



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

RÔMULO RONAN OLIVEIRA DE MORAIS

**EFEITO DE CONFINAMENTO EM POÇOS QUÂNTICOS DE**  
 **$Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$**

RÔMULO RONAN OLIVEIRA DE MORAIS

**EFEITO DE CONFINAMENTO EM POÇOS QUÂNTICOS DE**  
 **$\text{Al}_{0,18}\text{Ga}_{0,82}\text{As}/\text{GaAs}$**

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

Orientador: Prof. Dr. Ivan Frederico Lupiano Dias

Londrina  
2009

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina.**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

M827e Morais, Rômulo Ronan Oliveira de.  
Efeito de confinamento em poços quânticos de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  /  
Rômulo Ronan Oliveira de Morais. – Londrina, 2009.  
203 f. : il.

Orientador: Ivan Frederico Lupiano Dias.  
Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro  
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2009.  
Inclui bibliografia.

1. Poços quânticos – Teses. 2. Interação elétron-fônon – Teses. 3. Teoria  
de faixa de energia de sólidos – Teses. I. Dias, Ivan Frederico Lupiano. II.  
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-  
Graduação em Física. III. Título.

CDU 539.2

RÔMULO RONAN OLIVEIRA DE MORAIS

**EFEITO DE CONFINAMENTO EM POÇOS QUÂNTICOS DE**  
 **$\text{Al}_{0,18}\text{Ga}_{0,82}\text{As}/\text{GaAs}$**

#

#

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

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Ivan Frederico Lupiano Dias  
Universidade Estadual de Londrina

---

Prof. Dr. José Leonil Duarte  
Universidade Estadual de Londrina

---

Prof. Dr. Edson Laureto  
Universidade Estadual de Londrina

---

Prof. Dr. José Bras Barreto de Oliveira  
Universidade Estadual Paulista

---

Prof. Dr. Pedro Pablo González Borrero  
Universidade Estadual do Centro-Oeste

Londrina, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2009

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha família, meus pais: Rômulo e Arminda, em especial à minha mãe, às minhas irmãs Daniella e Nathália e à Fabiana.

## AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

Ao Prof. Ivan Frederico Lupiano Dias, por compartilhar seu conhecimento e experiência durante a orientação, pela dedicação, entusiasmo e amizade.

Aos amigos e Profs. José Leonil Duarte, Edson Laureto, Sidney Alves Lourenço e Dari de Oliveira Toginho Filho pela amizade, pelo apoio e pelas frutíferas (e infrutíferas também) discussões.

À Prof<sup>a</sup>. Euzi pela colaboração nos artigos.

Ao amigo Daniel pelos Cálculos teóricos.

Aos amigos Elder, Marco Aurélio, Marilene, Josefa, Manuela e Paulão, por todos os momentos de alegria e pelo companheirismo.

Aos meus familiares, pela confiança e pelo incentivo.

À Fabiana, pelo companheirismo, dedicação, apoio e carinho.

Aos demais amigos, professores e funcionários do Departamento de Física (principalmente ao Sílvio e às "Isabels") e do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica.

Ao pessoal da Pós-Graduação (principalmente à Regina) pela realização das tarefas administrativas e burocráticas.

Aos demais amigos de Londrina, de São Carlos e de Rondonópolis, pelos momentos de descontração.

À CAPES e ao Departamento de Física – UEL, pelo apoio financeiro.

MORAIS, Rômulo Ronan Oliveira de. **Efeito de confinamento em poços quânticos de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$** . 2009. 203 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

## RESUMO

Neste trabalho nós analisamos os efeitos de confinamento em poços quânticos de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  sobre a interação elétron-fônon acústico através do modelo de ajuste Pässler- $p$  e estudamos alguns modelos teóricos de ajuste do “gap” de energia do  $GaAs$  “bulk” em função da temperatura. Inicialmente nós usamos os modelos de Viña, Pässler- $p$  e Pässler- $\rho$  para ajustar conjuntos de dados experimentais disponíveis na literatura para o “gap” de energia do  $GaAs$  “bulk” no intervalo de temperatura de 12 K a 974 K (957 K). Esses modelos de ajuste diferem basicamente na descrição de  $E_g(T)$  a baixas temperaturas, a altas todos apresentam uma dependência assintoticamente linear. Realizando vários ajustes para diferentes valores da temperatura máxima de cada intervalo ( $T_{m\acute{a}x}$ ), pudemos acompanhar a evolução dos parâmetros de ajuste até o limite de altas temperaturas (974 K/957 K). Mostramos que o valor da energia de ponto-zero do  $GaAs$ , estimado através destes modelos, contrasta com o obtido dos dados experimentais da variação do “gap” de energia com a massa isotópica e mesmo com cálculos teóricos. Além disso, os modelos de Viña, Pässler- $p$  e Pässler- $\rho$  não levam em conta os efeitos das vibrações de ponto-zero na variação do “gap” de energia com a temperatura. A insuficiência de dados experimentais do “gap” de energia do  $GaAs$  “bulk” e a grande dispersão destes dados a altas temperaturas, dificultam a visualização de um eventual comportamento não linear de  $E_g(T)$  a altas temperaturas. Esta não linearidade pode ser observada através de uma variação relativamente forte de  $dE_g(T)/dT$  dos dados de Johnson et al [59] no intervalo de  $\sim 330$  K a  $\sim 957$  K. Em seguida estudamos o efeito de confinamento em poços quânticos com largura variável por meio da análise da dependência da energia de transição excitônica com a temperatura em poços quânticos simples de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  com espessuras entre 150 Å e 750 Å. Os dados experimentais da energia de transição excitônica foram obtidos de espectros de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 12 K a 100 K com potência de 7 mW. Pelo ajuste da dependência das transições excitônicas com a temperatura usando o modelo Pässler- $p$ , pode-se verificar que o efeito de confinamento tende a diminuir a interação de elétrons com fônons acústicos em relação ao “bulk”. Isso ocorre devido à presença das barreiras, que afetam fortemente o comportamento excitônico tanto no poço quântico mais estreito (150 Å) como no mais largo (750 Å). A análise comparativa entre os espectros de fotoluminescência a baixas temperaturas, dos poços quânticos e do “bulk”, mostra que os níveis de energia excitônicos são fortemente afetados pelo confinamento mesmo em poços com largura maior que o diâmetro excitônico.

**Palavras-Chave:** Efeito de confinamento. Interação elétron-fônon. Dependência do "gap" com a temperatura.

MORAIS, Rômulo Ronan Oliveira de. **Confinement effect in  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  quantum wells**. 2009. 203 f. Thesis (Doctorate in Physics) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

## ABSTRACT

In this work we analyzed the effects of confinement on the acoustic electron-phonon interaction in  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  quantum wells using an adjustment procedure based on the Pässler- $p$  model and we performed a comparison of some theoretical models used to adjust the dependence on temperature of the fundamental energy gap of  $GaAs$  bulk. Initially we used the theoretical models of Viña, Pässler- $p$  and Pässler- $\rho$  to adjust several sets of experimental data, available in the literature for the energy gap of  $GaAs$  bulk, in the temperature range of 12 K to 974 K (957 K). These theoretical models differ basically in the description of  $E_g(T)$  in the limit of low temperatures, in the limit of high temperatures, all models present an asymptotic linear dependence. Performing several adjustments for different values of the upper limit of analyzed temperature range ( $T_{max}$ ), we were able to follow the evolution of the fitting parameters up to the limit of high temperatures (974 K/957 K) in a systematic way. We showed that the value of the zero-point energy of  $GaAs$ , obtained from the different models, contrasts with that obtained by the dependence energy gap on isotope mass, as well as on theoretical calculations. Moreover, the theoretical models of Viña, Pässler- $p$  and Pässler- $\rho$  don't take into account the effects of the zero-point vibrations in the dependence of the energy gap with the temperature. The lack of experimental data of fundamental energy gap of  $GaAs$  bulk and the great dispersion of these data at high temperatures hinder the observation of an eventual non-linear behavior of  $E_g(T)$  at high temperatures. This non-linear behavior can be observed through a relatively strong variation of  $dE_g(T)/dT$  of Johnson's et al data [59] in the range of  $\sim 330$  K to  $\sim 957$  K. Afterwards we studied the effect of confinement on the acoustic electron-phonon interaction in  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  quantum wells, using the Pässler- $p$  model to describe the temperature dependence of the exciton-recombination energy,  $E_{exc}(T)$  on a series of samples with different well-width thickness in the range from 150 Å up to 750 Å. The experimental data of the  $E_{exc}(T)$  were obtained from photoluminescence spectra in the temperature range of 12 K to 100 K with excitation power of 7 mW. Based on the behavior of the adjustment parameter, related to the strength of the electron-phonon interaction, as a function of the well-width thickness, we verified that effects of confinement on the exciton-recombination energy tends to reduce acoustic electron-phonon interaction in comparison to  $GaAs$  bulk. This phenomenon takes place due to the presence of the barriers, which strongly affect the behavior of exciton in the narrower (150 Å) quantum well, as well as in the much larger (750 Å) well. We showed, through the comparison of the photoluminescence spectra in the range of low temperatures, that confinement effects are presents in quantum wells with well-width thickness much larger than the exciton diameter.

