona de Brillouin são representados por letras romanas (L, K, W, etc).

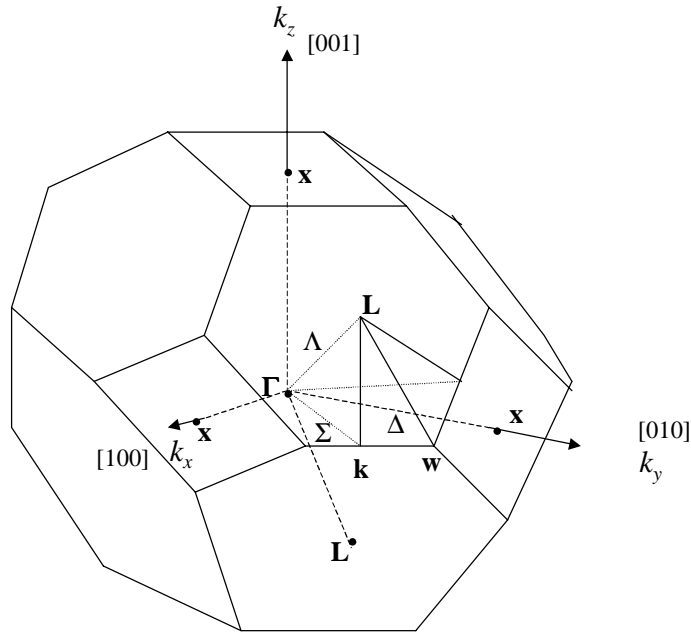


FIG.2. Primeira zona de Brillouin da rede cúbica de face centrada. Esta célula unitária com seus pontos e linhas de alta simetria é muito importante para a física de semicondutores.

A estrutura de bandas eletrônicas do GaAs e AlAs é apresentada na Figura 3. O mínimo da banda de condução e o topo da banda de valência para os dois compostos estão localizado no ponto de alta simetria $\Gamma(\vec{k}=0)$ da zona de Brillouin e têm a forma característica dos semicondutores de estrutura cristalina do tipo “zinc-blend”. Na ausência de acoplamento spin-órbita, as três bandas de valência (que se originam dos orbitais tipo p) são degeneradas no ponto Γ . O acoplamento spin-órbita levanta esta degenerescência em seis níveis que originam o quadrupletto (simetria Γ_8) e o dupletto (simetria Γ_7). Em semicondutores III-V o quadrupletto tem sempre energia maior que o dupletto. A separação de energia entre eles é representada pelo símbolo (Δ). Próximo a $\vec{k}=0$ os estados de buracos apresentam curvaturas diferentes como pode-se visualizar na Fig. 3. A diferença na curvatura destes estados (de acordo com a definição de massa efetiva $1/m^* \equiv (1/\hbar^2)(d^2E(k)/dk^2)$, onde m^* é a massa efetiva dos portadores de carga na rede cristalina) faz com que as massas efetivas dos buracos que ocupam tais estados sejam distintas. Os buracos de massas maiores são chamados de buracos pesados e geralmente identificados por hh – (do inglês heavy hole) e os buracos de massas menores são chamados de buracos leves e identificados por lh – (do inglês light hole). Nos materiais III-V volumétricos (“bulk”) os estados de buracos pesados e buracos leves são degenerados em $\vec{k}=0$.

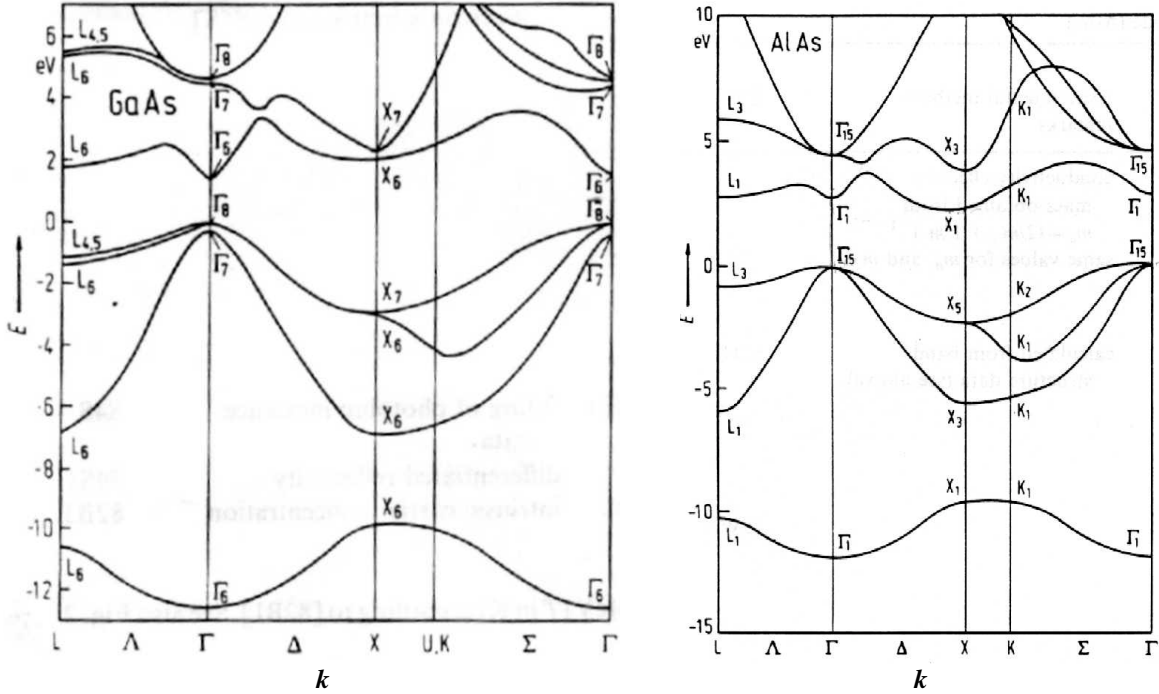


FIG.3. Estrutura de bandas do GaAs e AlAs no espaço dos momentos.

A transição fundamental para materiais III-V de “gap” direto envolve o extremo da banda de valência Γ_8^v e o extremo da banda de condução Γ_6^c e é representada por E_g^Γ . No GaAs $E_g^\Gamma = 1.5194 \text{ eV}$ para $T = 2\text{K}$ e 1.424 eV para $T = 300\text{K}$. As principais propriedades dos extremos da banda de condução e da banda de valência para os binários AlAs e GaAs estão resumidas no trabalho de Blakemore^[69]. Os valores de diversos parâmetros dos compostos binários de semicondutores III-V podem ser encontrados em referência especializada^[70].

Na Figura 4 apresentamos um gráfico típico que mostra a faixa de energia de “gap” de alguns binários de compostos III-V utilizados para a preparação de ligas ternárias e quaternárias. Apesar dos valores para as ligas binárias serem conhecidos com boa exatidão, existe ainda hoje uma certa dispersão de resultados^[70]. Isto torna-se ainda mais complexo para os sistemas ternários e quaternários cujos valores de parâmetros são obtidos por meio de técnicas de interpolação a partir dos binários.

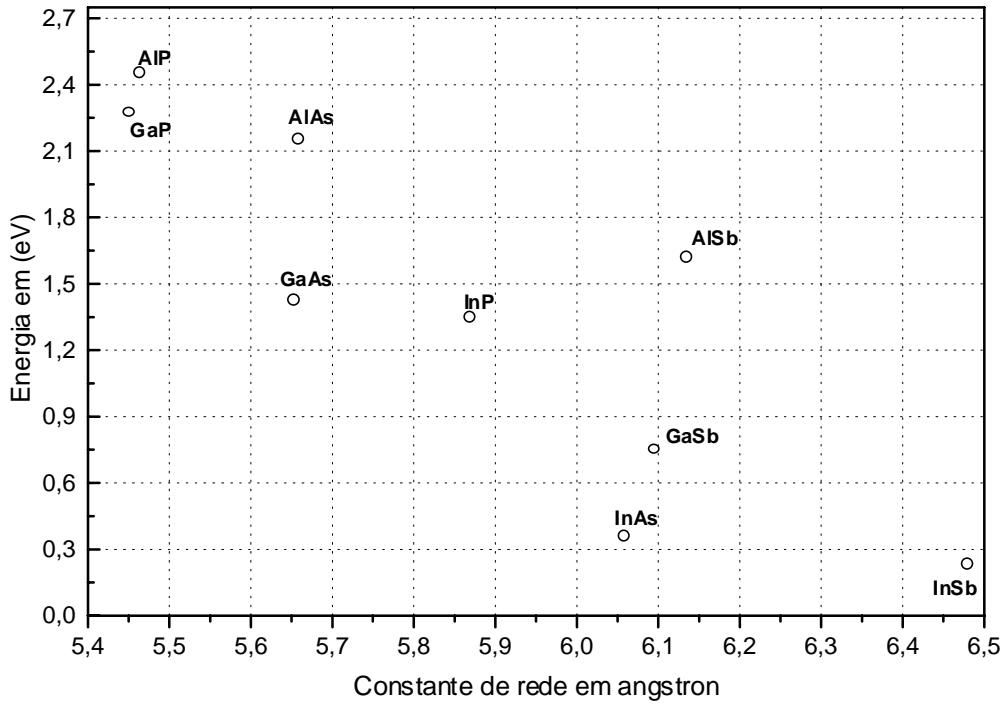


FIG.4. Parâmetro de rede e energia de “gap” dos compostos binários III-V.

Os valores de compostos ternários podem ser obtidos por meio de interpolação simples como função linear dos valores dos compostos binários ou como função dos binários acrescentando-se as correções introduzidas por medidas experimentais. Estas medidas introduzem o que se denomina por termos de “bowing” que levam a termos quadráticos nas expressões que mostram a dependência de determinados parâmetros com a composição relativa dos materiais.

Para o “gap”, a aproximação linear não é a mais adequada. Portanto considerando o $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (composto pelos binários AlAs e GaAs), temos:

$$E_{g\text{AlGaAs}}(x) = xE_{g\text{AlAs}} + (1-x)E_{g\text{GaAs}} - C_{\text{AlGaAs}}x(1-x) \quad (1)$$

onde C_{AlGaAs} é a constante de “bowing” para o ternário em análise. Considerando os dados para os termos de “bowing” como mostrados na Tabela I para os três principais vales da banda de condução (Γ , X, L)^[71] podemos obter $E_g(x)$.

Tabela I - Termos de “bowing” para os compostos ternários III-V baseados em dados de Sadao Adachi^[71]

	Termos	de	“bowing”	(eV)
Ternário	C_{Γ}	C_X	C_L	
AlGaAs	0.37	0.245	0.055	
AlGaSb	0.47	0	0.55	
GaAsSb	1.2	1.09	1.09	

Obtêm-se assim à temperatura de 300K as expressões apresentadas abaixo

$$E_g^{\Gamma}(x) = 1.42 + 1.16x + 0.37x^2 \quad (2a)$$

$$E_g^X(x) = 1.91 + 0.005x + 0.245x^2 \quad (2b)$$

Considerando que as constantes de “bowing” não dependem da temperatura podemos fazer o mesmo cálculo e obter o “gap” em função da composição à temperatura de 2K como se vê das expressões a seguir:

$$E_g^{\Gamma}(x) = 1.5194 + 1.42x + 0.37x^2 \quad (3a)$$

$$E_g^X(x) = 1.987 + 0.003x + 0.245x^2 \quad (3b)$$

Na Figura 5 pode-se observar o comportamento do “gap” com a variação da composição a temperatura ambiente (300K) e a temperatura de 2K.

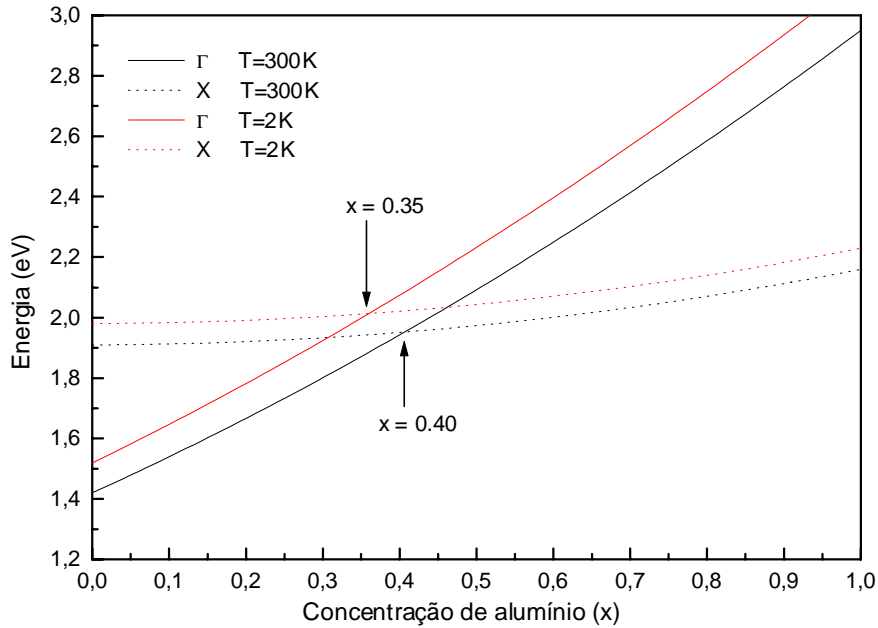


FIG. 5. Variação do “gap” de energia da liga ternária $Al_xGa_{1-x}As$ com a composição x para os vales Γ e X . As curvas contínuas e pontilhadas representam respectivamente o comportamento do “gap” de energia direto (ponto Γ) e indireto (ponto X) em função da concentração de alumínio para $T=300K$ (curvas pretas) e para $T=2K$ (curvas vermelhas).

Pode-se verificar que a transição de “gap” direto, (Γ), para “gap” indireto, (X), a $T = 300\text{K}$ ocorre em $x \cong 0.40$ e a $T = 2\text{K}$ em $x \cong 0.35$. Embora o AlGaAs seja um material muito estudado, existem na literatura diferentes expressões para $E_g^\Gamma(x)$ e $E_g^X(x)$. Isto ocorre em função da dispersão de valores encontrados para os termos de “bowing” e para os valores dos “gaps” obtidos por diferentes técnicas^[71]. Podemos assim ver registros na literatura de diferentes valores de x para a transição “gap” direto \rightarrow “gap” indireto^[71]. Estes valores, entretanto, permanecem no intervalo $0.40 < x < 0.45$.

O parâmetro de rede pode ser bem descrito por uma interpolação linear, assim para a liga AlGaAs obtemos:

$$a_{\text{AlGaAs}} = 5.6533 + 0.0078 x \quad (\text{\AA}) \quad (4)$$

Da expressão 4 e da Figura 4, pode-se verificar que a diferença entre os parâmetros de rede do AlGaAs e do GaAs é muito pequena. O bom casamento entre os parâmetros de rede destes dois materiais para qualquer valor de x , a diferença da energia de “gap” (que é controlada pela proporção de alumínio na liga) e a excelente mobilidade eletrônica do GaAs são as principais causas que tornaram estes materiais os mais utilizados na preparação de heteroestruturas.

[2.3] POÇOS QUÂNTICOS

O rápido progresso das técnicas de crescimento de materiais nas últimas décadas, tornou possível a preparação de heteroestruturas pela superposição de camadas extremamente finas de distintos compostos semicondutores. A técnica de MBE é uma das técnicas de preparação de materiais semicondutores que tem sido utilizada na obtenção de filmes monocristalinos com alto grau de pureza^[1]. Devido à baixa velocidade de crescimento ($1\mu\text{m/h}$) e às condições de ultra-alto-vácuo, esta técnica possibilita o controle do crescimento ao nível de monocamada possibilitando a preparação de interfaces abruptas de alta qualidade^[2].

Dentre os diversos tipos de heteroestruturas que podem ser produzidas com a técnica de MBE, o poço quântico é uma das mais pesquisadas na atualidade. O poço quântico é um sistema composto de dois materiais semicondutores com (“gaps”) diferentes. Um poço quântico pode ser preparado intercalando-se uma camada de GaAs entre duas camadas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. O ternário $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ possui “gap” maior que o GaAs e a estrutura criada forma uma região de confinamento bidimensional de portadores de cargas com níveis de energia característicos e distintos do material binário GaAs. Na Figura 6 apresentamos o perfil do potencial criado por esta heteroestrutura.

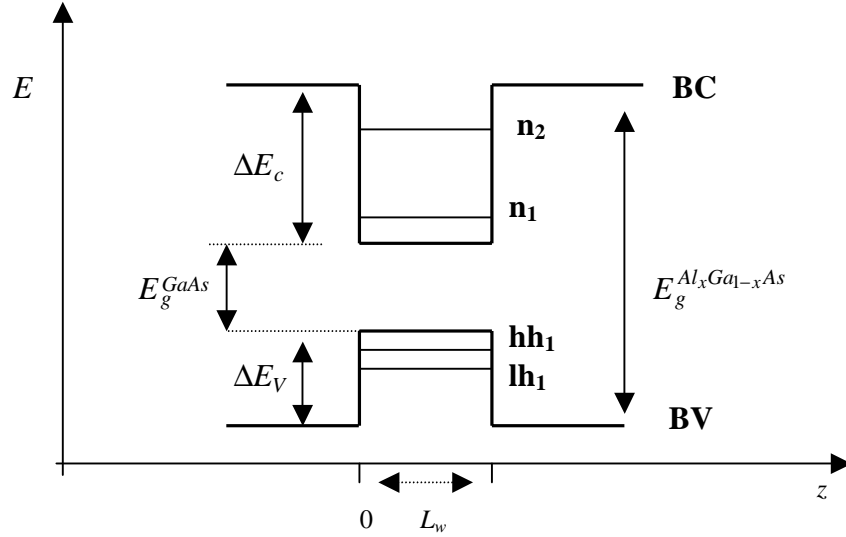


FIG. 6. Representação do perfil de potencial do poço quântico. Onde z é a direção de crescimento da heteroestrutura, L_w representa a largura do poço, n_1 representa o primeiro nível de elétrons, hh_1 representa o primeiro nível de buracos pesados e lh_1 representa o primeiro nível de buracos leves.

A origem do potencial da Figura 6 pode ser explicada considerando, E_g^{AlGaAs} , o “gap” do material ternário AlGaAs, E_g^{GaAs} , o “gap” do material binário GaAs e representando a diferença de energia entre os “gaps” dos dois semicondutores por:

$$\Delta E = E_g^{AlGaAs} - E_g^{GaAs} \quad (5)$$

De acordo com Dingle^[72] a variação do “gap” de energia com a composição de alumínio entre os dois semicondutores é dada por:

$$\Delta E = 1,247x \text{ (eV)} \quad (6)$$

onde x é a concentração de alumínio na liga $Al_xGa_{1-x}As$. Esta diferença de energia (ΔE) não está distribuída de forma equitativa entre a BC e a BV. De acordo com Miller e colaboradores^[73], os valores de ΔE_c e ΔE_v (“offset” da banda de condução e da banda de valência) para o poço de $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ são dados por:

$$\Delta E_c = 0,6\Delta E \quad (7a)$$

$$\Delta E_v = 0,4\Delta E \quad (7b)$$

Desta forma fica definido um perfil de potencial unidimensional $V_c(z)$ ($V_v(z)$) atrativo para elétrons (buracos) na região $0 < z < L_w$. A espessura das camadas de GaAs na direção de crescimento (z) define a região do poço quântico e é representada por L_w . A espessura da camada de AlGaAs define a região da barreira e é representada por L_b .

O potencial descrito acima restringe o movimento dos portadores de carga (elétrons e buracos) na direção normal às interfaces (direção z), permanecendo livre o movimento nas direções x e y . Desta forma o movimento das partículas na direção z é quantizado. Essa quantização dos portadores de carga na direção z provoca o surgimento dos níveis de energias para elétrons (e_1, e_2, \dots, e_n), buracos pesados (hh_1, hh_2, \dots, hh_n) e buracos leves (lh_1, lh_2, \dots, lh_n). Esta quantização torna possível obter novos fenômenos físicos de natureza elétrica e óptica até então não observados em compostos semicondutores volumétricos. No GaAs, o efeito do confinamento começa a surgir para uma espessura inferior a 300Å aproximadamente^[74].

[2.3.1] Níveis de Energia em Poços Quânticos.

Os níveis de energia da banda de condução podem ser facilmente calculados na aproximação da função de onda envelope^[75-77], usando o modelo de Kane^[78]. De acordo com este modelo a função de onda dos elétrons é descrita por:

$$\Psi = \sum_{A,B} \exp(i\vec{k}_\perp \cdot \vec{r}) u_{c\vec{k}}^{A,B}(\vec{r}) \chi_n(z) \quad (8)$$

onde z é a direção de crescimento, a exponencial descreve o movimento dos elétrons na direção x e y representados pelo vetor de onda transversal \vec{k}_\perp , $u_{c\vec{k}}(\vec{r})$ é a função de onda de Bloch nos materiais A e B (no caso dos poços analisados neste trabalho A representa o material GaAs e B representa o material AlGaAs) e $\chi_n(z)$ é a função de onda envelope que descreve o movimento dos elétrons na direção z . A função de onda envelope é determinada pela equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{(z)}^*} \nabla^2 \chi_n(z) + V_c(z) \chi_n(z) = E_n \chi_n(z) \quad (9)$$

onde $m_{(z)}^*$ é a massa efetiva do elétron no material A ou B , $V_c(z)$ representa a energia potencial da banda de condução e E_n é a energia de confinamento dos portadores de carga. Vamos tratar dois casos distintos: (i) o caso do poço de potencial infinito, onde não há penetração da função de onda na barreira, e (ii) o caso do poço de potencial finito, onde ocorre a penetração da função de onda na barreira.

i) Poço de Potencial Infinito.

Neste caso como já comentado acima não ocorre a penetração da função de onda na barreira (material B). Neste caso a solução da Equação de Schrödinger é mais simples e o potencial é dado por:

$$V_c(z) = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 < z < L_w \\ \infty & \text{para } 0 \geq z \text{ ou } z \geq L_w \end{cases} \quad (10)$$

Na região do poço a Equação (9) é dada por:

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \chi_n(z) = E_n \chi_n(z) \quad (11)$$

Aplicando as condições de continuidade para a função de onda χ e sua derivada na interface ($z = 0$ e $z = L_w$), assim como o fato de χ ser finito e a condição de normalização obtêm-se:

$$\chi(z) = \sqrt{2/L_w} \operatorname{sen} \frac{n\pi z}{L_w} \quad (12)$$

e os autovalores são:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m^* L_w^2} \quad (13)$$

Considerando a contribuição da energia cinética dos elétrons nas direções x e y temos:

$$E = E_n + \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m^*} \quad (14)$$

A Figura 7, mostra graficamente o comportamento da equação (14) onde k_x é igual a k_y . Em 7B observa-se que $E(k_y)$ é exatamente a projeção das curvas apresentadas em 7A sobre o plano $E - k_y$. Assim cada valor de E_n corresponde ao fundo de um contínuo bidimensional chamado sub-banda.

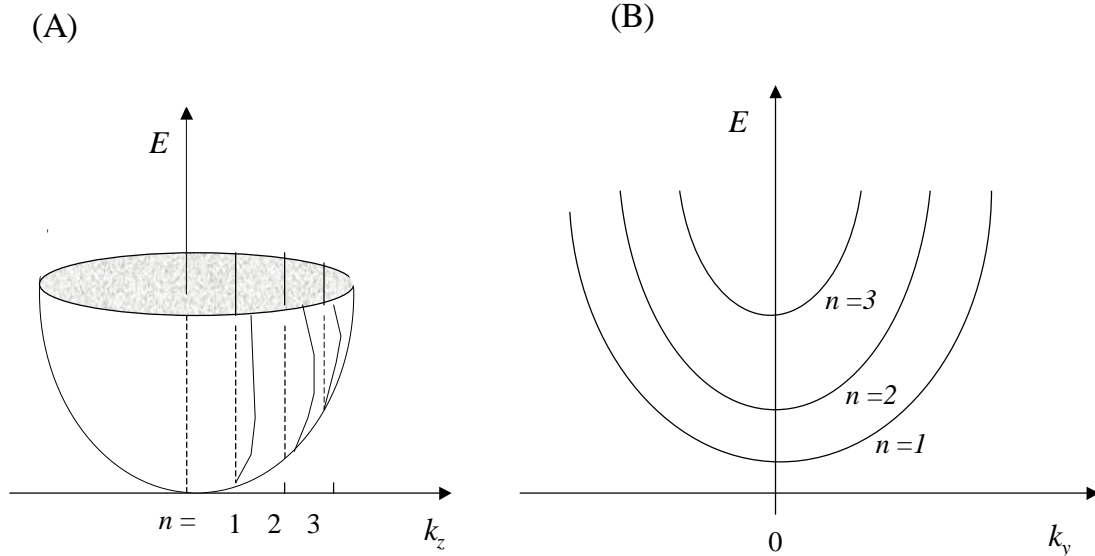


FIG. 7. (A) Relação de dispersão de $E_n(k)$ considerando-se a quantização do movimento na direção z . (B) Projeção de $E(k)$ no plano $E - k_y$.

ii) Poço de Potencial Finito

Considerando o centro do poço quântico como centro de coordenadas (Figura 8), o potencial toma a forma:

$$V_c(z) = \begin{cases} -\Delta E_c & \text{para } \frac{L_w}{2} > z > -\frac{L_w}{2} \\ 0 & \text{para } -\frac{L_w}{2} \geq \text{ou } z \geq \frac{L_w}{2} \end{cases} \quad (15)$$

A solução da função de onda da Eq. 9 pode ser par ou ímpar como pode se ver a seguir:

$$\chi_n(z) = \begin{cases} A \cos(kz), & \text{para } |z| < L_w/2 \\ B \exp[-k(z - L_w/2)] & \text{para } z > L_w/2 \\ B \exp[+k(z + L_w/2)] & \text{para } z < -L_w/2 \end{cases} \quad (16a)$$

ou

$$\chi_n(z) = \begin{cases} A \sin(kz) & \text{para } |z| < L_w / 2 \\ B \exp[-k(z - L_w / 2)] & \text{para } z > L_w / 2 \\ B \exp[+k(z + L_w / 2)] & \text{para } z < -L_w / 2 \end{cases} \quad (16b)$$

$$\text{onde } k^2 = \frac{2m_A^* E_n}{\hbar^2} \quad \text{e} \quad k^2 = \frac{2m_B^*}{\hbar^2} (E_n + \Delta E_c) \quad -V_0 < E < 0 \quad (17)$$

Aplicando as condições de contorno na Eq. (16a) para $z = \pm L_w / 2$ obtemos:

$$B = A \cos(kL_w / 2) \quad (18a)$$

$$\frac{k}{m_B^*} = \frac{k}{m_A^*} \sin(kL_w / 2) \quad (18b)$$

Dividindo 18b por 18a :

$$B \frac{k}{m_A^*} \operatorname{tg}(kL_w / 2) = \frac{k}{m_B^*} \quad (19)$$

Similarmente a Eq. (16b) fornece:

$$\frac{k}{m_A^*} \cot g(kL_w / 2) = -\frac{k}{m_B^*} \quad (20)$$

Estas equações não podem ser resolvidas analiticamente. Elas podem ser determinadas graficamente ou numericamente e nos permitem determinar as energias de confinamento na banda de condução no ponto $\Gamma(\vec{k} = 0)$. Para o caso especial em que $m_A^* \sim m_B^*$ a solução é muito simples e pode ser encontrada em livros textos de mecânica quântica^[79].

A função de onda $\chi_n(z)$ descreve uma onda no interior do poço e decaindo exponencialmente dentro da barreira, como pode ser observado na Figura 8. A penetração da função de onda na barreira tem conseqüências importantes nas propriedades ópticas e de transporte de heteroestruturas e é aplicada de forma prática aos dispositivos semicondutores, como é o caso do diodo túnel^[80].

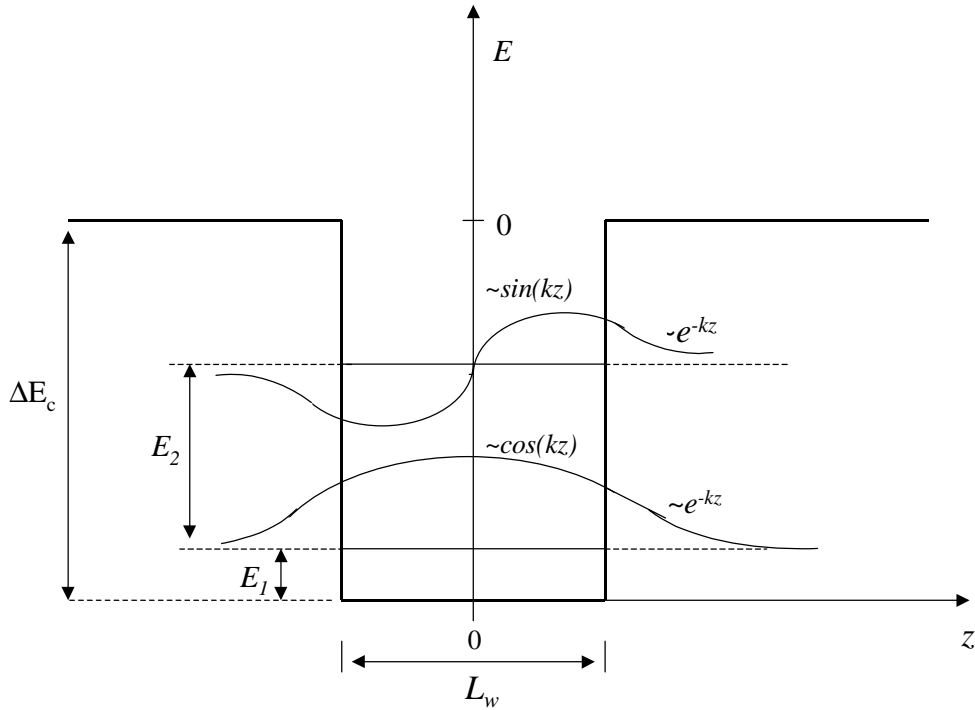


FIG.8 . Perfil de potencial de um poço quântico finito com o primeiro e o segundo nível de energia e as funções de onda associadas.

Uma importante manifestação da estrutura de bandas apresentada pelas equações 19 e 20 é a densidade de estados. O confinamento ao longo da direção z origina um gás bidimensional de elétrons (ou buracos) que apresenta uma densidade de estados bidimensional e é diferente da densidade de estados do sistema tridimensional. As expressões para a densidade de estados bidimensional e tridimensional podem ser vistas abaixo^[81].

$$N(E)^{(2D)} dE = \frac{m^*}{\pi\hbar^2} dE \quad (21)$$

$$N(E)^{(3D)} dE = 1/4(2m^*/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2} dE \quad (22)$$

A densidade de estados a duas dimensões $N(E)^{(2D)}$ independe, portanto, da energia e da espessura da camada que forma o poço quântico. Para cada nível escalonado temos a mesma densidade de estados, o que proporciona um comportamento de degraus para a densidade de estados bidimensional como pode ser visto na Figura 9. A densidade de estados é finita mesmo no estado fundamental ($n=1$) do sistema 2D, embora tenda à zero

em sistemas 3D. Isto significa que os fenômenos dinâmicos como espalhamento, absorção óptica, etc. permanecem finitos para baixas energias cinéticas e baixas temperaturas nos sistemas confinados em duas dimensões.

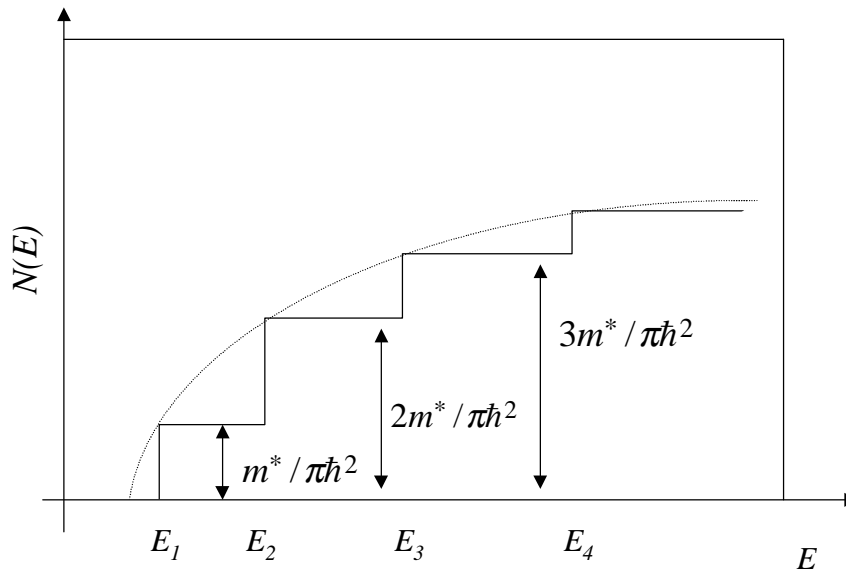


FIG. 9. Representação esquemática da densidade de estados para elétrons em sistemas 3-D e 2-D para relação de dispersão parabólica. A linha pontilhada representa o comportamento da densidade de estados em sistemas 3D e a contínua a densidade de estados em sistemas 2D.

A descrição da estrutura de bandas e a densidade de estados apresentada acima, é válida para estados da banda de condução (para elétrons). Para determinar as energias de confinamento para a banda de valência podemos empregar as relações (19) e (20) utilizando as massas dos buracos pesados ou leves no lugar da massa efetiva do elétron, e ΔE_V no lugar de ΔE_c .

Devido ao potencial do poço quântico a relação de dispersão da banda de valência é mais complicada do que a relação de dispersão do material “bulk” pois o potencial de confinamento quântico levanta a degenerescência dos estados de buracos leves e buracos pesados no ponto $\Gamma(\vec{k} = 0)$ da primeira zona de Brillouin. A melhor descrição dos estados de buracos é obtida ao resolver a hamiltoniana de Kon-Luttinger^[82]. A Figura 10 mostra a relação de dispersão da banda de valência em um poço quântico. Como pode ser observado a relação de dispersão da banda de valência é altamente não parabólica.

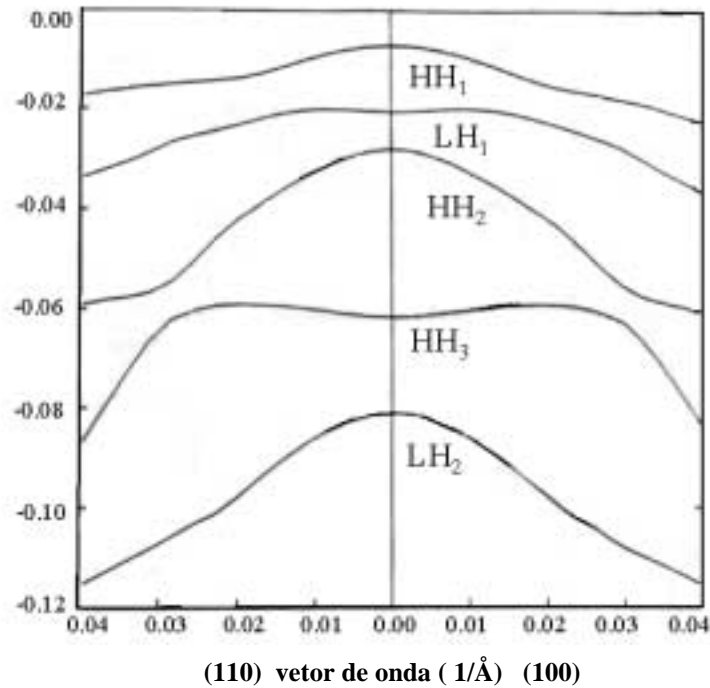


FIG.10 Relação de dispersão para buracos no poço quântico de AlGaAs/GaAs de 100Å de largura assumindo o mesmo parâmetro de Kohn-Luttinger no poço e na barreira^[82]

[2.3.2] Fotoluminescência em Estados de Impurezas Aceitadoras em Poços Quânticos

Amostras de GaAs preparadas pela técnica de MBE apresentam comportamento tipo p ^[83] o que caracteriza a incorporação não intencional de impurezas aceitadoras na rede cristalina. É reconhecido que a técnica de MBE apresenta concentração residual de diversas impurezas em especial o carbono (C)^[84]. No GaAs o carbono gera um nível aceitador raso com energia de ativação $E(A^0)$ de 26 meV considerando-se como referência o topo da banda de valência^[85]. Na liga ternária a presença do carbono gera um nível aceitador que depende da composição de alumínio na liga^[85]. A energia de ativação aumenta levemente com a concentração de alumínio^[86]. Em heteroestruturas de poços quânticos, diversos trabalhos teóricos e experimentais considerando diferentes distribuições de impurezas doadoras e aceitadoras como Si e Be e dopagem residual de carbono tem sido realizadas^[87]. Uma boa revisão desta questão em especial sobre poços quânticos não intencionalmente dopados é apresentado no trabalho de V. C. Montanher^[88].