**Keywords:** Confinement effect. Electron-phonon interaction. Dependence of the energy gap with the temperature.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Perfil esquemático da estrutura de bandas eletrônica para um material de “gap” direto ..... 30
- Figura 2** – Variação do “gap” de energia da liga ternária  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  com a concentração de alumínio para os vales  $\Gamma$ , L e X. As curvas representam o comportamento do “gap” de energia direto (vale  $\Gamma$ ) e indireto (vales L e X) em função da concentração de alumínio para  $T = 300\text{ K}$  (curvas sólidas) e  $T = 2\text{ K}$  (curvas tracejadas)..... 31
- Figura 3** – Perfil da estrutura de bandas de um material com “gap” direto, considerando a interação Coulombiana entre elétron e buraco. .... 34
- Figura 4** – Estrutura física e o perfil de potencial de um poço quântico simples (PQS). Essa heteroestrutura forma um poço de potencial retangular ao longo da direção de crescimento (z)..... 35
- Figura 5** – Possíveis estruturas de bandas em heteroestruturas. .... 35
- Figura 6** – Poço quântico de potencial finito ..... 37
- Figura 7** – Perfil de energia potencial de um poço quântico quadrado, sendo z a direção de crescimento da heteroestrutura,  $L_z$  representa a largura do poço e  $E_1^e$ ,  $E_1^{hh}$ ,  $E_1^{lh}$ , representam o primeiro nível de elétrons, buracos pesados e buracos leves, respectivamente..... 38
- Figura 8** – Recombinação de um par elétron-buraco no poço quântico e conseqüente emissão de uma radiação eletromagnética com energia  $h\nu = E_g^{\text{GaAs}} + E_1^e + E_1^{hh}$  ..... 40
- Figura 9** – Recombinação excitônica no poço quântico com emissão de um fóton com energia  $h\nu_{\text{exc}} = E_g^{\text{GaAs}} + E_1^e + E_1^{hh} - E_\eta$ ..... 41
- Figura 10** – Curvas de dispersão de fônons do GaAs (a) e AlAs (b), calculadas pela teoria do funcional densidade perturbada, e suas densidades de estados, respectivamente [108]. Os círculos cheios em (a) são dados experimentais para o GaAs obtidos por espalhamento de nêutron [106]. ..... 47
- Figura 11** – (a) Espectros Raman para diferentes concentrações de Al na liga  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  (obtida por Feng et al [107]). Essa figura mostra os modos dos fônons LO1 do tipo-GaAs e LO2 do tipo-AlAs. Os modos TO do tipo-GaAs e do tipo-AlAs (denotados por TO1 e TO2, respectivamente) aparecem fracamente em alguns espectros. O pico que aparece em todos

os espectros próximo a $290 \text{ cm}^{-1}$ (36 meV), identificado por $\text{LO}_c$ , representa os fônons LO da camada “cap” de GaAs; b) Energia dos fônons ópticos em função da composição de alumínio na liga $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ . $\langle\omega_{\text{LO}}\rangle$ e $\langle\omega_{\text{TO}}\rangle$ representam a dependência da frequência efetiva dos fônons com a concentração de alumínio [107].	48
<b>Figura 12</b> – Constante de acoplamento de Fröhlich para os vales $\Gamma$ e X em função da concentração de alumínio [88].	50
<b>Figura 13</b> – (a) Espectros Raman em função da composição de alumínio em poços quânticos múltiplos de $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$ e no GaAs “bulk” para $T = 15 \text{ K}$ . O pico em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ (37,20 meV) está relacionado com o fônons LO da camada “buffer” do GaAs. Os outros dois picos tipo-GaAs e tipo-AlAs estão relacionados com a barreira de $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ [117]. (b) Variação da energia efetiva do fônons óptico com a composição de alumínio da barreira. A linha tracejada representa os cálculos realizados por Lee et al [118].	51
<b>Figura 14</b> – Taxa de espalhamento de diversos tipos de fônons existentes em poços quânticos: fônons ópticos de interface com simetria $S^+$ e $S^-$ , fônons ópticos confinados, fônons ópticos do modo half-space e a contribuição da taxa total de todos os tipos de modos com a largura do poço. A composição de alumínio é 0,3 e a temperatura é de 15 K [118].	53
<b>Figura 15</b> – “Gap” de energia, $E_g(0)$ , do GaAs em função da composição isotópica de Ga, obtido de medidas de refletividade a $T = 10 \text{ K}$ . A linha sólida mostra o ajuste dos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados [49].	59
<b>Figura 16</b> – Variação do “gap” de energia do GaAs “bulk” com a temperatura entre 2K – 280 K obtidas por Grilli et al [140] (círculo aberto), ajustada pelo modelo de Varshni [24] (linha tracejada). O “inset” mostra a região de baixa temperatura ( $T < 100\text{K}$ ).	64
<b>Figura 17</b> – Variação da energia de transição excitônica de buraco pesado ( $E_{\text{hh}}^{1s}$ ), do ZnS/GaAs com a temperatura no intervalo $10 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ (quadrado cheio), ajustada pela expressão (6.1-4) (linha contínua).	65
<b>Figura 18</b> – Dados experimentais da energia do éxciton livre (círculos vazios) e do “gap” de energia (triângulos vazios) do ZnS/GaAs em função da temperatura no intervalo de 10 K a 320 K [142]. As linhas contínuas são ajustes feitos pela Equação (6.1-7)	67

- Figura 19** – Comparação entre os ajustes feitos pela expressão de Varshni [24] (linha preta contínua) e as modificações propostas por Fernández et al [141] (Equação (6.1-4) – linha tracejada azul) e Tran et al [142] (Equação (6.1-7) – linha pontilhada vermelha). Os círculos vazios são os dados experimentais da variação do “gap” de energia do GaAs “bulk” com a temperatura no intervalo  $2\text{ K} \leq T \leq 280\text{ K}$ , digitalizados do trabalho de Grilli et al [140]. ..... 68
- Figura 20** – Ajuste do “gap” de energia do silício com a temperatura, empregando a Expressão (6.1-10). O ajuste foi realizado em duas regiões de temperatura: de 0 a 190 K, fornecendo  $E_g(T) = 1,1700 + 1,059 \times 10^{-5} T - 6,05 \times 10^{-7} T^2$ ; e de 150 K a 300 K, fornecendo  $E_g(T) = 1,1785 - 9,025 \times 10^{-5} T - 3,05 \times 10^{-7} T^2$ . ..... 69
- Figura 21** – “Gap” de energia do GaAs, obtido das amostras de poços quânticos (amostras A (o), B (+)) por Yu et al [68], e de Grilli et al [140] em função da temperatura e os ajustes usando a Expressão (6.1-13) (linha sólida). A linha tracejada corresponde a uma simulação utilizando a Expressão (6.1-1) com parâmetros  $E_g(0) = 1,5192\text{ eV}$ ,  $\beta = 204\text{ K}$  e  $\alpha_{\text{var}} = 5,405 \times 10^{-4}\text{ meV/K}$ . ..... 71
- Figura 22** – Comparação entre os ajustes realizados com polinômios de grau 2 [57] (linha tracejada vermelha) e grau 3 [144] (linha ponto-tracejado verde), e o modelo de Varshni [24] (linha preta contínua), em  $E_g(T)$  de GaAs “bulk” obtido por Grilli et al [140], no intervalo de 2 K – 280 K e com a Expressão (6.1-10) em duas regiões de temperatura: 2 K – 192 K (linha pontilhada ciano) e 150 K – 280 K (linha traço-pontilhada azul), adotando o mesmo procedimento de Bludau et al [57]. ..... 72
- Figura 23** – Comparação entre os ajustes da dependência do “gap” de energia do GaAs com a temperatura, pelos modelos de Varshni [24] (linha preta contínua) e Viña [26] (linha tracejada vermelha). Os dados experimentais foram obtidos através da técnica de fotoluminescência inicialmente publicados por Grilli et al [140] para o GaAs. .... 74

<b>Figura 24</b> – Curva de dispersão dos fônons para o GaAs; a linha contínua é calculada pela teoria do funcional densidade perturbada [108] e os pontos são dados experimentais obtidos por espalhamento de nêutrons [109]. Do lado direito da relação de dispersão é mostrada a densidade de estados (DOS) dos fônons. ....	76
<b>Figura 25</b> – Deslocamento do “gap” de energia do Silício amorfo (a-Si:H <sub>x</sub> ) em função da temperatura ajustado pela Equação (6.1-19) [150]. ....	78
<b>Figura 26</b> – Ajuste do “gap” de energia em função da temperatura com a Equação (6.1-22)[44]. ....	79
<b>Figura 27</b> – Comparação entre os ajustes realizados pelos modelos de Varshni [24] (linha contínua vermelha), Viña [26](linha tracejada preta), Pässler-p [31] (Linha contínua azul), Pässler-ρ [45] (Linha traço-pontilhada verde) e modelo Δ (linha ponto-tracejada ciano), na variação do “gap” de energia do GaAs “bulk” com a temperatura, obtida por Grilli et al [140], no intervalo de 2 K – 280 K. ....	93
<b>Figura 28</b> – Função característica $\eta_v(\xi)$ para três valores discretos de $v$ (2/3, 1 e 2). A série discreta de pontos pretos representa os valores da expressão original (exata) $\eta_v(\xi)$ , obtidos pela integração numérica da Equação (6.1-68). As linhas sólidas mostram os resultados da função aproximada (Equação (6.1-69)) com coeficientes $a_1(v)$ [Equação (6.1-70)], $a_2(v)$ [Equação(6.1-71)] e $a_3(v)$ [Equação (6.1-72)]. A função tipo Bose-Einstein, $\eta_B(\xi) = \coth(1/\xi) - 1$ (dispersão nula), é a curva tracejada. A linha traço-pontilhada é a função tipo Varshni [24], $\eta_v(\xi) = \xi^2/(1 + \xi)$ (dispersão excessivamente grande, maior que 1). ....	95
<b>Figura 29</b> – Curva de dispersão dos fônons calculada para o GaAs (a), AlAs (b), GaSb (c) e AlSb (d) por Giannozzi et al [161], e para o GaN (e) e AlN (f) calculada por Davidovy et al [162]. Do lado direito da relação de dispersão para cada material é mostrada, para efeito de comparação, a densidade de estados (DOS) dos fônons. ....	97
<b>Figura 30</b> – [25] (linha contínua azul) e de Viña [26] (linha tracejada vermelha), em $E_g(T)$ de GaAs “bulk” obtido por Grilli et al [140], no intervalo de 2 K – 280 K. ....	101

- Figura 31** – Dependência do “gap” de energia do PbS com a temperatura obtido por espectroscopia de absorção no intervalo de 2 K a 320 K. A linha sólida é obtida do ajuste dos dados usando a Equação(6.1-80) [168]. A linha tracejada, com uma inclinação de  $\sim 0,45$  meV/K, é uma extrapolação do ajuste linear para o modelo no limite de altas temperaturas..... 102
- Figura 32** – (a) coeficiente de dilatação térmica linear do InSb e do InAs em função da temperatura na região de baixas temperaturas [103]; (b) coeficiente de dilatação térmica do InP [96]..... 104
- Figura 33** – Variação do “gap” de energia indireto do diamante com a temperatura [158]. A linha contínua é a soma das contribuições da expansão térmica da rede (curva a) e a interação elétron-fônon (curva b) usando  $f(\omega) = c\omega g(\omega)$  ..... 107
- Figura 34** – Comportamento do coeficiente de expansão térmica linear,  $\alpha_{th}(T)$ , e a variação do “gap” de energia devido a expansão térmica da rede para o material GaAs.( a) dependência de  $\alpha_{th}$  do GaAs com a temperatura [170] e o ajuste feito por um polinômio de nono grau (linha sólida) [185]. (b) variação da energia  $\Delta E_{th}(T)$  definida pela equação (6.2-9) com a temperatura usando o coeficiente de expansão térmica dependente da temperatura,  $\alpha_{th}(T)$  (linha sólida) e usando  $\alpha_{th}(T = 300$  K) (linha traço-pontilhada)..... 109
- Figura 35** – Dependência das transições excitônicas do GaAs com a temperatura (quadrado). Os círculos e os triângulos representam os pontos experimentais após a subtração de  $\Delta E_{th}(T)$  usando  $\alpha_{th}(T)$  e  $\alpha_{th}(T = 300$  K), respectivamente. A linha sólida representa o ajuste usando o modelo Pässler-p [31] enquanto a curva tracejada/pontilhada representa o ajuste usando o modelo Pässler-p [45], após a subtração da contribuição da expansão térmica para o deslocamento do “gap” de energia com T. A inserção mostra que no intervalo de  $23$  K  $\leq T \leq 95$  K a curva de ajuste, obtida após a subtração da contribuição da expansão térmica usando o coeficiente  $\alpha_{th}(T)$ , está abaixo da curva de ajuste da dependência do “gap” de energia com T. Em T = 60 K, a diferença de energia entre estas curvas é máxima. .... 110

<b>Figura 36</b> – Representação esquemática dos perfis das bandas de condução e de valência, mostrando a energia de confinamento e a energia de localização para elétrons e buracos em relação aos “offsets” das bandas.....	116
<b>Figura 37</b> – Perfil da estrutura de bandas de um poço quântico. (a) os estados excitônicos estão abaixo da banda de condução e acima da banda de valência do material que constitui o poço; (b) os estados excitônicos estão entre o primeiro nível de energia eletrônico no poço quântico e a BC do material que forma a camada confinada.....	117
<b>Figura 38</b> – Perfis das bandas de condução e de valência e a função de onda eletrônica nos regimes de fraco confinamento: (a) Q3D-poço e (c) Q3D-barreira e no regime de forte confinamento: (b) Q2D.....	118
<b>Figura 39</b> – Os quadrados são resultados experimentais para o parâmetro que corresponde à interação elétron-fônon (d) para poços quânticos de GaAs e GaAs “bulk”. As linhas horizontais são resultados teóricos obtidos para poços quânticos com larguras menores de 200 Å (linha esquerda) e o “bulk” GaAs (linha direita) [83].....	120
<b>Figura 40</b> – Valores dos parâmetros de ajuste de Viña [26] (a, b) e Pässler tipo-p [31] (c, d) para o GaAs “bulk” (círculo vermelho) e a dependência desses parâmetros com a composição de Al em poços quânticos de $Al_xGa_{1-x}As$ (quadrados azuis – 60 Å, e vazios – 121 Å) e na liga $Al_xGa_{1-x}As$ (linha pontilhada) [39,47].....	122
<b>Figura 41</b> – Dependências dos parâmetros de ajuste da equação de Viña [26] com a concentração de Al para o poço de $Al_xGa_{1-x}As$ no intervalo de temperatura de 9 a 100 K e potência de excitação a 7,0 mW ( $\sim 16$ W/cm <sup>2</sup> ) [79]. O parâmetro $\alpha_B$ é obtido fazendo $\alpha_B \equiv S(T) = - (dE/dT)_{T \rightarrow \infty} \cong 2a_B/\Theta_B$ .....	124
<b>Figura 42</b> – Dependências dos parâmetros de ajuste da equação de Pässler tipo-p [31] com a concentração de Al para o poço de $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ no intervalo de temperatura de 9 a 100 K e potência de excitação a 7,0 mW ( $\sim 16$ W/cm <sup>2</sup> ) [79].....	125
<b>Figura 43</b> – Dependências dos parâmetros de ajuste do modelo Pässler tipo-p [45] com a concentração de Al para o poço de $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ no intervalo de temperatura de 9 a 100 K e potência de excitação a 7,0 mW ( $\sim 16$ W/cm <sup>2</sup> ) [79].....	126

<b>Figura 44</b> – Esquema da largura efetiva $L_z^*$ em um PQS. ....	128
<b>Figura 45</b> – Esquema dos efeitos da não parabolicidade da banda em PQS: A) deslocamento dos níveis de energia, com relação aos mesmos em uma banda perfeitamente parabólica; B) a região de mínimo da curvatura de dispersão (que corresponde à massa no plano perpendicular à direção z) é diferente com relação ao material “bulk” e C) a dispersão das sub-bandas (curva tracejada) sofre um desvio da curva parabólica (curva pontilhada). ....	130
<b>Figura 46</b> – Representação esquemática do processo de evaporação e deposição durante a epitaxia por feixe molecular dos compostos III-V. ....	135
<b>Figura 47</b> – (a) Representação esquemática da estrutura de cada poço quântico simples. (b) Representação do perfil de potencial dos poços quânticos. ....	137
<b>Figura 48</b> – Representação esquemática da termalização de elétron quente e recombinação radiativa com buracos ligados a aceitadores para o GaAs. A luz incidente de energia $h\nu_{ex}$ excita um par de elétron-buraco e a luminescência é emitida com energia de $h\nu_{PL}$ . Dois processos de espalhamento incluindo emissão de fônons ópticos LO ( $\hbar\omega_0$ ) e espalhamento elétron-elétron (indicados pela linha tracejada denominada e-e) são mostrados [73]. ....	139
<b>Figura 49</b> – Esquema da técnica de fotoluminescência: 1 – Refrigeração do laser, 2 – Laser de $Ar^+$ , 3 – Controlador do Laser, 4 – Prismas, 5 – Filtros de densidade neutra, 6 – Suporte para filtros, 7 – “Chopper”, 8 – Espelhos, 9 – Lente focalizadora, 10 – Lente coletora, 11 – Criostato, 12 – Sistema de vácuo, 13 – Compressor, 14 – Controlador de temperatura, 15 – Monocromador, 16 – Fotodetector, 17 – “Lock-in”, 18 – Motor de passo, 19 – Sistema de aquisição de dados. ....	140
<b>Figura 50</b> – Dados experimentais da dependência do “gap” do GaAs “bulk” com a temperatura no intervalo de temperatura de 280 K a 974 K, obtidos dos trabalhos de Panish et al [55], Shen et al [56] e Lautenschlager et al [46]. ....	143
<b>Figura 51</b> – Posição do pico da transição éxciton - buraco pesado no poço quântico de $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ com $x = 27\%$ em função da temperatura para várias potências de excitação [234]. ....	144
<b>Figura 52</b> – “bulk”, obtidos por Grilli et al [140] e os ajustes pelos modelos de Viña [26], Pässler-p [31] e Pässler-ρ [45]. Os ajustes foram feitos no intervalo de temperatura de 12 K a 280 K. ....	146