De acordo com Miler e colaboradores^[89] o carbono apresenta baixa solubilidade na liga ternária AlGaAs. Assim durante o processo de crescimento da liga AlGaAs (barreira do poço) o carbono se acumula na frente de crescimento. Ao interromper o fluxo de alumínio para iniciar o crescimento do GaAs (o material constituinte do poço) em função de uma

melhor condição de solubilidade, o carbono incorpora-se mais rapidamente nas camadas iniciais de GaAs e a uma taxa menor no restante do material do poço. Esta distribuição da densidade de impurezas dentro do poço depende entretanto de uma série de fatores como a espessura da barreira, a espessura dos poços ou o número de poços^[89]. A energia de ativação $E(A^0)$ – energia necessária para retirar um buraco do estado aceitador neutro para o estado de buraco pesado – pode ser obtida pela técnica de fotoluminescência em função da distribuição da densidade de impurezas dentro do poço, da largura do poço e da altura da barreira^[90]. Como observado por Miller e colaboradores^[91] em poços com $L_w > 100 \text{ \AA}$ as impurezas parecem estar localizadas próximas da heterointerface. À medida que a largura do poço diminui as recombinações ocorrem caracterizando um posicionamento das impurezas no centro do poço^[91]. Maiores detalhes sobre esta questão serão apresentadas no item 2.4 do Capítulo 4.

CAPÍTULO 3 – MODELOS TEÓRICOS

A dependência do “gap” de energia com a temperatura é uma característica muito importante de qualquer material semiconductor. Sua importância tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico tem impulsionado estudos experimentais e teóricos em diferentes materiais semicondutores durante as últimas décadas. Praticamente na totalidade dos materiais semicondutores o “gap” de energia diminui com o aumento da temperatura. A curva experimental típica, da variação do “gap” de energia com a temperatura, apresenta uma dependência não linear (aparentemente quadrática) para temperaturas inferiores à 100K e uma dependência linear para temperaturas acima de 100K. Este comportamento tem sido observado experimentalmente na grande maioria dos materiais semicondutores e em heteroestruturas de materiais semicondutores. Entretanto, em alguns poucos materiais e heteroestruturas, observa-se que a energia de transição óptica mostra um pequeno aumento (da ordem de 1meV) na região de temperaturas muito baixas (2K à aproximadamente 30K), voltando a diminuir para temperaturas superiores. Como exemplo destes materiais e heteroestruturas podemos citar o $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ ^[92], super-redes de período curto de $(\text{GaAs})_{10}/(\text{AlAs})_{10}$ ^[93] e poços quânticos estreitos (aproximadamente 17Å) de AlGaAs/GaAs preparados com interrupção no crescimento^[94].

Essa variação do “gap” de energia nos materiais semicondutores em função da temperatura ocorre devido a contribuição de dois efeitos físicos distintos: a dilatação térmica da rede e a interação elétron-fônon. A principal causa da variação do “gap” de energia em função da temperatura é a interação elétron-fônon^[52] (para maiores detalhes consultar o apêndice A). A dilatação térmica da rede contribui de 2% à 20% para a variação do “gap”, dependendo do material semiconductor^[95]. No GaAs, contudo, o mecanismo da dilatação térmica representa 44% da variação total do “gap” de energia^[96]. No caso específico deste material este valor é muito superior ao encontrado na maioria dos outros materiais semicondutores^[96].

Diversas propostas têm sido apresentadas para descrever a variação do “gap” de energia com a temperatura. Na década de sessenta Varshni^[33] sugeriu uma equação empírica para ajustar o “gap” de energia em função da temperatura para os materiais semicondutores conforme a expressão abaixo:

$$E_g(T) - E_g(T=0) = -\alpha_{Var} \frac{T^2}{\beta + T} \quad (23)$$

Onde $E_g(T=0)$ é o “gap” de energia à temperatura de 0K e α_{Var} e β são coeficientes a serem obtidos através do ajuste dos dados experimentais.

Manoogian e Leclerc^[34] sugeriram, em 1979, uma equação semi-empírica (equação empiricamente definida para ajustar os dados experimentais, contendo porém em sua estrutura a distribuição estatística de Bose-Einstein) que inclui tanto o efeito da dilatação térmica quanto o efeito da interação elétron-fônon^[97,98]. Esta equação é dada por:

$$E_g(T) - E_g(T = 0) = UT^s + V\Theta \left[\coth\left(\frac{\Theta}{2T}\right) - 1 \right] \quad (24)$$

Onde U , s , V e Θ são coeficientes independentes da temperatura, obtidos através do ajuste dos dados experimentais. O primeiro termo após a igualdade (UT^s) representa o efeito da dilatação térmica da rede, sendo s um parâmetro que em geral varia de 0.6 a 1.2^[40]. O segundo termo representa a interação elétron-fônon. Este termo é proporcional à energia média de um sistema de osciladores harmônicos independentes com constante Θ , onde $\Theta = \hbar w/k$ e w é a frequência de excitação. Podemos obter este termo da aproximação de Einstein para vibrações da rede onde a energia média é:

$$\langle E \rangle = \hbar w \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar w/kT) - 1} \right] \quad (25)$$

E usando a definição de cotangente hiperbólico tem-se:

$$\langle E \rangle = (k\Theta/2) \coth\left(\frac{\Theta}{2T}\right) \quad (26)$$

A parte dinâmica da variação do “gap” de energia em função da temperatura nos materiais semicondutores é proporcional a esta energia e é escrita como $V\Theta \coth(\Theta/2T)$. Θ corresponde à frequência média entre todos os ramos dos fônons acústicos e óticos envolvidos. Uma outra aproximação alternativa similar separando a contribuição dos diferentes ramos (acústicos e óticos) da banda de fônons foi também utilizada por Manoogian e Leclerc^[34] para ajustar as energias de transições óticas de materiais do grupo IV. Neste caso o segundo termo da equação (24) é decomposto de acordo com os dois ramos e pode ser escrito como $[\Theta_1 \coth(\Theta_1/2T) + \Theta_2 \coth(\Theta_2/2T)]$. Verificou-se, procedendo o ajuste desta forma, que Θ_1 obtido corresponde à frequência média do ramo acústico e Θ_2 corresponde à frequência média do ramo ótico.

A equação de Varshni pode ser deduzida da Eq. (24). Fazendo-se $X = \Theta/2T$ e usando a definição de $\coth(X)$, o segundo termo à direita da igualdade na Eq. (24) se transforma em:

$$V\Theta \left[\coth\left(\frac{\Theta}{2T}\right) \right] = V\Theta \left[\frac{\exp(2X)+1}{\exp(2X)-1} - 1 \right] = V\Theta \left[\frac{2}{\exp(2X)-1} \right] \quad (27)$$

Para $2X \ll 1$, ou seja $\Theta/T \ll 1$, pode-se desenvolver $\exp(2X) = 1 + 2X + 2X^2 + 4X^3/3 + \dots$ e considerando-se termos até segunda ordem é fácil demonstrar que:

$$V\Theta \left[\coth\left(\frac{\Theta}{2T}\right) - 1 \right] \cong \frac{2VT^2}{T + \Theta/2} \quad (28)$$

Fazendo $\alpha_{Var} = 2V$ e $\beta = \Theta/2$ obtém-se a equação de Varshni. Este desenvolvimento mostra claramente que a equação de Varshni é uma aproximação de segunda ordem do segundo termo da Eq.(24) associado à interação elétron-fônon, e é válida somente quando a condição $\Theta/T \ll 1$ for satisfeita. Entretanto se a Eq.(23) é usada para ajustar dados experimentais em todo o intervalo de temperatura (isto é, não considerando somente a condição $\Theta/T \ll 1$), o efeito da dilatação térmica da rede estará incluso nos coeficientes α_{Var} e β . Neste caso os coeficientes α_{Var} e β dependem também da contribuição da dilatação da rede.

No caso dos semicondutores Ge, GaAs, InAs e AlAs a temperatura característica dos fônons Θ_m está abaixo de 300K, portanto (considerando-se a relação $\Theta/T \ll 1$) a equação de Varshni só pode fornecer bons ajustes para estes materiais para temperaturas acima da temperatura ambiente. Isto foi verificado para o caso do GaAs por Thurmond^[99] e Panish e Casey^[100]. Observou-se ainda que os valores numéricos de α_{Var} e β obtidos dos ajustes, em particular para o parâmetro β , diferenciam-se significativamente de artigo para artigo. Para o GaAs observa-se faixas com valores variando entre $0.54meV/k \leq \alpha_{Var} \leq 1.06meV/k$ e $204K \leq \beta \leq 671K$ ^[55]. Apesar da grande variação dos parâmetros α_{Var} e β , a equação (23) de Varshni, devido a sua simplicidade, continuou sendo utilizada durante as últimas décadas para ajustar uma série de dados experimentais. Podemos citar, como exemplo, sua utilização em compostos do grupo III-V como GaN^[101], InAs, InSb^[102] e InP^[103] e outros compostos do grupo II-VI como ZnSe^[104] e CdSe^[105].

Na década de oitenta (1984) Viña e colaboradores^[35] propuseram um outro modelo semi-empírico para descrever a variação do “gap” de energia com a temperatura, fundamentado na distribuição estatística de Bose-Einstein. A expressão proposta por Viña é:

$$E_g(T) = E_B - a_B \left[1 + \frac{2}{\exp(\Theta_B/T) - 1} \right] \quad (29)$$

Onde $E_g(T=0) = E_B - a_B$ é a energia do “gap” à $T = 0\text{K}$. a_B descreve a intensidade da interação elétron-fônon e $\Theta_B \equiv \hbar\omega/k$ representa a energia média dos fônons na escala de temperatura^[35,36]. Fazendo:

$$\frac{2a_B}{\exp(\Theta_B/T) - 1} = a_B [\coth(\Theta_B/2T) - 1] \quad (30)$$

e comparando a Eq. (30) com a Eq. (24) observa-se que: $V\Theta = -a_B$. Deste modo o modelo de Viña Eq. (29) diferencia-se do modelo proposto por Manoogian e Leclerc apenas pelo fator de contribuição da expansão térmica da rede dado por UT^s . Portanto, como os modelos de Viña e Varshni não possuem o termo de expansão térmica explicitado, os coeficientes obtidos dos ajustes destas equações devem possuir tanto a contribuição da expansão térmica quanto a contribuição da interação elétron-fônon (ou seja $\alpha_{Var} = \alpha_{Exp.Ter.} + \alpha_{El.Fon}$, $\beta = \beta_{Exp.Ter.} + \beta_{El.Fon}$, etc; onde *Exp.Ter.* são as iniciais de expansão térmica e *El.Fon.* as iniciais de elétron fônon)^[36]. Lautenschlager e colaboradores obtiveram ajustes de boa qualidade para o “gap” de energia em função da temperatura para os materiais binários InP^[39] e GaAs^[38] com o uso da aproximação proposta por Viña^[35]. Comparação direta dos ajustes realizados simultaneamente com base nos modelos analíticos de Varshni e Viña têm sido apresentados para o InSb^[106], GaAs^[38,107] e InP^[103,108]. Tais comparações não revelaram qualquer diferença significativa entre estes dois modelos.

O comportamento da equação proposta por Varshni para baixas e altas temperaturas (definidas em relação à β) é dado por:

$$E_g(T) \rightarrow E_g(T=0) - \frac{\alpha_{Var}}{\beta} T^2 \quad \text{para } T \ll \beta \quad (31a)$$

$$E_g(T) \rightarrow E_g(T=0) - \alpha_{Var}(T - \beta) \quad \text{para } T \gg \beta \quad (31b)$$

Como pode ser observado em (31a) e (31b), a equação de Varshni possui uma dependência quadrática para a região de baixas temperaturas e um comportamento linear para altas temperaturas. Da expressão (31b), observa-se que o parâmetro α_{Var} representa o coeficiente da primeira derivada, dE/dT , na região de altas temperaturas, no limite $T \rightarrow \infty$. A aproximação do modelo de Viña Eq. (29) para baixas e altas temperaturas é dada por:

$$E_g(T) \rightarrow E_B - a_B(1 + 2\exp(-\Theta_B/T)) \equiv E_g(T=0) - 2a_B \exp(-\Theta_B/T) \quad \text{para } T \ll \Theta_B \quad (32a)$$

$$E_g(T) \rightarrow E_B - 2\frac{a_B}{\Theta_B} T \equiv E_g(T=0) - 2\frac{a_B}{\Theta_B}(T - \Theta_B/2) \quad \text{para } T \gg \Theta_B \quad (32b)$$

Para chegar a expressão (32b) fazemos $x \equiv \Theta_B / T$ e desenvolvemos em série de Taylor o termo $[\exp(x) - 1]^{-1}$ no denominador da equação (29) para regiões de altas temperaturas onde $\Theta_B / T \ll 1$. Dessa forma obtém-se $[\exp(x) - 1]^{-1} = -1/2 + 1/x + \dots$. Comparando (32b) com (31b) observa-se que $\alpha_{Var} = 2a_B / \Theta_B$ e $\beta = \Theta_B / 2$. A temperatura característica Θ_B , pode ser obtida diretamente através da curva assintótica (32b), como representado na Figura 11. Nesta figura mostramos os dados redigitalizados por Pässler^[36] da variação do “gap” de energia com o aumento da temperatura para o GaAs publicado inicialmente por Grilli e colaboradores^[50]. Observa-se que as curvas de Varshni e de Viña para região de temperaturas superiores à 100K são quase indistinguíveis. Entretanto para $T < 80K$ existe uma diferença clara entre essas curvas (observe a inserção na Fig. 11). Nesta região, principalmente para $T < 40K$, o modelo proposto por Varshni exibe uma curvatura muito forte, ficando acima do “gap” para $T = 0K$. Já a curva proposta por Viña exibe na mesma região uma curvatura muito mais suave, desaparecendo por completo para $T < 20K$. Este comportamento tipo platô do modelo de Viña para baixas temperaturas, evidencia a ausência completa de qualquer dependência do tipo potência, isto é, do tipo T^p , com $p = 1, 2, 3, \dots$. Essa diferença qualitativa básica entre ambos os modelos é observada na Fig. 11, onde fica visualmente ilustrado que um ajuste numérico adequado dos dados experimentais do “gap” de energia para o GaAs não pode ser realizado pelo modelo proposto por Varshni. Observações similares têm, também, sido efetuadas recentemente por Pässler, particularmente para o caso do CdS^[51] e Si^[53].

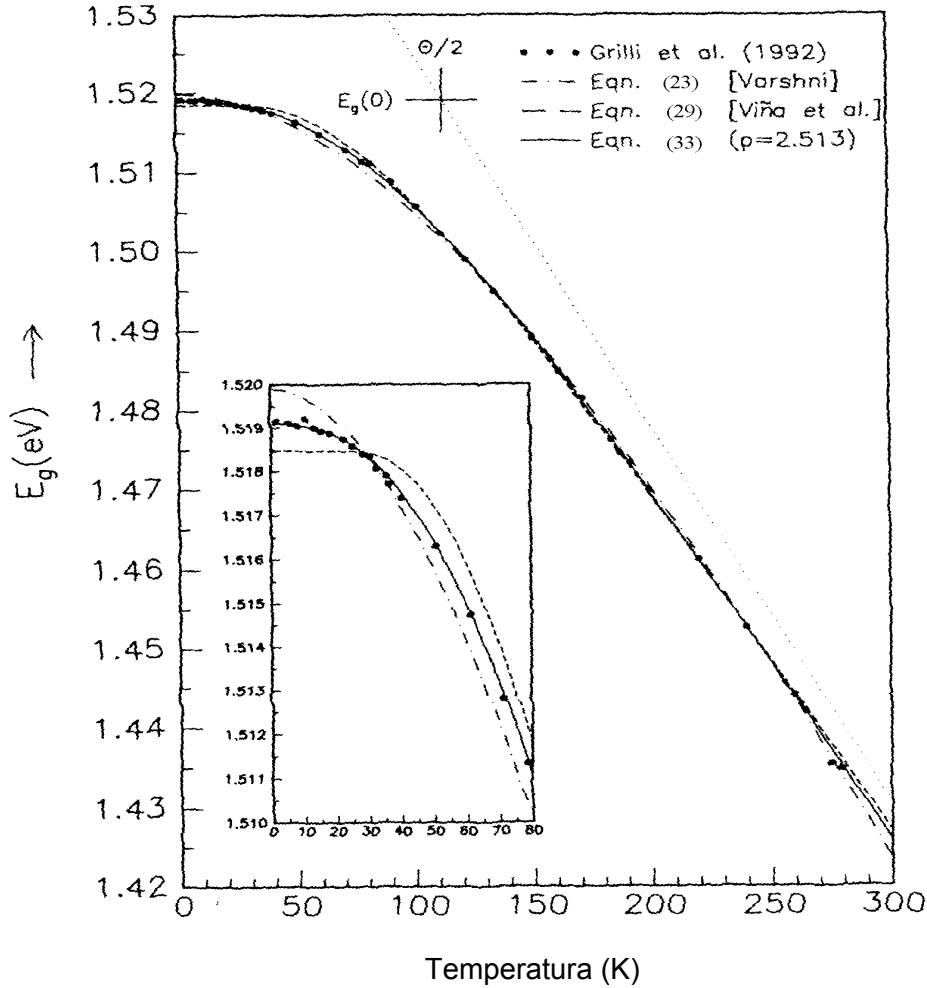


FIG. 11 Comparação entre as três equações que ajustam a dependência do “gap” de energia do GaAs com a temperatura (equações (23), (29) e (33)). Os pontos experimentais representados por pontos na figura foram obtidos através da técnica de fotoluminescência inicialmente por Grilli e colaboradores^[50] para o GaAs, e redigitalizados por Pässler^[36]. A linha pontilhada indica a curva assintótica no limite de alta temperatura $E(T) = E(T=0) - \alpha(T - \Theta_B/2)$. A intersecção entre a linha pontilhada e a reta paralela à escala de temperatura que passa sobre $E_g(T=0)$, representado pela cruz marca o ponto $\beta = \Theta_B/2 = 112.8K$

Dos estudos realizados por Grilli^[50] e Pässler^[36] ficou evidente que a tendência quadrática (T^2) relativamente forte do modelo de Varshni e o desaparecimento da dependência com T no modelo de Viña para região de baixas temperaturas estão representando certos extremos do comportamento físico real. Pässler^[36] tem defendido que a dependência da variação do “gap” de energia com a temperatura em materiais e compostos de materiais semicondutores para região de baixas temperaturas deve ser proporcionada por uma lei de potências, do tipo $E_g(T) \propto T^p$, onde o expoente p difere do valor convencional $p=2$ inicialmente proposto por Varshni^[33]. Além disso, Pässler^[36,51] provou que apenas três parâmetros (por exemplo $E_g(T=0)$, α_{Var} e β no modelo de Varshni) são insuficientes para uma descrição adequada da curva experimental de $E_g(T)$

para temperaturas finitas. Em 1996 Pässler desenvolveu um novo modelo analítico com quatro parâmetros para descrever o efeito da variação do “gap” de energia com o aumento da temperatura nos materiais semicondutores^[51] resultando em uma expressão para o comportamento do “gap” em função da temperatura como pode ser visto abaixo:

$$E_g(T) - E_g(T=0) = -\frac{\alpha\Theta}{2} \left[\sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^p} - 1 \right] \quad (33)$$

Nesta expressão $\alpha \equiv S(T) = -(dE/dT)_{T \rightarrow \infty}$ é um parâmetro a ser ajustado e está relacionado à entropia do “gap” de energia para regiões de altas temperaturas (é o mesmo que aparece na equação (23) de Varshni), $\Theta \equiv \hbar w/k_B$ é o parâmetro de temperatura característica representando a energia efetiva dos fônons $\hbar w$ na escala de temperatura^[35,51,98] e p é o parâmetro que controla a curvatura da expressão acima. Este parâmetro está relacionado com a distribuição das frequências dos fônons, geralmente conhecida como função espectral (para maiores detalhes consultar o apêndice B). É bom frisar que embora o parâmetro Θ esteja presente, ora com sub índice ora sem sub índice, nos modelos de Manoogian (Θ), Viña (Θ_B) e Pässler (Θ) eles representam o mesmo parâmetro. O novo modelo tem sido testado com sucesso em uma grande variedade de materiais elementares como Si^[53], em compostos binários como o CdS^[51] e GaAs^[36] e em poços quânticos de Al_{0,3}Ga_{0,7}As/GaAs^[55]. Nestes casos o valor do parâmetro p ficou compreendido entre 2.2 e 2.6. A situação se mostrou muito diferente, entretanto, no caso de semicondutores de “gap” grande como SiC e GaN^[36], em poços quânticos estreitos ($L_w < 30$ Å) e em estruturas de super-redes de período curto. Nesses casos o valor do parâmetro p ficou acima do valor obtido nos materiais anteriores (para maiores detalhes do significado do parâmetro p consultar o apêndice B no final deste trabalho). Em um outro trabalho publicado recentemente (1998), Pässler^[57] propôs uma outra equação para descrever o “gap” de energia para materiais de “gap” grande.

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \frac{\alpha\Theta_0}{2} \left[\frac{\rho}{2} \left(\sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{4T}{\Theta_0}\right)^2 + \left(\frac{4T}{\Theta_0}\right)^4} - 1 \right) + (1-\rho)(\coth(\Theta_0/2T) - 1) \right]$$

onde

$$\Theta = \Theta_0(1 - 0.5\rho) \quad (34)$$

e $\Theta_0 \equiv \hbar w_0/k_B$ é a energia de corte dos fônons. O parâmetro ρ está compreendido no intervalo $0 \leq \rho \leq 1$. No limite $\rho \rightarrow 0$, obtém-se $\Theta \rightarrow \Theta_0$ (representando uma maior contribuição dos fônons ópticos). Neste limite a equação (34) se transforma na expressão proposta por Viña e colaboradores descrita na Eq. (29). No outro extremo $\rho \rightarrow 1$,

$\Theta \rightarrow \Theta_0/2$ (representando a região de maior contribuição dos fônons acústicos) e a Eq. (34) é representada somente pelos dois primeiros termos após a sua igualdade, sendo o último identicamente nulo.

Verifica-se nesta revisão que os diferentes modelos atualmente utilizados para descrever a dependência do “gap” (ou a energia de transição excitônica) com a temperatura nos materiais e heteroestruturas de materiais semicondutores ainda carecem de uma fundamentação adequada e apresentam, dependendo da faixa de temperatura observada, uma descrição não otimizada dos resultados experimentais. Entretanto poucos trabalhos tem sido publicados no sentido de estabelecer uma comparação sistemática entre os diferentes modelos e de buscar a fundamentação teórica para explicar os resultados experimentais.

Faremos aqui a comparação entre ajustes da variação da energia de transição excitônica com a temperatura para os modelos de Varshni, Viña e Pässler aplicados a liga ternária $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e a poços quânticos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Estes modelos não consideram explicitamente a contribuição do efeito da dilatação térmica proporcionando inicialmente uma simplificação da discussão. O argumento usado por Pässler^[36] é que a contribuição da expansão térmica é muito pequena, de modo que a compreensão da interação elétron-fônon explicaria de forma satisfatória o efeito da variação do “gap” (ou transição excitônica) de energia com a temperatura. Além disso a dilatação térmica em heteroestruturas é um assunto que contém uma maior complexidade em função de envolver a dilatação térmica de dois materiais semicondutores diferentes.

CÁPITULO 4 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

[4.1] TÉCNICA DE CRESCIMENTO EPITAXIAL POR FEIXE MOLECULAR (MBE)

[4.1.1] Introdução

A técnica de Epitaxia por Feixe Molecular – MBE (do inglês Molecular Beam Epitaxy) tem sido utilizada na obtenção de filmes monocristalinos de materiais semicondutores com alto grau de pureza. Diversos tipos de materiais semicondutores simples e compostos têm sido crescidos por MBE. Entre eles podemos destacar: Si, Ge, GaAs, AlGaAs, etc. O crescimento por MBE é uma técnica que oferece um grande controle da deposição de monocamadas de filmes finos e possibilita a fabricação de uma enorme variedade de heteroestruturas semicondutoras como, por exemplo, os poços quânticos de AlGaAs/GaAs.

[4.1.2] O Processo de Crescimento por MBE.

O crescimento de cristais semicondutores por MBE ocorre em uma câmara de ultra-alto-vácuo, onde os feixes de átomos ou moléculas, gerados termicamente, incidem sobre um substrato (cristal semicondutor) aquecido. Os elementos de alta pureza (Ga, In, Al, As, Si, e Be), colocados nas células térmicas de efusão, são evaporados gerando feixes moleculares que estão direcionados para o substrato. Devido à baixa pressão no ambiente de crescimento (10^{-7} Torr durante o crescimento) o livre caminho médio dos átomos corresponde a cerca de $50\text{m}^{[109]}$, valor este muito maior que as dimensões da câmara. Desta forma choques entre os átomos dos feixes e elementos residuais da atmosfera na câmara são desprezíveis. A dinâmica de crescimento ocorre em duas etapas: a primeira consiste na adesão do átomo incidente à superfície do cristal; a segunda, no rearranjo dos elementos depositados através de movimentos superficiais a fim de atingir um ponto de estabilidade na rede. Estes processos dependem da espécie química a ser incorporada, da temperatura e das condições superficiais do substrato. O controle e calibração destes parâmetros são fundamentais para obter-se heteroestruturas com interfaces abruptas.

O fluxo dos elementos é controlado através de obturadores de acionamento mecânico. O tempo de acionamento é da ordem de décimos de segundos o que possibilita o crescimento de interfaces de alta qualidade. A temperatura de cada célula de efusão é controlada separadamente para levar-se em conta as diferentes propriedades termodinâmicas de cada elemento e para garantir um controle preciso do fluxo.

As excelentes propriedades de MBE na produção de amostras semicondutoras decorrem das características tecnológicas dos equipamentos empregados, entre as quais podemos citar^[110]:

- 1 – O controle preciso da temperatura e dos obturadores das células de efusão contendo as matérias primas para o crescimento;
- 2 – A rígida manutenção das condições de crescimento (temperatura do substrato, vácuo da câmara de crescimento, controle preciso de fluxo dos elementos a serem incorporados, etc);
- 3 – A possibilidade de monitoramento da qualidade das amostras durante o crescimento através de técnicas de caracterização “in situ”, como por exemplo o RHEED (do inglês Reflection High Energy Electron Diffraction)^[111].

Convém mencionar que não obstante a tentativa de diminuir a quantidade de contaminantes na câmara de crescimento, amostras de GaAs fabricadas por MBE apresentam comportamento levemente tipo p^[83] o que denuncia a incorporação não intencional de impurezas aceitadoras na rede cristalina. Acredita-se que tais impurezas sejam átomos de carbono^[84] provenientes do sistema de vácuo, que incorporam-se à rede do GaAs em concentrações que variam de 10^{13} à 10^{14} cm⁻³ dependendo do equipamento empregado.

Na Figura 12 apresentamos um esquema do sistema de MBE.

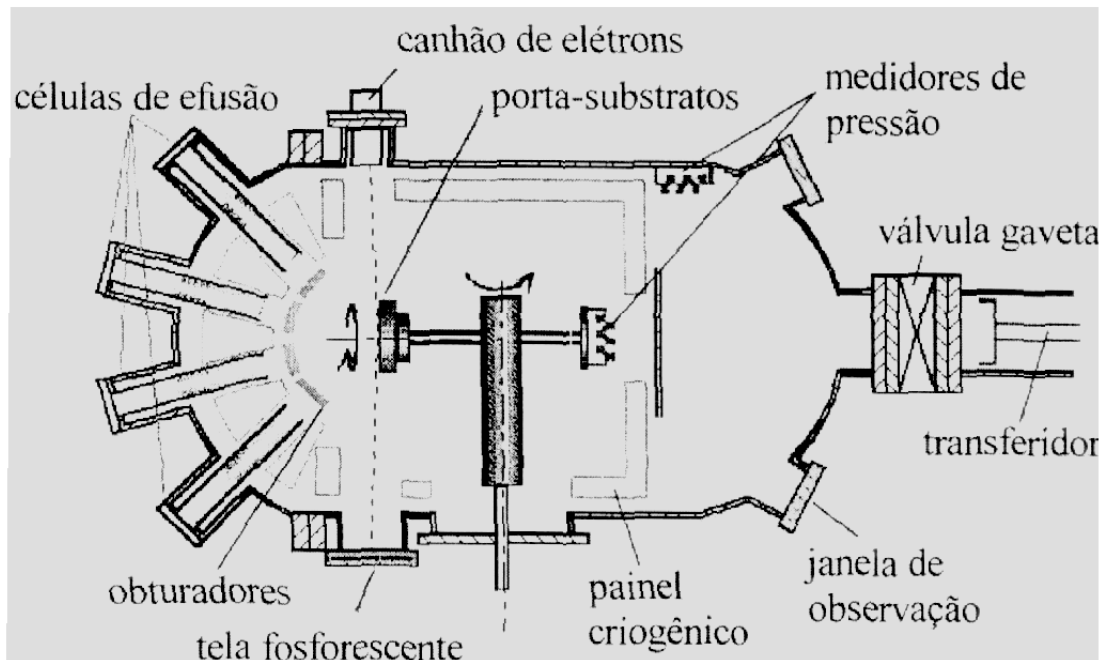


FIG. 12. Esquema de um equipamento MBE utilizado para o crescimento de heteroestruturas semicondutoras com e sem dopagem.

As amostras estudadas nesta tese, foram preparadas utilizando a técnica de MBE em equipamento do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) pertencente ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). Maiores informações sobre este equipamento de MBE podem ser encontradas na dissertação de mestrado de A. P. Lima^[112] defendida em 1994 e Sperandio^[113] em 1998.

[4.2] TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

[4.2.1] Introdução

Existe uma extensa variedade de métodos utilizados na caracterização dos materiais e estruturas de materiais semicondutores, os quais exploram os mais diversos aspectos da amostra sob análise. Em destaque, podemos citar as técnicas de espectroscopia ótica, como fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE), espectroscopia de modulação (eletrorefletância, termorefletância, fotorefletância), etc. Essas técnicas óticas podem fornecer muitas informações sobre as características de um determinado material ou estrutura semicondutora, como, por exemplo, a energia de “gap”, a qualidade da amostra (grau de pureza, condições cristalográficas), a natureza e concentração de impurezas (intrínsecas e extrínsecas), etc.

A técnica de fotoluminescência tem sido bastante utilizada no estudo das propriedades óticas de materiais semicondutores^[114] e heteroestruturas fabricadas com estes materiais como poços quânticos^[115,116]. Esta é uma técnica não destrutiva que permite obter informações de alta qualidade, principalmente à temperaturas inferiores a 77K.

[4.2.2] Os Princípios Físicos da Fotoluminescência.

Um semicondutor puro a temperatura do zero absoluto é um material isolante. Nesta condição idealizada, todos os elétrons encontram-se na banda de valência e todos os estados disponíveis na banda de condução estão vazios. A aplicação de um campo elétrico externo produzirá corrente elétrica nula, já que os elétrons na banda de valência não possuem energia suficiente para vencer o “gap” de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Ao incidirmos luz de energia maior que o “gap”, fornecemos energia suficiente para promover um elétron de seu estado fundamental para um estado excitado disponível na banda de condução. A absorção da luz gera portanto um par elétron-buraco através de transições verticais no espaço dos momentos. Durante esta etapa, o semicondutor passa para um estado excitado: tanto o elétron na banda de condução quanto o buraco na banda de valência possuem excesso de energia em comparação ao estado fundamental das respectivas bandas. No estágio seguinte através de um processo de

relaxação intrabanda por emissão de fônons óticos e acústicos (transição não radiativa) o elétron atinge o fundo da banda de condução e o buraco o topo da banda de valência. Em um estágio final, ocorre a recombinação do elétron com o buraco através da perda do excesso de energia correspondente à largura do “gap” do semiconductor. A recombinação, no caso de semicondutores de “gap” direto, se dá verticalmente no espaço dos momentos e pode ocorrer diretamente entre o mínimo de energia da banda de condução e o máximo de energia da banda de valência, ou precedida pela captura do portador por estados que, eventualmente, estejam presentes, devido a presença de impurezas ou defeitos. É esta radiação emitida em um processo de recombinação (denominada luminescência) que é medida em uma experiência de fotoluminescência.

[4.2.3] Emissão Intrínseca

Nos próximos itens vamos tratar as principais recombinações observadas nos espectros de fotoluminescência. Faremos uma discussão geral dos processos de recombinação nos poços quânticos. A mesma discussão pode ser estendida para materiais volumétricos a menos dos estados de buracos.

i) Emissões do Éxciton Livre (EX)

Como já descrevemos, os portadores fotogerados por excitação ótica (elétrons e buracos) relaxam para o fundo de suas respectivas bandas. Entretanto, como são portadores de carga opostas, eles sofrem interação Coulombiana e formam um estado ligado denominado éxciton. O processo de recombinação ótica, ou retorno do elétron para seu estado de equilíbrio, se dá por emissão de um fóton, cuja energia é dada por:

$$h\nu_1 = E_g(GaAs) + E_n + E(hh_m) - E_{bx} \quad (35a)$$

ou

$$h\nu_2 = E_g(GaAs) + E_n + E(lh_m) - E_{bx} \quad (35b)$$

onde $E_g(GaAs)$ é o “gap” de energia do GaAs volumétrico, E_n é a n-ésima energia de confinamento do elétron, $E(hh_m)$ é a m-ésima energia de confinamento do buraco pesado, $E(lh_m)$ é a m-ésima energia de confinamento do buraco leve e E_{bx} é a energia de ligação do éxciton livre. Na Figura 13 apresentamos um esquema das possíveis recombinações discutidas neste item.

Observe que em poços quânticos, para cada sub-banda eletrônica, a interação Coulombiana envolve a produção de dois éxciton: o éxciton de buraco pesado e o éxciton de buraco leve. Dessa forma as transições excitônicas podem aparecer aos pares: a transição $E_n - E(hh_m)$ e $E_n - E(lh_m)$. Em baixas temperaturas e baixas potência de excitação somente a recombinação excitônica $E_1 - E(hh_1)$ pode ser observada. A probabilidade de

recombinação excitônica, de acordo com a regra de seleção, é consideravelmente alta quando os números quânticos de confinamento são os mesmos, isto é $n=m$, o que equivale a $\Delta n=0$ onde n e m são, respectivamente, o número quântico principal para os níveis de energia de elétrons e buracos.

ii) Emissão da Banda de Condução para a Banda de Valência.

Transições da banda de condução para a banda de valência (denominadas transições banda-banda) consistem na recombinação de um elétron da BC com um buraco da BV em um cristal volumétrico. Em um poço quântico estas transições se dão do nível de energia do elétron (E_n) para o nível de energia dos buracos (E_{hh} ou E_{lh}). Estas transições podem ser observadas, em geral a temperaturas superiores a 150K pois em baixas temperaturas as recombinações excitônicas são dominantes^[117]. Este processo de recombinação se dá por emissão de um fóton de energia igual à:

$$h\nu = E_g(GaAs) + E_n + E(hh_m) \quad (36a)$$

$$h\nu = E_g(GaAs) + E_n + E(lh_m) \quad (36b)$$

onde $E_g(GaAs)$, E_n , $E(hh_m)$ e $E(lh_m)$ têm o mesmo significado que anteriormente.