- Figura 53** – Dados experimentais da variação do “gap” de energia do GaAs “bulk” em função da temperatura no intervalo de temperatura de 2 K a 974 K, obtidos dos trabalhos de Grilli et al [140], Lautenschlager et al [46], Shen et al [56] e Panish et al [55]. A linha contínua corresponde ao ajuste linear feito com a Equação (6.1-1) no intervalo entre ~675 K e 974 K, extrapolada para a região de baixas temperaturas. .... 148
- Figura 54** – Curvas de  $E_g(T)$  dos dados de Grilli et al [140] no intervalo de 12 – 280 K, e medidas da variação do “gap” de energia com a temperatura no intervalo de ~294 – ~974 K dos trabalhos de Panish et al [55], Lautenschlager et al [46], Shen et al [56], e Johnson et al [59]. (a) Ajustes dos dados no intervalo de temperatura de 12 K - 280K pelos modelos de Viña [26], Pässler-p [31] e Pässler- $\rho$  [45] e suas extrapolações para  $T = 974$  K. (b) Ajustes pelos modelos de Viña [26], Pässler-p [31] e Pässler- $\rho$  [45] dos conjuntos I e II. Na inserção em b) é mostrado o perfil dos ajustes pelos modelos de Viña [26], Pässler-p [31] e Pässler- $\rho$  [45], dos dados de Grilli et al [140], a baixas temperaturas..... 152
- Figura 55** – Dependências dos parâmetros de ajuste do modelo de Viña [26] com o intervalo de temperatura para os conjuntos I) (estrela cheia) e II) (quadrado vazio). A linha tracejada é a extrapolação dos valores dos parâmetros, feita com valores retirados dos ajustes dos dados de Grilli et al [140] no intervalo de temperatura 12 K – 280 K. Os parâmetros  $E_{gB}$  e  $\alpha_B$  são calculados através das expressões  $E_{gB} = E_B - a_B$  e  $\alpha_B = 2a_B/\Theta_B$ , respectivamente. As incertezas destes parâmetros são estimadas através de cálculos de propagação de erros. .... 154
- Figura 56** - Dependências dos parâmetros de ajuste do modelo Pässler-p [31] com o intervalo de temperatura para os conjuntos I) (estrela cheia) e II) (quadrado vazio). A linha tracejada é a extrapolação dos valores dos parâmetros, feita com valores retirados dos ajustes dos dados de Grilli et al [140]. O parâmetro  $a_p$  é calculado pela expressão  $a_p = \alpha_p \Theta_p / 2$ , a incerteza deste parâmetro é estimada através de cálculos de propagação de erros..... 156

- Figura 57** – Dependências dos parâmetros de ajuste do modelo Pässler- $\rho$  [45] com o intervalo de temperatura para os conjuntos I) (estrela cheia) e II) (quadrados vazios). A linha tracejada é a extrapolação dos valores dos parâmetros, feita com valores retirados dos ajustes dos dados de Grilli et al [140]. Os parâmetros  $\Theta_r$  e  $a_\rho$  são calculados pelas expressões  $\Theta_r = \Theta_\rho(1 - 0,5\rho)$  e  $a_\rho = \alpha_\rho\Theta_r/2$ , as incertezas destes parâmetros são estimadas através de cálculos de propagação de erros. .... 157
- Figura 58** – Variação da dependência do “gap” energia do GaAs com a temperatura com relação à variação de temperatura no intervalo de  $\sim 330 - \sim 957$  K. A variação é obtida tomando-se o valor da diferença entre  $E_g(T)$  em duas temperaturas consecutivas e dividindo-a pela diferença entre estas temperaturas. O valor de T no eixo das abscissas é tomado como o valor médio entre as duas temperaturas correspondentes. .... 160
- Figura 59** – Espectros de fotoluminescência a temperatura de 12 K e potência de 7 mW da amostra #2409 (GaAs “bulk”) e dos poços quânticos de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  com diferentes espessuras. A linha vertical indica a posição do pico relacionado à transição excitônica da amostra #2409. .... 163
- Figura 60** – Espectros de fotoluminescência das amostras #2554 ( $L_z = 300 \text{ \AA}$ ), #2555 ( $L_z = 450 \text{ \AA}$ ), #2557 ( $L_z = 600 \text{ \AA}$ ) e #2558 ( $L_z = 750 \text{ \AA}$ ) com a variação da temperatura para a potência de 7 mW. .... 164
- Figura 61** – Energias de transição da amostra #2554 (linha vertical contínua - Laranja), resultados teóricos (linha vertical pontilhada - Azul), resultados encontrados na literatura (linhas verticais tracejadas - Cinza) e o “gap” de energia do GaAs como referência (linha ponto-tracejada - Vermelho). .... 166
- Figura 62** – Energias de transição das amostras #2555, #2557 e #2558 (linha vertical contínua - Laranja), resultados teóricos (linha vertical pontilhada - Azul), resultados encontrados na literatura (linhas verticais tracejadas - Cinza) e o “gap” de energia do GaAs como referência (linha vertical ponto-tracejada - Vermelho). .... 167
- Figura 63** – Espectro de fotoluminescência da amostra #2553 ( $150 \text{ \AA}$ ) à temperatura de 12K e potência de excitação de 7 mW. .... 168

<b>Figura 64</b> – Espectros de fotoluminescência da amostra #2553 ( $L_z = 150 \text{ \AA}$ ); a) com a variação da temperatura para a potência de 7 mW; b) com a variação da potência a temperatura de 12 K. ....	169
<b>Figura 65</b> – Deconvolução do espectro da amostra #2553 a 12 K e potência de excitação de 300 $\mu\text{W}$ . ....	171
<b>Figura 66</b> – Ajuste da intensidade integrada de PL em função da potência. (a) Pico P1; (b) Pico P2. ....	172
<b>Figura 67</b> – Energias da amostra #2553 (linha vertical contínua - Laranja), resultados teóricos (linha vertical pontilhada - Azul), resultados encontrados na literatura para poços com espessura em torno de 150 $\text{\AA}$ (linhas verticais tracejadas - Cinza) e o “gap” de energia do GaAs como referência (linha vertical ponto-tracejada - Vermelho). ....	174
<b>Figura 68</b> – Espectros de fotoluminescência a temperatura de 12 K e potência de 7 mW da amostra #2409 (GaAs “bulk”) e dos poços quânticos de $\text{Al}_{0,18}\text{Ga}_{0,82}\text{As}/\text{GaAs}$ com diferentes espessuras. A linha vertical indica a posição do pico relacionado à transição excitônica da amostra #2409. ....	175
<b>Figura 69</b> – Energia de recombinação de éxciton de buraco pesado ( $E_{\text{exc}}$ ): (a) Dados extraídos dos espectros de fotoluminescência mostrados na Figura 59, (b) Dados experimentais da referência [79] ( $L_z = 60 \text{ \AA}$ ) e dados teóricos de $E_{\text{exc}}$ (estrelas vazias) e da energia de ligação excitônica, $E_{\eta}$ , (quadrados cheios), obtidos pelo método MLC [86,87]. ....	177
<b>Figura 70</b> – Dependência da energia de transição excitônica relacionado aos buracos pesados, obtidos dos espectros de PL para todas as amostras de poços quânticos analisadas. As linhas conectando os dados experimentais são os ajustes realizados com o modelo Pässler-p [31] aplicado aos dados experimentais de $E_{\text{exc}}(T)$ . ....	178
<b>Figura 71</b> – Parâmetros relacionados aos ajustes realizados pelo modelo Pässler-p [31], mostrado na Figura 69, e para o GaAs “bulk”: (a) Energia de recombinação excitônica a $T = 0 \text{ K}$ ; (b) Energia média dos fônons na escala de temperatura; (c) curvatura de $E_{\text{exc}}(T)$ para $T \rightarrow \infty$ ; (d) parâmetro p. ....	179
<b>Figura 72</b> – Dimensionalidade (estrelas cheias) e o parâmetro $a_p$ que está relacionado com a intensidade da interação elétron-fônon (triângulos vazios) em função da largura dos poços quânticos. ....	180