[4.2.4] Emissão Extrínseca.

i) Emissão de Éxcitons Ligados (BE)

Éxciton ligado é um complexo formado por um éxciton ligado a impurezas neutras ou ionizadas. Geralmente éxciton livres e ligados podem ser observados em um mesmo material^[118]. A identificação da emissão pode ser realizada pela energia da emissão: os estados ligados possuem energias de recombinação menores do que os éxcitons livres. Nestes processos de recombinação considerando os níveis fundamentais para o elétron e o buraco ($n=1$ e $m=1$) ocorre a emissão de um fóton com energia:

$$h\nu = [E_g(GaAs) + E_1 + E(hh_1)] - E_{bx} - BE \quad (37)$$

onde E_{bx} é a energia de ligação do éxciton livre e BE é a energia de ligação do complexo excitônico.

ii) Emissão Banda-Impureza.

As emissões relacionadas com a recombinação de um elétron da banda de condução para o nível de uma impureza aceitadora ou a recombinação do nível de energia de uma

impureza doadora para um buraco na banda da valência são denominados transições banda-impurezas. A energia destas recombinações considerando os níveis fundamentais para o elétron e para o buraco ($n=1$ e $m=1$) é dada por:

$$h\nu_1 = [E_g(GaAs) + E_1 + E(hh_1)] - E_A \quad (38a)$$

ou

$$h\nu_2 = [E_g(GaAs) + E_1 + E(hh_1)] - E_D \quad (38b)$$

onde E_A é a energia de ligação da impureza aceitadora e E_D é a energia de ligação da impureza doadora.

iii) Recombinação Doador-Aceitador (D^0-A^0)

A transição entre um elétron ligado a um átomo doador e um buraco ligado a um átomo aceitador é chamada recombinação doador aceitador. O fóton emitido pela transição óptica referente a este processo tem energia igual a:

$$h\nu = [E_g(GaAs) + E_1 + E(hh_1)] - [E_D + E_A] + \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (39)$$

onde E_D e E_A são respectivamente as energias de ligação das impurezas doadora e aceitadora isoladas. O ultimo termo é a energia gasta no emparelhamento entre o par ligado, onde r é a distância entre o par ligado e ϵ a constante dielétrica do meio.

O erro da energia $E(A^0)$ obtido desta maneira é estimado em aproximadamente ± 1 meV^[119].

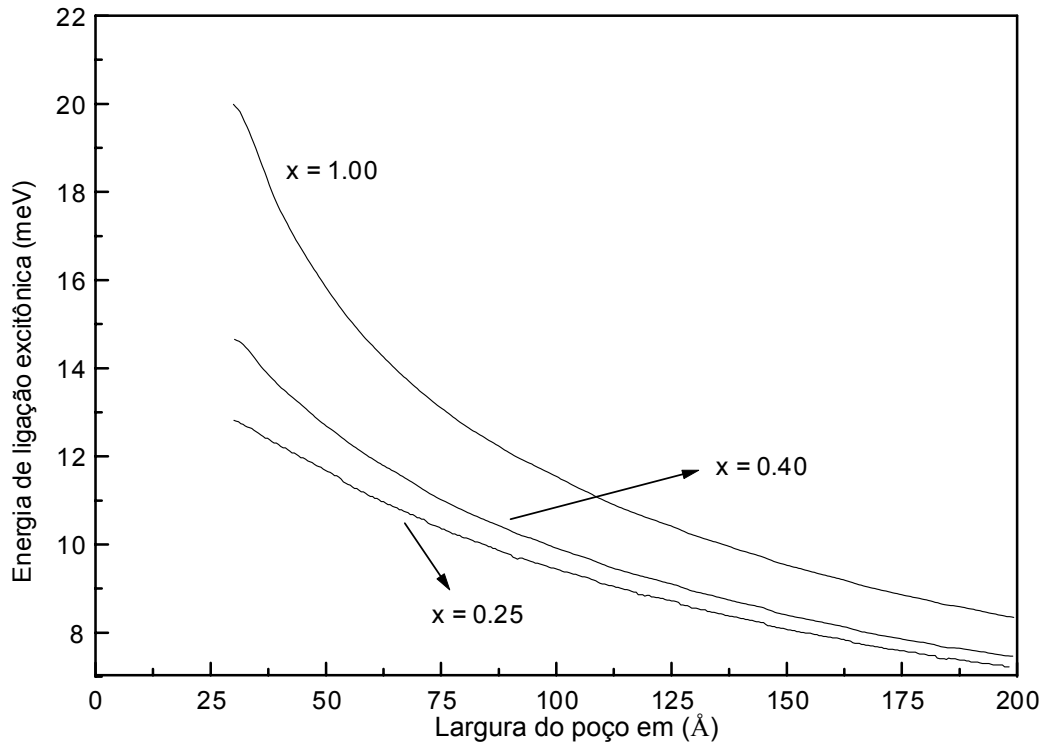


FIG. 14. Energia de ligação excitônica para buracos pesados em função da largura do poço quântico, para alguns valores da altura da barreira. Cálculos teóricos realizados por L. C. Andreani e A. Pasquarello^[90].

Na Figura 15 apresentamos os resultados experimentais da dependência da banda de energia da impureza aceitadora de carbono em função da largura do poço quântico de $\text{Al}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{As}/\text{GaAs}$ obtidos por Miller e colaboradores^[119]. As curvas nesta figura estão representando os cálculos realizados por Bastard^[121] para as bandas de energia de uma impureza tipo hidrogênio em um poço com barreiras de altura infinita para aceitadores localizados no centro do poço (curva superior) e localizados na heterointerface (curva inferior).

Como observado por Miller e colaboradores^[91] em poços com $L_w > 100 \text{Å}$ as impurezas parecem estar localizadas próximas da heterointerface. A medida que a largura do poço diminui as recombinações ocorrem caracterizando um posicionamento das impurezas no centro do poço^[91].

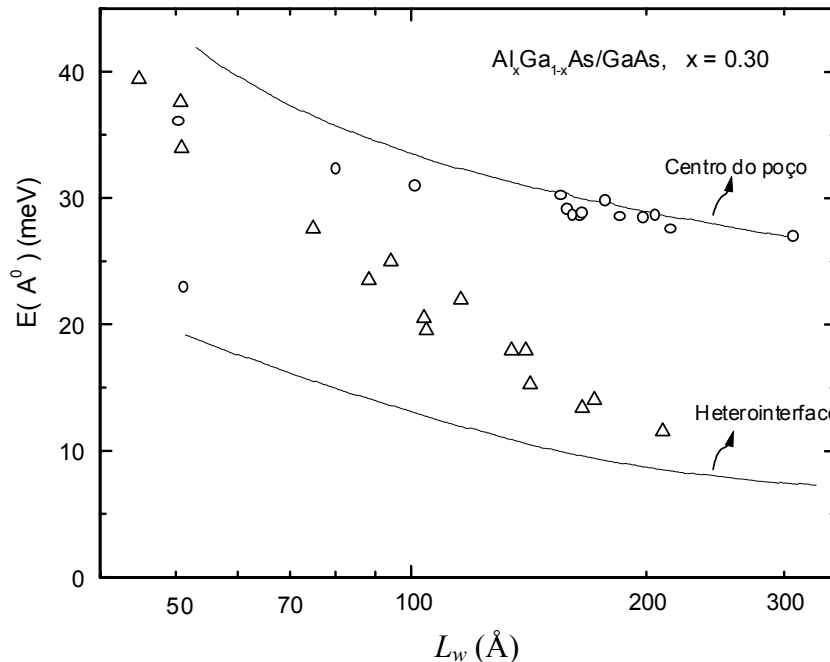


FIG. 15. Energia de ligação do carbono neutro $E(A^0)$ em função da largura do poço L_w para amostras de AlGaAs/GaAs contendo um único poço (Δ) e amostras com múltiplos poços (o). As curvas superior (inferior) descrevem o comportamento teórico da energia de ligação do carbono neutro localizado na parte central (na interface) do poço^[121]. Os resultados experimentais representados em triângulos e círculos foram obtidos por Miller e colaboradores para $x = 0.30$ ^[91].

Também é esperado, que a energia de ionização das impurezas no poço aumente à medida que a largura do poço diminui devido ao efeito ocasionado pela dependência dos níveis quânticos de energia com a largura do poço.

[4.2.6] Descrição do Arranjo Experimental da Técnica de Fotoluminescência.

A montagem experimental para medidas de fotoluminescência (PL) está esquematizada na Figura 16. A fonte de excitação utilizada na técnica de PL, é um laser de Ar^+ , emitindo na linha 4880 Å ou 5145 Å adequadamente refrigerado a água. O diâmetro do “spot” de luz sobre a amostra é de aproximadamente 3 mm. A amostra semicondutora é presa por uma garra metálica junto a um porta-amostras, em um conjunto no interior de um criostato Janis. O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica, uma bomba difusora refrigerada a água, e um “trap” de nitrogênio líquido (LN₂). Com este sistema a pressão no interior do criostato atinge aproximadamente 10^{-6} Torr. Após a transferência do Hélio líquido, a bomba mecânica conectada ao criostato diminui sua pressão interna, fazendo com que o He líquido atinja seu estado de superfluidez, tornando-se transparente e alcançando temperaturas em torno de 2 K. O gás He evaporado vai diretamente para o sistema de recuperação, sendo sua perda quase nula.

A luminescência da amostra excitada é coletada e focalizada por uma objetiva na fenda do espectrômetro (Spex de 0,5 m). A grade de difração (600 l/mm com "blaze" em 10000 Å), movida por um motor de passo, faz então a varredura de comprimento de onda. O sinal, assim selecionado, é detectado e amplificado pela fotomultiplicadora tipo S1, a qual opera em 1400 V e é refrigerada com LN₂ até aproximadamente -70°C. Após a detecção do sinal pela fotomultiplicadora este é captado por um eletrômetro o qual transfere a tensão equivalente deste sinal para o sistema de aquisição de dados. Este processa as informações que serão registradas e armazenadas pelo microcomputador. A variação de temperatura é controlada por um sistema da LakeShore modelo 805. Esta descrição corresponde à montagem de fotoluminescência existente no Laboratório de Fotoluminescência (PL) do Grupo de Propriedades Ópticas (GPO) do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade de Campinas (UNICAMP) onde foram realizadas as medidas de fotoluminescência deste trabalho.

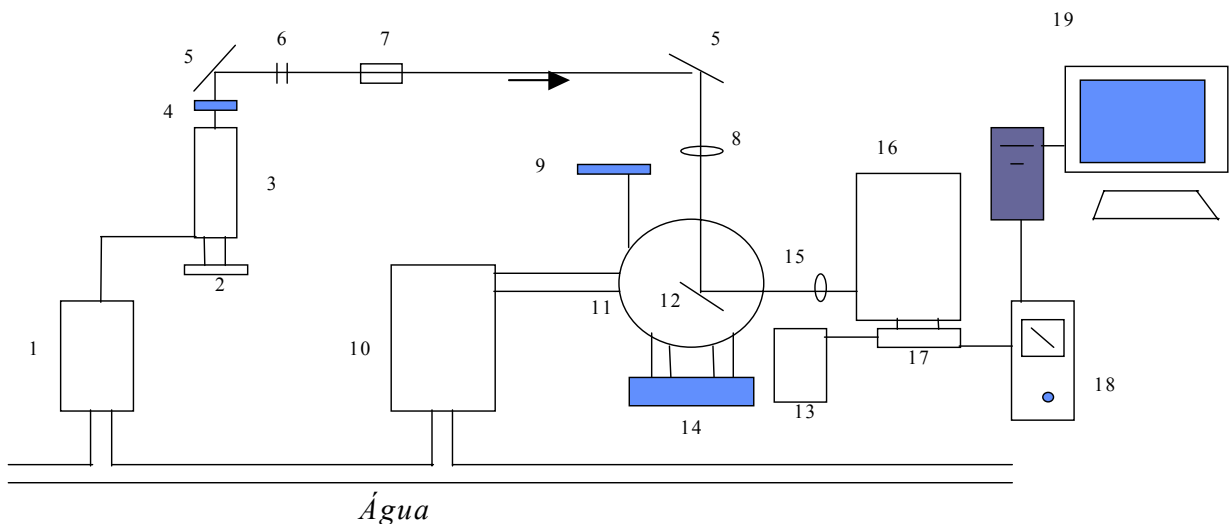


FIG. 16. Esquema da técnica de fotoluminescência.

1-Refrigeração do laser, 2- Fonte de alimentação, 3- Laser Argônio, 4- Prisma, 5- Espelho, 6- Íris
7- filtro de interferência, 8- Lente convergente, 9- Medidor de temperatura, 10- Sistema de vácuo, 11-Criostato, 12- Porta amostras, 13-Nitrogênio Líquido, 14-Bomba mecânica, 15-Objetiva
16- Monocromador, 17- Fotomultiplicadora, 18- Eletrômetro, 19- Sistema de aquisição de dados

[4.3] TÉCNICA DE FOTOREFLETÂNCIA

[4.3.1] Introdução

A técnica de fotorefletância (PR), destaca-se pela sua simplicidade e ao mesmo tempo pela possibilidade de obter-se um bom número de informações sobre o material

analisado. Em PR, a montagem experimental é bastante simples, dispensando, por exemplo, a necessidade de temperaturas criogênicas (essencial para PL ou PLE), ou de preparação especial da amostra (indispensável em eletrorefletância ou em técnicas de microscopia eletrônica). Além disso, o aparato experimental é de custo relativamente baixo, sendo utilizados somente equipamentos que são primordiais em um laboratório de espectroscopia ótica (como monocromador, amplificador lock-in e laser). Em contraste com a relativa facilidade experimental, a interpretação dos espectros de PR pode ser uma tarefa difícil, dependendo das condições e da estrutura da amostra e diante da complexidade dos processos físicos envolvidos nas medidas. Além disso, existem alguns aspectos fundamentais desta técnica que ainda não estão completamente explicados, como, por exemplo, a questão da forma de linha apropriada para sistemas onde os portadores estão confinados (poços quânticos e estruturas de menor dimensão)^[122].

[4.3.2] Os Princípios Físicos da Fotorefletância

A resposta de um material à excitação por luz (radiação eletromagnética de energia $E = h\nu$) pode ser descrita pelas variações na sua função dielétrica complexa conforme a expressão $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$. A parte imaginária $\varepsilon_2(E)$ da função dielétrica é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção $\alpha(E)$, o qual é definido a partir da densidade conjunta de estados das bandas de valência (BV) e da banda de condução (BC) do material. O processo de absorção ótica pode ocorrer quando a energia $h\nu$ da excitação é igual ou maior que a energia de “gap” do material. As transições interbandas (da BV para a BC) provocam variações na função ε e ocorrem sempre em determinados pontos da estrutura de bandas de energia do material, conhecidos como pontos críticos ou singularidades de Van Hove^[123].

Do eletromagnetismo, podemos mostrar que a refletância R do material é, em geral, uma função das partes real e imaginária da função dielétrica, de modo que uma medida da refletância de uma amostra, em função da energia da luz incidente, deve exibir as variações em ε provocadas por transições óticas nos diversos pontos críticos. Tal procedimento pode ser usado no intuito de se investigar a estrutura de bandas do material sob análise. Porém, tais variações no espectro de refletância nem sempre são abruptas e isoladas, levando a ambigüidade na identificação das transições.

A fim de tornar mais pronunciada as variações no espectro ótico que permitissem uma melhor definição da energia dos pontos críticos, foram desenvolvidas técnicas de espectroscopia nas quais se introduz uma perturbação periódica no sistema. O espectro resultante da medida é proporcional a alguma derivada do espectro obtido sem a perturbação. A variação relativa da refletância ($\Delta R/R$) relaciona-se diretamente com a mudança na função dielétrica ($\Delta\varepsilon$) provocada pela perturbação:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[C e^{i\theta} \Delta \varepsilon] \quad (41)$$

onde $\Delta \varepsilon = \varepsilon(E, \xi) - \varepsilon(E, 0)$, onde ξ é o agente perturbativo, o qual pode ser obtido por: pulsos de calor, tensões (pressões) aplicadas segundo um eixo da amostra ou campos elétrico e magnético, modulados a uma frequência fixa.

Quando o campo modulado é diretamente aplicado sobre o material, através de contatos elétricos instalados na amostra e ligados a uma fonte de tensão alternada, estamos lidando com eletrorefletância (ER). Por outro lado, quando o campo elétrico interno à amostra (“built-in”, criado na região da superfície ou em alguma interface) é modulado pela incidência de um feixe de luz pulsado a uma frequência fixa (geralmente um laser que passa por um “chopper”), a montagem é conhecida como fotorefletância (PR). Um espectro de eletro ou de fotorefletância nos fornece a intensidade do sinal $\Delta R/R$ (terceira derivada da refletância R) medida em função da energia de um feixe de prova, o qual pode ser obtido através de uma lâmpada de luz branca dispersada por um monocromador (veja a Fig. 17).

Ambas as formas de eletromodulação podem ser tratadas sob o mesmo ponto de vista, ou seja, a influência de um campo elétrico sobre os portadores (elétrons e buracos) num semicondutor.

[4.3.3] Efeitos de Campo Elétricos Aplicado a um Semicondutor

Ao se aplicar um campo elétrico de intensidade constante em um material semicondutor é adicionada uma energia potencial $-e\Phi(z)$ que cresce linearmente com a direção z do campo aplicado. Com isso, as bandas de energia ficam “entortadas” nesta direção. Se existem portadores (elétrons na BC e/ou buracos na BV), estes serão acelerados dentro das bandas por $a = -eF_z / m^*$, onde m^* é a massa efetiva do portador no material. Pode-se dizer que a energia potencial criada pelo campo é transformada em energia cinética para os portadores. O efeito da aplicação de \vec{F}_z é uma aceleração dos portadores na direção z o que quebra a simetria translacional do sistema nesta direção. No caso de existir um campo elétrico interno ($\vec{F}_{d.c.}$) criado pela distribuição de cargas em estados de superfície e/ou na região de carga espacial formada na interface entre materiais semicondutores a modulação em ER ocorre entre $\vec{F}_{d.c.} - \vec{F}_z$ e $\vec{F}_{d.c.} + \vec{F}_z$.

Em PR, o campo $\vec{F}_{d.c.}$ é modulado por um feixe de laser pulsado a uma frequência fixa, cuja energia é maior que a energia E_g do material analisado. Os elétrons e buracos fotogerados pelo laser se separam espacialmente devido ao campo, porém de uma maneira que cria um novo campo elétrico no sentido contrário a $\vec{F}_{d.c.}$, atenuando-o. Assim, em PR,

a modulação ocorre entre $\vec{F}_{d.c.}$ e $\vec{F}_{d.c.} - \vec{F}_z$, onde \vec{F}_z , neste caso, é o campo elétrico criado pela separação espacial dos portadores fotogerados^[124,125].

A variação da função dielétrica provocada por um campo elétrico, no limite de campo baixo ($\Gamma \gg \hbar\Theta$) onde Γ é a largura de linha e $\hbar\Theta$ é a energia eletro-óptica definida por:

$$\hbar\Theta = \left(\frac{\hbar^2 e^2 F^2}{2\mu}\right)^{1/3} \quad (42)$$

sendo μ a massa reduzida efetiva do material na direção do campo \vec{F} , é dada pela expressão^[125]:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(E, \vec{F}) - \varepsilon(E, 0) = \frac{e^2 \hbar^2 F^2}{24\varepsilon^2 \mu} \frac{\partial^3}{\partial E^3} [E^2 \varepsilon(E, 0)] \quad (43)$$

Assim a variação da função dielétrica é proporcional à terceira derivada da função dielétrica não perturbada. Este caráter de terceira derivada dos espectros de eletromodulação foi corroborada pela comparação de formas de linha de terceira derivada das partes real e imaginária da função dielétrica, obtidas por elipsometria, e medidas de eletrorefletância em Ge.

Devido à Eq.(43) e à forma geral da função dielétrica, os espectros de eletro e fotorefletância, tomados de sistemas onde a condição de campo baixo é válida, podem ser ajustados pela relação

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[C e^{i\varphi} (E - E_g + i\Gamma)^{-n}] \quad (44)$$

onde C é a amplitude, φ é a fase, E_g é a energia da transição, Γ é a largura de linha e n vale 7/2, 3 e 5/2 para pontos críticos em uma, duas e três dimensões, respectivamente. O espectro é ajustado como um todo através de ajustes independentes sobre as estruturas resultantes das transições óticas^[125]. Um estudo mais detalhado sobre a técnica de fotorefletância pode ser encontrada na nota técnica desenvolvida por E. Laureto e colaboradores^[126].

[4.3.4] Descrição do Arranjo Experimental da Técnica de Fotorefletância.

Na Figura 17 apresentamos o esquema da técnica de fotorefletância. Luz branca de uma lâmpada de tungstênio-halogênio de 60W é filtrada ao passar pelo monocromador modelo Jarrell Ash de 0.5 m, com grade de difração de 1180 l/mm e “blazer” em 7504 Å, movida por um motor de passo que faz a varredura em comprimento de onda. A luz monocromática é então focalizada por lentes convergentes sobre o cristal em um ângulo de

aproximadamente 10° ao plano normal à superfície da amostra. A excitação óptica é realizada pela linha 6328 \AA do laser de 5 mW de He-Ne, mecanicamente modulada por um chopper na frequência de 200 Hz , a qual incide sobre um ângulo de 30° com à normal. Um filtro RG de 6650 \AA é usado para eliminar a radiação espalhada proveniente do laser. A luz especularmente refletida é então detectada por um fotodiodo de Si, cujo sinal passa a ser amplificado por um amplificador síncrono (“lock-in”) modelo SR510 amplificador. Este sinal é então passado ao sistema de aquisição, o qual processa o sinal e o imprime na forma de $\Delta R/R$ na tela do computador. Esta descrição corresponde ao sistema de fotorefletância montado no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL) onde foram efetuadas as medidas de fotorefletância deste trabalho.

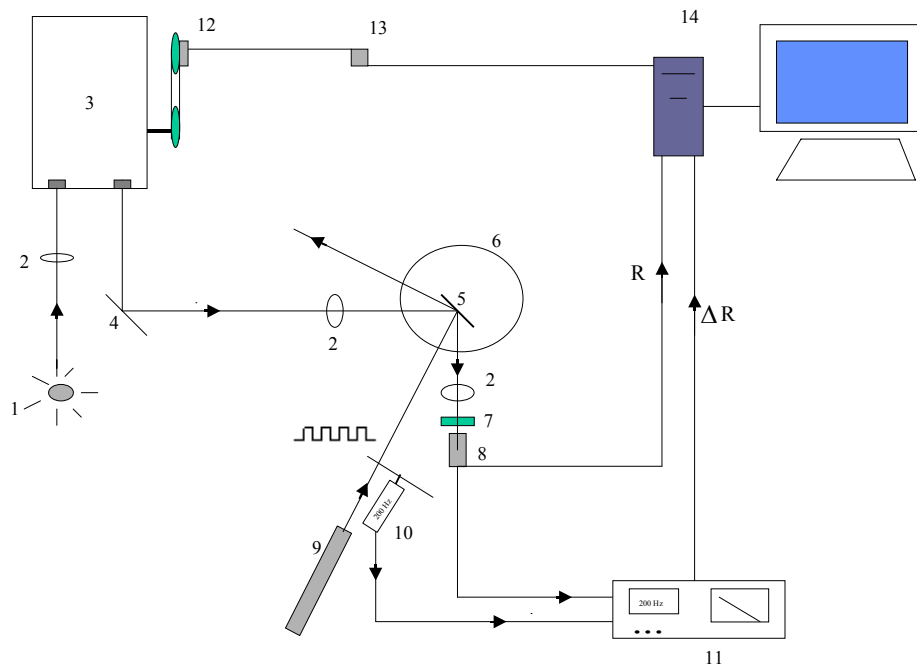


FIG. 17. Esquema do sistema óptico montado para efetuar medidas de fotorefletância.

1 - Lâmpada de tungstênio-halogênio, 2 - Lente convergente, 3 - Monocromador, 4 - Espelho plano, 5 - Amostra, 6 - Criostato, 7 - Filtro óptico, 8 - Fotodetector de silício, 9 - Laser de He-Ne, 10 - Chopper, 11 - Amplificador operacional “Lock-In”, 12 - Motor de passo, 13 - Módulo de controle do motor de passo,, 14 - Sistema de aquisição de dados.

[4.4] TÉCNICA DE RAIOS-X

A técnica de difração de Raios-X por cristal duplo – DCD (do inglês Double Crystal X-Rays Diffraction) é uma técnica extremamente poderosa frequentemente usada para estudar detalhadamente os materiais cristalinos. Devido à sua sensibilidade, ela é muito empregada para estudar heteroestruturas semicondutoras.

Na Figura 18 apresentamos o esquema da técnica de difração de Raios-X por cristal duplo. Incide-se um feixe de Raios-X sobre o primeiro cristal de Ge [111] de alta qualidade. O feixe difratado deste incide sobre a amostra do cristal a ser estudado. Quando os ângulos de Bragg para os dois cristais são idênticos, um pico de difração muito estreito é observado. Para obter as curvas “rocking”, que fornecem informações da ordem estrutural da amostra, o espécime sob análise é girado por um pequeno ângulo Θ e a intensidade diferencial do feixe é registrada. Cristais de alta qualidade apresentam picos com larguras de poucos segundo de arco. Esta técnica é particularmente usada para caracterizar camadas epitaxiais preparadas sobre um substrato espesso. Em geral, para tais casos, dois picos de difração são observados, um do substrato e outro da camada epitaxial. Para os materiais que estamos estudando a diferença $\Delta\Theta$ entre os dois picos está relacionada a vários parâmetros da camada epitaxial: a diferença na constante de rede entre AlAs e GaAs^[127], os estados de tensão nas camadas epitaxiais de AlGaAs crescidas sobre o substrato de GaAs orientado nas diferentes direções^[127], a largura da camada epitaxial^[128,129], a concentração de alumínio na camada^[130,131], etc. Uma descrição da construção, calibração e exemplos da aplicação da técnica de difração de Raios-X por cristal duplo pode ser encontrado no trabalho de Irineu Mazzaro e colaboradores^[132].

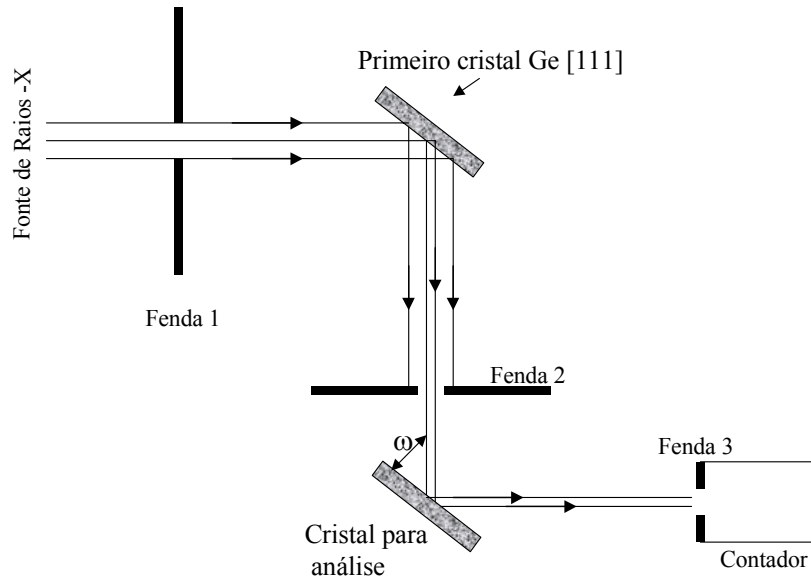


FIG. 18. Geometria do difratômetro de Raios-X por cristal duplo

Neste trabalho utilizamos a técnica de DCD para obter a concentração de alumínio na barreira ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) do poço quântico de $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$. De acordo com M. Leszczynski e colaboradores^[131] a separação angular entre os picos de difração do substrato (GaAs) e da camada (AlGaAs) está relacionada com a concentração de alumínio pela seguinte relação:

$$Al(x) = \frac{|\Delta\Theta|}{368} \quad (45)$$

onde $\Delta\Theta$ é medido em arc-segundo. Esta é uma técnica apropriada para determinar a composição de alumínio na liga pois apresenta a resolução requerida (1% de erro), é rápida e não destrutiva^[132]. As medidas de Raios-X pela técnica de difração de Raios-X por cristal duplo em nossas amostras foram realizadas no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação (LORXI) da Universidade Federal do Paraná (UFPr) pela equipe do Professor Irineu Mazzaro.

[4.5] CONSTRUÇÃO DO CRIOSTATO PARA MEDIDAS DE FOTOREFLETÂNCIA COM VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

Para possibilitar medidas de fotorefletância com variação da temperatura, construímos um criostato de dedo frio conforme desenho esquemático na Figura 19. O

material usado na construção deste equipamento foi basicamente latão, aço inoxidável e um tubo de ensaio de boro silicato de 50.0 mm de diâmetro.

Um recipiente com parede de aço inox e base de cobre é utilizado como reservatório de nitrogênio líquido. Na base inferior deste recipiente é soldado o porta amostra. Um tubo de latão reveste o reservatório de nitrogênio entre os quais se faz vácuo. O reservatório de nitrogênio e o tubo de latão são conectados por dois cilindros de aço inox utilizados com tripla finalidade: fornecer sustentação mecânica ao sistema, servir de canal de conexão entre o reservatório de nitrogênio e o ambiente (pelo qual é realizado o abastecimento) e propiciar isolamento térmico do recipiente de nitrogênio. No centro da base de cobre, na extremidade inferior do tubo de latão, há um furo através do qual o tubo de ensaio é conectado por um “O-ring” de modo a “vestir” o porta amostra. Radiação eletromagnética de comprimento de onda próximo ao visível passa através deste tubo de ensaio e incide sobre a amostra com posterior reflexão para o meio ambiente, permitindo que medidas de fotorefletância sejam realizadas.

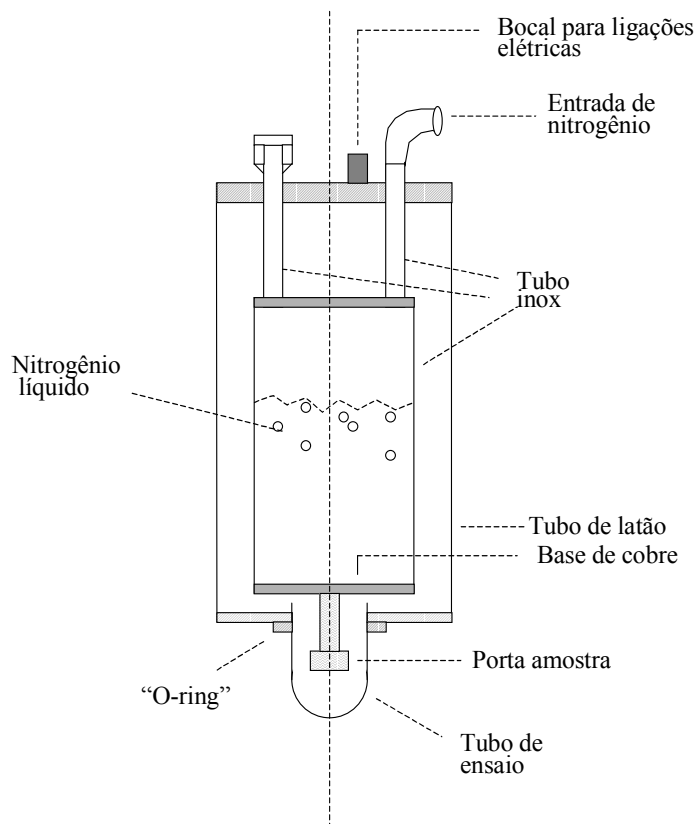


FIG. 19. Desenho esquemático do criostato.

O sistema de condicionamento das amostras é composto pelo criostato e pelos subsistemas acoplados a este que permitem modificar as condições em que a amostra se encontra. Estes subsistemas são: sistema de vácuo, sistema de leitura da temperatura e sistema de aquecimento.

O sistema de vácuo é utilizado para manter o reservatório de nitrogênio isolado termicamente impedindo, a condução de calor através do ar e possibilitando assim chegar-se às temperaturas desejadas. Para produzir vácuo da ordem de 10^{-2} Torr utilizamos uma bomba mecânica da Edwards modelo E2M8.

O sistema de leitura é composto por um multímetro digital, da ICEL MD-4500, com duas casas decimais após a vírgula na escala de mV , o qual recebe o sinal em mV do termopar tipo-T (constantan-cobre). Nesta montagem utilizamos o referencial $0^{\circ}C$ (273K) para operação do termopar. Com a leitura da tensão fornecida pelo termopar, converte-se esta para a escala de temperatura por meio de tabelas internacionais^[133]. Com isso pode-se obter a temperatura da amostra num intervalo de $\pm 1K$. Para garantir que o termopar esteja funcionando corretamente, inserimos o porta amostra em nitrogênio líquido ($T=77K$) e posteriormente no gelo ($T=273K$). A tensão fornecida pelo termopar para essas duas temperaturas foi a mesma da tabela.

O sistema de aquecimento é composto por um resistor de 23Ω , enrolado na forma de uma bobina sobre o dedo frio, para o qual é fornecido uma corrente contínua (DC) regulável por uma fonte estabilizadora de tensão da Radionave modelo 35A6. Esta fonte opera no intervalo de 0-50V e 0-1A, com ajuste grosso e ajuste fino.

Com este sistema a amostra entra em equilíbrio térmico com o reservatório de nitrogênio à temperatura de 115K em um intervalo de aproximadamente três horas após o abastecimento de nitrogênio. Utilizando o sistema de aquecimento pode-se chegar até 350K. Na Figura 20 mostramos o criostato e seus subsistemas usados em nossa experiência.

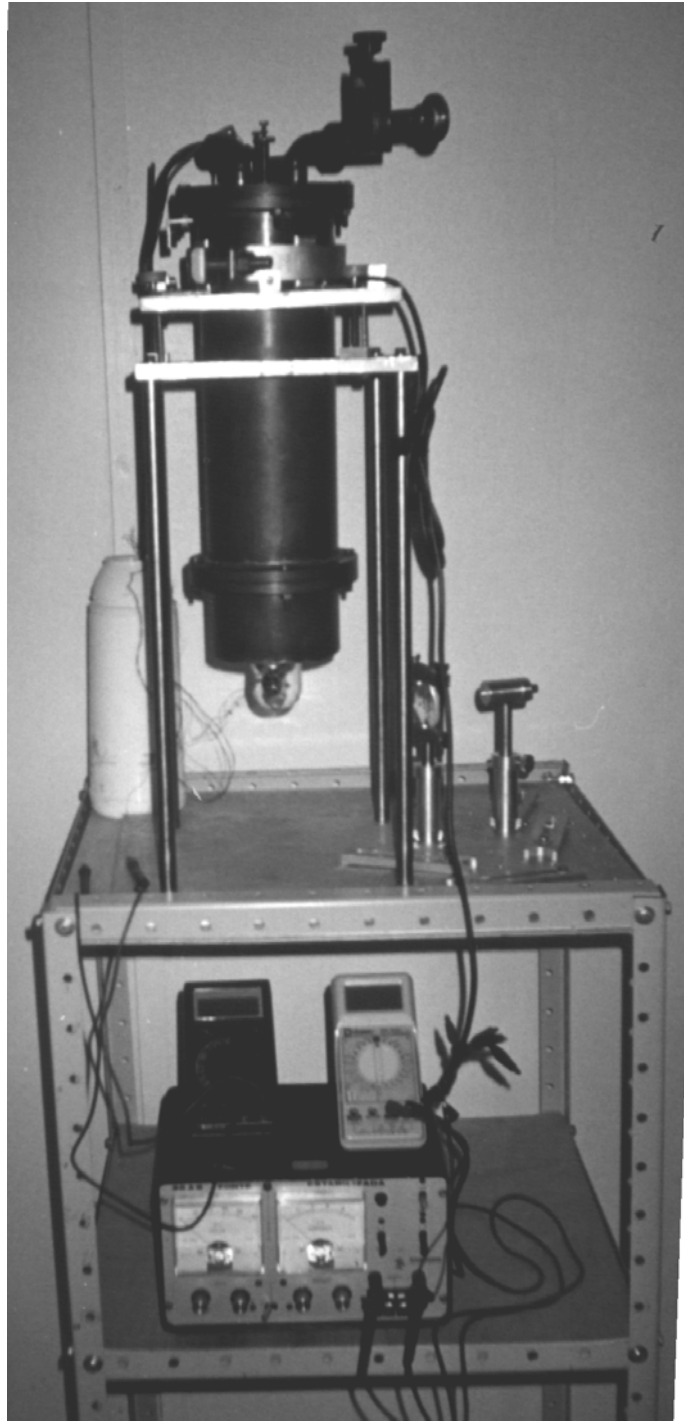


FIG. 20. Esquema do criostato e os sub-sistemas montados para realizar medidas de fotorefletância com variação da temperatura. Este sistema permite variar a temperatura de 115K até 350K.

CÁPITULO 5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

[5.1] AMOSTRAS

As amostras de poços quânticos $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ usadas neste trabalho foram preparadas sobre o substrato de GaAs orientado na direção (100) utilizando a técnica de epitaxia por feixe molecular. Estas amostras consistem de dois poços quânticos não dopados de GaAs, isolados por barreiras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ com 800 Å de largura. Na Tabela II apresentamos as características das amostras.

Tabela II. Principais parâmetros das amostras discutidas neste trabalho. Onde x é a concentração de alumínio na barreira, L_{w1} e L_{w2} são as larguras dos poços quânticos e L_B é a largura da barreira. Estes são valores nominais, com posterior confirmação pelos cálculos dos níveis de energias e medidas de fotoluminescência, fotorefletância e Raios-X.

Amostras	x	L_{w1} (Å)	L_B (Å)	L_{w2} (Å)
# 55	0.17(5)	55	800	111
# 52	0.30	60	800	121
# 53	0.40	60	800	121

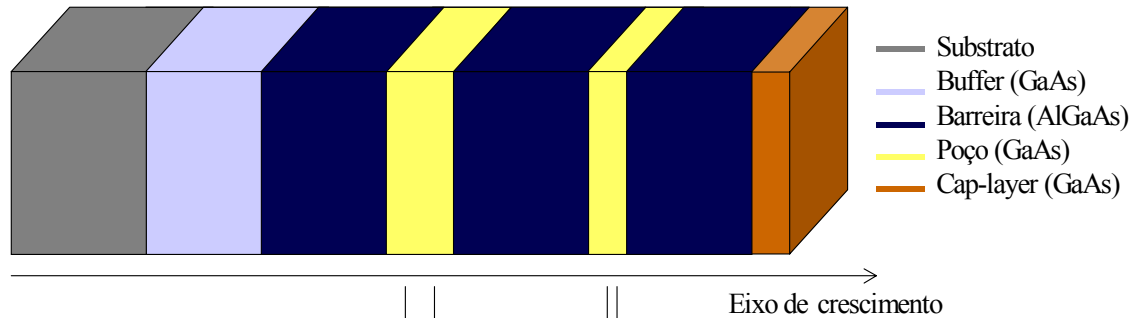
A fração molar de alumínio na barreira foi determinada utilizando as técnicas de fotoluminescência e fotorefletância com posterior confirmação através da técnica de Difração de Raios-X por Cristal Duplo (DCD)^[128,129,130]. Para identificar a natureza das transições observadas no espectro de fotoluminescência dos poços quânticos utilizamos cálculo baseado na aproximação da função envelope^[75-77]. Os dados de entrada para o programa são: o “offset” da banda de condução ($\Delta E_c = 0.6\Delta E$)^[73], o “gap” de energia do GaAs e AlGaAs, a largura do poço (L_w) e da barreira (L_b), as massas efetivas do elétron na banda de condução e do buraco na banda de valência para o GaAs e para o $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Os valores dos parâmetros citados acima estão listados nas Tabelas II e III.

Tabela III. Dados de entrada no programa para realizar o cálculo dos níveis de energia de elétrons e buracos nos poços quânticos^[66]. Onde m_e representa a massa efetiva do elétron, m_0 a massa do elétron livre e m_{hh} a massa efetiva do buraco pesado.

Sistema	Massa do elétron (m_e/m_0)	Massa do buraco pesado (m_{hh}/m_0)
Poço (GaAs)	0.067	0.62
Barreira ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$)	$0.067+0.083x$	$0.62+0.14x$

Na Figura 21, apresentamos o esquema da estrutura de poços quânticos duplos não acoplados (A) e o diagrama esquemático da estrutura de bandas dos poços quânticos (B)

A)



B)

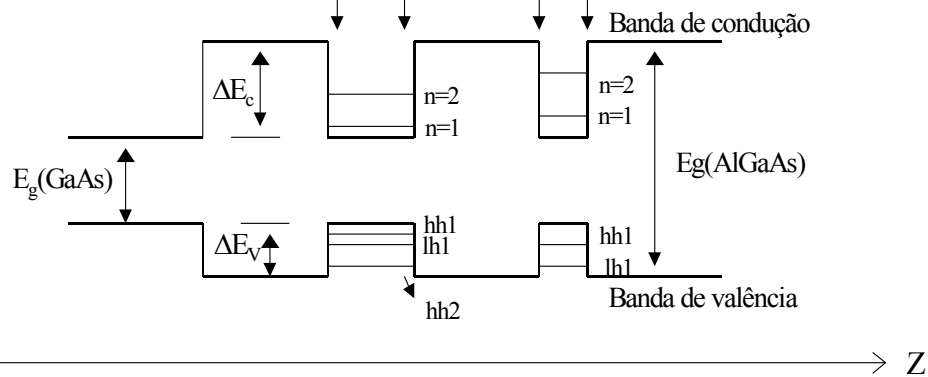


FIG. 21. (a) Representação esquemática da estrutura de poços quânticos duplos não acoplados. (b) Representação do perfil de potencial dos dois poços quânticos

As amostras apresentam razoável qualidade com a meia largura de linha à meia altura – FWHM (do inglês Full Width at Half Maximum) das transições excitônicas nos poços variando entre 4.1 meV e 5.5 meV a temperatura de 2K. Para a liga ternária $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ a meia largura à meia altura variou entre 7.1 meV e 11 meV à temperatura de 2K. Outras séries de amostras preparadas no mesmo equipamento mostraram meia largura de linha a meia altura nos poços quânticos com valores equivalentes a estes quando crescidas após longo período de utilização da máquina de MBE^[88].

[5.2] VARIAÇÃO TÉRMICA DA ENERGIA DE TRANSIÇÃO EXCITÔNICA NO TERNÁRIO $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ E DA ENERGIA DE TRANSIÇÃO ÓPTICA ASSOCIADA A IMPUREZA ACEITADORA DE CARBONO.

O material semiconductor $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ é de grande interesse prático para aplicações tecnológicas em dispositivos optoeletrônicos de alta velocidade^[18-20,22], principalmente para composições de alumínio inferior a 40% ($x \leq 0.4$). Com esta composição de alumínio o “gap”

de energia é direto obtendo-se maior eficiência nos processos ópticos. A dependência do “gap” de energia E_g (ou da transição excitônica) com a composição de alumínio e com a temperatura é um dado extremamente importante para a definição das aplicações deste material na confecção de dispositivos. Neste item realizamos um estudo da variação da energia de transição excitônica do material $Al_xGa_{1-x}As$ com concentração de alumínio variando entre $x = 0.17(5)$ e 0.40 , em função da temperatura, no intervalo de 2K à 300K.

Na Figura 22 apresentamos o espectro de fotoluminescência para a liga AlGaAs com $x = 0.30$ (amostra #52) obtido à temperatura de 2K. O pico localizado em 1.889 eV, com 7.1 meV de largura de linha à meia altura, é identificado como a recombinação excitônica – BE (do inglês Bound Exciton). O pico de energia em 1.869 eV, com 28.2 meV de largura de linha à meia altura, é associado à recombinação dos portadores livres da banda de condução para o nível de impurezas aceitadoras (BC – A). A impureza aceitadora é identificada pela sua posição, como carbono (C)^[134,86]. Para baixas temperaturas o espectro de fotoluminescência da liga é dominado pelas recombinações excitônicas.

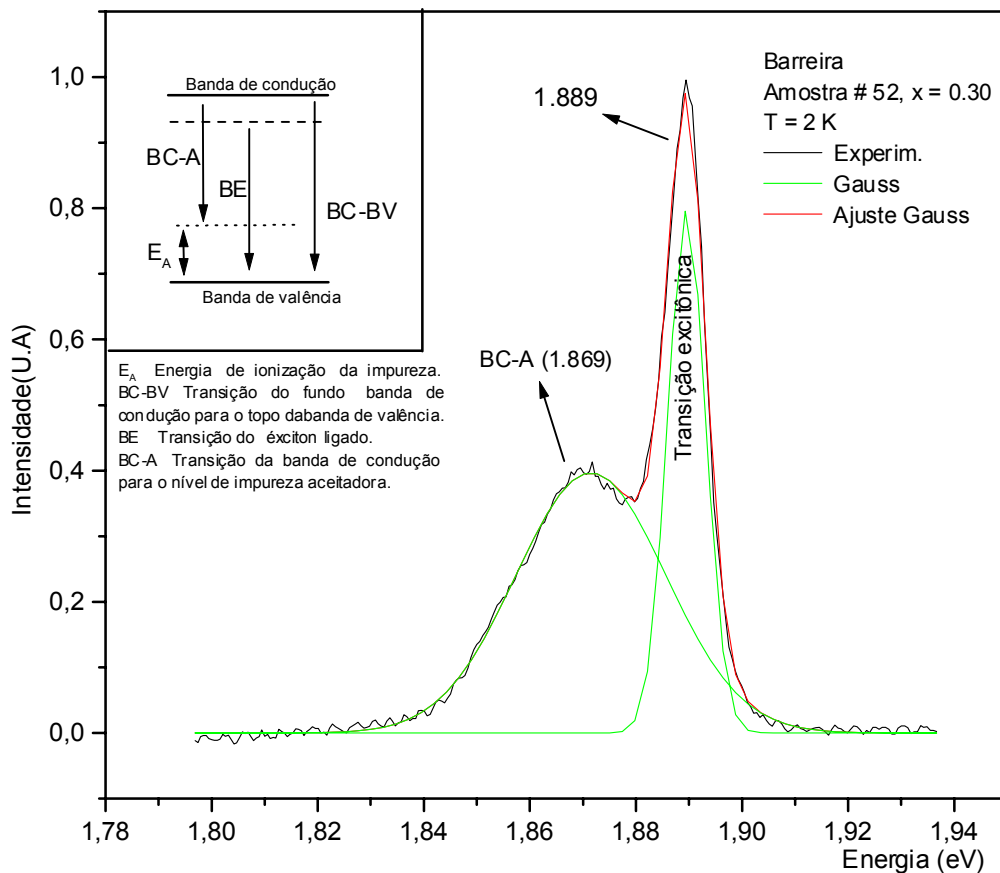


FIG. 22. Espectro de fotoluminescência da liga $Al_{0.30}Ga_{0.70}As$, amostra #52, (linha em preto). As curvas em verde representam os ajustes das recombinações radiativas através de funções gaussianas. A curva em vermelho representa a convolução das curvas em verde. O pico em 1.869 eV foi identificado como a transição de carbono, e o pico em 1.889 eV como a transição excitônica. A inserção no gráfico é uma representação esquemática das possíveis transições neste sistema.

Na Figura 23 apresentamos os espectros de fotoluminescência da amostra #52 obtido à temperatura de 77K. Observa-se que para temperaturas desta ordem a população térmica dos estados de maior energia é favorecida e assim a recombinação da banda de condução para a banda de valência (BC – BV) pode ser observada. As posições dos picos de energia da recombinação excitônica e da recombinação da banda de condução para a banda de valência podem ser obtidas com a deconvolução da curva experimental. Para temperaturas superiores, mesmo com a forte contribuição da recombinação BC–BV a recombinação excitônica ainda pode ser identificada. Este resultado é similar ao obtido por Grilli e colaboradores para o GaAs^[50]. A recombinação envolvendo os níveis da impureza aceitadora tem sua intensidade reduzida com o aumento da temperatura, desaparecendo para temperaturas superiores a 120K.

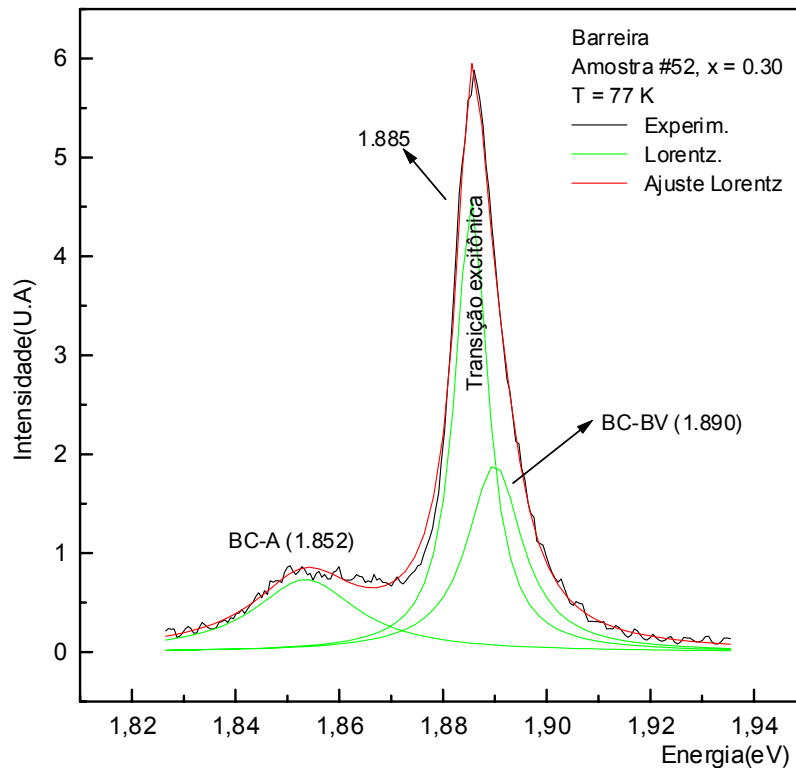


FIG. 23. Espectro de fotoluminescência do $Al_{0,30}Ga_{0,70}As$ (curva em preto) para a temperatura de 77K. As curvas em verde representam os ajustes dos dados experimentais através de funções lorentzianas. A curva em vermelho representa a soma de todos os ajustes lorentzianos. O pico mais intenso é originado de recombinações excitônicas. O ombro à direita surge devido as recombinações de portadores livres (BC-BV) e o pico de menor energia presente em temperaturas inferiores a 120 K é originado das recombinações envolvendo impurezas aceitadoras (BC-A).

A forma do espectro de emissão (ou absorção) excitônica ainda é um problema em aberto. A forma do espectro é discutida na literatura^[135-138] como associada à convolução das funções gaussiana e lorentziana. Entretanto empiricamente os espectros de fotoluminescência são ajustados pela forma gaussiana para temperaturas inferiores a 70K e lorentziana para

temperaturas superiores a 70K. Uma discussão mais sistemática sobre este assunto pode ser vista no apêndice C e em trabalhos de diversos autores^[135-138,64]. Em nossos espectros experimentais de fotoluminescência, o melhor ajuste, para as recombinações da liga AlGaAs na barreira, foi obtido usando gaussianas para temperaturas inferiores a 40K e lorentzianas para temperaturas superiores a esta. No caso das recombinações nos poços quânticos o melhor ajuste foi obtido usando gaussianas para temperaturas menores que 20K e lorentzianas para temperaturas superiores.

Com a sensível redução do sinal de fotoluminescência na liga ternária AlGaAs para temperaturas superiores à 180K e pela ausência de dados experimentais de fotoluminescência em duas amostras, utilizamos a técnica de fotorefletância para obter a energia de transição excitônica no intervalo de 180K à 300K para as amostras #55 e #52. Devido às diferentes origens físicas da fotoluminescência (relacionada a recombinação entre elétrons do fundo da banda de condução e buracos do topo da banda de valência) e da fotorefletância (relacionada a transição de elétrons do topo da banda de valência para estados vazios do fundo da banda de condução), medidas complementares ou comparativas utilizando estas técnicas podem apresentar uma diferença na energia das transições excitônicas. Fazendo medidas de fotorefletância e fotoluminescência à mesma temperatura, onde o sinal da fotoluminescência ainda permitia uma boa análise ($115\text{K} < T < 150\text{K}$), observamos em nossa amostra uma diferença de aproximadamente 2.5 meV entre as linhas de fotoluminescência e fotorefletância. Consideramos esta diferença para compatibilizar os dados experimentais das duas técnicas de modo a permitir obter a curva da relação da transição excitônica da liga ternária em função da temperatura em todo o intervalo de temperatura (2K – 300K) analisado. Na Figura 24 apresentamos os espectros experimentais de fotorefletância da amostra #52 – identificado por círculos vazios – nas temperaturas de 125K, 150K, 270K e 300K. As linhas sólidas na Figura 24 representam os ajustes dos pontos experimentais através do uso da Equação (44) definida no capítulo 4. O espectro de PR apresenta, para todas as temperaturas observadas neste trabalho, dois canais de transições distintos como pode ser visualizado mais nitidamente na inserção da Figura 24. Estes dois canais apresentam uma separação energética de 16 meV entre si e foram identificados como transição excitônica e transição banda–banda. Apesar da discussão ainda existente a respeito da identificação da recombinação excitônica em espectros de PR temos motivos para crer que os picos por nós identificados são dominados por esta transição em nossos espectros^[139].

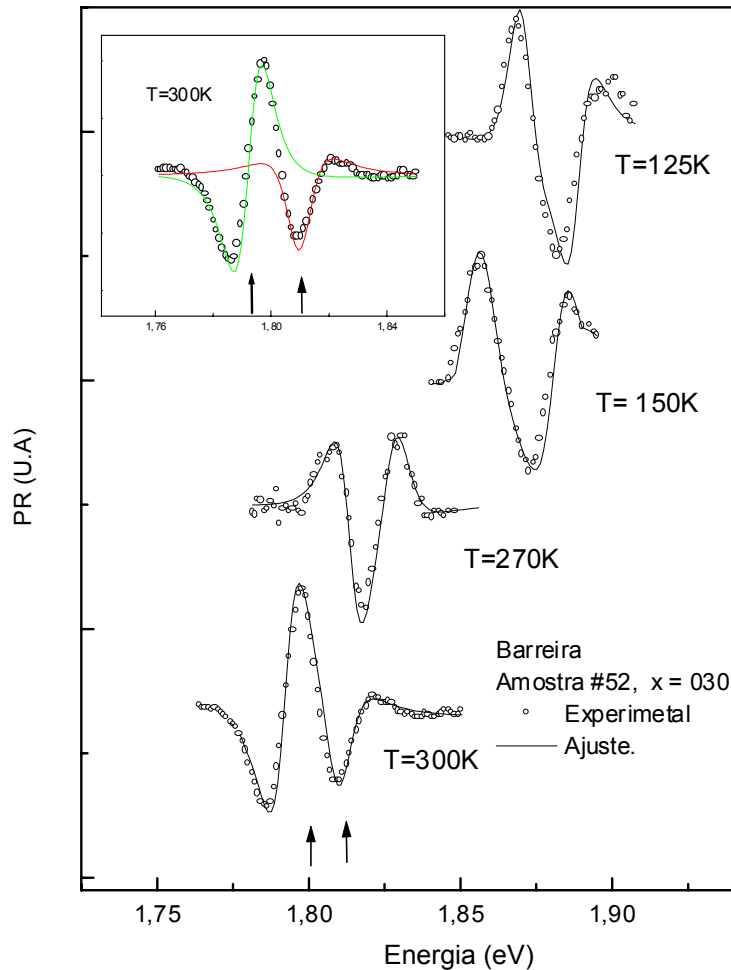


FIG.24. Espectro de fotoreletância da amostra #52 ($x = 0.30$) para algumas temperaturas. Os círculos vazios representam os pontos experimentais. As linhas contínuas representam os ajustes por meio da Equação 44. As linhas verde e vermelhas na inserção estão representando os ajustes para cada transição separadamente.

Na Figura 25 apresentamos a variação da energia de recombinação excitônica para a liga ternária $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ considerando o GaAs ($x = 0$, dados redigitalizados do trabalho de Logothetidis e colaboradores^[106]), a amostra #55 ($x = 0.17(5)$), a amostra #52 ($x = 0.30$) e a amostra #53 ($x = 0.40$) no intervalo de 2K à 300K. Nesta figura apresentamos, ainda, para efeito de comparação os ajustes dos dados experimentais usando as equações de Varshni^[33] (vermelho), Viña^[35] (verde) e Pässler^[36] (preto). A recombinação associada à impureza de carbono na amostra #55 é observada até a temperatura de 150K. Apresentamos os resultados experimentais bem como os ajustes pelos diferentes modelos para as transições associadas à impureza para a amostra #55 ($x = 0.17(5)$) de modo a propiciar pelo menos uma análise visual deste processo. A dificuldade de obtenção de dados acima de uma determinada temperatura para as transições associadas às impurezas impossibilita um ajuste mais consistente e uma análise mais detalhada.

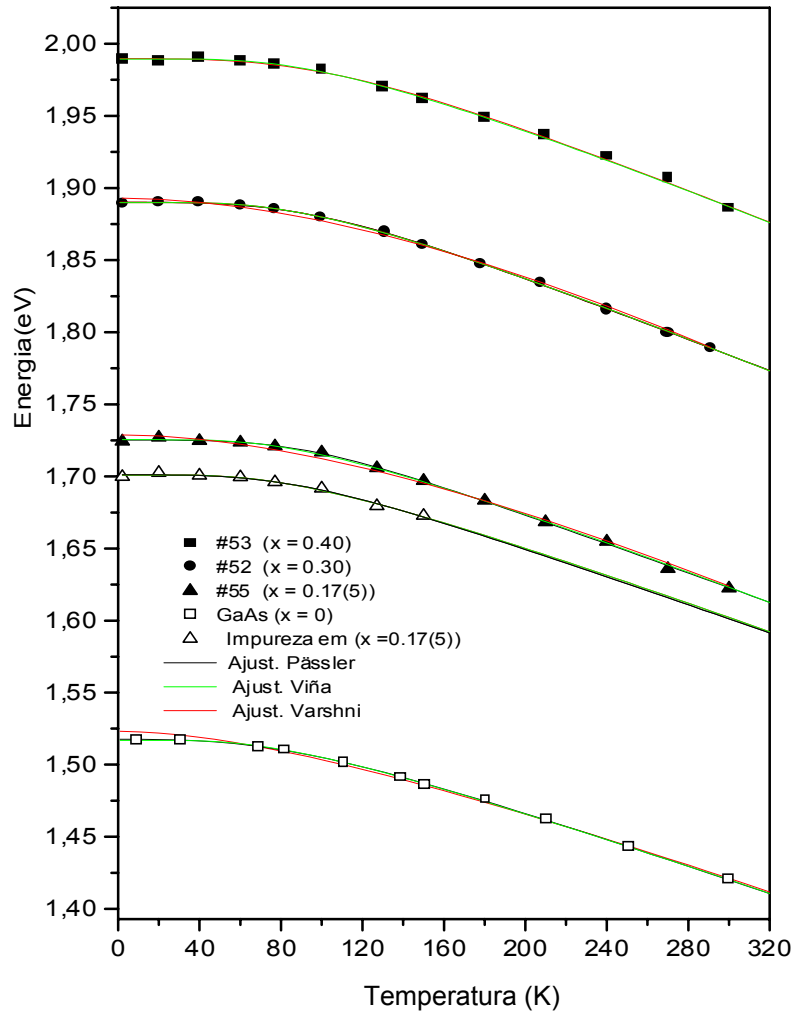


FIG. 25. Comportamento das transições excitônicas para a liga $Al_xGa_{1-x}As$ com $x = 0$, $x = 0.17(5)$, $x = 0.30$ e 0.40 em função da temperatura no intervalo de $2K$ à $300K$. Os quadrados cheios representam as transições para $x = 0.40$, círculos para $x = 0.30$, triângulos cheios para $x = 0.17(5)$, triângulos vazios para a impureza na amostra #55 e quadrados vazios para $x = 0$ (GaAs)^[106]. Os dados experimentais foram obtidos através da técnica de fotoluminescência no intervalo de temperatura de $2K$ à $150K$ e pela técnica de fotorefletância no intervalo de temperatura de $180K$ à $300K$. As curvas contínuas representam os ajustes das equações de Varshni (vermelho), Viña e colaboradores (verde), e Pässler (preto).

Os parâmetros obtidos com os ajustes mediante as expressões propostas por Varshni^[33] na Equação (23) ($E(T=0)$, α_{Var} , β), Viña e colaboradores^[35] na Equação (29) (E_B , a_B , Θ_B) e Pässler^[36] na Equação (33) ($E(T=0)$, α , Θ , p) são apresentados na Tabela IV para as amostras #55 ($x = 0.17(5)$), #52 ($x = 0.30$) e #53 ($x = 0.40$) e para as recombinações envolvendo a impureza aceitadora na amostra #55 ($x = 0.17(5)$).

Tabela IV. Valores dos parâmetros $E_g(T=0)$, α_{Var} e β (da Eq.(23)), a_B , Θ_B e E_B (da Eq.(29)), $E_g(T=0)$, α , Θ , e p (da Eq. (33)) que descrevem a dependência das transições excitônicas em função da temperatura no intervalo de 2K à 300K para o $Al_xGa_{1-x}As$ e impureza aceitadora de carbono presente nesta liga. O ajuste foi efetuado através do método dos mínimos quadrados.

Material	$E_g(T=0)$ (meV) E_B (meV) $E_g(T=0)$ (meV)	α_{Var} (10^{-4} eV/K) ou a_B (meV) ou α (10^{-4} eV/K)	β (K) ou Θ_B (K) ou Θ (K)	p	σ^2 (10^{-2} meV) ²
GaAs $x=0$	1523.1 ± 1.2	5.4 ± 0.5	173 ± 45	--	σ^2 (Var) = 28.3
	1576.6 ± 1.6	59.7 ± 7.4	241 ± 7	--	σ^2 (Vin) = 9.1
	1517.6 ± 1.1	4.9 ± 0.2	203 ± 8	2.85	σ^2 (Pass) = 8.7
AlGaAs $x =$ 0.17(5)	1728.7 ± 1.3	8.1 ± 1.3	392 ± 102	--	σ^2 (Var) = 74
	1802.4 ± 4.1	76.9 ± 4.4	275 ± 11	--	σ^2 (Vin) = 17
	1725.1 ± 0.6	5.1 ± 0.1	208 ± 9	4.0	σ^2 (Pass) = 13
AlGaAs $x = 0.30$	1892.8 ± 1.0	10.5 ± 1.9	573 ± 159	--	σ^2 (Var) = 46.0
	1975.7 ± 2.2	85.9 ± 2.3	289 ± 6	--	σ^2 (Vin) = 3.1
	1890.0 ± 0.3	5.5 ± 0.1	220 ± 7	3.5	σ^2 (Pass) = 2.8
AlGaAs $x = 0.40$	1991.5 ± 1.2	14.2 ± 2.5	941 ± 250	--	σ^2 (Var) = 56.0
	2081.2 ± 4.6	94.4 ± 4.8	317 ± 10	--	σ^2 (Vin) = 7.7
	1989.7 ± 0.6	5.9 ± 0.1	275 ± 9	2.9	σ^2 (Pass) = 8.8
BC-A em $x=0.17(5)$	----- 1770.2 ± 2.4	----- 69.2 ± 24.7	----- 262 ± 43	--	σ^2 (Var) = --
	1701.0 ± 0.9	5.0 ± 1.2	200 ± 50	4.88	σ^2 (Vin) = 21 σ^2 (Pass) = 19

Onde Var, Vin e Pass são as iniciais de Varshni, Viña e Pässler respectivamente.

Para maior clareza rerepresentamos as equações para os diferentes modelos a seguir

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \alpha_{Var} \frac{T^2}{\beta + T} \quad (23) \quad (\text{Varshni})$$

$$E_g(T) = E_B - a_B \left[1 + \frac{2}{\exp(\Theta_B/T) - 1} \right] \quad (29) \quad (\text{Viña})$$

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \frac{\alpha\Theta}{2} \left[\sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^p} - 1 \right] \quad (33) \quad (\text{Pässler})$$

Como um critério de boa qualidade da reprodução da curva descrita pelos pontos experimentais, usamos o método dos mínimos quadrados para obter o menor valor do desvio quadrático médio definido por:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (E_{g_i}^{\text{exp}} - E_{g_i}^{\text{ajust}})^2 \quad (47)$$

onde n é o número de pontos experimentais ($E_g(T)$), o subscrito “*exp*” indica o valor experimental da transição excitônica e “*ajust*” indica o valor calculado através do ajuste da curva usando a Eq. 23, 29 ou 33. O procedimento realizado para chegar ao melhor ajuste é: Inserimos no programa (Microcal Origin, versão 4.10, ajuste de curvas pelo método não linear) a expressão a ser ajustada aos pontos experimentais definindo os coeficientes a serem ajustados. Num próximo passo inserimos os valores aproximado dos coeficientes para inicializar o cálculo da curva. Em seguida o programa calcula o valor de σ^2 . O programa repete estes passos até obter o menor valor de σ^2 , obtendo assim os melhores valores dos parâmetros das equações acima que descrevem os dados experimentais. Usando esta metodologia as diferenças de valores entre as curvas dos diferentes modelos permanecem na faixa de $\pm 1 \text{ meV}$.

Verifica-se que a expressão obtida com o modelo proposto por Pässler^[36] apresenta os melhores resultados comparativamente aos outros dois modelos minimizando o σ^2 . O ajuste pelo modelo de Varshni, forneceu coeficientes muito altos para a impureza. Acreditamos que isto é devido à falta de dados experimentais para temperaturas superiores a 150K.

[5.3] VARIAÇÃO TÉRMICA DA ENERGIA DE TRANSIÇÃO EXCITÔNICA DOS ESTADOS QUANTIZADOS EM POÇOS QUÂNTICOS DE $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ E DA ENERGIA DE TRANSIÇÃO ÓPTICA ASSOCIADA A IMPUREZA ACEITADORA DE CARBONO NO POÇO.

As propriedades ópticas de poços quânticos de materiais semicondutores sob fotoexcitação têm sido um tópico de intensa pesquisa. A habilidade de fabricar estruturas de poços quânticos, onde os elétrons e buracos podem ser fortemente confinados na direção de crescimento, tem permitido que as linhas de ressonância excitônica assumam um importante papel tecnológico. Cálculos variacionais simples mostram que a energia de ligação do sistema elétron-buraco em duas dimensões, considerando-se a interação Coulombiana, é quatro vezes maior que em sistemas tridimensionais^[140]. Desta forma, os níveis de energias quantizados nos poço permitem que transições excitônicas sejam observadas à altas temperaturas. Esta persistência das recombinações excitônicas em altas temperaturas, torna possível aplicar este efeito em dispositivos ópticos não lineares à temperatura ambiente^[18,19].

Para temperaturas muito baixas, os espectros de fotoluminescência são dominados por recombinções excitônicas envolvendo a primeira sub-banda de elétrons com a primeira sub-banda de buracos pesados (n_1-hh_1). Com o aumento da temperatura, a população dos níveis de buracos leves aumenta tornando possível evidenciar as recombinções da sub-banda de elétrons para a sub-banda de buracos leves (n_1-lh_1). Na Figura 26, apresentamos o espectro de fotoluminescência dos poços quânticos da amostra #52 (dois poços quânticos não dopados de 60Å e 121Å de largura isolados por uma barreira de 800Å de largura). Os espectros de fotoluminescência para esta e as outras amostras foram obtidas usando uma potência no laser de aproximadamente 10mW para um “spot” de aproximadamente 3mm de diâmetro. O melhor ajuste dos espectros de fotoluminescência foi obtido usando gaussianas para temperaturas inferiores a 20K e lorentzianas para temperaturas superiores. Os diversos canais de recombinções nos poços são representados pelas curvas pontilhadas identificadas por T₁, T₂ ...T₆. T₁ representa as recombinções envolvendo possíveis impurezas no poço de 121Å, T₂ e T₃ representam respectivamente as recombinções n_1-hh_1 e n_1-lh_1 no poço de 121Å, T₄ representa possíveis impurezas no poço de 60Å e T₅ e T₆ representam respectivamente as recombinções n_1-hh_1 e n_1-lh_1 no poço de 60Å. Os dois canais de recombinção n_1-hh_1 , associados aos poços de 60Å e 121Å estão presentes em todo intervalo de temperatura observado (2K a 300K). A recombinção associada ao buraco leve no poço de 121Å é observada em todo o intervalo de temperaturas estudado e a recombinção associada ao buraco leve no poço de 60Å só é observada à temperaturas superiores a 60K. Para a faixa de temperatura de 2K a 20K observa-se um ombro à esquerda da recombinção identificada pela linha pontilhada T₁. Este ombro, localizado em 1.5176 eV a 2K, está associado a recombinção excitônica da camada “buffer” de GaAs. Com energia de 26.2 meV abaixo desta recombinção pode-se observar ainda, à temperatura de 2K, a recombinção da banda de condução para o nível aceitador de carbono no GaAs identificada por C^o. Para as amostras #55 e #53 obtivemos espectros de fotoluminescência equivalentes ao da amostra #52.

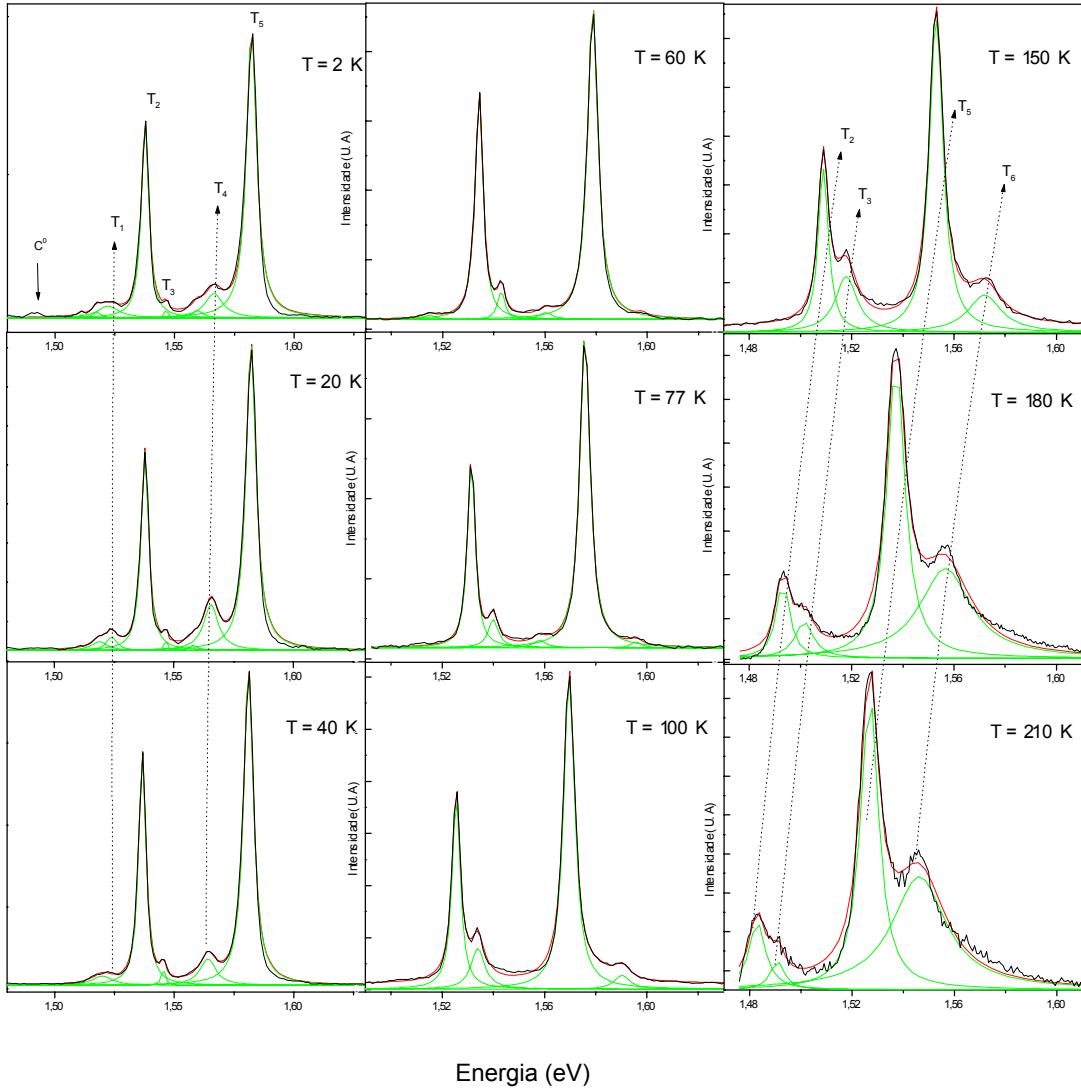


FIG. 26. Espectros de fotoluminescência da amostra # 52 e seus ajustes através de funções lorentzianas, para algumas temperaturas. As curvas em preto representam os dados experimentais. As curvas em verde representam os ajustes gaussianos para cada recombinação nos poços quânticos para $T < 20K$ e lorentzianos para $T > 20K$ e as curvas em vermelho os ajustes de todas as recombinações (ajuste final).