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Energias dos fônons no GaAs, AlAs e  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . LO, TO, LA e TA são fônons ópticos longitudinal e transversal, e acústico longitudinal e transversal, respectivamente. O ponto da zona de Brillouin onde a energia é medida é indicado entre parênteses. Todas as energias estão em meV [73]. .....49
- Tabela 2** – Valores dos parâmetros empíricos obtidos do ajuste numérico da dependência do “gap” de energia e/ou da energia das transições excitônicas com a temperatura de vários materiais semicondutores elementares do grupo IV ou binários do grupo III-V e II-VI usando a Equação (6.1-48). Esses dados foram redigitalizados da Ref. [53]. De acordo com os valores de  $\Delta$  [Equação (6.1-39)], pode-se definir três regimes de dispersão:  $\Delta \geq 0,57$  (regime de grande dispersão);  $0,57 \geq \Delta \geq 0,3$  (regime de dispersão intermediária);  $\Delta \leq 0,3$  (regime de baixa dispersão).....87
- Tabela 3** – Parâmetros  $\alpha$ ,  $\Theta$  e  $v$  obtidos via ajuste dos dados experimentais de  $E_g(T)$  e/ou  $E_{exc}(T)$  para vários materiais semicondutores dos grupos IV, III-V e II-VI usando a Equação (6.1-73). É mostrada, também, a energia de renormalização a  $T = 0$ ,  $\alpha\Theta/2$ , a energia média dos fônons ( $\epsilon_{av} = k_B\Theta$ ) e a energia fonônica aparente, de corte,  $\epsilon_c$ . Os valores incluídos em parênteses são ainda muito incertos devido a escassez de dados experimentais (limitação para  $T < 300$  K). .....96
- Tabela 4** – Valores dos parâmetros empíricos obtidos do ajuste numérico da dependência do “gap” fundamental e/ou das transições excitônicas de vários materiais semicondutores do grupo IV, III-V, e II-VI usando a Equação (6.1-78). Estes dados foram redigitalizados da Ref. [54]. De acordo com os valores de  $\Delta$ , pode-se definir três regimes de dispersão:  $\Delta \geq 0,57$  (regime de grande dispersão);  $0,57 \geq \Delta \geq 0,3$  (regime de dispersão intermediária);  $\Delta \leq 0,3$  (regime de baixa dispersão). .....100

<b>Tabela 5</b> – Grupo de parâmetros obtidos de ajustes de $E_{exc}(T)$ em pontos quânticos de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ para $x = 0,6$ e $x = 1$ pelo modelo de Dois Osciladores [25] Equação (6.1-78) e modelo Pässler-v [160] Equação (6.1-73), no intervalo de 2 K – 100 K para $InGaAs/GaAs$ e 2 K – 120 K para $InAs/GaAs$ .	103
<b>Tabela 6</b> - Valores otimizados dos parâmetros dos modelos de Viña [26] e Pässler-p [31], obtidos do ajuste da dependência das transições excitônicas do binário $GaAs$ , levando em consideração a contribuição da expansão térmica.	111
<b>Tabela 7</b> – Valores das somas das energias de confinamento de elétrons ( $E_1^e$ ) e buracos ( $E_1^{hh}$ ) comparados com valores da energia de ligação excitônica em poços quânticos de $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$ com espessuras de 150 Å, 300 Å e 450 Å.	118
<b>Tabela 8</b> – Valores da contribuição da interação elétron-fônon (IEF) e da expansão térmica da rede (ETR) para a variação do “gap” de energia do $GaAs$ “bulk” em função da variação da massa isotópica média, e o total ( $\partial E_g/\partial \langle M_{Ga} \rangle$ ); Valores da energia de renormalização do “gap” energia devido à variação da massa isotópica média, contribuições da IEF e da ETR e o total ( $\Delta E(0)$ ) (exp – experimental e teo - teórica).	149
<b>Tabela 9</b> – Valores dos parâmetros de ajuste de $E_g(T)$ e suas respectivas incertezas para os modelos de Viña [26] ( $E_{gB}(0)$ , $E_B$ , $\Theta_B$ , $a_B$ , $\alpha_B$ ), Pässler-p [31] ( $E_{gp}(0)$ , $\Theta_p$ , $a_p$ , $\alpha_p$ , $p$ , $\Theta_p^{ef}$ , $a_p^{ef}$ ) e Pässler- $\rho$ [45] ( $E_{gp}(0)$ , $\Theta_r$ , $a_p$ , $\alpha_p$ , $\rho$ ), nos intervalos de 2 K - 103 K, 2 K - 280 K e 2 K - 974 K para o conjunto I) e 2 K - 957 K para o conjunto II). Na última coluna é mostrada a invariância ( $S^2$ ) no ajuste da curva de $E_g(T)$ em cada intervalo de temperatura para cada modelo de ajuste.	153
<b>Tabela 10</b> – Energia de transição inter-banda de buraco leve (e1-lh1), energias de transição excitônica de buraco pesado – n-hh e de buraco leve – n-lh) e a energia de ligação excitônica $E_n$ , para o primeiro nível excitônico; e os dados experimentais da emissão das amostras #2554, #2555, #2557 e #2558.	165
<b>Tabela 11</b> – Energia de Transição e de ligação excitônica (X) e biexcitônica (XX) no poço de 150 Å com $x = 0,18$ , para o primeiro e segundo nível de buraco pesado (hh) e leve (lh).	173

**Tabela 12** – Relação dos picos das amostras de poços quânticos e a transição óptica associada..... 174

**Tabela 13** – Valores dos parâmetros de ajuste de  $E_{exc}(T)$  do modelo Pässler-p [31] e suas respectivas incertezas, e a dimensionalidade para os poços quânticos e para o GaAs “bulk”..... 181

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	22
<b>2 SEMICONDUTORES VOLUMÉTRICOS E POÇOS QUÂNTICOS</b> .....	30
2.1 SEMICONDUTORES VOLUMÉTRICOS .....	30
2.1.1 “Gap” de Energia.....	30
2.1.2 Éxcitons .....	32
2.2 POÇOS QUÂNTICOS .....	34
2.2.1 Níveis de Energia .....	36
2.2.2 Transição Interbanda (recombinação do par e-h).....	39
2.2.3 Éxcitons .....	40
2.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO “GAP” DE ENERGIA E NA ENERGIA DAS TRANSIÇÕES EXCITÔNICAS.....	43
2.4 INFLUÊNCIA DA MASSA ISOTÓPICA NO “GAP” DE ENERGIA E NA ENERGIA NAS TRANSIÇÕES EXCITÔNICAS A BAIXAS TEMPERATURAS .....	54
<b>3 MODELOS DE AJUSTE</b> .....	61
3.1 MODELOS SEM DILATAÇÃO TÉRMICA.....	62
3.1.1 Modelos Empíricos.....	63
3.1.1 A Modelo de Varshini .....	63
3.1.1 B Modelos Polinomiais .....	68
3.1.2 Modelos Semi-Empíricos .....	73
3.1.2 A Modelo de Viña .....	73
3.1.2 B Modelo de Cody.....	77
3.1.2 C Modelo de O’Donnell .....	78
3.1.2 D Modelos de Pässler .....	80
3.1.2 D I Função Espectral Linear.....	85
3.1.2. D II Modelo tipo-p.....	86
3.1.2. D III Modelo tipo-p .....	89
3.1.2 D IV Modelo tipo- $\Delta$ .....	92
3.1.2 D V Modelo Tipo-v .....	93

3.1.2 E Modelo de N osciladores.....	96
3.2 MODELOS COM DILATAÇÃO TÉRMICA.....	103
3.2.1 Modelo de Manoogian e Leclerc.....	105
3.2.2 Modelo de Collins.....	106
3.2.3 Modelo com Correção Termodinâmica.....	107
<b>4 CONFINAMENTO EM POÇOS QUÂNTICOS.....</b>	<b>114</b>
4.1 DIMENSIONALIDADE EM PQS: O MODELO MLC.....	127
<b>5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E AMOSTRAS.....</b>	<b>134</b>
5.1 TÉCNICA DE CRESCIMENTO EPITAXIAL POR FEIXE MOLECULAR (MBE).....	134
5.2 AMOSTRAS.....	136
5.3 A TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....	137
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>142</b>
6.1 ESTUDO DA VARIAÇÃO DO “GAP” DE ENERGIA DO <i>GaAs</i> EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NA REGIÃO DE ALTAS TEMPERATURAS, USANDO OS MODELOS DE VIÑA, PÄSSLER- <i>P</i> E PÄSSLER- $\rho$ , EM FUNÇÃO DO INTERVALO DE AJUSTE.....	142
6.2 ESTUDO DO EFEITO DE CONFINAMENTO NO COMPORTAMENTO DA INTERAÇÃO ELÉTRON-FÔNON, ATRAVÉS DA ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE AJUSTE DO MODELO PÄSSLER- <i>P</i> EM POÇOS QUÂNTICOS.....	162
6.2.1 Análise dos Espectros de Fotoluminescência.....	162
<b>7 CONCLUSÃO.....</b>	<b>184</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>187</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>201</b>
<b>ANEXO A - Artigos Publicados Relacionados à Tese.....</b>	<b>202</b>
<b>ANEXO B - Participação em Eventos.....</b>	<b>203</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades de materiais semicondutores teve um papel importante no desenvolvimento tecnológico do século XX. Esses materiais, tipicamente formados por elementos da coluna IV e compostos III-V e II-VI da tabela periódica, permitem a criação de uma série de dispositivos como fotodiodos [1], lasers [2,3], células solares [4], etc. O domínio das propriedades semicondutoras nos levou a era da informatização e o silício, elemento da família IV, tornou-se a base da eletrônica moderna devido ao seu transporte eficiente de cargas e por ser um elemento relativamente abundante na natureza. No entanto, por possuir “gap” indireto, o silício tem pouca eficiência em emissões ópticas [5,6] e materiais de “gap” direto como *GaAs* são mais interessantes para a aplicação em dispositivos optoeletrônicos como os lasers.