Como já citado anteriormente, além das fortes linhas de luminescência intrínseca, Miller e colaboradores têm observado recombinações extrínsecas relativamente fracas em uma série de amostras não dopadas de poços quânticos de $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ com $x \cong 0.3$ ^[119]. A luminescência extrínseca destas amostras é atribuída à recombinação entre os elétrons do primeiro nível de energia confinado no poço ($n = 1$) com os buracos dos níveis aceitadores, presentes no poço quântico^[120]. Ficou caracterizado no item 2 deste capítulo a presença de impurezas aceitadoras de carbono na barreira que compõem os poços quânticos. Portanto, é de se esperar que tais impurezas também estejam presentes no material constituinte do poço (GaAs). Identificamos os canais de recombinação nominados por T_1 e T_4 como associados à

impureza aceitadora observando inicialmente que os picos saturavam com o aumento da potência do laser. Procedendo-se ainda a uma análise da posição em energia destas recombinações, segundo os passos desenvolvidos por Montanher^[88] foi possível caracterizar claramente este canal como associado a uma transição do tipo elétron-impureza aceitadora no poço quântico. A energia $E(A^0)$, necessária para retirar um buraco do estado aceitador neutro para o estado de buraco pesado, pode ser estimada a partir do espectro de fotoluminescência pela identificação da energia do éxciton livre, $E(E_{bx} - hh_1)$, da energia do pico da luminescência extrínseca, $E(n_1 - A^0)$ e calculando a dependência da energia excitônica de buracos pesados, $E_{bx}(hh)$, em função da largura do poço para alguns valores da altura da barreira de acordo com descrição feita no capítulo 4^[90,91]. Procedimento similar é efetuado para as outras amostras com o que podemos obter as energias de ionização das impurezas como apresentado na Tabela V.

Tabela V Energia de ionização da impureza $E(A^0)$ calculada através da função (40).

Amostras	L_w (Å)	Concentração de alumínio (x)	$E_{bx}(hh)$ meV	$[E(E_{bx}-hh_1)$ $- E(n_1-A^0)]$ meV	$E(A^0)$ meV
#55	55	0.17(5)	11.0	15.0	26.0
#52	60	0.30	11.5	16.6	28.1
#53	60	0.40	11.9	19.0	30.0
#55	111	0.17	8.9	13.7	22.6
#52	121	0.30	8.9	14.3	23.4
#53	121	0.40	9.2	14.5	23.7

Para melhor compreensão rerepresentamos a Equação (40) que descreve a energia de ionização da impureza aceitadora no poço quântico:

$$E(A^0) = E(E_{bx} - hh_1) - E(n_1 - A^0) + E_{bx}(hh) \quad (40)$$

A variação da energia de recombinação excitônica nos poços com o aumento da temperatura da amostra #55, pode ser observada na Figura 27. Os quadrados cheios e vazios representam respectivamente as recombinações n_1-hh_1 e n_1-lh_1 no poço de 55Å de largura, os círculos cheios e vazios representam respectivamente as recombinações n_1-hh_1 e n_1-lh_1 no poço de 111Å de largura e os triângulos as recombinações envolvendo os níveis de impurezas (no poço mais estreito em triângulos cheios e no poço mais largo em triângulos vazios). As linhas contínuas representam os ajustes usando o modelo de Pässler^[36]. Apresentamos apenas o ajuste pelo modelo de Pässler na seqüência deste trabalho porque é este o modelo que oferece o melhor resultado (menor valor de σ^2 e menores incertezas)

tanto para a barreira quanto para o poço. Entretanto, continuamos a apresentar nas tabelas os parâmetros dos ajustes para os modelos de Varshni, Viña e Pässler para posterior análise quando tratarmos da discussão no capítulo 6. As recombinações envolvendo buracos leves no poço de 55\AA não podem ser observadas à temperaturas inferiores a 60K . A partir desta temperatura a densidade de portadores de carga (buracos e elétrons) aumenta e a recombinação pode ser observada no espectro de fotoluminescência. No caso das recombinações envolvendo os estados de impurezas, podemos observar as transições até temperaturas da ordem de 100K para o poço de 111\AA e 150K para o poço de 55\AA . Efetuamos o ajuste para as impurezas somente para uma análise visual como também foi realizado para a liga ternária $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

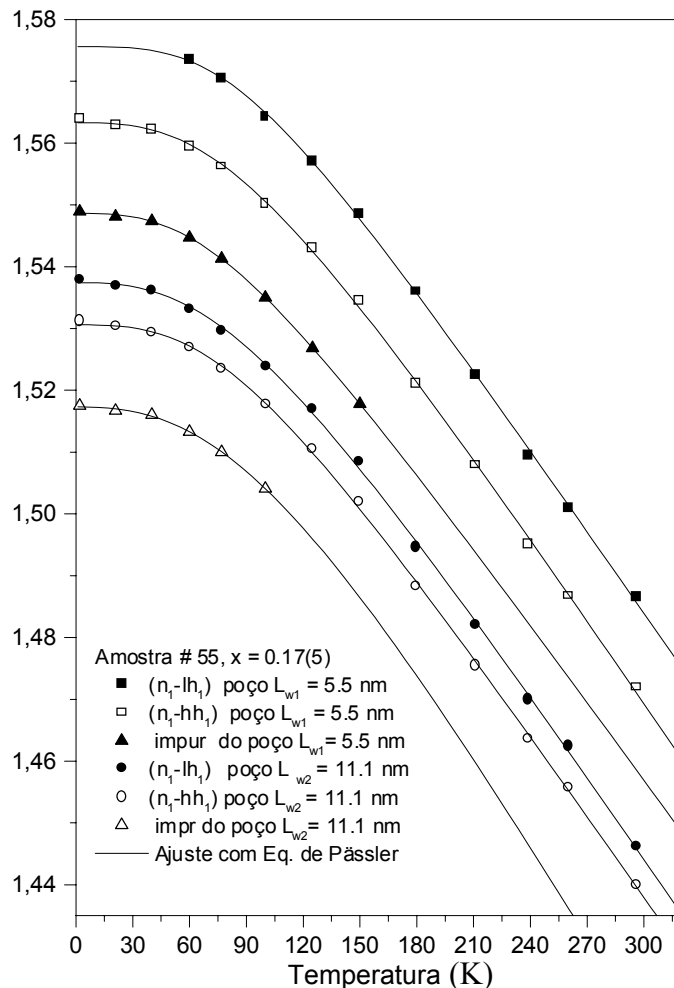


FIG. 27. Dependência das transições excitônicas nos poços quânticos em função da temperatura. Os quadrados representam as recombinações no poço de 55\AA de largura, os círculos no poço de 111\AA e os triângulos as transições envolvendo os níveis de impurezas de carbono (no poço mais estreito em triângulos cheios e no poço mais largo em triângulos vazios). Os pontos experimentais foram obtidos através da técnica de fotoluminescência e ajustados com o modelo de Pässler equação (33).

Os ajustes pelo método dos mínimos quadrados das equações (23), (29) e (33) nos fornecem os coeficientes α_{Var} , β , a_B , Θ_B , α , Θ e p listados na Tabela VI. Na Tabela VI também é fornecido o valor de σ^2 . Observa-se novamente que os melhores ajustes são obtidos pelo modelo de Pässler Eq.(33).

Tabela VI. Valores dos parâmetros $E_g(T=0)$, α_{Var} e β (da Eq.(23)), a_B , Θ_B e E_B (da Eq.(27)), $E_g(T=0)$, α , Θ , e p (da Eq. (33)) que descrevem a dependência das transições excitônicas em função da temperatura no intervalo de 2K à 300K para poços quânticos da amostra #55 ($x=0.17(5)$)

Transição	L_w (Å)	$E_g(T=0)$ (meV) E_B (meV) $E_g(T=0)$ (meV)	α_{Var} (10^{-4} eV/K) ou a_B (meV) ou α (10^{-4} eV/K)	β (K) ou Θ_B (K) ou Θ (K)	ou p	σ^2 (10^{-2} meV) ²
n_I-lh_I	55	1581.6 ± 1.3	5.8 ± 0.6	230 ± 53	--	$\sigma^2 (Var) = 11.2$
		1634.9 ± 4.2	59.5 ± 4.9	149 ± 14	--	$\sigma^2 (Vin) = 6.3$
		1575.6 ± 1.8	4.5 ± 0.2	192 ± 15	3.43	$\sigma^2 (Pass) = 6.0$
n_I-hh_I	55	1565.0 ± 0.7	6.8 ± 0.8	335 ± 70	--	$\sigma^2 (Var) = 19.0$
		1615.8 ± 3.0	53.0 ± 3.3	227 ± 10	--	$\sigma^2 (Vin) = 7.9$
		1563.3 ± 0.5	4.6 ± 0.2	197 ± 18	2.59	$\sigma^2 (Pass) = 5.7$
Impureza	55	---	---	---	--	---
		1588.0 ± 0.3 1548.6 ± 0.2	39.7 ± 2.7 4.1 ± 0.06	192 ± 8 177 ± 21	-- 2.86	$\sigma^2 (Vin) = 1.2$ $\sigma^2 (Pass) = 0.6$
n_I-lh_I	111	1538.9 ± 0.7	6.6 ± 0.7	320 ± 66	--	$\sigma^2 (Var) = 15.5$
		1587.4 ± 3.1	50.7 ± 3.0	222 ± 10	--	$\sigma^2 (Vin) = 8.5$
		1537.4 ± 0.5	4.6 ± 0.06	202 ± 23	2.69	$\sigma^2 (Pass) = 6.1$
n_I-hh_I	111	1532.3 ± 0.7	6.6 ± 0.7	322 ± 66	--	$\sigma^2 (Var) = 17.0$
		1581.3 ± 2.7	51.1 ± 2.9	224 ± 9	--	$\sigma^2 (Vin) = 6.4$
		1530.6 ± 0.4	4.5 ± 0.1	191 ± 16	2.9	$\sigma^2 (Pass) = 4.7$
Impureza	111	---	---	---	--	---
		1543.7 ± 5.6 1517.2 ± 0.2	26.7 ± 5.7 4.6 ± 0.2	163 ± 17 207 ± 24	-- 2.63	$\sigma^2 (Vin) = 1.2$ $\sigma^2 (Pass) = 0.5$

Na ultima coluna temos as iniciais de Varshni (Var), Viña (Vin) e Pässler (Pass). Os números que estiverem presentes na mesma linha que essas iniciais, representam os parâmetros obtidos ao ajustar o modelo identificado por essas iniciais.

O modelo proposto por Viña e colaboradores Eq.(29) também fornece bons ajustes, entretanto, para as recombinações envolvendo as impurezas, o ajuste do modelo proposto por Pässler se mostra muito superior ao modelo de Viña e principalmente ao modelo de Varshni Eq. (23). Fica claro que o modelo de Varshni não é apropriado para ajustar os dados experimentais obtidos de sistemas confinados em 2-D, pois este modelo proporciona valores elevados de σ^2 . Para as impurezas os coeficientes obtidos do ajuste com o uso da equação de Varshni ficaram muito acima do esperado, explicando a presença das linhas tracejadas na tabela acima. A recombinação envolvendo impurezas nos poços acompanha, a grosso modo, a recombinação fundamental do poço. A impossibilidade de obter dados experimentais em todo o intervalo de temperatura (2K a 300K) prejudica entretanto a análise.

Na Figura 28 apresentamos a variação da energia de recombinação excitônica em função da temperatura no intervalo de 2 a 300K para a amostra #52 (poços de 60Å e 121Å de largura com $x = 0.30$). Os quadrados e os círculos representam as transições nos poços de 60Å e 121Å respectivamente e os triângulos as transições envolvendo as impurezas. As linhas contínuas representam o ajuste pelo modelo de Pässler Eq. (33). Não foi possível obter para o poço de 60Å o sinal da impureza a temperaturas superiores a 77K e para o poço de 121Å a temperaturas superiores a 60 K. Devido a pequena faixa de temperatura na qual os pontos experimentais da impureza foram observados, não foi possível realizar os ajustes pelas Equações (23), (27) e (33). Também não foi possível obter o sinal da recombinação associada aos buracos leves no poço de 60Å à temperaturas inferiores a 40K. Na Tabela VII são fornecidos os parâmetros de ajustes pelas equações (23), (27) e (33) para as transições associadas aos buracos pesados e leves nos poços quânticos da amostra #52.

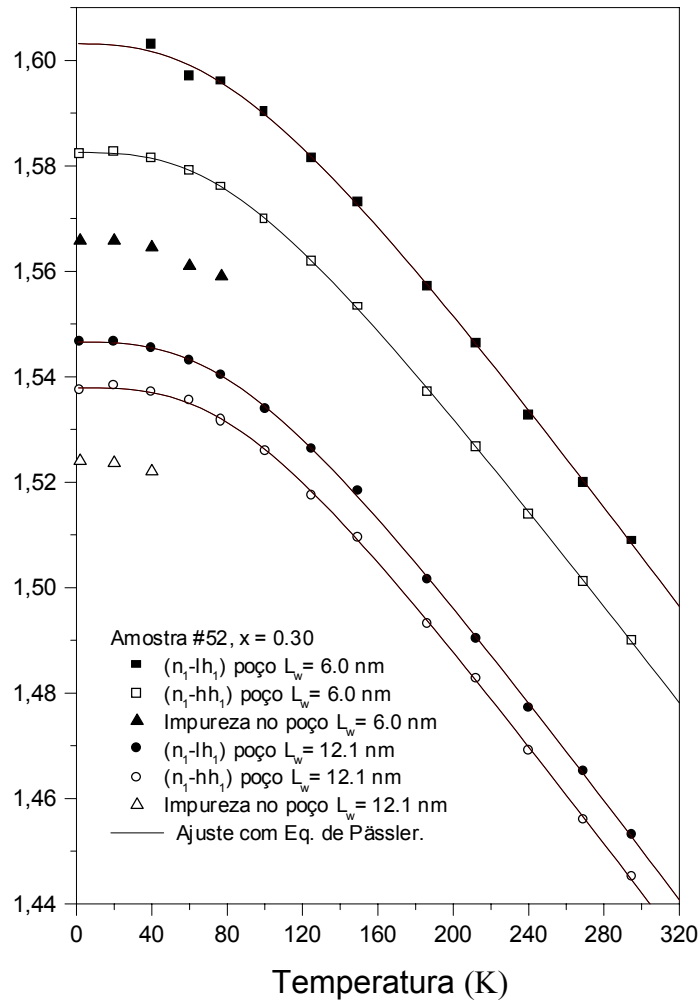


FIG. 28. Dependência das transições excitônicas nos poços quânticos da amostra #52 em função da temperatura. Os quadrados representam as transições no poço de 60 \AA de largura, os círculos as transições no poço de 121 \AA e os triângulos as transições envolvendo impurezas de carbono (no poço mais estreito em triângulos cheios e no poço mais largo em triângulos vazios). Os pontos experimentais foram obtidos através da técnica de fotoluminescência e ajustados pelo modelo de Pässler (linhas contínuas).

Tabela VII. Valores dos parâmetros $E_g(T=0)$, α_{Var} e β (da Eq.(23)), a_B , Θ_B e E_B (da Eq.(29)), $E_g(T=0)$, α , Θ , e p (da Eq. (33)) que descrevem a dependência das transições excitônicas em função da temperatura no intervalo de 2K à 300K para poços quânticos da amostra #52 ($x= 0.30$).

Transição	L_w (Å)	$E_g(T=0)$ (meV) E_B (meV) $E_g(T=0)$ (meV)	α_{Var} (10^{-4} eV/K) ou a_B (meV) ou α (10^{-4} eV/K)	β (K) ou Θ_B (K) ou Θ (K)	p	σ^2 (10^{-2} meV) ²
n_I-lh_I	60	1605.9 ± 10	6.5 ± 0.7	276 ± 64	--	$\sigma^2(Var) = 16.2$
		1661.3 ± 5.7	59.9 ± 6.4	244 ± 18	--	$\sigma^2(Vin) = 14.7$
		1603.1 ± 1.8	4.9 ± 0.4	220 ± 50	2.5	$\sigma^2(Pass) = 3.2$
n_I-hh_I	60	1584.2 ± 0.7	7.3 ± 0.9	365 ± 77	--	$\sigma^2(Var) = 16.5$
		1637.9 ± 2.3	55.9 ± 2.4	234 ± 7	--	$\sigma^2(Vin) = 3.4$
		1582.5 ± 0.2	4.8 ± 0.1	208 ± 10	2.89	$\sigma^2(Pass) = 1.7$
n_I-lh_I	121	1548.2 ± 0.7	7.8 ± 1.1	409 ± 94	--	$\sigma^2(Var) = 18.0$
		1606.0 ± 3.4	60.0 ± 3.7	244 ± 10	--	$\sigma^2(Vin) = 6.9$
		1546.5 ± 0.4	4.9 ± 0.2	216 ± 18	2.82	$\sigma^2(Pass) = 4.2$
n_I-hh_I	121	1539.7 ± 0.7	8.1 ± 1.2	431 ± 108	--	$\sigma^2(Var) = 20.8$
		1598.7 ± 2.5	61.2 ± 2.7	248 ± 7	--	$\sigma^2(Vin) = 3.5$
		1537.9 ± 0.3	4.7 ± 0.1	202 ± 12	3.01	$\sigma^2(Pass) = 2.7$

Na Figura 29 apresentamos a variação da energia de recombinação excitônica em função da temperatura para a amostra #53 (poços de 60Å e 121Å de largura com $x = 0.40$).

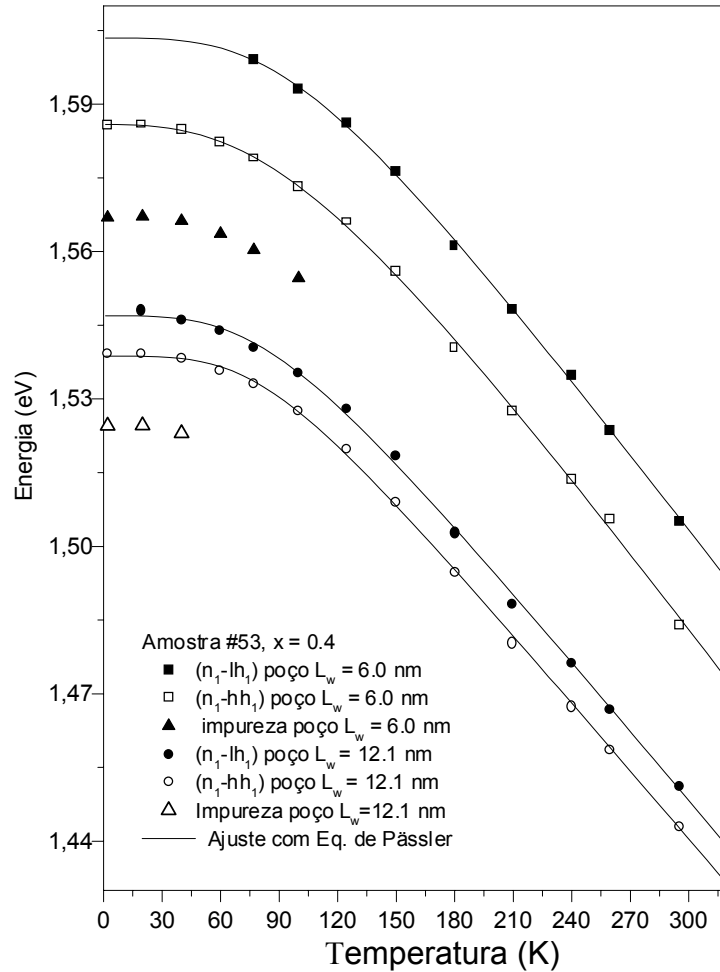


FIG. 29. Dependência das transições excitônicas nos poços quânticos da amostra #53 em função da temperatura. Os quadrados representam as transições no poço de 60Å de largura, os círculos as transições no poço de 121Å e os triângulos as transições relacionadas com a impureza de carbono no poço de 60 Å. Os pontos experimentais foram obtidos através da técnica de fotoluminescência e ajustados através do modelo de Pässler (linhas contínuas).

Os quadrados e os círculos representam as transições nos poços de 60 e 121Å respectivamente. Para esta amostra obtivemos o sinal de fotoluminescência para a impureza no poço de 60Å até a temperatura de 100K e para o poço de 121Å até 40K. Na Tabela VIII fornecemos os parâmetros de ajustes pelas equações (23), (27) e (33).

Tabela VIII. Valores dos parâmetros $E_g(T=0)$, α_{Var} e β (da Eq.(23)), a_B , Θ_B e E_B (da Eq.(27)), $E_g(T=0)$, α , Θ , e p (da Eq. (33)) que descrevem a dependência das transições excitônicas em função da temperatura no intervalo de 2K à 300K para poços quânticos da amostra #53 ($x= 0.40$).

Transição	L_w (Å)	$E_g(T=0)$ (meV) E_B (meV) $E_g(T=0)$ (meV)	α_{Var} (10^{-4} eV/K) ou a_B (meV) ou α (10^{-4} eV/K)	β (K) ou Θ_B (K) ou Θ (K)	p	σ^2 (10^{-2} meV) ²
n_1-lh_1	60	1611.1 ± 1.2	7.3 ± 1.4	305 ± 80	--	$\sigma^2(Var) = 12.0$
		1684.1 ± 6.7	81.2 ± 7.8	289 ± 19	--	$\sigma^2(Vin) = 18.1$
		1603.5 ± 3.5	5.2 ± 0.4	220 ± 24	3.38	$\sigma^2(Pass) = 9.6$
n_1-hh_1	60	1587.4 ± 0.8	9.7 ± 1.7	523 ± 138	--	$\sigma^2(Var) = 24.2$
		1656.0 ± 5.6	71.0 ± 6.0	262 ± 14	--	$\sigma^2(Vin) = 18.1$
		1585.8 ± 0.7	5.4 ± 0.4	233 ± 35	2.70	$\sigma^2(Pass) = 3.1$
n_1-lh_1	121	1550.1 ± 1.4	7.3 ± 1.4	341 ± 119	--	$\sigma^2(Var) = 47.1$
		1611.9 ± 7.7	64.5 ± 8.0	251 ± 21	--	$\sigma^2(Vin) = 33.0$
		1546.9 ± 1.2	4.8 ± 0.3	189 ± 23	3.46	$\sigma^2(Pass) = 2.1$
n_1-hh_1	121	1541.2 ± 1.2	7.7 ± 1.5	380 ± 131	--	$\sigma^2(Var) = 50.0$
		1602.9 ± 5.9	64.1 ± 6.3	249 ± 16	--	$\sigma^2(Vin) = 22.2$
		1538.7 ± 0.6	5.1 ± 0.2	215 ± 11	2.88	$\sigma^2(Pass) = 0.1$

CAPÍTULO 6 – DISCUSSÃO

[6.1] COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS.

i) Análise do σ^2

Das Tabelas IV, VI, VII e VIII observamos que o valor de σ^2 obtido pelo modelo proposto por Pässler^[36] é sempre inferior ao obtido pelos ajustes usando o modelo de Varshni^[33] ou usando o modelo de Viña e colaboradores^[35] tanto para a recombinação excitônica na liga ternária ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) quanto para as recombinações excitônicas nos poços quânticos. Dessa forma o ajuste através do modelo proposto por Pässler mostra-se superior aos ajustes obtidos com os modelos de Varshni e de Viña tanto na liga quanto no poço. Ainda pouco utilizado na literatura atual, o modelo de Pässler se revela o mais adequado e deve ser incorporado de modo mais freqüente na análise do comportamento da energia das transições óticas em função da temperatura. Um método simples empregando resultados de ajustes em uma determinada região de temperatura e extrapolando para outra pode ser usado para tornar mais evidente a superioridade do modelo proposto por Pässler aos modelos de Varshni e de Viña.

ii) Método da Extrapolação.

Ajustes realizados somente para um intervalo de temperatura (2 – 125K) ou (80 – 300K)^[44] podem levar a erro uma vez que, dependendo do modelo, os parâmetros obtidos em um intervalo não podem necessariamente ser estendidos ao outro. Um método bastante simples visando a comparação entre os três modelos pode ser usado para mostrar isto: consideramos os resultados experimentais no intervalo $0\text{K} < T < 125\text{K}$, fazemos o ajuste para este intervalo, extrapolamos a curva para a região de temperaturas mais altas (até 300K) e somente então inserimos os resultados experimentais obtidos nesta região ($125 < T < 300\text{K}$). Na Figura 30 apresentamos o resultado deste método para as recombinações excitônicas envolvendo buracos pesados nos poços quânticos da amostra #55. Os pontos experimentais na região $125\text{K} < T < 300\text{K}$ estão representados em vermelho. No intervalo de temperatura $2\text{K} < T < 125\text{K}$, não observamos, visualmente, qualquer diferença significativa entre os ajustes obtidos pelos diferentes modelos. Entretanto com a extrapolação para temperaturas mais altas, observa-se um distanciamento entre as curvas obtidas dos ajustes pelo modelo de Varshni (pontilhadas), pelo modelo de Viña (tracejadas) e pelo modelo de Pässler (contínuas). Este distanciamento tende a crescer à medida que a temperatura aumenta. Como pode ser observado, a curva que mais se aproxima dos pontos experimentais (em vermelho) é a de Pässler (3 meV para a temperatura de 300K). A curva de Viña se distancia para energias superiores ao valor experimental (14 meV para a temperatura de 300K) e a curva de Varshni para energias inferiores ao valor experimental

(29 meV para a temperatura de 300K). Este comportamento deixa claro que os modelos de Viña e principalmente o de Varshni não são os mais adequados para ajustar os pontos experimentais obtidos na região de baixas temperaturas. Esta conclusão é muito importante, pois alguns canais de recombinação, como é o caso das impurezas nos materiais e heteroestruturas de materiais semicondutores, só podem ser observados na região de baixas temperaturas. A extrapolação para temperaturas mais altas a partir dos resultados obtidos a baixas temperaturas pode implicar em erros na determinação da posição correta dos níveis de energia. Isto pode prejudicar, por exemplo, o desempenho de dispositivos à temperatura ambiente, em função de um projeto de engenharia de bandas incorreto. Este mesmo tipo de divergência foi observado em trabalho recente para ajustes em Si e ZnS usando o modelo de Varshni no intervalo de 2K a 300K e extrapolando para valores superiores de temperaturas (até 1000K)^[141].

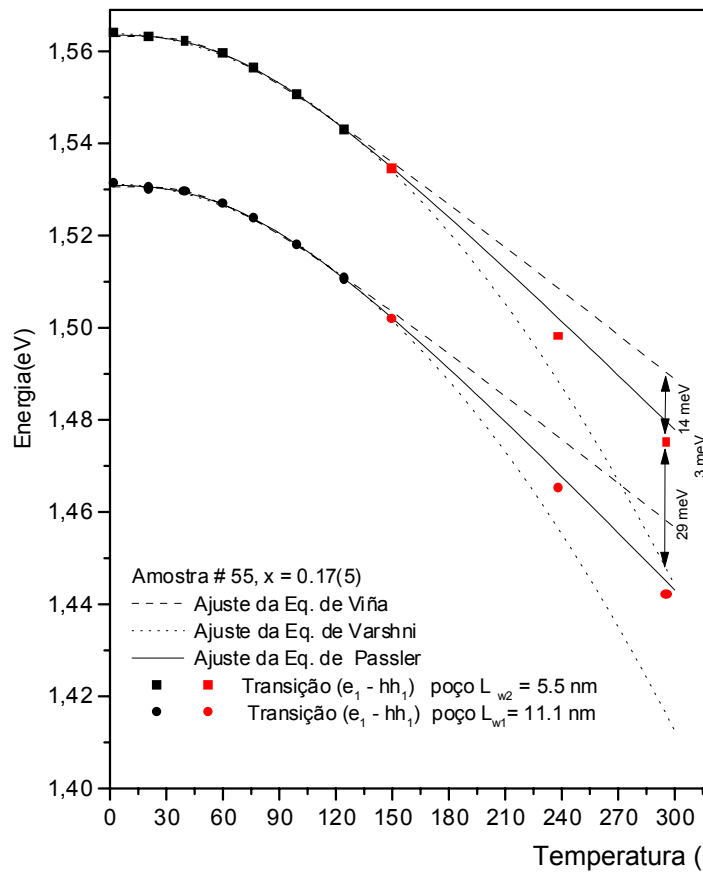


FIG. 30. Comparação entre os ajustes das equações de Varshni (linhas pontilhadas), Viña (linhas tracejadas) e Pässler (linhas contínuas) para a variação da energia de transição excitônica nos poços quânticos da amostra #55 com o aumento da temperatura na faixa de 2 a 125K. Após realizado o ajuste, inserimos os pontos experimentais representados em vermelho para $T \geq 125K$.

Como apresentado nos itens 6.1 i) e ii) verifica-se que o modelo de quatro parâmetros proposto por Pässler se mostra superior ao modelo de Viña e principalmente ao modelo de

Varshni. O bom resultado do modelo de Pässler deve-se no nosso entender principalmente à introdução de um quarto parâmetro (o parâmetro p) uma vez que os outros modelos empregam somente três.

[6.2] DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS DE AJUSTE DOS MODELOS DE VARSHNI, VIÑA E PÄSSLER PARA A TRANSIÇÃO EXCITÔNICA NA LIGA DE $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO.

Para o GaAs, como já citado no capítulo 1, observa-se que os valores numéricos de α_{Var} e β obtidos dos ajustes, em particular para o parâmetro β , diferenciam-se significativamente de artigo para artigo. No GaAs observa-se valores variando entre $0.54 \text{ meV/K} < \alpha_{Var} < 1.06 \text{ meV/K}$ e $204\text{K} < \beta < 671\text{K}$ ^[55]. Para o AlGaAs, de acordo com El Allali e colaboradores^[58], o ajuste pelo modelo de Varshni não fornece necessariamente valores precisos dos parâmetros α_{Var} e β , dependendo da qualidade da amostra. S. Logothetidis e colaboradores^[59] propuseram uma dependência linear dos parâmetros dos modelos de Varshni e Viña com a composição de alumínio de acordo com as expressões abaixo:

$$\text{hn} \begin{cases} E_{Var}(T=0, x) = 1.517 + 1.39x & (\text{eV}) & (48\text{a}) \\ \alpha_{Var}(x) = 5.5 + 3.35x & (10^{-4} \text{ eV/K}), & (48\text{b}) \\ \beta(x) = 225 + 88x & (\text{K}), & (48\text{c}) \end{cases}$$

$$\text{Viña} \begin{cases} E_B(x) = 1.571 + 1.49x & (\text{eV}), & (48\text{d}) \\ a_B(x) = 57 + 49x & (\text{meV}), & (48\text{e}) \\ \Theta_B(x) = 240 + 160x & (\text{K}), & (48\text{f}) \end{cases}$$

Em um estudo mais recente da dependência do “gap” de energia da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ com a temperatura, utilizando a técnica de fotorefletância^[142], foi sugerida a inclusão de um termo a ser determinado (denominada na literatura como termo de “bowing”) para que a curva experimental seja melhor descrita.

No sentido de aprofundar esta discussão desenvolvemos um estudo dos valores dos parâmetros de ajuste dos três diferentes modelos aqui apresentados em função da concentração de alumínio na liga ternária AlGaAs. Apresentamos na Figura 31 a dependência dos parâmetros dos modelos de Varshni ($E_g(T=0)$, α_{Var} e β), Viña (E_B , a_B e Θ_B) e Pässler ($E_B(T=0)$, α e Θ) com a concentração de alumínio para as amostras de GaAs ($x = 0$, dados redigitalizados do trabalho de Logothetidis e colaboradores^[106]), amostra #55 ($x = 0.17(5)$), amostra #52 ($x = 0.30$) e amostra #53 ($x = 0.40$), discutidas neste trabalho. Em 31A, 31B e 31C temos, respectivamente, a

dependência dos parâmetros $E_g(T=0)$, α_{Var} e β com a concentração de alumínio obtidos ao ajustar a variação da energia de transições excitônicas da liga AlGaAs em função da temperatura, usando o modelo de Varshni, para diferentes valores de x . Em 31D, 31E e 31F temos, respectivamente, a dependência dos parâmetros E_B , a_B e Θ_B com x obtidos ao ajustar a dependência da energia de transições excitônicas da liga em função da temperatura mediante o uso do modelo de Viña. E em 31G, 31H e 31I temos, respectivamente, a dependência dos parâmetros $E_g(T=0)$, α e Θ_B com x obtidos ao ajustar a dependência da energia de transições excitônicas da liga em função da temperatura usando o modelo de Pässler. Nas Figuras 31A, 31D e 31G as barras de erro não aparecem por serem menores que os pontos representados pelos quadrados.

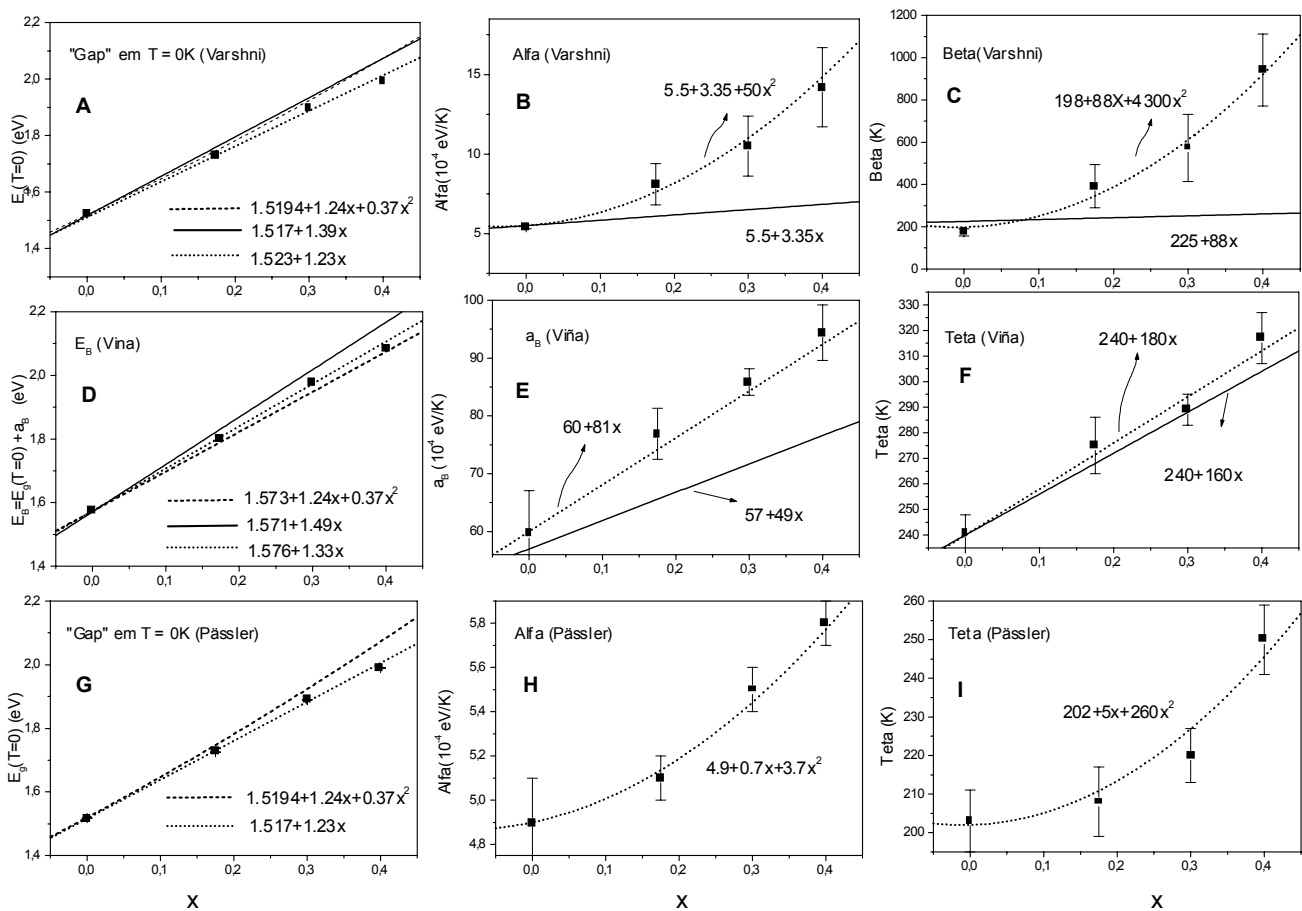


FIG. 31. Dependência dos parâmetros dos modelos de Varshni, Viña e Pässler com a concentração de alumínio na liga $Al_xGa_{1-x}As$. Em 31A, 31B e 31C temos a dependência dos parâmetros do modelo de Varshni, em 31D, 31E e 31F a dependência dos parâmetros de Viña e em 31G, 31H e 31I a dependência dos parâmetros de Pässler. As linhas contínuas representam a dependência dos parâmetros de Varshni e Viña em função de x proposta por Logothetidis e colaboradores^[59] (Eqs. 48). As curvas tracejadas representam a dependência quadrática do "gap" de energia com x de acordo com a Eq. (3a) obtida no capítulo 2 (pagina 11). Por fim, as curvas pontilhadas representam a dependência dos parâmetros dos três modelos em função de x obtidas dos ajustes dos pontos experimentais.