Com o progresso das técnicas de síntese de materiais semicondutores como a epitaxia por feixe molecular – MBE (“Molecular Beam Epitaxy”), deposição por vapor químico de metal-orgânico – MOCVD (“Metal Organic Chemical Vapour Deposition”) e suas variações, tornou-se possível o crescimento de diversos tipos de materiais semicondutores simples como o *Ge*, o *Si*, materiais compostos como o *GaAs*, *Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As*, *In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As*, *AlGaAsSb*, *AlGaInAs*, *GaInAsNSb* [7], etc. e uma variedade de heteroestruturas semicondutoras de baixa dimensionalidade como poços quânticos de *Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs*, *In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs*, *In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/InGaAlAs:Si*, *GaInAsNSb/GaAs* [7], etc. Esses materiais e heteroestruturas são crescidos em escala nanométrica com um alto grau de controle da sua composição química e da sua estrutura, possibilitando a manipulação de propriedades físicas como o “gap” de energia e o parâmetro de rede. Isso é fundamental para a fabricação de dispositivos ópticos de alta eficiência.

Uma das propriedades essenciais para o bom desempenho dos dispositivos semicondutores é o comportamento do “gap” de energia fundamental  $E_g$  e/ou da energia das transições excitônicas  $E_{exc}$  com a pressão e a temperatura. A estabilidade térmica do comprimento de onda de lasers, por exemplo, é uma importante característica requerida para fontes de luz laser para comunicação em fibras ópticas, principalmente no sistema WDM (do inglês, Wavelength-Division-Multiplexing) [8-11]. Nesse sistema a variação do comprimento de onda dos lasers com a variação da temperatura se dá pela dependência do “gap” de energia com a temperatura dos materiais semicondutores que os constituem. Em

geral, em materiais semicondutores volumétricos (“bulk”) de “gap” direto e em heteroestruturas, os processos de emissão e absorção a baixas temperaturas são dominados por éxcitons. Em semicondutores “bulk” como o binário *GaAs*, é possível observar o pico de emissão relacionado aos éxcitons até a temperatura de  $\sim 100$  K. Já em poços quânticos como, por exemplo, *Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs* as transições excitônicas dominam até a temperatura ambiente devido ao aumento da energia de ligação excitônica resultante do confinamento.

A análise das propriedades de materiais semicondutores e de estruturas de materiais semicondutores é realizada, geralmente, através de técnicas ópticas como Fotoluminescência (PL) [12,13], Fotoluminescência de Excitação (PLE) [14], Fotorefletância (PR) [15,16], entre outras. Essas 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. Com essas técnicas é possível, ainda, analisar a influência da temperatura no “gap” de energia ou na energia das transições excitônicas tanto em ligas semicondutoras quanto em heteroestruturas.

O conhecimento dos mecanismos físicos que causam o decréscimo do “gap” de energia e da energia de transição excitônica com a temperatura data do início da segunda metade do século passado [17-19]. Desses estudos sabe-se que esse decréscimo ocorre devido a dois mecanismos distintos: a interação elétron-fônon (IEF) e a expansão térmica da rede (ETR), sendo que a IEF tem a maior contribuição no decréscimo do “gap” de energia ou da energia das transições excitônicas com a temperatura. Contudo, a obtenção de modelos que culminem em expressões de ajuste para  $E_g(T)$  e  $E_{exc}(T)$  que forneçam parâmetros relacionados com estes mecanismos ainda continua sendo alvo de discussão na literatura científica [18-33]. Alguns desses modelos são puramente empíricos, servindo apenas para ajustar os dados experimentais sem qualquer significado físico dos parâmetros obtidos através dos ajustes. Dentre os modelos empíricos o mais utilizado é o modelo de Varshni proposto em 1967 [24], que, devido à sua simplicidade, tem sido sistematicamente utilizado, mesmo hoje em dia, para ajustar os dados experimentais em materiais e heteroestruturas tais como *InAlAs* [34,35], *InGaAsP* [36], *InGaAlAs* [37], *GaN* [38] e poços quânticos de *Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As/GaAs* [39] *GaInNAs/GaAs* [40-42] e de *InGaAs/AlAsSb* [43], etc. Outros modelos, entretanto, são semi-empíricos contendo em suas estruturas a distribuição estatística de Bose-Einstein para os fônons, considerando a interação elétron-fônon como o único mecanismo responsável pelo decréscimo da energia das transições ópticas com o aumento da temperatura. Uma vez que a interação elétron-fônon e a expansão térmica da rede apresentam uma forma analítica

semelhante [44], os modelos semi-empíricos “carregam” implicitamente a contribuição da expansão térmica da rede. Porém, por ter um pequeno efeito no comportamento de  $E_{g,exc}(T)$ , a contribuição da ETR pode ser desprezada em comparação à contribuição da IEF principalmente na região de baixas temperaturas ( $T < 150$  K). Dentre os modelos semi-empíricos, destacam-se o modelo de Viña [26] (1984) e os modelos de Pässler (tipo- $p$  [31] e tipo- $\rho$  [45]). Utilizando esses modelos foram obtidos ajustes de boa qualidade para a variação do “gap” de energia ou da energia das transições excitônicas em função da temperatura em materiais elementares como *Si* [29], compostos binários como *InP* [30], *GaAs* [31,46] e *CdS* [28] e em poços quânticos como  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  [27,39,47].

Atualmente, devido à possibilidade de preparação de semicondutores com controle da proporção isotópica de seus componentes, é crescente o estudo de propriedades como o “gap” de energia em materiais semicondutores “bulk”, não somente em função da temperatura, mas também, em função da variação da massa isotópica,  $M$  [48-51]. A altas temperaturas o “gap” de energia independe de  $M$ . Já em baixas temperaturas o “gap” de energia é proporcional a  $M^{1/2}$  [51], o que possibilita o estudo dos efeitos da composição isotópica sobre propriedades como a constante de rede, a constante dielétrica, o calor específico e o “gap” de energia em uma grande variedade de semicondutores IV, III-V e II-VI [52]. Análises da variação do “gap” de energia em função de  $M$  nos permitem obter a energia de renormalização do “gap” devido à interação elétron-fônon, em função da massa isotópica a  $T = 0$  K [ $\Delta E(0)$ ]. Essa energia é conhecida como energia de ponto-zero e em semicondutores corresponde à diferença entre a energia do sistema cristalino com os átomos supostamente fixos em suas posições de equilíbrio, isto é, o “gap” de energia não renormalizado [ $E(0)$ ], e o “gap” de energia renormalizado [ $E_g(0)$ ], a  $T = 0$  K. Essa relação entre  $\Delta E(0)$  e o “gap” de energia nos permite estimar o valor da energia de ponto-zero de duas maneiras distintas; uma através da variação da massa isotópica e outra utilizando os modelos de ajuste de  $E_g(T)$  como os de Viña [26] e Pässler [31,45], fazendo-se ajustes em intervalos de temperatura relativamente grandes, de  $T \ll \Theta_D$  (sendo  $\Theta_D$  a temperatura característica de Debye do material) a  $T \gg \Theta_D$  e extrapolando os resultados para  $T = 0$  K.