As curvas contínuas representam a dependência dos parâmetros $E_g(T=0)$, α_{Var} e β do modelo de Varshni e E_B , a_B e Θ_B do modelo de Viña, como proposto por Logothetidis^[59], cujas expressões podem ser visualizadas no conjunto de equações 48 (a → f). As curvas pontilhadas representam a dependência dos parâmetros α_{Var} e β do modelo de Varshni (31B e 31C), a_B e Θ_B do modelo de Viña (31E e 31F) e α e Θ_B do modelo de Pässler (31H e 31I) obtidos do ajuste dos dados experimentais deste trabalho. As curvas pontilhadas em 31A, 31D e 31G representam a dependência linear da energia das transições excitônicas com a composição de alumínio resultante do ajuste dos dados experimentais. As curvas tracejadas em 31A, 31D e 31G descrevem a dependência quadrática de $E_g(T=0)$ e E_B obtidas de acordo com a Eq. (3a) obtida no capítulo 2. As expressões das curvas que apresentam melhor ajuste, mostradas na Figura 31, obtidas para os parâmetros de ajustes dos diferentes modelos em função da concentração de alumínio podem ser vistas abaixo.

$$\text{Varshni} \begin{cases} E_{Var}(T=0, x) = 1.523 + 1.23x & \text{(eV)} & (49a) \\ \alpha_{Var}(x) = 5.5 + 3.35x + 50x^2 & (10^{-4} \text{ eV/K}), & (49b) \\ \beta(x) = 198 + 88x + 4300x^2 & \text{(K)}, & (49c) \end{cases}$$

$$\text{Viña} \begin{cases} E_B(x) = 1.576 + 1.33x & \text{(eV)}, & (49d) \\ a_B(x) = 60 + 81x & \text{(meV)}, & (49e) \\ \Theta_B(x) = 240 + 180x & \text{(K)} & (49f) \end{cases}$$

$$\begin{cases} E(T=0, x) = 1.517 + 1.23x & \text{(eV)} & (49g) \\ \alpha(x) = 4.9 + 0.7x + 3.7x^2 & (10^{-4} \text{ eV/K}), & (49h) \\ \Theta(x) = 202 + 5x + 260x^2 & \text{(K)} & (49i) \end{cases}$$

Analisando os resultados apresentados na Figura 31 podemos verificar que:

- 1 - Os parâmetros de ajuste dos diferentes modelos dependem da composição de alumínio na liga, aumentando em função da concentração de alumínio. Estes resultados confirmam portanto conclusões de outros autores^[59,142] com relação ao comportamento dos parâmetros de ajuste em função da concentração de alumínio na liga AlGaAs.
- 2 - A dependência dos parâmetros de ajuste com a concentração de alumínio é diferenciada entre os modelos. Para os modelos de Varshni e Pässler a dependência é claramente quadrática. Para o modelo de Viña a dependência parece ser linear.

3 - A dependência da energia de transições excitônicas com a concentração de alumínio a 2K é melhor descrita por uma relação linear.

A dependência dos parâmetros de ajuste dos diferentes modelos com a concentração de alumínio na liga parece ser, a princípio, um resultado bastante óbvio apesar de pouco evidenciado pela literatura. Uma série de parâmetros do material semiconductor AlGaAs como o “gap” de energia, o caráter do “gap” de energia (direto ou indireto), a massa efetiva, a energia dos fônons etc. mostram dependência com a composição de alumínio. A variação do “gap” com a temperatura como já citado depende basicamente de dois fatores: a dilatação térmica e a interação elétron-fônon^[34-39,97]. Considerando-se as diferenças existentes entre o GaAs e o AlAs^[70], materiais binários a partir dos quais os parâmetros do ternário AlGaAs são obtidos (por técnicas de interpolação) pode-se esperar por exemplo que a contribuição percentual dos fatores dilatação térmica e interação elétron-fônon possa alterar-se à medida que variamos a composição de alumínio. Assim é de se esperar que os parâmetros associados aos ajustes da variação do “gap” com a temperatura dependam da concentração de alumínio. A contribuição da dilatação térmica à variação do “gap” com a temperatura não foi objeto de nosso estudo. Pretende-se entretanto dar seqüência a este trabalho levando-se em consideração este fator.

Com relação aos diferentes comportamentos dos parâmetros de ajuste dos diferentes modelos; linear no caso do modelo de Viña e quadrático no caso dos modelos de Varshni e Pässler, este está associado à própria estrutura das equações que descrevem cada modelo. O fato da expressão desenvolvida por Viña originar-se unicamente da distribuição de Bose-Einstein pode contribuir para que esta diferenciação ocorra. Entretanto uma análise mais detalhada depende de considerar também o efeito da dilatação térmica que no GaAs, mais que em outros materiais representa um fator importante para a variação do “gap” com a temperatura.

A dependência do “gap” ou das transições excitônicas do AlGaAs com a composição de alumínio, apesar deste material ser um dos mais estudados, ainda apresenta controvérsia. Observa-se na literatura artigos que propõem uma dependência linear como a observada na Figura 31 (gráficos A, D e G) e artigos que propõem uma dependência quadrática para a variação do “gap” de AlGaAs em função da composição de alumínio^[60,143]. As diferenças de energia entre as várias curvas podem atingir valores altos ($\approx 60meV$) para $x \geq 0.30$, mas uma análise detalhada desta questão foge, no momento, ao nosso objetivo. Deve-se considerar ainda a dependência da energia de ligação do éxciton com a composição de alumínio na liga $Al_xGa_{1-x}As$ como um fator complicador desta análise. O que verificamos aqui é que à temperatura de 2K no intervalo de composição de alumínio considerado ($x=0$ a $x=0.4$) a aproximação parece ser linear e uma conclusão definitiva não pode ser obtida.

[6.3] DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS DE AJUSTE DOS MODELOS DE VARSHNI, VIÑA E PÄSSLER PARA AS RECOMBINAÇÕES EXCITÔNICAS NOS POÇOS QUÂNTICOS DE $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ COM A CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO NA BARREIRA.

Diversos autores observaram que as transições excitônicas em poços quântico de $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ acompanham a variação do “gap” de energia com a temperatura do material constituinte do poço (no caso GaAs)^[44,45,55,61,62]. O mesmo observa-se em poços quânticos triangulares assimétricos de $\text{Al}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{As}/\text{GaAs}$ ^[63] e em poços quânticos tensionados de $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}/\text{GaAs}$ ^[48]. Por outro lado Y. G. Zhao e colaboradores^[49] usando a equação de Varshni para ajustar os dados experimentais, observaram que os parâmetros do ajuste para as transições excitônicas nos poços tensionados de $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ e InAsP/InP são menores que os do material volumétrico constituinte do poço. Em trabalho relativamente recente^[64] observou-se um aumento de aproximadamente 7.5 % da energia de confinamento do éxciton de buraco pesado (definida como a diferença de energia entre a sub-banda de elétrons e buracos no poço quântico com relação ao “gap” do material constituinte do poço ($E(n_l - hh_l) - E_g(\text{GaAs})$)) em uma estrutura de poços quânticos múltiplos de $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ no intervalo de temperatura de 2K a 280K. Este aumento foi atribuído à dependência do “gap” e consequentemente da massa efetiva com a temperatura^[65]. Não temos conhecimento entretanto até o momento de um trabalho sistemático abordando esta questão considerando poços quânticos de diferentes espessuras e diferentes composições de alumínio na liga que compõe a barreira.

De modo a aprofundar esta discussão apresentamos na Figura 32 a energia de recombinação excitônica associada aos buracos pesados em função da temperatura para poços de mesma largura ($L_z = 60$ e 121Å) e barreiras ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) com diferentes composições de alumínio ($x = 0.30$ e 0.40). Observamos que a curva obtida do ajuste das recombinações associadas aos buracos pesados no poço de 60Å e $x = 0.40$ decresce mais fortemente e cruza com a curva para o poço de 60Å e $x = 0.30$ à temperatura de aproximadamente 220K (o ponto de cruzamento entre as curvas é identificado pelas setas). Este comportamento também é observado nos poços de 121Å , onde as curvas cruzam-se à temperatura de aproximadamente 123K.

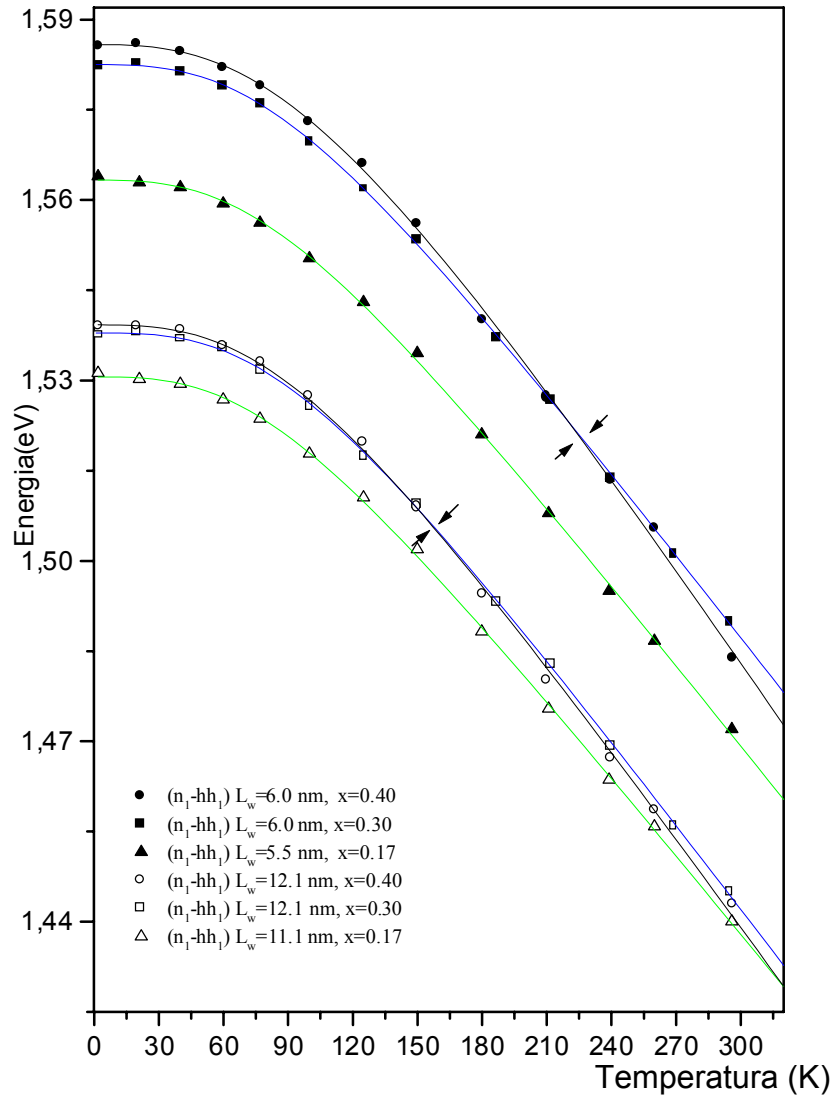


FIG.32. Variação da energia de recombinação excitônica do buraco pesado em poços quânticos de $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ em função da temperatura para barreira com alturas diferentes (diferentes composições de alumínio). A identificação das recombinações nos poços quânticos pode ser obtida na inserção inferior da figura. Todas as curvas representam os ajustes das recombinações excitônicas de buracos pesados, usando o modelo de Pässler, Eq. (33).

Para a amostra #55, com $x = 0.17(5)$, não pode ser verificada a interseção das curvas associadas as recombinações envolvendo buracos pesados, pelo menos no intervalo de temperatura considerado (2K à 300K). Isto deve-se à diferença existente na largura dos poços da amostra #55 (55Å e 111Å) comparativamente às amostras #52 e #53 (60Å e 121Å). Entretanto pode-se verificar, visualmente, a clara tendência de interseção em uma região de temperatura que extrapola a mostrada na Figura 32 (acima de 300K). Extrapolando para uma região de temperatura acima de 300K obtém-se a interseção, entre o poço de 60Å e $x = 0.40$ com o poço de 55Å e $x = 0.17(5)$ à temperatura de 463K. Entre o poço de 121Å e $x = 0.40$ com o poço de 111Å e $x = 0.17(5)$ a interseção ocorre

à temperatura de 332K. Este comportamento evidencia que a variação da energia de recombinação excitônica associada aos buracos pesados em função da temperatura nos poços quânticos depende da composição de alumínio ou altura da barreira.

Para observar isto mais claramente apresentamos na Figura 33 a dependência dos parâmetros ($E_g(T=0, x)$, $\alpha_{Var}(x)$ e $\beta(x)$), ($E_B(x)$, $a_B(x)$, $\Theta_B(x)$) e ($E_g(T=0, x)$, $\alpha(x)$ e $\Theta(x)$) em função da concentração de alumínio, obtidos dos ajustes das recombinações excitônicas associadas aos buracos pesados nos poços quânticos em função da temperatura usando os modelos de Varshni (Figs. 33A, 33B e 33C), Viña (Figs. 33D, 33E e 33F) e Pässler (Figs. 33G, 33H e 33I). Os quadrados cheios representam a dependência dos parâmetros descritos acima para os poços de 60Å e 55Å e os quadrados vazios para os poços de 121Å e 111Å. Consideramos para todos os efeitos, os poços de 55Å (111Å) como equivalentes aos de 60Å (121Å). Nas Figuras 33A, 33D e 33G as barras de erro não aparecem por serem menores que os pontos representados pelos quadrados.

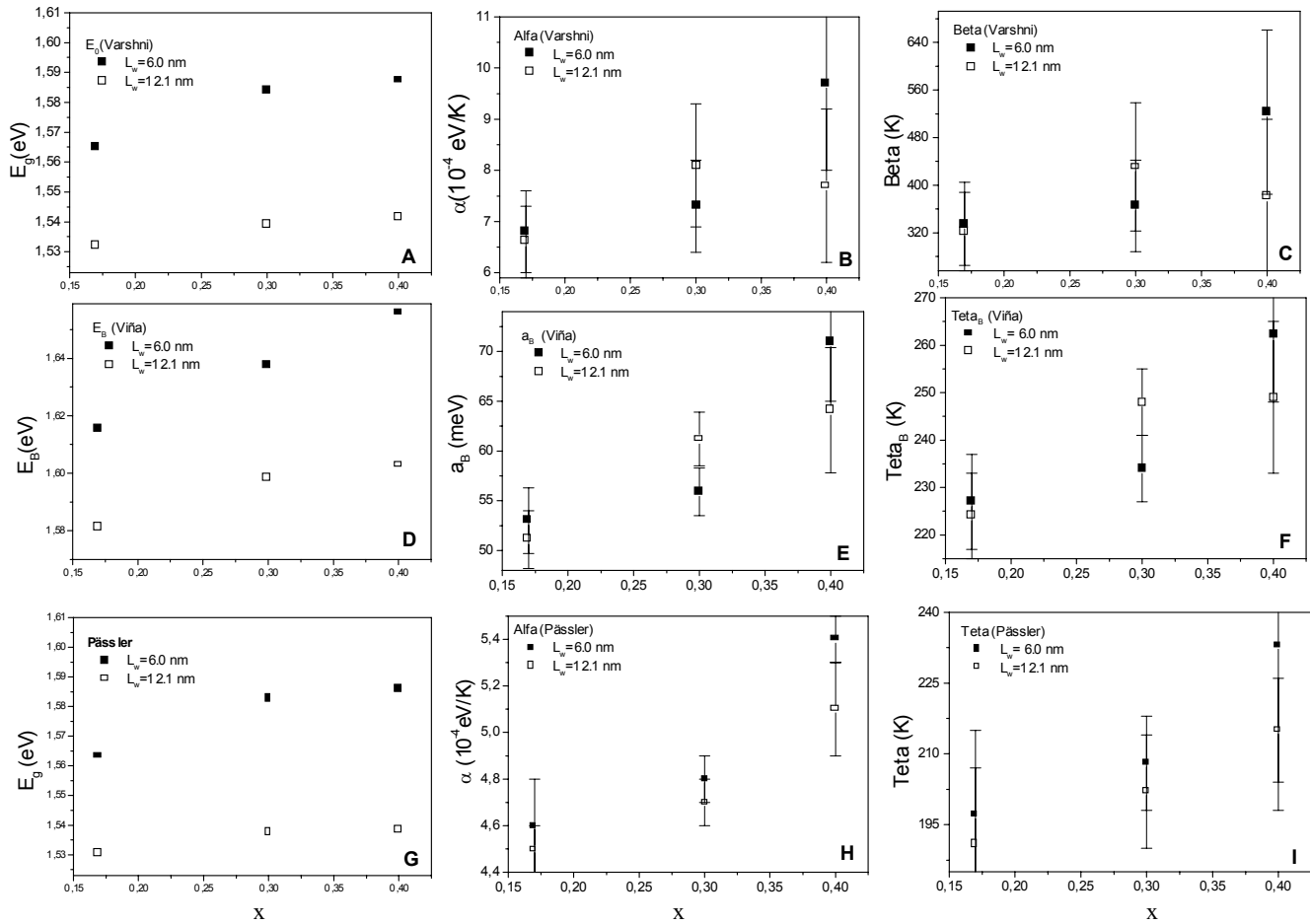


FIG.33. Dependência dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo de Varshni Eq. (23), Viña Eq. (29) e Pässler Eq. (33) com a altura da barreira para as recombinações excitônicas nos poços quânticos. Os quadrados cheios e vazios descrevem respectivamente os parâmetros de ajuste nos poços de 60Å (55Å) e nos poços de 121Å (111Å).

Não foi possível no caso dos poços quânticos, devido ao pequeno número de pontos, propor uma equação para descrever o comportamento dos parâmetros de ajuste dos diferentes modelos em função da composição de alumínio da liga de AlGaAs constituinte da barreira.

Analisando os resultados apresentados nas Figuras 32 e 33 podemos verificar que:

1 – O comportamento das transições excitônicas associadas aos buracos pesados em poços quânticos em função da temperatura depende da composição de alumínio na liga ternária AlGaAs constituinte da barreira (ou da altura da barreira).

2 – Os parâmetros de ajuste dos modelos de Varshni, Viña e Pässler apresentam a grosso modo comportamento equivalente e aumentam com o aumento da concentração de alumínio na liga de AlGaAs. O parâmetro β do modelo de Varshni no poço de 121Å apresenta um comportamento diferenciado dos demais aumentando com a composição de alumínio entre $x = 0.17(5)$ e $x = 0.30$ e decrescendo para $x = 0.40$.

O fato da energia de recombinação associada aos buracos pesados ser maior em poços com barreiras maiores não é surpreendente, pois este resultado está de acordo com a previsão da mecânica quântica de que os níveis de energias aumentam com a altura da barreira devido ao confinamento quântico^[144]. Entretanto a inversão nas curvas de transições excitônicas associadas a buracos pesados entre amostras com mesma espessura do poço e diferentes composições de alumínio, observadas na Figura 31, (conseqüência da dependência dos parâmetros de ajuste com a concentração de alumínio como observado na Figura 32), é um resultado ao que seja do nosso conhecimento ainda não apresentado na literatura. Vários autores^[44,45,48,55,61-63] citam a dependência da variação das transições excitônicas nos poços quânticos com a temperatura como sendo basicamente devido a variação do “gap” do material volumétrico constituinte do poço. Podemos verificar aqui que a altura da barreira (leia-se concentração de alumínio) é um fator a ser considerado. Parece-nos que este comportamento na verdade não apresenta nada de estranho. A descrição quântica da partícula por uma função de onda estabelece sua “existência sob confinamento” nos diferentes materiais que constituem o poço como um todo. Ou seja a função de onda que descreve a partícula insere-se por tunelamento, na barreira e o material que constitui a barreira tem características diferentes do material constituinte do poço. Pode-se considerar ainda que a interação elétron-fônon sofre modificações em função da variação da energia dos fônons e mesmo das características destes em função da variação da concentração de alumínio na liga de AlGaAs.

O modelo de Varshni não é o modelo mais adequado para ajustar a variação das transições excitônicas em poços quânticos em função da temperatura. Isto pode ser observado do comportamento pouco sistemático dos parâmetros de ajuste em função da concentração de alumínio na Figura 33C e do grande valor das incertezas dos parâmetros

α_{var} e principalmente β , como pode-se observar das Tabelas VI, VII e VIII. Os valores da incerteza de β em todos os casos mostram-se muito superiores aos valores das incertezas dos parâmetros dos modelos de Viña e Pässler. Como exemplo, na Tabela VII, para a transição associada ao buraco pesado (n_1-hh_1) no poço de 121Å a incerteza em β representa cerca de 25% do melhor valor estimado encontrado enquanto para Θ_B representa aproximadamente 3%. Fazemos no próximo item (6.4) uma discussão um pouco mais aprofundada sobre o comportamento em função da temperatura das transições excitônicas no poço (sistema 2D) em comparação com as transições excitônicas no material volumétrico (sistema 3D).

[6.4] COMPARAÇÃO DA VARIAÇÃO DAS ENERGIAS DE TRANSIÇÕES EXCITÔNICAS COM O AUMENTO DA TEMPERATURA ENTRE SISTEMA 2D e 3D.

Nesta seção fazemos uma comparação do comportamento dos estados de energia de sistemas 2-D (poço) com sistemas 3-D (barreira) sob efeito da variação da temperatura. Na Figura 34 para ilustrar visualmente esta comparação apresentamos a variação da energia de recombinação excitônica nos sistemas em três dimensões (pontos experimentais vazios) e nos sistemas em duas dimensões (pontos experimentais cheios) em função da temperatura no intervalo de 2 à 300K.

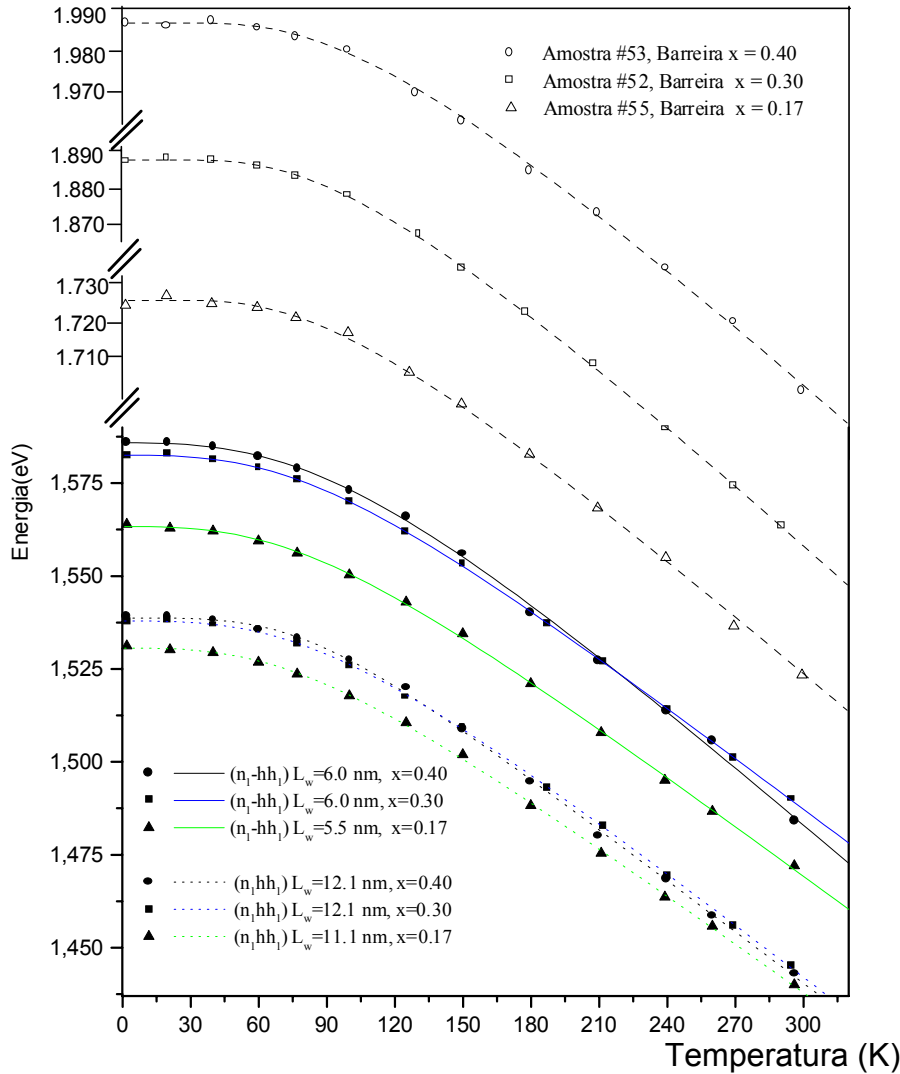


FIG.34. Comparação entre a variação da energia das transições excitônicas dos estados quânticos nos poços de $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ (sistema 2-D) com a variação da energia das transições excitônicas da liga ternária $Al_xGa_{1-x}As$ (sistema 3-D) com o aumento da temperatura de 2 a 300K. A identificação das recombinações nos poços quânticos pode ser obtida do conjunto de pontos experimentais e linhas indicada na inserção inferior da figura. Já a identificação das recombinações nas barreiras pode ser obtida na inserção superior da figura. Todas as curvas representam os ajustes das transições excitônicas usando o modelo de Pässler, Eq. (33).

Na Figura 35 apresentamos a dependência dos parâmetros ($\alpha_{Var}(x)$ e $\beta(x)$), ($a_B(x)$ e $\Theta_B(x)$) e ($\alpha(x)$ e $\Theta(x)$) em função da concentração de alumínio, obtidos dos ajustes das recombinações excitônicas nos poços quânticos em função da temperatura usando o modelo de Varshni (35A e 35B), Viña (35C e 35D) e o modelo de Pässler (35E e 35F). Também nesta figura, apresentamos a dependência destes parâmetros para a liga $Al_xGa_{1-x}As$ (linhas pontilhadas) conforme já apresentada na Fig. 31 do item 6.2. Observe que as escalas definidas ao longo dos eixos verticais não são as mesmas para os diferentes gráficos (A, B, C, e E) e as incertezas não devem portanto ser analisadas e comparadas

visualmente. Apresentamos ainda para efeito de comparação os resultados dos parâmetros de ajuste obtidos para o GaAs volumétrico em todos os modelos.

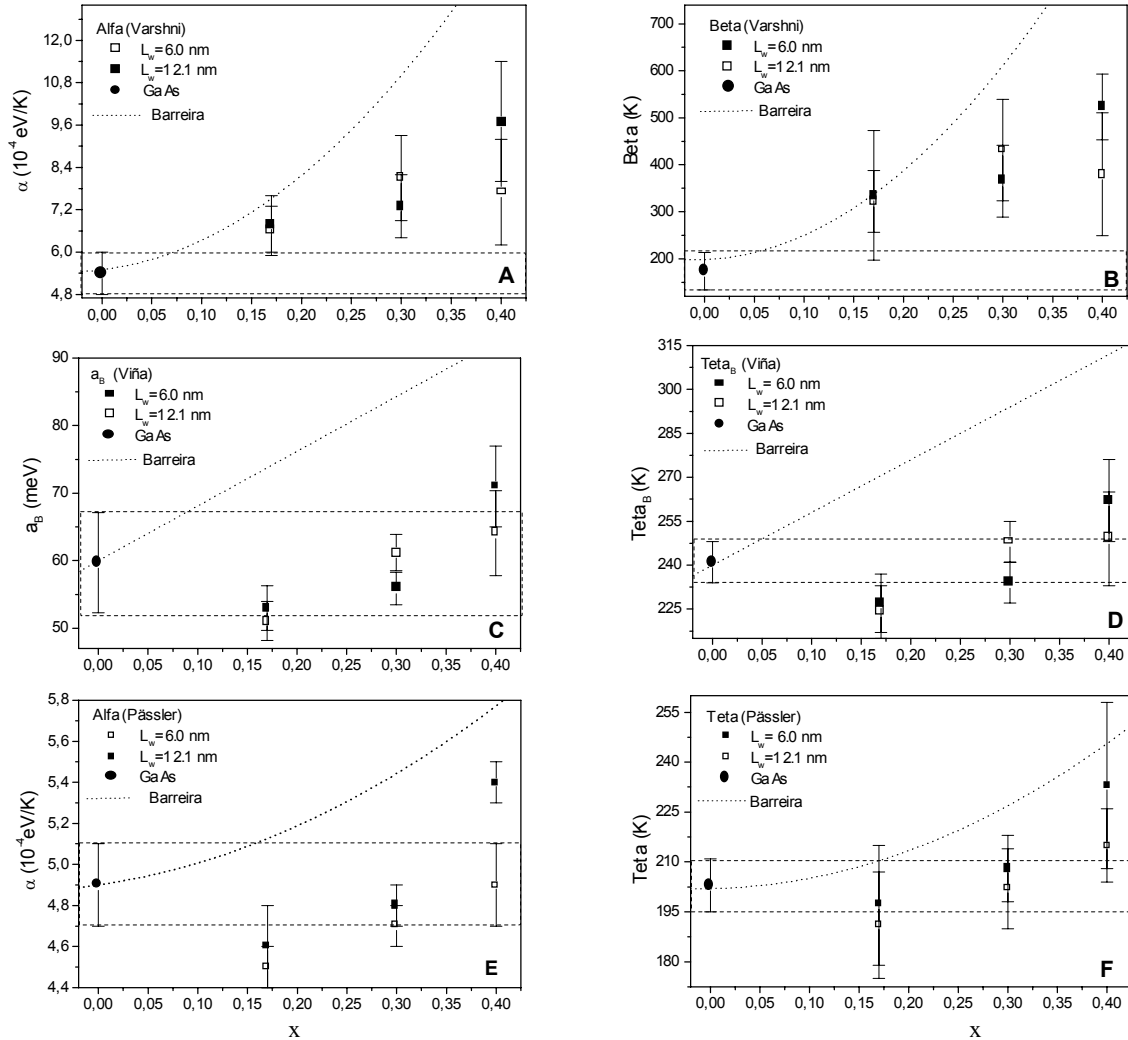


FIG.35. Dependência dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo de Varshni Eq. (23), Viña Eq. (29) e Pässler Eq. (33) com a concentração de alumínio na barreira para as recombinações excitônicas no poço quântico (pontos vazios para $L_w = 121 \text{ \AA}$) e (pontos cheios para $L_w = 60 \text{ \AA}$) e na barreira (linhas pontilhadas).

Dos resultados apresentados na Figura 35 podemos verificar que:

1 – Os valores dos parâmetros de ajuste para os poços quânticos de maneira geral aumentam com a concentração de alumínio e acompanham a grosso modo a curva da variação dos parâmetros de ajuste da liga ternária AlGaAs em função da concentração de

alumínio (exceção ao parâmetro β para o poço de 121Å que cresce entre $x = 0.17(5)$ e $x = 0.30$ e depois decresce entre $x = 0.30$ e $x = 0.40$).

2 – Os valores dos parâmetros de ajuste obtidos para todos os modelos são inferiores aos valores dos parâmetros obtidos para a liga ternária de AlGaAs.

3 – Os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de Viña e Pässler no poço quântico são inferiores aos valores obtidos para o GaAs volumétrico a baixas concentrações de alumínio ($x = 0.17(5)$) e superiores a altas concentrações ($x = 0.40$). Os valores dos parâmetros de ajuste obtidos no poço quântico para o modelo de Varshni são superiores aos obtidos para o GaAs volumétrico.

Considerando os problemas aqui apresentados pelo modelo de Varshni, citados também em outros trabalhos^[56] analisaremos basicamente os resultados apresentados pelo modelo de Viña e Pässler. O que observamos portanto é que o confinamento parece “jogar” os parâmetros para valores inferiores aos do GaAs e a medida que aumenta a composição de alumínio estes valores “passam” pela faixa de valores dos parâmetros do GaAs e posteriormente se tornam superiores. Isto pode explicar por que diversos autores afirmam que o comportamento das transições nos poços quânticos em função da temperatura é exatamente o mesmo que o do material constituinte do poço. Das oito referências citadas que tratam desta questão, em nosso levantamento bibliográfico^[44,45,47,55,61-64], sete trabalham com amostras de poços quânticos com barreiras com composição de alumínio variando entre $x = 0.25$ e $x = 0.30$ ^[44,45,55,61-64] superpondo-se portanto à faixa relativa ao GaAs considerando-se as incertezas dos parâmetros (ver Figura 35). A outra referência^[47] trata de amostras de poços quânticos com $x = 0.40$, poços de 52Å e 113Å, mas não informa qual modelo é empregado para ajustar os dados experimentais.

Este comportamento dos parâmetros de ajuste do poço quântico de acompanharem de algum modo os parâmetros do material constituinte da barreira, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, em função da sua composição, parece-nos como citado, compatível com os resultados da mecânica quântica. Com relação a se obter valores dos parâmetros de ajuste inferiores aos do GaAs volumétrico para baixas composições de alumínio, sob confinamento, uma possível explicação pode estar relacionada às sub-bandas dos elétrons e buracos e portanto à massa efetiva. Um efeito do confinamento é levantar a degenerescência entre buracos pesados e buracos leves existentes no ponto $\Gamma(\vec{k} \approx 0)$ no GaAs. Entretanto, além de levantar a degenerescência, o confinamento modifica a relação de dispersão da banda de valência alterando a curvatura das sub-bandas de buracos no poço quântico quando comparadas à situação no material volumétrico^[145]. Ou seja, ocorrem alterações nas sub-bandas que podem modificar o comportamento destas em função da temperatura (leia-se efeito sobre a dilatação térmica e a interação elétron-fônon). Isto poderá, para baixas concentrações de alumínio provocar o efeito observado. A mesma explicação poderia ser

feita para o fato dos valores dos parâmetros serem inferiores ao do AlGaAs e sua evolução com a composição. Entretanto, uma análise mais aprofundada exige cálculos que não dispomos e um maior conjunto de amostras com variação da composição de alumínio.

[6.5] RECOMBINAÇÃO EXTRÍNSECA EM POÇOS QUÂNTICOS DE AlGaAs/GaAs CRESCIDOS POR MBE.

Não obstante a tentativa de diminuir o nível de impurezas na câmara de crescimento, amostras de GaAs não dopadas, crescidas pela técnica de MBE, apresentam comportamento tipo p^[83] o que denuncia a incorporação não intencional de impurezas aceitadoras na rede cristalina. Acredita-se que tais impurezas sejam átomos de carbono proveniente do sistema de vácuo que incorporam-se à rede do GaAs^[84]. Em nossas amostras (não intencionalmente dopadas), também, observamos o canal de recombinação extrínseca que identificamos como carbono.

Na Figura 36 rerepresentamos a Figura 14 que contém os valores experimentais obtidos por Miller e colaboradores (identificados por Δ e \circ)^[91] e as curvas obtidas usando o cálculo de Bastard^[121] que descreve o comportamento da energia de ligação ($E(A^0)$) de impurezas aceitadoras tipo carbono em função de sua distribuição no poço quântico. Inserimos ainda nossos resultados experimentais (identificados por \blacksquare) obtido para a amostra #52 com $x = 0.30$ que estão na Tabela V do capítulo 5.

Como observado por Miller e colaboradores^[91], em poços com $L_w > 100\text{\AA}$ as impurezas parecem estar localizadas próximas da heterointerface. À medida que a largura do poço diminui as recombinações ocorrem caracterizando um posicionamento das impurezas no centro do poço^[91].

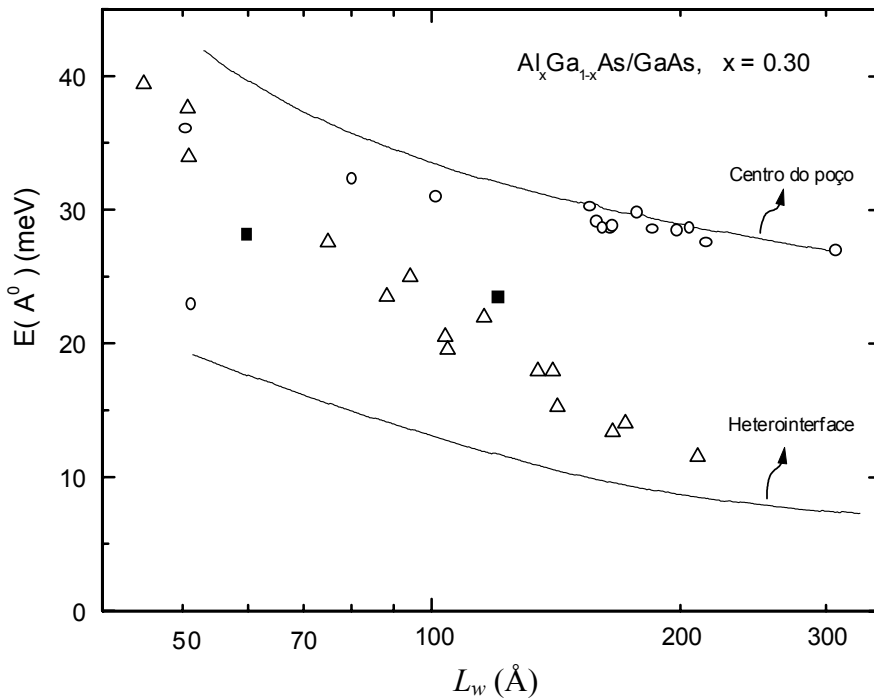


FIG. 36. Energia de ligação de carbono neutro $E(A^0)$ em função da largura do poço L_w para amostras de AlGaAs/GaAs contendo um único poço (Δ) e amostras com múltiplos poços (o). Os pontos em quadrados (\blacksquare) representam os resultados obtidos por nós para poços com $x = 0.30$. As curvas superior e inferior descrevem o comportamento teórico da energia de ligação de carbono neutro localizado respectivamente na parte central e na interface do poço^[121]. Os resultados experimentais representados em triângulos e círculos foram obtidos por Miller e colaboradores para $x = 0.30$ ^[91].

Os resultados para nossas amostras sugerem transições associadas às impurezas localizadas próximas à heterointerface para ambos os poços (60Å e 121Å) em função da equidistância que apresentam para as duas curvas limites do cálculo de Bastard mostrada na Figura 36.

Também é esperado, que a energia de ionização das impurezas aumente à medida que a largura do poço diminui. Isto é ocasionado pela dependência dos níveis quânticos de energia com a largura do poço. Na Figura 37 apresentamos os resultados experimentais da energia de ionização da impureza de carbono nos poços quânticos para barreiras com diferentes alturas obtidas em nossas amostras. Podemos observar que além da redução da energia de ionização da impureza com o aumento da largura do poço (resultado este já obtido por Miller e colaboradores^[91]), também há um aumento na energia de ionização em função do aumento da concentração de alumínio na barreira.

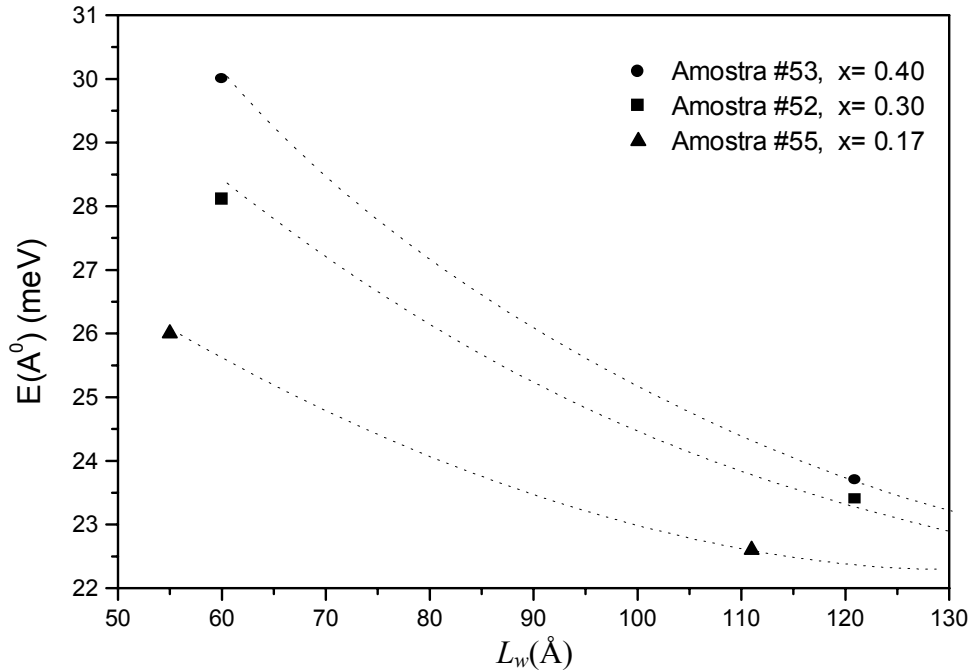


FIG. 37. Energia de ionização das impurezas de carbono no poço quântico em função da largura do poço para diferentes concentrações de alumínio. Para cada concentração de alumínio temos dois poços com larguras diferentes. Podemos observar que a energia de ionização da impureza aumenta com a redução da largura do poço quântico e com a altura da barreira. As curvas pontilhadas representam as possíveis localizações dos pontos experimentais obtidos para diferentes larguras dos poços e alturas da barreira.

Masselink e colaboradores^[146] utilizando cálculos variacionais estimaram a energia de ionização dos aceitadores de carbono em poços quânticos para barreiras finitas. Estes cálculos concordaram com os resultados experimentais obtidos por Miller e colaboradores^[91] para poços com diferentes larguras com mesma composição de alumínio ($x = 0.30$, resultados experimentais representados pelos círculos vazios na figura 36). Na Figura 37 observamos que, à medida que a concentração de alumínio aumenta a energia de ionização da impureza também aumenta, efeito este associado ao maior confinamento bidimensional também previsto nos cálculos de Masselink^[146]. Quando a largura do poço tende a infinito, a energia da impureza aceitadora converge para a energia desta impureza no GaAs. As curvas pontilhadas, ligando os pontos experimentais entre dois poços com larguras distintas com mesma concentração de alumínio, representam o “perfil” do cálculo desenvolvido por Masselink.

Apresentamos nas Figuras 25 e 27 do capítulo 5 a variação das transições associadas as impurezas com a temperatura. Estas transições parecem, a grosso modo, acompanhar a transição de éxciton ligado no caso do material volumétrico e a transição excitônica

associada aos buracos no caso dos poços quânticos. Uma análise mais sistemática deste comportamento fica entretanto prejudicada devido à impossibilidade de identificar as transições associadas às impurezas em um intervalo grande de temperatura.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

Neste trabalho investigamos a variação térmica das transições excitônicas da liga ternária de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e de poços quânticos de $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ preparados pela técnica de epitaxia por feixe molecular – MBE. As técnicas utilizadas para obter a variação das transições excitônicas no material volumétrico e nos poços quânticos em função da temperatura foram fotoluminescência e fotorefletância. A concentração de alumínio na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ foi verificada pela técnica de Raios-X. Discutimos e comparamos três modelos diferentes – o modelo de Varshni, o modelo de Viña e o modelo de Pässler – os mais utilizados atualmente na literatura para o ajuste de dados experimentais relacionados à variação das transições excitônicas (e do “gap”) em materiais semicondutores em função da temperatura.

Como resultado principal de nosso trabalho temos:

- O melhor modelo para o ajuste dos dados experimentais em materiais volumétricos ou poços quânticos é o modelo de Pässler.
- Os parâmetros de ajuste das diferentes equações associadas aos diferentes modelos, usados para descrever o comportamento das transições excitônicas da liga AlGaAs em função da temperatura, crescem com o crescimento da composição de alumínio na liga ternária.
- A variação das transições excitônicas associadas aos buracos em poços quânticos em função da temperatura depende do material constituinte da barreira. Os parâmetros de ajuste das diferentes equações associadas aos modelos discutidos usados para descrever as transições excitônicas dos poços quânticos com a temperatura crescem com o crescimento da composição de alumínio.
- Os diferentes modelos, mesmo apesar do avanço teórico proposto pelo trabalho de Pässler, ainda apresentam problemas para a descrição da variação do “gap” de energia dos materiais semicondutores e das recombinâncias excitônicas em poços quânticos com a temperatura. Esforços ainda precisam ser realizados no sentido de dar uma fundamentação teórica adequada e consistente a partir da qual se obtenha as equações que descrevem os efeitos da variação da temperatura nos materiais. Os modelos propostos são modelos empíricos ou semi-empíricos com equações que possuem parâmetros de difícil compreensão. Isto deve-se, em boa parte, à dificuldade até o momento da compreensão adequada da interação elétron-fônon.

Nossa análise desconsiderou o efeito da dilatação térmica visando não só uma simplificação do trabalho mas também a possibilidade de comparação com grande parte dos artigos publicados até o momento. Algumas análises iniciais mostram ser a dilatação térmica, pelo menos no GaAs, fator essencial para a correta descrição da variação do “gap” com a temperatura. Nossos cálculos mostram que neste material a contribuição da dilatação térmica pode chegar a mais de 50% do total da variação do “gap” no intervalo de 2K a 300K. Este dado é entretanto desconsiderado por muitos autores. Esta questão deverá ser incorporada em trabalhos futuros. Não aprofundamos aqui, também, a questão do caráter dos fônons que intervém no processo da interação elétron-fônon no intervalo de temperatura considerado. Para tal devemos inicialmente fazer um estudo sistemático da variação da largura de linha em função da temperatura. Existem controvérsias a este respeito na literatura e uma análise mais completa deve ser realizada. É importante salientar que esta tese de mestrado é o trabalho inicial de uma linha de pesquisa em fase de desenvolvimento no Grupo de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina associada ao estudo do efeito da temperatura nas propriedades dos materiais semicondutores.

Uma série de extensões a este trabalho podem ser desenvolvidas na seqüência. Listamos algumas a seguir:

- 1 – Estudar o comportamento da meia largura de linha a meia altura (FWHM) visando discutir as características dos fônons envolvidos na interação elétron-fônon na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e nos poços quânticos de AlGaAs/GaAs.
- 2 – Discutir o efeito da contribuição da dilatação térmica na variação das transições excitônicas em função da temperatura na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e em poços quânticos de AlGaAs/GaAs.
- 3 – Fazer um estudo mais sistemático em um número maior de amostras, com maior variação na concentração de alumínio (x) e variação das larguras dos poços (L_w).
- 4 – Fazer este mesmo estudo em outros materiais ternários como InGaAs, InAlAs, GaAsSb; quaternários como AlGaInAs, AlGaAsSb, etc. e poços quânticos de outros materiais.
- 5 – Estudar poços quânticos tensionados usando outros materiais semicondutores.

APÊNDICE – A

INTERAÇÃO ELÉTRON-FÔNON

Neste apêndice realizamos uma revisão da variação do “gap” de energia com a temperatura devido a interação elétron fônon. Este formalismo tem sido desenvolvido nos últimos anos pelos pesquisadores P. Lautenschlager, P. B. Allen e M. Cardona^[97] e S. Gopalan, P. Lautenschlager e M. Cardona^[98].

A interação elétron-fônon é composta por duas contribuições: o termo de Debye-Waller^[147] e o termo de Fan^[52,148]. Ambos são obtidos através do cálculo de perturbação da auto-energia do elétron quando os átomos do cristal sofrem um deslocamento da posição de equilíbrio. Para descrever a renormalização da estrutura de bandas do semiconductor devido a interação elétron-fônon, deve-se considerar a interação elétron-átomo.

Consideremos um cristal cujos átomos estejam ocupando sítios $\vec{R}(\vec{l}, \kappa)$ na situação de equilíbrio, onde \vec{l} representa a célula unitária do κ -ésimo átomo. Após um deslocamento $\vec{u}(\vec{l}, \kappa)$ da posição de equilíbrio o potencial da interação elétron-átomo será dado por:

$$V_e = V(\vec{r} - [\vec{R}(\vec{l}, \kappa) + \vec{u}(\vec{l}, \kappa)]) \quad (1A)$$

Onde \vec{r} é a posição do elétron no campo do íon que ocupa a posição $\vec{R}(\vec{l}, \kappa) + \vec{u}(\vec{l}, \kappa)$. Considerando que o átomo sofre um pequeno deslocamento pode-se expandir a energia potencial do elétron V_e em torno da posição de equilíbrio em potências de $\vec{u}(\vec{l}, \kappa)$ usando o teorema de Taylor. Em três dimensões obtém-se:

$$f(\vec{x} + a) = f(\vec{x}) + a \cdot \vec{\nabla} f(\vec{x}) + \frac{1}{2} (a \cdot \vec{\nabla})^2 f(\vec{x}) + \frac{1}{3!} (a \cdot \vec{\nabla})^3 f(\vec{x}) + \dots \quad (2A)$$

Assim ,

$$V_e = V(\vec{r} - \vec{R}(\vec{l}, \kappa)) - \vec{u}(\vec{l}, \kappa) \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r} - \vec{R}(\vec{l}, \kappa)) + \frac{1}{2} \vec{u}^2(\vec{l}, \kappa) \vec{\nabla}^2 V(\vec{r} - \vec{R}(\vec{l}, \kappa)) + \dots \quad (3A)$$

Onde $V(\vec{r} - \vec{R}(\vec{l}, \kappa))$ é o potencial de interação entre o elétron e o íon que se encontra na posição de equilíbrio e $\vec{u}(\vec{l}, \kappa) \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r} - \vec{R}(\vec{l}, \kappa))$ é a correção de primeira ordem do potencial após o deslocamento do íon de sua posição de equilíbrio. O termo de perturbação do potencial, incluindo todos os átomos do cristal, é

$$V_p = -\sum_{l\kappa} \vec{u}(\vec{l}, \kappa) \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r} - \vec{R}(\vec{l}, \kappa)) + \sum_{l\kappa} \frac{1}{2} u^2(\vec{l}, \kappa) \vec{\nabla}^2 V(\vec{r} - \vec{R}(\vec{l}, \kappa)) + \dots \quad (4A)$$

Considerando termos de até segunda ordem no potencial da Eq.(4A) (aproximação do cristal harmônico), a hamiltoniana do sistema será dada por:

$$H = H_0 + V_p$$

O que nos dá:

$$H = H_0 + \sum_{l,\kappa} \frac{\partial V(\vec{r} - \vec{R}(\vec{l}, \kappa))}{\partial R_i(l, \kappa)} u_i(l, \kappa) + \frac{1}{2} \sum_{l, \kappa, l', \kappa'} \frac{\partial^2 V(\vec{r} - \vec{R}(\vec{l}, \kappa))}{\partial R_i(l, \kappa) \partial R_j(l', \kappa')} u_i(l, \kappa) u_j(l', \kappa') \quad (5A)$$

E podemos escrever

$$H_e = H_0 + H_1 + H_2$$

A hamiltoniana de ordem zero, H_0 , fornece os estados dos elétrons $|\vec{k}, n\rangle$ e as energias das bandas envolvidas, $\varepsilon(\vec{k}, n)$, para o cristal estático, onde \vec{k} é o vetor de onda do fônon e n é o índice da banda. Os termos de primeira e segunda ordem são respectivamente

$$H_1 = \sum_{l,\kappa} \frac{\partial V(\vec{r} - \vec{R}(\vec{l}, \kappa))}{\partial R_i(l, \kappa)} u_i(l, \kappa) \quad (6A)$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{l, \kappa, l', \kappa'} \frac{\partial^2 V(\vec{r} - \vec{R}(\vec{l}, \kappa))}{\partial R_i(l, \kappa) \partial R_j(l', \kappa')} u_i(l, \kappa) u_j(l', \kappa') \quad (7A)$$

Onde i e j são componentes cartesianas. A dependência temporal de $\vec{u}(l, \kappa)$ é desprezada devido a aproximação adiabática ou de Born-Oppenheimer (esta aproximação é baseada no fato que a velocidade típica dos elétrons é muito maior que a velocidade dos íons, portanto os elétrons “enxergam” o potencial criado pelos íons como constante).

Através da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrodinger^[149], obtêm-se a energia do sistema perturbado:

$$E_{\vec{k}, n}(\vec{u}(l, \kappa)) = \varepsilon_{\vec{k}, n} + \langle \vec{k}, n | H_1 + H_2 | \vec{k}, n \rangle + \sum_{l\kappa'} \frac{|\langle \vec{k}', n' | H_1 | \vec{k}, n \rangle|^2}{\varepsilon_{\vec{k}, n} - \varepsilon_{\vec{k}', n'} + i\eta} \quad (8A)$$

onde define-se,

$$\sum^{DW} = \langle \vec{k}, n | H_1 + H_2 | \vec{k}, n \rangle$$

conhecido como termo de Debye-Waller (DW) e

$$\sum^{SE} = \sum_{k', n'} \frac{\left| \langle \vec{k}', n' | H_1 | \vec{k}, n \rangle \right|^2}{\varepsilon_{k, n} - \varepsilon_{k', n'} + i\eta}$$

conhecido como termo de Fan ou auto-energia – SE (Self-Energy). Assim podemos escrever:

$$E_{k, n}(\bar{u}(l, k)) = \varepsilon_{k, n} + \sum^{DW} + \sum^{SE} \quad (9A)$$

A energia do sistema não perturbado é dada por $\varepsilon_{k, n}$. O termo de Debye-Waller é um efeito de segunda ordem na interação elétron-fônon (envolve a hamiltoniana de segunda ordem) tomado em primeira ordem na teoria de perturbação. Este termo é puramente real. O termo Fan é um efeito de primeira ordem na interação elétron-fônon tomado em segunda ordem na teoria de perturbação. Este termo é complexo. O procedimento utilizado para chegar até a equação (8A) é efetuado de forma análoga ao cálculo padrão realizado para se obter os níveis de energias de impurezas em materiais semicondutores. Como no caso das impurezas o passo final para se obter os níveis de energias é realizar uma média sobre o conjunto em consideração. Em nosso caso tomamos a média sobre o deslocamento térmico $\bar{u}(l, \kappa)$ [97] e o resultado pode ser descrito por:

$$\Delta E_{k, n}(T) = \varepsilon_{k, n} + \Delta_{k, n}^{DW} + \Delta_{k, n}^{SE} + \frac{i}{2\tau_{k, n}} \quad (10A)$$

Onde $\Delta_{k, n}^{DW}$ é o deslocamento da estrutura de bandas induzida pelo termo de Debye-Waller e $\Delta_{k, n}^{SE}$ é a fração real do termo de auto-energia. Como podemos ver de (9A) e (10A) o termo de Fan, \sum^{SE} , possui uma parte real, $\Delta_{k, n}^{SE}$, que contribui para o deslocamento da energia do estado e uma parte imaginária que causa um alargamento no tempo de vida $\tau_{k, n}$. O termo de Fan, ainda, pode ser rescrito como:

$$\sum_{k, n}^{SE} = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int \frac{dE'}{E - E' + i\eta} B_{k, n}(E') \quad (11A)$$

onde $B_{k, n}(E')$ é o elemento de matriz do operador elétron-fônon que é definido por:

$$B_{kn}(E) = \sum_{k'n} \left\langle \left\langle \vec{k}, n | H_1 | \vec{k}', n' \right\rangle \left\langle \vec{k}', n' | H_1 | \vec{k}, n \right\rangle \right\rangle * \delta(E - \varepsilon_{k'n}) \quad (12A)$$

Usando a identidade de Dirac a expressão (11A) se transforma em:

$$\sum_{k,n}^{SE} = P \int \frac{B_{k,n}(E')}{E - E'} dE' - i\pi B_{k,n}(E) \quad (13A)$$

Sendo P é o valor principal. Portanto pode-se obter a parte real e a imaginária do termo de auto-energia:

$$\Delta_{k,n}^{SE} = \text{Re} \sum_{k,n}^{SE} (\varepsilon_{k,n}) = P \int \frac{B_{k,n}(E')}{\varepsilon_{k,n} - E'} dE' \quad (14A)$$

$$\Gamma_{k,n} = \frac{1}{2\tau_{k,n}} = -\text{Im} \sum_{k,n}^{SE} (\varepsilon_{k,n}) = \pi B_{k,n}(\varepsilon_{k,n}) \quad (15A)$$

$\Gamma_{k,n}$ é o alargamento na energia do elétron de vetor de onda k localizado na banda n . Os alargamentos da energia do elétron na banda de condução e do elétron na banda de valência são em grande parte os responsáveis pelo alargamento resultante nos espectros obtidos pelas diferentes técnicas ópticas (fotoluminescência, fotorefletância, etc). Com o uso da equação (6A) e (12A) a expressão (15A) se transforma em,

$$\Gamma_{k,n}(T) = \sum_{\vec{Q},j} \frac{\partial \Gamma_{k,n}}{\partial n_{\vec{Q},j}} \left(n_{\vec{Q},j}(T) + \frac{1}{2} \right) \quad (16A)$$

ou

$$\Gamma_{k,n}(T) = \sum_{\vec{Q},j} \frac{\partial \Gamma_{k,n}}{\partial n_{\vec{Q},j}} \left(\frac{1}{e^{\beta w_{\vec{Q},j}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (17A)$$

Onde, $n_{\vec{Q},j}$ é o fator de ocupação de Bose-Einstein $(e^{\beta w_{\vec{Q},j}} - 1)^{-1}$ para fônons de modos (\vec{Q}, j) com energia $(w_{\vec{Q},j})$. \vec{Q} é o vetor de onda do j -ésimo ramo dos fônons envolvidos e $\beta = 1/k_B T$. O coeficiente $(\partial \Gamma_{kn} / \partial n_{\vec{Q},j})$ na Eq.(17A) é dado por:

$$\frac{\partial \Gamma_{kn}}{\partial n_{\vec{Q},j}} = \frac{\hbar \pi}{N} \sum_{\kappa, \kappa', n'} \left\langle \vec{k}, n | \partial V / \partial R_{\alpha}(\kappa) | \vec{k} + \vec{Q}, n' \right\rangle \left\langle \vec{k} + \vec{Q}, n' | \partial V / \partial R_{\beta}(\kappa') | \vec{k}, n \right\rangle e^{-i\vec{Q} \cdot (\tau_{\kappa} - \tau_{\kappa'})} * (m_{\kappa} m_{\kappa'} w_{\vec{Q},j}^2)^{-1/2} \varepsilon_{\alpha}(-\vec{Q}, j; \kappa) \varepsilon_{\beta}(\vec{Q}, j; \kappa') \delta(\varepsilon_{kn} - \varepsilon_{k+\vec{Q}, n'}) \quad (18A)$$

Onde m_{κ} é a massa do átomo κ localizado na célula unitária de posição τ_{κ} , N é o número de células unitárias no cristal. $\partial V / \partial R_{\alpha}(\kappa)$ é a variação do potencial atômico quando o κ -

ésimo átomo sofre um deslocamento de sua posição de equilíbrio R_α e $\varepsilon(\vec{Q}j\kappa)$ é o vetor de polarização para fônons $\vec{Q}j$ do átomo κ .

A partir de procedimentos semelhantes ao apresentado acima^[98] chega-se ao termo de deslocamento da energia do estado

$$\Delta E_{kn}(T) = \sum_{\vec{Q},j} \frac{\partial E_{k,n}}{\partial n_{\vec{Q}j}} \left(n_{\vec{Q}j}(T) + \frac{1}{2} \right) \quad (19A)$$

O coeficiente da Eq.(19A) $\partial E_{k,n} / \partial n_{\vec{Q}j}$ é a soma das partes de DW e SE, dado por

$$\left(\frac{\partial E_{kn}}{\partial n_{\vec{Q}j}} \right)_{SE} = \frac{\hbar}{N} \sum_{\kappa, \kappa', n'} \frac{\langle \vec{k}, n | \partial V / \partial R_\alpha(\kappa) | \vec{k} + \vec{Q}, n' \rangle \langle \vec{k} + \vec{Q}, n' | \partial V / \partial R_\beta(\kappa') | \vec{k}, n \rangle}{\varepsilon_{k,n} - \varepsilon_{k+Q,n'}} \quad (20A)$$

$$* e^{i\vec{Q} \cdot (\tau_\kappa - \tau_{\kappa'})} (m_\kappa m_{\kappa'} w_{\vec{Q}j}^2)^{-1/2} \varepsilon_\alpha(-\vec{Q}, j; \kappa) \varepsilon_\beta(\vec{Q}, j; \kappa') \delta(\varepsilon_{kn} - \varepsilon_{k+Q,n'})$$

$$\left(\frac{\partial E_{kn}}{\partial n_{\vec{Q}j}} \right)_{DW} = -\frac{\hbar}{2N} \sum_{\kappa, \kappa', n'} \frac{\langle \vec{k}, n | \partial V / \partial R_\alpha(\kappa) | \vec{k}, n' \rangle \langle \vec{k}, n' | \partial V / \partial R_\beta(\kappa') | \vec{k}, n \rangle}{\varepsilon_{k,n} - \varepsilon_{k,n'}} \quad (21A)$$

$$* (m_\kappa w_{\vec{Q}j})^{-1} \varepsilon_\alpha(-\vec{Q}j\kappa) \varepsilon_\beta(\vec{Q}j\kappa') + (m_{\kappa'} w_{\vec{Q}j})^{-1} \varepsilon_\alpha(-\vec{Q}j\kappa') \varepsilon_\beta(\vec{Q}j\kappa)$$

A equação (19A) pode ser reescrita como:

$$\Delta E_{k,n}(T) = \int_0^\infty dw f(\vec{k}n, w) [n_{\vec{Q}j}(T) + 1/2] \quad (22A)$$

$$f(\vec{k}n, w) \equiv \sum_{\vec{Q}j} \frac{\partial E_{kn}}{\partial n_{\vec{Q}j}} \delta(w - w_{\vec{Q}j}) \quad (23A)$$

Onde w é a frequência dos fônons e $f(\vec{k}n, w)$ é uma função espectral independente da temperatura. A função $f(\vec{k}n, w)$ corresponde aos pesos da densidade de estado dos fônons pelo elemento de matriz elétron-fônon e portanto é uma função que depende dos detalhes microscópicos da amostra em estudo.

Em recentes trabalhos^[35,97] foi proposta uma expressão fenomenológica baseada no fator estatístico de Bose-Einstein, o qual leva em consideração as interações elétron-fônon com fônons de frequência média $k_B \Theta_B / \hbar$, para ajustar dados experimentais da variação do “gap” de energia e do parâmetro de alargamento dos pontos críticos (CP’S – critical points) de materiais semicondutores em função da temperatura. A equação que descreve o parâmetro de alargamento sugerida é:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \left[1 + \frac{2}{\exp(\Theta_B/T) - 1} \right] + \Gamma_1 \quad (24A)$$

Onde, Γ_0 é o alargamento no tempo de vida do estado para $T = 0K$, Θ_B é a frequência média dos fônons e Γ_1 corresponde a outros mecanismos de alargamento (Ex: interação elétron-elétron, impurezas e outros mecanismos). O deslocamento do “gap” é escrito por:

$$E_g(T) = E_B - a_B \left[1 + \frac{2}{\exp(\Theta_B/T) - 1} \right] \quad (25A)$$

Onde $E_g(T=0) = E_B - a_B$, a_B é a intensidade da interação elétron-fônon e Θ_B é a frequência média dos fônons envolvidos (fônons ópticos e acústicos).

Em medidas ópticas em materiais semicondutores como fotoluminescência, por exemplo, os tempos de vida dos estados de elétrons na banda de condução e dos buracos na banda de valência se alargam devido as interações desses portadores, em suas respectivas bandas, com fônons, elétrons, impurezas, defeitos estruturas, etc. Isto acarreta um alargamento na largura da linha da transição entre essas bandas.

APÊNDICE – B

DESCRIÇÃO DO MODELO ANALÍTICO DE QUATRO PARÂMETROS.

Neste apêndice faremos uma descrição do modelo analítico de quatro parâmetros de acordo com o desenvolvimento realizado do por Pässler^[36,51].

A dependência do “gap” de energia com a temperatura em materiais semicondutores é bastante conhecida na literatura^[33-36,38,39] e ocorre devido a contribuição de dois mecanismos distintos: a expansão térmica da rede e a interação elétron-fônon^[34-39,98]. O mecanismo de interação elétron-fônon é o dominante^[36,38,150]. Assim qualquer modelo que se proponha a uma descrição no mínimo razoável do comportamento da variação do “gap” de energia com a temperatura deve considerar a interação elétron-fônon. Baseado nisto Pässler desenvolve um modelo analítico mais geral que o modelo desenvolvido Varshni^[33] e por Viña e colaboradores^[35]. Partindo de uma expressão geral do tipo^[36,88,89,150]:

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - \int d(\hbar\omega) f(\omega) \bar{n}(\omega, T) \quad (1B)$$

Onde $\varepsilon = \hbar\omega$ é a energia do fônon, $f(\omega)$ é densidade de estados de fônons por unidade de energia definida como função espectral elétron-fônon para o material específico e $\bar{n}(\omega, T) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ é o número médio da ocupação do modo de um fônon em equilíbrio térmico à temperatura T . Inserindo $\bar{n}(\omega, T)$ em (1B) e utilizando a definição da função cotangente hiperbólico chega-se à seguinte expressão:

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - 1/2 \int d(\hbar\omega) f(\omega) [\coth(\hbar\omega/2k_B T) - 1] \quad (2B)$$

Considerando regiões de altas temperaturas, é possível expandir a função $\coth(z)$ presente em (2B) em uma série de Taylor $\coth(z) = 1/z + z/3 - z^3/45 + \dots$ com $z = \hbar\omega/2kT < \pi$. Assim a integral em (2B) pode ser, conseqüentemente, representada pela expansão

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - 1/2 \int d(\hbar\omega) f(\omega) \{ [(2kT/\hbar\omega) + (\hbar\omega/6kT) - (\hbar^3\omega^3/360(kT)^3) + \dots] - 1 \} \quad (3B)$$

Definindo

$$M^{(m)} = \int d(\hbar\omega) (\hbar\omega)^m f(\omega) \quad \text{Para } m = -1, 0, 1, 3, \dots \quad (4B)$$

onde $M^{(m)}$ é o momento da função espectral elétron-fônon. Pode-se escrever a expressão (3B) como:

$$E_g(T) = E_g(T=0) - kTM^{(-1)} + 1/2M^{(0)} - M^{(1)}/12kT + M^3/360*(kT)^3 - \dots \quad (5B)$$

Podemos deste modo definir os parâmetros empíricos fundamentais α e Θ em termos dos momentos de mais baixa ordem $M^{(-1)}$ e $M^{(0)}$ como se segue:

$$\alpha \equiv kM^{(-1)} = k \int d(\hbar\omega) \frac{f(\omega)}{\hbar\omega} \quad (6B)$$

$$\Theta = \frac{M^{(0)}}{kM^{(-1)}} = \frac{1}{\alpha} \int d(\hbar\omega) f(\omega) \quad (7B)$$

Dessa forma a expressão (3B) se transforma em:

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \alpha(T - \Theta/2) - 1/2[(M^{(1)}/6kT) - (M^{(3)}/360(kT)^3) + \dots] \quad (8B)$$

Observamos que a equação (8B) satisfaz a condição fundamental, que, no limite de altas temperaturas ($T \gg \Theta$ ou $T \gg \beta$), todos os modelos já tratados (Varshni Eq. (9b) e Viña Eq. (10b)) mostram um comportamento linear.

Entretanto da equação (8B) nota-se que para temperaturas decrescentes, os termos de ordem ímpares (T^{-1}, T^{-3}, \dots) passam a contribuir de modo mais efetivo. Os pesos destes termos não lineares são controlados por uma série correspondente de momentos ($M^{(1)}, M^{(3)}, \dots$) cuja intensidade pode modificar-se drasticamente de cristal para cristal dependendo em geral dos detalhes microscópicos da função espectral $f(\omega)$.

Para fazer uma ilustração da dependência relativamente forte dos momentos de altas ordem (4B) na forma da função espectral, vamos considerar dois casos limites da função espectral. Consideraremos inicialmente a função espectral como uma delta $f(\omega) = C\delta(\omega - \omega_B)^{[35]}$. Inserindo esta função em (6B) e (7B) e em seguida combinando os resultados, observa-se que esta função pode ser reescrita em termos dos parâmetros empíricos básicos α e Θ como:

$$f(\omega) = \alpha\Theta\delta(\omega - \omega_B) \quad (10B)$$

E inserindo esta equação em (4B) obtemos os momentos de ordens superiores

$$M^{(m)} = \alpha k^m \Theta^{m+1} \quad (11B)$$

Inserindo-se (10B) em (2B) obtém-se:

$$E_g(T) = E_B - a_B [1 + 2/(\exp(\Theta/T) - 1)] \quad (12B)$$

Ou seja o modelo de Viña e colaboradores é automaticamente reproduzido.

– Consideremos agora o modelo convencional de uma função espectral linear, $f(w) = C(\hbar w)$ com energia de corte $\varepsilon_0 = \hbar w_0$ [151]. Substituindo esta função em (6B) e (7B) e integrando obtêm-se:

$$f(w) = \frac{\alpha}{k} \frac{w}{w_0}; \quad \text{com} \quad \hbar w_0 = 2k\Theta \quad (13B)$$

E inserindo (13B) em (4B) obtemos para os momentos de ordens superiores:

$$M^{(m)} = \frac{2^{m+1}}{m+2} \alpha k^m \Theta^{m+1} \quad (14B)$$

Comparando (14B) com (11B) observa-se que os momentos de ordem $m=1, 3, \dots$ devido ao modelo linear são maiores que os do modelo singular (delta) e a diferença entre eles cresce significativamente para momentos de maior ordem.

Pässler observou para o GaAs que principalmente para $T < 40K$, o modelo proposto por Varshni exibe uma curvatura muito forte, ficando acima do “gap” para $T = 0K$. Já a curva proposta por Viña e colaboradores exibe na mesma região uma curvatura muito mais suave, desaparecendo por completo para $T < 20K$. Este comportamento tipo platô do modelo de Viña para baixas temperaturas, evidencia a ausência completa de qualquer dependência do tipo potência, isto é, do tipo T^p , com $p = 1, 2, 3, \dots$. Essa diferença qualitativa básica entre ambos os modelos ilustra que um ajuste numérico adequado dos dados experimentais do “gap” de energia para o GaAs não pode ser realizado pelo modelo proposto por Varshni e por Viña. Observações similares têm, também, sido efetuadas recentemente por Pässler, particularmente para o caso do CdS [51] e Si [53].