Uma descrição do comportamento geral de  $E_g(T)$  e extrapolações confiáveis para altas temperaturas somente devem ser feita a partir de um conjunto de dados de medidas realizadas até a temperatura de Debye ou um pouco mais acima [53]. Entretanto, a temperatura de Debye de vários materiais é relativamente alta (*C*, por exemplo, possui  $\Theta_D = 1880$  K) [53]; *AlN*,  $\Theta_D = 1020$  K e *GaN*,  $\Theta_D = 870$  K [54]) e existe uma certa escassez de dados para vários

materiais nesta região de temperatura ( $T \geq \Theta_D$ ). No caso do *GaAs*, por exemplo, os dados experimentais geralmente empregados para a descrição de  $E_g(T)$  a altas temperaturas [46,55,56] em vários textos ligados ao tema [20,53], são em pequeno número e apresentam grande dispersão, o que não permite a visualização adequada de um comportamento eventualmente não linear de  $E_g(T)$ , como já alertado na literatura [57]. Devido a isso, grande parte dos trabalhos na literatura utiliza extrapolações de  $E_g(T)$  de baixas para altas temperaturas com base apenas em ajustes feitos na região de baixas temperaturas. Em geral os modelos de ajuste de  $E_{g,exc}(T)$  são fundamentados em aproximações no emprego da teoria de perturbação para o tratamento das interações elétron-fônon, mantendo somente termos de segunda ordem proporcionais a  $\langle u^2 \rangle$ , que por sua vez, a altas temperaturas, é proporcional a  $T$ . A inclusão de termos de maior ordem, não considerados na aproximação linear, podem levar a maiores potências de  $T$  na dependência das transições ópticas com a temperatura na região de altas temperaturas e conseqüentemente a uma descrição mais precisa de  $E_g(T)$ . Devido à aproximação linear do comportamento do “gap” de energia com a temperatura descrito pelos modelos de ajuste e a falta de dados experimentais a altas temperaturas, procedimentos de extrapolação de  $E_g(T)$  de baixas para altas temperaturas e, inversamente, de altas para baixas temperaturas ( $T = 0$ ), não são exatos. Esses fatores podem levar a cálculos errôneos sobre a contribuição da interação elétron-fônon ou expansão térmica da rede para a mudança do “gap” de energia com a temperatura, acarretando em valores incorretos para grandezas físicas [48] como  $\Delta E(0)$ . Isso pode explicar a relativamente grande dispersão de valores de  $\Delta E(0)$  encontrados para o *GaAs* obtidos por estimativas a partir da substituição isotópica, comparados com os obtidos pela técnica de extrapolação linear, ou com os obtidos por cálculos teóricos [48,52,58]; bem como resultados pouco consistentes para os parâmetros de ajuste dos diferentes modelos em vários materiais com temperatura de Debye alta. Portanto, um estudo sistemático comparando a variação dos parâmetros dos modelos de Viña [26], Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45], em diferentes intervalos de temperatura e incorporando dados experimentais até então desprezados na literatura [59] na região de temperaturas acima da ambiente pode contribuir para essa discussão.

Em geral, tanto em materiais “bulk” como em heteroestruturas semicondutoras, o “gap” de energia e a energia das transições excitônicas decrescem com o aumento da temperatura. Em heteroestruturas como poços quânticos discute-se ainda, se o comportamento da energia dessas transições com a temperatura está associado essencialmente ao comportamento do material “bulk” que forma o poço ou se o confinamento propiciado pela existência de barreiras (feitas de material diferente do material que forma o poço) leva a um

comportamento diferenciado do definido pela estrutura como um todo. Em alguns trabalhos observou-se que a energia das transições ópticas em poços quânticos decresce com o aumento da temperatura de maneira semelhante à que ocorre no “bulk” que forma o poço [27,60-67]. Em contrapartida, em outros trabalhos foi observado que, devido à presença das barreiras, a dependência da energia das transições ópticas com a temperatura é diferente daquela apresentada no material “bulk” [39,47,68-70]. Existem, portanto, alguns resultados contraditórios com relação à dependência das transições ópticas com a temperatura em poços quânticos.

Em poços quânticos, os efeitos de confinamento e de superfície levam a propriedades eletrônicas e ópticas singulares, que os diferenciam do comportamento do material tipo “bulk”. Tipicamente, elétrons e buracos estão em regime de confinamento quando a espessura do poço ( $L_z$ ) é da ordem ou menor que o diâmetro excitônico,  $2r_B$ , sendo  $r_B$  o raio excitônico de Bohr do material que constitui o poço [71,72]. No binário *GaAs*, por exemplo, para constante dielétrica relativa  $\epsilon_r = 12,4$  e massa reduzida efetiva  $\mu^* = 0,056 m_0$ , sendo  $m_0 = 9,11 \times 10^{-31}$  kg [73], podemos estimar  $r_B \approx 120 \text{ \AA}$  ( $2r_B = 240 \text{ \AA}$ ), portanto, nesse material o confinamento dos portadores de carga em poços quânticos com espessura de poço inferior ao raio excitônico do “bulk” ( $L_z = 240 \text{ \AA}$ ), produz efeitos como aumento da energia de ligação excitônica. O confinamento de éxcitons pode ser dividido em dois regimes: regime de fraco confinamento, onde a largura do poço quântico ( $L_z$ ) é muito maior que o tamanho efetivo do raio excitônico ( $r_B$ ) e regime de forte confinamento, sendo  $L_z \sim r_B$  [74]. No primeiro, o confinamento do centro de massa excitônico entre as interfaces do poço quântico domina as propriedades excitônicas, enquanto no segundo o confinamento individual de cada portador de carga (elétron e buraco), em seu respectivo potencial, torna-se mais evidente e passa a dominar as propriedades ópticas e elétricas da heteroestrutura.

Em materiais e heteroestruturas semicondutoras, a interação elétron-fônon é um mecanismo fundamental; importante, por exemplo, para a determinação da mobilidade eletrônica em diversos dispositivos de aplicação prática, sendo que quanto menor a IEF, maior a mobilidade eletrônica [75-78]. A interação elétron-fônon, como principal mecanismo de decréscimo da energia das transições ópticas com a temperatura, pode ser estudada também, através de modelos semi-empíricos de ajuste de  $E_{g,exc}(T)$  como os modelos de Viña [26], Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45], que “carregam” em sua estrutura parâmetros que estão direta ou indiretamente relacionados com esta interação. Esses modelos permitem estudar, por exemplo, os efeitos de confinamento sobre a interação elétron-fônon quando passamos de um sistema

“bulk” para um sistema de baixa dimensionalidade como poços quânticos [39,79]. Apesar disso, a maioria dos trabalhos dedicados ao assunto não tem aplicado esses modelos no sentido de estudar a interação elétron-fônon via ajustes das energias das transições ópticas com a temperatura, concentrando-se na análise da mobilidade eletrônica [75-78,80-82].

Quando passamos do material “bulk” para o poço quântico, a energia média dos fônons e a intensidade da interação entre elétrons e fônons sofrem fortes alterações, as quais estão intimamente ligadas com presença das barreiras no poço quântico. Comparações sistemáticas da energia média dos fônons e da intensidade da interação elétron-fônon entre sistemas de baixa dimensionalidade e materiais “bulk” podem trazer informações sobre esses parâmetros, que têm importantes implicações sobre propriedades elétricas e ópticas da heteroestruturas. Os trabalhos encontrados na literatura que fizeram estudos comparativos entre a interação elétron-fônon em poços quânticos e em “bulk” que mais interessam para os nossos objetivos são o de Rudin et al [83], analisando ajustes da meia largura a meia altura com a temperatura – HWHM(T) e os de Lourenço et al [39] e da Silva et al [79], ambos analisando  $E_{g,exc}(T)$ . Rudin et al [83] obtiveram, teóricamente, que em poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  a interação elétron-fônon é aproximadamente cinco vezes menor que no  $GaAs$  “bulk”. Lourenço et al [39] estudaram poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  com concentrações de  $Al$  na barreira de 18%, 30% e 40% e espessuras de  $\sim 60$  Å e 121 Å, até a temperatura de 300 K e observaram que a IEF nos poços quânticos decresce com o aumento da concentração de alumínio até um mínimo em  $\sim 18\%$ , crescendo posteriormente para concentrações maiores. Esse decréscimo na interação elétron-fônon também foi observado por da Silva et al [79]. Esses últimos autores analisaram o efeito de confinamento sobre a interação elétron-fônon no intervalo de temperatura de 10 K a 100 K, variando a concentração de alumínio em poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  de 5% a 35% e espessuras de  $\sim 60$  Å, e obtiveram que em poços quânticos a interação de elétron com fônons acústicos é três vezes menor que no  $GaAs$  “bulk”.

Apesar dos resultados expressivos apresentados nos trabalhos de Rudin et al [83], Lourenço et al [39] e da Silva et al [79], não houve um estudo sistemático sobre os efeitos de confinamento envolvendo a variação da largura de poços quânticos. Rudin et al [83] utilizaram dados experimentais de poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  com variadas espessuras, obtidos a partir de diferentes técnicas experimentais e de diferentes autores. Lourenço et al [39] e da Silva et al [79] analisaram somente poços quânticos estreitos -  $\sim 60$  Å e  $\sim 121$  Å com pouca variação, portanto, na largura do poço. A espessura do poço quântico

é um parâmetro crítico quando se estuda os efeitos de confinamento sobre a interação elétron-fônon. Em poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  os efeitos de confinamento devido à largura do poço quântico afetam fortemente o comportamento dos portadores de carga e os fônons ópticos. Já os fônons acústicos, devido à similaridade na sua relação de dispersão entre o  $GaAs$  e o  $Al_xGa_{1-x}As$ , praticamente não são confinados e, portanto, sofrem menos os efeitos das barreiras. Os fônons acústicos são importantes, pois dominam o processo de interação elétron-fônon até temperaturas de aproximadamente 150 K. Portanto, fazendo-se ajustes de  $E_{exc}(T)$  com um modelo de ajuste adequado, é possível estudar os efeitos de confinamento sobre a interação elétron-fônon acústico variando-se a largura do poço quântico para  $T \leq 100$  K. De acordo com o trabalho de da Silva et al [79], o modelo mais adequado para esse estudo é o modelo Pässler- $p$  [31]. Esse modelo além de fornecer ajustes de  $E_g(T)$  de boa qualidade, é simples e contabiliza de forma mais precisa a contribuição dos fônons acústicos em materiais “bulk” e poços quânticos. A comparação dos parâmetros de ajuste entre os poços quânticos e materiais “bulk” possibilita uma análise quantitativa sobre a interação elétron-fônon em sistemas de baixa dimensionalidade.