Inserindo-se a função espectral linear (13B) em (2B) obtemos:

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \frac{\alpha\Theta}{2} \left[\sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{2T}{\Theta} \right) + \left(\frac{2T}{4} \right)^4} - 1 \right] \quad (15B)$$

Esta representação fornece resultados numéricos de qualidade intermediária aos apresentados pelos modelos de Varshni e Viña. Estes resultados já eram de se esperar pois a equação (15B) está restrita ao caso particular de uma função espectral linear e de um conjunto de somente três parâmetros empíricos (similar as equações de Varshni e Viña). Na região de baixas temperaturas, $T \ll \Theta$, a Eq. (15B) se aproxima de um comportamento quadrático. A grande vantagem e o progresso decisivo da Eq. (15B) em comparação com a equação de Varshni está no fato que ela foi derivada de um modo consistente com o mecanismo da interação elétron-fônon

Novo modelo analítico da dependência do “gap” de energia em função da temperatura nos materiais semicondutores.

A aproximação da forma linear da função espectral (13B) pode ser substituída por uma função espectral que possa variar mais rapidamente com a frequência dos fônons. Uma função com esta característica pode ser uma lei de potência, $f(w) = C(\hbar w)^\nu$ para uma energia de corte ε_0 . Onde ν representa um expoente empírico cujo o valor pode eventualmente ser estimado do ajuste experimental da medida de $E_g(T)$. Inserindo esta forma espectral em (6B) e (7B), podemos representar este modelo em termos dos parâmetros empíricos α e Θ :

$$f(w) = \nu \frac{\alpha}{k} (w/w_0)^\nu, \quad w_0 = \frac{\nu + 1}{\hbar \nu} k \Theta \quad (16B)$$

E inserindo em (4B) obtemos os momentos correspondentemente:

$$M^{(m)} = \frac{(\nu + 1)^{m+1}}{(\nu + m + 1) \nu^m} \alpha k^m \Theta^{m+1} \quad (16B)$$

Comparando (16B) com (13B) observa-se que no caso particular $\nu \rightarrow 1$ (linearidade) a Eq.(16B) tende à Eq.(13). Também podemos observar que as intensidades dos momentos de maior ordem ($m = 1, 3, \dots$) são controladas pelo expoente ν da função espectral (15B). Isto faz com que os momentos variem entre as Eq. (11B) (função espectral singular) e (13B) (função espectral linear). Inserindo, finalmente, a função espectral (15B) em (2B) e realizando a integração chega-se finalmente a uma representação analítica aproximada da forma

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \frac{\alpha \Theta}{2} \left[\sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^p} - 1 \right] \quad (17B)$$

Onde $p = \nu + 1$. A curva para baixa temperatura, agora é dada pôr uma lei de potência do tipo:

$$E_g(T) \propto T^p \quad (19B)$$

Onde o expoente p , devido à relação com ν controla o modelo de função espectral ($f(w) \propto (\hbar w)^\nu$) em consideração. Este novo modelo, tem sido testado com sucesso nos materiais elementares como Si^[53], em compostos binários como o CdS^[51], GaAs^[36] e em

poços quânticos de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ ^[55]. Nestes casos o valor do parâmetro p ficou compreendido entre 2.2 e 2.6.

Entretanto, a situação se mostrou muito diferente no caso de semicondutores de “gap” grande como SiC e GaN^[36], em poços quânticos estreitos ($L_w < 30 \text{ \AA}$) e em estruturas de super-redes de período curto como as investigadas por Yohimura e colaboradores^[56]. Nestes casos, o valor de p tende a ser significativamente maior que 2.7 indicando um comportamento côncavo (superlinear) da função espectral $f(w)$. Em função disso em 1998 Pässler propôs uma nova função espectral para ajustar os casos onde $p > 2.6$.

Modelo alternativo conveniente para $p > 2.7$.

Uma alternativa mais elegante para modelar uma função espectral fortemente côncava, pode ser obtida pela combinação da função espectral singular Eq. (10B) com a função espectral linear Eq. (13B), as quais representam contribuições de fônons acústicos e ópticos respectivamente. Assim a nova função espectral se dada por:

$$f(w) = \frac{\alpha}{k} \left[\rho \frac{w}{w_0} + (1 - \rho) w_0 \delta(w - w_0) \right] \quad (20B)$$

na região de frequências $0 \leq w \leq w_0$. Onde o parâmetro $0 \leq \rho \leq 1$ controla os pesos relativos da contribuição da parte linear e da parte singular da função espectral. A temperatura efetiva dos fônons Θ é dada por:

$$\Theta = \Theta_0 (1 - 0.5\rho) \quad (21B)$$

Onde $\Theta_0 \equiv \hbar w_0 / k$ representa a energia de corte na escala de temperatura. Inserindo a equação (20B) na equação (2B) obtemos:

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \frac{\alpha\Theta_0}{2} \left[\rho/2 \left(\sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{4T}{\Theta_0} \right)^2 + \left(\frac{4T}{\Theta_0} \right)^4} - 1 \right) + (1 - \rho) (\coth(\Theta_0/2T) - 1) \right] \quad (22B)$$

O limite $\rho \rightarrow 1$ corresponde à função espectral linear onde $\Theta = \Theta_0/2$. Neste limite a expressão (22B) se torna equivalente à equação (15B). Por outro lado, quando $\rho \rightarrow 0$, correspondendo a função espectral singular, a equação (22B) se transforma em:

$$E_g(T) \rightarrow E_g(T=0) - \frac{\alpha\Theta}{2} [\coth(\Theta/2T) - 1] \quad (23B)$$

que é equivalente ao modelo de Viña e colaboradores.

APÊNDICE – C

FORMA DE LINHA DO ESPECTRO DE EMISSÃO OU ABSORÇÃO EXCITÔNICA

A forma de linha do espectro de fotoluminescência obtida da recombinação excitônica, com a posição do pico de energia em E_x , é dada por ^[64,138]:

$$I(h\nu) = AP(h\nu)S(h\nu - E_x) \quad (1C)$$

Onde o fator A está relacionado com o elemento de matriz da transição óptica entre a banda de condução e a banda de valência, com a densidade de estados dos fônons, com a massa efetiva dos elétrons e buracos, etc. tendo, somente, uma fraca dependência com a energia $h\nu$. $P(h\nu)$ é a função de distribuição de Bose-Einstein para os éxcitons e é dada por:

$$P(h\nu) = \left\{ \exp[(h\nu - E_x - \mu)/k_B T] - 1 \right\}^{-1} \quad (2C)$$

onde μ é o potencial químico, E_x é a energia excitônica, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. $S(h\nu - E_x)$ é a forma funcional, que substitui a função delta na presença de alargamentos na linha excitônica obtida por medidas de fotoluminescência, devido a espalhamento de éxcitons por fônons, impurezas no cristal, defeitos, tensões, etc. Em geral, a forma funcional é apropriadamente escrita como uma convolução das funções gaussianas e lorentzianas (G*L)^[135-137]. Entretanto, empiricamente o espectro de fotoluminescência tem sido ajustado para dois casos extremos^[64], gaussiano ou lorentziano.

Para um alargamento predominantemente não homogêneo, $S(h\nu - E_x)$ é usualmente substituído pela função gaussiana^[135-137]:

$$S(h\nu - E_x) \rightarrow G(h\nu - E_x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\delta} \exp\left[-\frac{(h\nu - E_x)^2}{2\delta^2}\right] \quad (3C)$$

onde $\delta = 0.425\Gamma_G$ e Γ_G é a largura de linha à meia altura. Por outro lado, uma forma lorentziana é usualmente empregada quando os alargamentos na forma de linha excitônica são predominantemente homogêneos^[135-137,64]:

$$S(h\nu - E_x) \rightarrow L(h\nu - E_x) = \frac{\hbar\Gamma_L / 2\pi}{(h\nu - E_x)^2 + (\hbar\Gamma_L / 2)^2} \quad (4C)$$

Espera-se, em amostras de alta qualidade, que a forma Gaussiana deva ser empregada somente para temperaturas abaixo de 70K para o caso de materiais “bulk” e

mais baixas ainda ($T < 30\text{K}$) para poços quânticos, onde os espalhamentos éxcitons-fônons são relativamente pequenos. Para temperaturas superiores a forma de linha geralmente empregada é do tipo lorentziana^[136,137].

APÊNDICE – D

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS, EVENTOS E PUBLICAÇÕES RELACIONADAS AO TRABALHO DE TESE.

(1) PUBLICAÇÕES EM REVISTAS INTERNACIONAIS.

(i) **Investigation of optical properties of interface between heavily doped Al-0.48 In0.52As : Si and InP (Fe) substrates by photoreflectance analysis**, E. Laureto, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Di Mauro, H. Iwamoto, M T. P. Freitas, S. A. Lourenço, and D. O. Tuginho Filho, J. Appl. Phys. 85, (8), 4184 (1999).

(2) OUTRAS PUBLICAÇÕES.

(i) Nota técnica do grupo de óptica e optoeletrônica NT: 001/97, outubro; **Determinação de parâmetros de ligas ternárias da família do antimônio**, E. Laureto, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, S. A. Lourenço, E. Di. Mauro, M. T. P. Freitas, D. O. Tuginho Filho, B. D. De Castro; Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física-CCE.

(ii) Nota técnica do grupo de óptica e optoeletrônica NT: 002/97, novembro; **Investigação das propriedades da interface entre camadas epitaxiais de Al_{0.48}In_{0.52}As fortemente dopadas e substrato de InP(Fe) pela técnica de fotorefletância**, I. F. L. Dias, E. Laureto, S. A. Lourenço, E. Di. Mauro, J. L. Duarte, M. T. P. Freitas, D. O. Tuginho Filho, B. D. De Castro; Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física-CCE.

(iii) Nota técnica do grupo de óptica e optoeletrônica NT: 003/98, março; **Caracterização de materiais semicondutores pela técnica de fotorefletância**, E. Laureto, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, H. Iwamoto S. A. Lourenço, E. Di. Mauro, M. T. P. Freitas, D. O. Tuginho Filho; Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física-CCE.

(iv) Nota técnica do grupo de óptica e optoeletrônica NT: 004/99, fevereiro; **Determinação de parâmetros de ligas Ternárias e quaternárias da Família do Alumínio**, R. V. Gelamo, E. Laureto, I. F. L. Dias, S. A. Lourenço, J. L. Duarte e H. Iwamoto; Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física-CCE.

(3) PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS.

(i) **Caracterização de $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}:\text{Si}$ Crescido por MBE**, E. Laureto, Sidney Alves Lourenço, Ivan Frederico Lupiano Dias, Jean-Christophe Harmand, Hiromi Iwamoto, José Leonil Duarte e Dari de Oliveira Toginho; XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 10 a 14 de junho de 1997, Caxambu, MG.

(ii) **Determinação de parâmetros de ligas ternárias e quaternárias da família do antimônio**, Ivan F. L. Dias, Edson Laureto, José L. Duarte, Eduardo Di Mauro, Hiromi Iwamoto, Maria T. P. Freitas, Dari de O. Toginho Filho, Sidney A. Lourenço; XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2 a 6 de junho de 1998, Caxambu, MG.

(iii) **Investigação das propriedades de interface entre camadas epitaxiais de $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ fortemente dopadas e substratos de InP (Fe) pela técnica de fotorefletância**, Edson Laureto Ivan, F. L. Dias, José L. Duarte, Eduardo Di Mauro, Hiromi Iwamoto, Maria T. P. Freitas, Sidney A. Lourenço, Dari de O. Toginho Filho; XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2 a 6 de junho de 1998, Caxambu, MG.

(iv) **Propriedades ópticas em poços quânticos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$** , Sidney Alves Lourenço, Ivan Frederico Lupiano Dias, Edson Laureto, Rogério V. Gelamo, Irineu Mazzaro, José Leonil Duarte e José Roberto Leite; XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 11 a 15 de maio de 1999, São Lourenço, MG.

(v) **Determinação de parâmetros de ligas ternárias e quaternárias da família do alumínio**, Sidney Alves Lourenço, Ivan Frederico Lupiano Dias, Edson Laureto, Rogério V. Gelamo, Jean-Christophe Harmande, José Leonil Duarte e José Roberto Leite, XXII_ Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 11 a 15 de maio de 1999, São Lourenço, MG.

(4) SEMINÁRIOS E PALESTRAS PROFERIDAS

(i) **Óptica do espectrofotômetro**, seminário apresentado no “X CICLO DE SEMINÁRIOS DO GRUPO DE ÓPTICA” Promovido pelo Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas, realizado no período de 26 de março à 25 junho de 1997, Universidade Estadual de Londrina , PR.

(ii) **Estudos de propriedades ópticas em poços quânticos**, seminário apresentado na “III SEMANA DE FÍSICA”. Promovido pelo Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas, realizado no período de 15 à 19 de setembro de 1997, Londrina, PR.

(iii) **Fotorefletância em estruturas de materiais semicondutores – I**, seminário apresentado no “XI CICLO DE SEMINÁRIOS DO GRUPO DE ÓPTICA” Promovido pelo Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas, realizado no período de 6 de agosto à 3 de dezembro de 1997, Universidade Estadual de Londrina, PR.

(iv) **Fotorefletância em estruturas de materiais semicondutores – II**, seminário apresentado no “XI CICLO DE SEMINÁRIOS DO GRUPO DE ÓPTICA” Promovido pelo Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas, realizado no período de 6 de agosto à 3 de dezembro de 1997, Universidade Estadual de Londrina, PR.

(v) **Análise de poços quânticos de AlGaAs/GaAs**, seminário apresentado no “XI CICLO DE SEMINÁRIOS DO GRUPO DE ÓPTICA”. Promovido pelo Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas, realizado no período de 6 de agosto à 3 de dezembro de 1997, Universidade Estadual de Londrina, PR.

(vi) **Efeito da temperatura na fotorefletância**, seminário apresentado no “XI CICLO DE SEMINÁRIOS DO GRUPO DE ÓPTICA” Promovido pelo Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas, realizado no período de 6 de agosto à 3 de dezembro de 1997, Universidade Estadual de Londrina, PR.

(vii) **Efeito de temperatura na variação do “gap” em ligas binárias e ternárias**, seminário apresentado no “XI CICLO DE SEMINÁRIOS DO GRUPO DE ÓPTICA” Promovido pelo Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas, realizado no período de 4 de março à 17 de junho de 1998, Universidade Estadual de Londrina, PR.

(viii) **Forma de linha de fotorefletância em poços quânticos**, seminário apresentado no “XI CICLO DE SEMINÁRIOS DO GRUPO DE ÓPTICA” Promovido pelo Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas, realizado no período de 4 de março à 17 de junho de 1998, Universidade Estadual de Londrina, PR.

(iv) **Fotoluminescência em poços quânticos**, seminário apresentado no “XIV CICLO DE SEMINÁRIOS DO GRUPO DE ÓPTICA” Promovido pelo Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas, realizado no período de 17 de março à 23 de junho de 1999, Universidade Estadual de Londrina, PR.

REFERÊNCIAS.

- 1 L. L. Chang, K. Ploog, eds., *Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures*, NATO Advanced Science Institute Series, Nijhoff, Dordrecht (1985).
- 2 M. A. Herman, and H. Sitter in “Molecular Beam Epitaxy”, Springer-Verlag, Berlin, p.314 (1989).
- 3 E. C. Valadares, M. B. V. Moreira, J. C. Bezerra, I. F. L. Dias, *Super-redes – Harmonia das bandas cristalinas ciência Hoje* 6 (35): 45, 1987.
- 4 K. Von Klitzing, M. Pepper, and G. Dorda, *Phys. Rev. Lett.* 45, 494 (1980).
- 5 D. C. Tsui, A. C. Gossard, *Appl. Phys. Lett.* 38, 550 (1981).
- 6 D. Delagebeaueuf, P. Delescluse, P. Etienne, M. Laviron, J. Chaplart, N. T. Linh, *Electron Lett.* 16, 667 (1988).
- 7 D. C. Tsui, H. L. Stoner, and A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* 48, 1559 (1982)
- 8 D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiehmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, *Phys. Rev. Lett.*, 53, 2173 (1984).
- 9 S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller, and D. S. Chemla, *Phys. Rev. B* 35, 8113 (1987).
- 10 R. Nötzel, N. N. Ledentsov, L. Däweritz, K. Ploog, and M. Hohensteon, *Phys. Rev. Lett.* 67, 3812 (1991).
- 11 D. Bimberg, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O. G. Schmidt, M. H. Mao, V. M. Ustinov, A. Yu Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kopev, Zh. I. Alferov, S. S. Ruvimov, U. Gösele, and J. Heydenreich, *Phys. Status Solidi B* 194, 159 (1996).
- 12 Y. Arakawa and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* 40, 939 (1982).
- 13 R. F. Kopf, M. H. Herman, M. L. Schnoes, A. P. Perley, G. Livescu and M. Ohring: *J. Appl. Phys.* 71, 5004 (1992).
- 14 Der-Yuh Lin, Chi-Feng Li and Ying-Sheng Huang *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 3576 (1996).
- 15 D. S. Chemla, “Quantum Wells for Photonics”, *Physics Today*, Vol. 38, nº35, 1985.
- 16 D. A. B. Miller, P. W. Smith, *Device and Circuit Applications of III-V Semiconductor Superlattice and Modulation Doping*, R. Dingle, ed., Academic, New York (1985).
- 17 D. A. B. Miller, *surf. Sci.* 174, 221 (1986).
- 18 D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegman, T. H. Wood, C. A. Burrus, *Appl. Phys. Lett.* 45, 13 (1984); *Optics Lett.* 9, 567 (1984).
- 19 E. C. Valadares, L. A. Cury, M. Henini, *Dispositivo eletrônicos em escala atômica. Ciência Hoje* 18 (106): 40, 1995.
- 20 F. Capasso, *surf. Sci.* 513, 142 (1984).
- 21 P. Zory, *Quantum Well Lasers* (Academic, New York, 1993).
- 22 T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fufii, K. Nambu, *Jpn. J. App. Phys.* 19, L225 (1980).
- 23 Yoshihiro Sogiyama, Tsuguo Inata, Toshio Fujii, Yoshiaki Nakata, Shunichi Moto, and Satoshi Hiyamizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 25, L648 (1986).
- 24 H. C. Hamaker, C. W. Ford, J. G. Werthen, G. F. Virshup, N.R. Kaminar D. L. King and J. M. Gee, *Appl. Phys. Lett.* 47, 76 (1985).
- 25 A. G. Choo, H. E. Jackson, P. Chen, A. J. Steckl, V. Gupta, and J. T. Boyd. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 240, 697 (1992).
- 26 *Growth and Characterisation of Semiconductors*, Edited by R. A. Strodling, and P. C. Klipstein, Adam Hilger Public, page 135 (1991).
- 27 R. C. Miller, A. Gossard, G. Sanders, Y. Chang, and J. Schulman, *Phys. Rev. B* 32, 8452 (1985).
- 28 D. E. Aspnes, in *Handbook on semiconductors*, Vol. 2, edited by T. S. Mass (North Hallond, New York, 1980), p. 109.

- 29 M. Cardona, in *Modulation Spectroscopy* (Academic, New York, 1969).
- 30 G. E. Jellison, Jr. D. H. Lowndes, and R. F. Wood, *Phys. Rev. B* 28, 3272 (1983).
- 31 A. Compaan, R. L. Kortum, C. D. Kuglin, and J. P. Van Deke, in *Methods in computational Physics*, edited by B. Alder, S. Fernbach, and M. Rotenberg (Academic, New York, 1968), Vol. 8, p. 193, and references therein.
- 32 J. Sing, in “*Physics of Semiconductors and Their heterostructures*”, edited by A. T. Brown, (McGraw_Hill, Series in electrical and computer engineering) P.167 (1993).
- 33 Y. P. Varshni, *Physica (Utrecht)* 34, 194(1967).
- 34 A. Manoogian, and A. Leclerc, *Phys. Status solidi B*, 92, K23 (1979).
- 35 L. Viña, S. Logothetidis, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 30, 1979 (1984).
- 36 R. Pässler, *Phys. Stat. Sol. (b)* 200, 155 (1997)
- 37 A. Manoogian and Leclerc. *Phys. Status Solid B*, 92, K23 (1979); V. Alex, S. Finkbeiner, and J. Weber, *J. Appl. Phys.* 79, 6943 (1996).
- 38 P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 35, 9174 (1987).
- 39 P. Lautenschlager, M. Garriga, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 36, 4813 (1987).
- 40 C. Lárez and C. Rincón, *J. Phys. Chem. Solids*, 58, 1111 (1997).
- 41 Z. Hang, D. Yan, and Fred H. Pollak, *Phys. Rev. B* 44, 10546 (1991).
- 42 F. G. Sánchez-Almazan, H. Navarro-Contreras, G. Ram’rez-Flores, and M. A. Vidal, *J. Appl. Phys.* 79, 7713 (1996).
- 43 L. Malikova, Y. S. Huang, F. H. Pollak, Z. C.Feng, M. Schuman, and R. A. Stall, *Solid State Commun.* 103, 273 (1997).
- 44 A. Kangarlu, H. R. Chandrasekhar, M. Chandrasekhar, and Y. M. Kappor, *Phys. Rev. B* 37, 1035 (1988).
- 45 J. Filipowicz, C. Ghezzi, and L. Tarricone, *Solid State Communications*, 74, 533 (1990).
- 46 D. S. Chemla, D. A. B. Miller, P. W. Smith, A. C. Gossard, W. Wiegmann, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-20, 265 (1984).
- 47 D. Bimberg, J. Christen, A. Steckenborn, G. Weimann, and W. Schlapp, *Journal of Lumin.* 30, 562 (1985).
- 48 Y. S. Huang. H. Qiang, Fred H. Pollak, G. D. Pettit, P. D. Kirchner, J. M. Woodall, Hans Stragier and L. B. Sorensen, *J. Appl. Phys.* 70,7537 (1991).
- 49 Y. G. Zhao, R. A. Masut, J. L Brebner, C. A. Tran, and J. T. Graham, *J. Appl. Phys.* 76, 5921 (1994).
- 50 E. Grilli, M. Guzzi, R. Zamboni, and L. Pavesi, *Phys. Rev. B* 45, 1638 (1992).
- 51 R. Pässler, *Phys. Stat. Sol.(b)* 193, 135 (1996).
- 52 H. Y. Fan, *Phys. Rev.* 82, 900 (1951).
- 53 R. Pässler, *Solid State Electronics* 39, 1311 (1996).
- 54 G. Oelgart, B. Orschel, M. Proctor, D. Martin, F. Morier-Genoud, and F. K. Reinhart, *J. Appl. Phys.* 74, 2742 (1993).
- 55 R. Pässler, G. Oelgart, *J. Appl. Phys.* 82, 2611 (1997).
- 56 S. Yoshimura, H. Nakata, T. Ohyama, E. Otzuka, and J. Li, *Jpn. J. Appl. Phys. Part I* 34, 1459 (1995).
- 57 R. Pässler, *J. Appl. Phys.* 83, 3356 (1998).
- 58 M. El Allali, C. B. Sorensen, E. Veje, and P. Tidemond-Petersan, *Phys. Rev. B* 48, 4398 (1993).
- 59 S. Logothetidis, M. Cardona, and M. Garriga, *Phys. Rev. B* 43, 11950 (1991).
- 60 A. K. Saxena, *Phys. Stat. Solidi (b)* 105, 777 (1981).
- 61 C. Ghezzi, D. Martin, A.Parisini, J. L. Staehli, and L. Tarricone, *Phys. Stat. Sol. (b)* 152,101(1989).
- 62 S. Selci, A. Cricenti, M. Righini, C. Petrillo, F. Sacchetti, F. Alexandre, and G. Chiarotti, *Applied Surface Science* 55, 637 (1992).

- 63 Der-Yuh Lin, Chi-Feng Li and Ying-Sheng Huang, *J. Appl. Phys.* 35, 3576 (1996).
- 64 R. Kumar, S. S. Prabhu, and A. S. Vergurlekar, *Physica Scripta*, 56, 308 (1997).
- 65 Y. Chen, R. Cingolani, L. C. Andrean, and F. Bassani, *Nuovo Cimento*, 10, 847 (1988).
- 66 S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 58, R1 (1985).
- 67 Sadao Adachi, *Properties of Aluminium Gallium Arsenide*, EMIS Data Reviews Series n^o 7, edited by (INSPEC, The Institute of Electrical Engineers, London, 1993).
- 68 L. Pavesi, and M. Guzzi, *J. Appl. Phys.* 75, 4779 (1994).
- 69 J. S. Blakemore, *J. Appl. Phys.* 53, R123 (1982).
- 70 Landolt – Bornstein: “Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology III/17 – Semiconductors”- Ed. by O. Madelung, Springer – Verlag, New York, 1982.
- 71 S. Adachi, in “Refractive indices of III-V Compounds: Keys properties of InGaAsP relevant to device design”, *J. Appl. Phys.* 53, 5683 (1982).
- 72 R. Dingle, R. A. Logan and J. R. Arthur in “Gallium Arsenide and Related Compounds”, *IOP. Conf. Proc.* 33A, P. 210 (1976).
- 73 R. C. Miller, D. A. Kleinman, and A. C. Gossard, *Phys. Rev. B* 29, 7085 (1984).
- 74 S. Dos Sarma, R. Jalabert, and S. R. Eric Yang, *Phys. Rev. B* 41, 82,88(1990).
- 75 M. Altarelli, in “Heterojunctions and Semiconductor Superlattices”, edited by G. Allan, P. 12. Springer-Verlag, Berlin and New York, 1985.
- 76 G. Bastard, and J. A. Brum. *IEE J. Quantum Electron QE-22*, 1625 (1986).
- 77 M. Altarelli, *J. Lumin.* 30, 472 (1985).
- 78 E. O. Kane, *J. phys. Chem. Solids* 1, 149 (1957).
- 79 R. Eisberg, and R. Resnick, in “Física Quântica de Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas”, editora Campus Ltda, 4^a edição P. 879 (1979).
- 80 F. Capasso, in “Semiconductors and Semimetals” (R. K. Willardson and A. C. Beer, eds.) Vol. 24, “Applications of multiquantum Well, Selective Doping, and Superlattices”, Volume editor R. Dingle, Chapter 6, pp. 331 (1987), Academic Press. (London).
- 81 J. Sing, in “Physics of Semiconductors and Their heterostructures”, edited by A. T. Brown, (McGraw_Hill, Series in electrical and computer engineering) P.16 (1993).
- 82 J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* 102, 1030 (1956); A. Fasolino, and M. Altarelli, *Springer Ser. Solid-State Sci.* 59, 176 (1984).
- 83 R. Dingle, C. Weisbrech, H. L. Stomer, H. Morkoc, and A. Y.Cho, *Appl.Phys. Lett.* 40,507(1978).
- 84 J. H. Neave, and B. A. Joyce, *J. Cryst. Growth*, 44 357 (1978).
- 85 J. M. Ballingall, and D. M. Collins, *J. Appl. Phys.* 54, 341, (1983).
- 86 V. Swaminathan, J. L. Zilko, W. T. Tsang, and W. R. Wagner, *J. Appl. Phys.* 53(7), 5163 (1982).
- 87 P. O. Holtz, B. Monemar, M. Sundaram, J. L. Merz, and A. C. Gossard, *Physica Scripta T39*, 188 (1991).
- 88 V. C. Montanher, *Tese de mestrado*, IFUSP, 1996.
- 89 P. M. Petroff, R. C. Miller, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.* 44, 217 (1984).
- 90 L. C. Andreani, A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* 42, 8928 (1990).
- 91 R. C. Miller, A. C. Gossard, and W. T Tsang, *Physica* 117 & 118B, 714 (1983).
- 92 C. Lárez, C. Bellabarba, and C. Rincón, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1650 (1994).
- 93 S. Guha, Q. Cai, M. Chadrsekhar, H. R. Chandrasekhar, Hyunjung Kim, A. D. Alvarenga, R. Vogelgesang, A. K. Ramdas, M. R. Melloch, *Phys. Low-Dim. Struct.* 11/12, 57 (1997).
- 94 Z. L. Yuan, Z. Y. Xu, B. Z. Zheng, C. P. Luo, and J. Z. Xu, *J. Appl. Phys.* 79, 1073 (1996).
- 95 A. Manoogian and J. C. Wolley, *Can. J. Phys.* 62, 285 (1984).
- 96 S. Biernacki, U. Scherz, and B. K. Meyer, *Phys. Rev.* 49, 4501 (1994).
- 97 P. Lautenschlager, P. B. Allen, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 33, 5501 (1986).
- 98 S. Gopalan, P. Lautenschlager, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 35, 5577 (1987).

- 99 C. D. Thurmond, *J. Electrochem, Soc.* 122, 1133 (1975).
- 100 M. B. Panish, and H. C. Casey, *J. Appl. Phys.* 40, 163 (1969).
- 101 B. Monemar, *Phys. Rev. B* 10, 676 (1974).
- 102 Z. M. Fang, K. Y. Ma, D. H. Jaw, R. M. Cohen, and G. B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.* 67, 7034 (1990).
- 103 Z. Hang, H. Shen, and F. H. Pollak, *Solid State Commun.* 73, 15 (1990).
- 104 Y. Shirakawa, and H. Kukimoto, *J. Appl. Phys.* 51, 2014 (1980).
- 105 W. Shang, J. J. Song, H. Luo, and J. K. Furdina, *Phys. Rev. B* 50, 8012 (1994).
- 106 S. Logothetidis, L. Viña, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 31, 947 (1985).
- 107 E. Grilli, M. Guzzi, R. Zanboni, and L. Pavesi, *Phys. Rev. B* 45, 1638 (1992).
- 108 L. Pavesi, F. Piazza, R. Rudra, J. F. Carlin, and M. Ilegems, *Phys. Rev. B* 44, 9052 (1991).
- 109 M. A. Herman, and H. Sitter in “molecular Beam Epitaxy”, Springer-Verlag, Berlin, p. 36 (1989).
- 110 M. A. Herman, and H. Sitter in “molecular Beam Epitaxy”, Springer-Verlag, Berlin, p. 29 (1989).
- 111 J. H. Neove, B. A. Joecy, P. J. Dabson, and N. Norton, *Appl. Phys.* A34, 179 (1984).
- 112 A. P. Lima, “Crescimento e caracterização de semicondutores crescidos por MBE, “dissertação de mestrado, Instituto de Física da USP, São Paulo, 1994.
- 113 A. L. Sperandio, “Crescimento Hepitaxial por Feixe Molecular de Camadas para Aplicação em Dispositivos”, dissertação de mestrado, Instituto de Física da USP, São Paulo, 1997.
- 114 Jacques I. Pankove in “Optical Processes in Semiconductors”, Dover Publications Inc., New York (1971).
- 115 Zhe Chuan Feng, “Semiconductors, Interfaces and Microstructures” World Scientific Publishing Co. LTd (1992). *Phys. Rev. B* 23, 1495 (1981).
- 116 M. A. Hermam, D. Bimberg, and J. Christen, *Appl. Phys.* 70, R1(1991).
- 117 Roberto Cingoloni, and Klaus Ploog, *Advances in Physics*, 40 558 (1991).
- 118 P. O. Holtz, B. Monemar, M. Sundaram, J. L. Merz, and A. C. Gossard, *physica Scripta* T39, 188 (1991).
- 119 R. C. Miller, A. C. Gossard, W. T. Tsang, and O. Munteanu, *Phys. Rev. B* 25, 3871 (1982).
- 120 R. C. Miller, D. A. Kleinman, W. T. Tsang, and A. C. Gossard, *Phys. Rev. B* 24, 1134 (1981).
- 121 G. Bastard, *Phys. Rev. B* 24, 4714 (1981).
- 122 O. J. Glembocki and B. V. Shanabrook, *Superlattice and Microstructures*, 5, 306 (1989).
- 123 L. Van Hove, *Phys. Rev.* 89, 1189 (1953).
- 124 E. Laureto, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Di Mauro, H. I. Wamoto, M. T. P. Freitas, S. A. Lourenço, and D. O. Toginho Filho, *J. Appl. Phys.* 85 (8), 4184 (1999).
- 125 D. E. Aspnes, *Surface Science* 37, 418 (1973).
- 126 Trabalho interno: Nota técnica do grupo de óptica e optoeletrônica NT: 003/98, março; em “Caracterização de materiais semicondutores pela técnica de fotorefletância”, E. Laureto, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, H. Iwamoto, S. A. Lourenço, E. Di Mauro, M. T. P. de Freitas, D. O. Toginho Filho; Universidade Estadual de Londrina, departamento de Física-CCE.
- 127 W. J. Bartels, and W. Nijman, *J. Cryst. Growth*, 44, 518 91978).
- 128 M. A. G. Halliwell, M. H. Lyons, and M. J. Hill, *J. Cryst. Growth*, 68, 523 (1984).
- 129 I. C. Bassignana, and C. C. Tan, *J. Appl. Cryst.* 22, 269 (1989).
- 130 J. Kervarec, M. Baudet, J. Caulet, P. Auvray, J. Y. Emery, and A. Regreny, *J. Appl. Cryst.* 17, 196 (1984).
- 131 M. Leszczynski, M. Micovic, C.A. C. Mendonça, A. Ciepielewska, and P. Ciepielewski, *Cryst. Res. Technol.*, 27(1):7 (1992).
- 132 A. R. D. Rodrigues, C. Cusatis, and I. Mazzaro, *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* Vol. 2, n^o4, 395 (1985)..
- 133 *Handbook of Chemistry and Physics 1913-1995, Edition 75 th*, (D. R.. Lide Editor-in-Chief, CRC. Press) pp. 15-9.

- 134 D. C. Reynolds, K. K. Bajaj, C. W. Litton, J. Singh, P. W. Yu, T. Henderson, P. Pearah, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* 58(4), 1643 (1985).
- 135 J. Christen, and D. Binberg, *Phys. Rev. B* 42, 7213 (1990).
- 136 Y. Chen, G. P. Kothiyal, J. Singh, and P. K. Bhattacharya, *Superlatt. Microstruct* 3, 657 (1987).
- 137 S. Kauskik, and P. L. Hagejstein, *IEEE J. Quant. Elect.* 30, 2547 (1994).
- 138 H. B. Bebb, and E. W. Williams, "Semiconductors and Semimetals" (Edited by R. K. Willardson and A. C. Beer) (Academic Press, New York 1972), Vol. 8, p. 321.
- 139 S. A. Lourenço, I. F. L. Dias, *Comunicação interna*.
- 140 G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. B* 26, 1974 (1982).
- 141 I. A. Vainshtein, A. F. Zatsopin, and V. S. Kortov, *Phys. Solid State*, 41, 905 (1999).
- 142 H. Neumann, W. Horing, Kh. Bouamama, V. Riede, and H. Van. Köding, *Phys. Rev. Status Solid B* 171, K79 (1992).
- 143 H. J. Lee, L. Y. Juravel, and J. C. Woolley, *Phys. Rev. B* 21, 659 (1980).
- 144 R. Eisberg, and R. Resnick, in "Física Quântica de Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas", editora Campus Ltda, 4^a edição P. 882 (1979).
- 145 C. Weisbuch, in "Semiconductors and Semimetals" (R. K. Willardson and A. C. Beer, eds.) Vol. 24, "Applications of multiquantum Well, Selective Doping, and Superlattices", Volume editor R. Dingle, Chapter 1, pp. 15 (1987), Academic Press. (London).
- 146 W. T. Masselink, Yia Chung Chang, and H. Morkoç, *Phys. Rev. B* 28, 7373 (1983).
- 147 E. Antoncik, *Czech. J. Phys.* 5, 449 (1955).
- 148 M. L. Cohen, *Phys. Rev.* 128, 131 (1962).
- 149 P. B. Allen, and V. Heine, *J. Phys. C* 9, 2305 (1976).
- 150 P. B. Allen, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 23, 1495 (1981).
- 151 H. D. Vasileff, *Phys. Rev.* 105, 441 (1957).