Em geral problemas envolvendo sistemas de baixa dimensionalidade são tratados como se estes sistemas fossem Inteiro-Dimensionais. Poços quânticos, por exemplo, são considerados como sendo estruturas perfeitamente bidimensionais (2D), contudo, eles possuem uma dimensão fracionária, devido a serem estruturas, na realidade, quase-bidimensionais [84]. Para estudar as propriedades de éxcitons confinados em sistemas com dimensão fracionária, He et al [85] e Henry Mathieu et al [86,87] elaboraram cálculos capazes de fornecer a energia de ligação excitônica ( $E_\eta$ ) e a dimensionalidade ( $\gamma$ ) nestes sistemas. He et al [85] desenvolveram o *Modelo do Espaço Dimensional Fracionário* capaz de fornecer uma boa descrição da dinâmica excitônica em sistemas de baixa dimensionalidade. Utilizando o Modelo do Espaço Dimensional Fracionário, Mathieu et al [86] desenvolveram um modelo analítico livre de parâmetros de ajuste, conhecido como MLC, que fornece a dimensionalidade efetiva e energia de ligação excitônica em poços quânticos simples. Este modelo inclui correções devido à não parabolicidade da banda de condução, efeito das cargas imagem e à diferença entre parâmetros como a constante dielétrica, massa efetiva, etc. entre os materiais do poço e das barreiras. Em sistemas tridimensionais (3D) tem-se dimensionalidade  $\gamma = 3$ ; com a introdução das barreiras, formando um poço quântico, tem-se  $\gamma < 3$ , tendendo a 2 com a diminuição da largura do poço.

Portanto, dependendo de características físicas como espessura dos poços e altura das barreiras, em poços quânticos a dimensionalidade situa-se no intervalo  $2 < \gamma < 3$ .

Neste trabalho analisamos, primeiramente, os modelos de Viña [26], Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45], através de um estudo sistemático do comportamento de seus parâmetros de ajuste, utilizando dados experimentais de  $E_g(T)$  do *GaAs* “bulk”, considerando vários intervalos de temperatura. Esse estudo nos permitiu, ainda, fazer uma análise comparativa dos valores da energia de renormalização do “gap” a  $T = 0$  K (energia de ponto zero) obtidos por variação da massa isotópica e por variação do “gap” de energia com a temperatura. Em seguida realizamos um estudo comparativo entre os efeitos de confinamento sobre a interação elétron-fônon acústico em poços quânticos de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  e em *GaAs* “bulk” (material constituinte do poço) através de ajustes de  $E_{exc}(T)$  pelo modelo Pässler- $p$  [31].

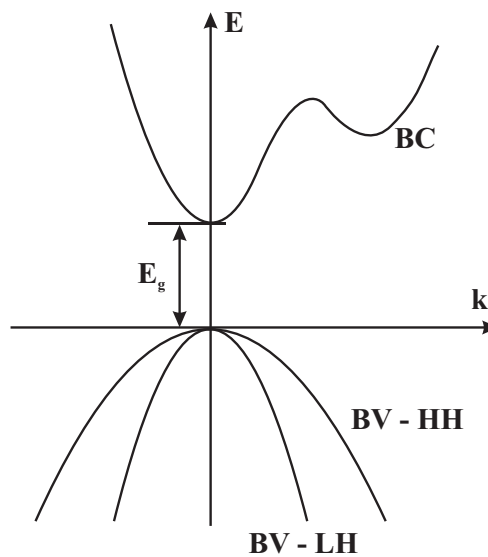
A seqüência deste trabalho está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2 é apresentada uma revisão sobre algumas propriedades fundamentais de materiais e heteroestruturas semicondutoras. No Capítulo 3 apresentamos uma revisão sobre os diferentes modelos de ajuste da energia das transições ópticas em função da temperatura existentes na literatura. No Capítulo 4 apresentamos um estudo sobre os efeitos de confinamento de portadores em poços quânticos e os resultados mais expressivos da literatura. No capítulo 5 apresentamos a técnica de fotoluminescência e os procedimentos experimentais. O Capítulo 6 é destinado às análises e discussão dos resultados. No Capítulo 7 apresentamos as conclusões gerais e possíveis extensões deste trabalho.

## 2 SEMICONDUTORES VOLUMÉTRICOS E POÇOS QUÂNTICOS

### 2.1 SEMICONDUTORES VOLUMÉTRICOS

#### 2.1.1 “Gap” de Energia

Uma das características mais importantes em materiais semicondutores é o “gap” de energia, diferença em energia entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência, como ilustrado na Figura 1.



**Figura 1** – Perfil esquemático da estrutura de bandas eletrônica para um material de “gap” direto.

No binário *GaAs* esses extremos ocorrem no ponto  $\Gamma$  e o “gap” é chamado de *direto*; com valor de 1,5192 eV para  $T = 2$  K e 1,425 eV para  $T = 300$  K [73]. No binário *AlAs* o fundo da banda de condução está localizado no ponto X e não coincide com a posição do topo da banda de valência, localizado no ponto  $\Gamma$ . Nesse caso o “gap” é dito *indireto*, com valor de 2,250 eV para  $T = 4$  K e 2,168 eV para  $T = 300$  K [73]. Na liga ternária  $Al_xGa_{1-x}As$  o “gap” é direto até concentrações de Al de aproximadamente 40%. Para concentrações maiores o “gap” torna-se indireto, tendendo ao *AlAs*. Para obtermos a

dependência do “gap” de energia do  $Al_xGa_{1-x}As$  com a concentração de alumínio devemos utilizar os termos de “bowing”, de modo que:

$$E_g^{Al_xGa_{1-x}As}(x) = xE_g^{AlAs} + (1-x)E_g^{GaAs} - x(1-x)C^{AlGaAs} \quad (6.3-1)$$

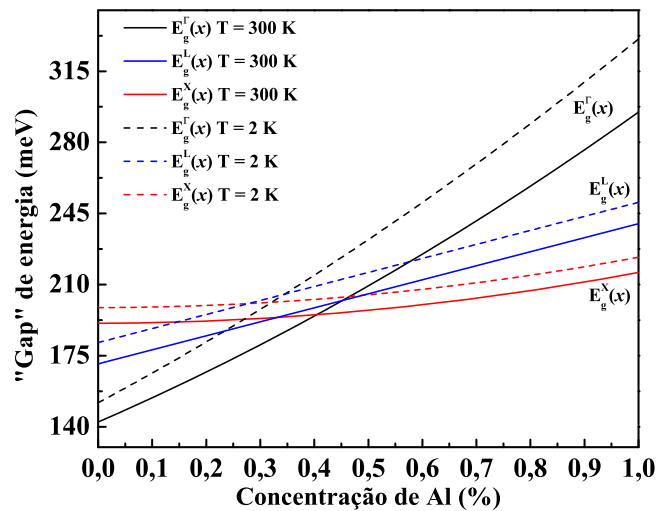
sendo  $E_g^{AlGaAs}$  o “gap” do  $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $E_g^{AlAs}$  o “gap” do  $AlAs$ ,  $E_g^{GaAs}$  o “gap” do  $GaAs$  e  $C^{AlGaAs}$  a constante de “bowing” para o ternário em análise. Considerando os valores do termo de “bowing” para os três principais vales da banda de condução ( $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$ ), obtidos por S. Adachi [88] pode-se obter  $E_g(x)$  para o  $Al_xGa_{1-x}As$  à temperatura de 300 K (em meV) pelas expressões:

$$\begin{aligned} E_g^\Gamma(x) &= 1420 + 1155x + 370x^2 \\ E_g^X(x) &= 1910 + 5x + 245x^2 \\ E_g^L(x) &= 1710 + 690x \end{aligned} \quad (6.3-2)$$

Considerando ainda, de acordo com S. Adachi [88], que as constantes de “bowing” não dependem da temperatura, tem-se em  $T = 2$  K (em meV):

$$\begin{aligned} E_g^\Gamma(x) &= 1519,4 + 1420x + 370x^2 \\ E_g^X(x) &= 1987 + 3x + 245x^2 \\ E_g^L(x) &= 1815 + 690x \end{aligned} \quad (6.3-3)$$

Na Figura 2 é apresentado o comportamento do “gap” em função da concentração de alumínio para  $T = 300$  K e  $T = 2$  K, obtido através das Equações (6.3-2) e (6.3-3).



**Figura 2** – Variação do “gap” de energia da liga ternária  $Al_xGa_{1-x}As$  com a concentração de alumínio para os vales  $\Gamma$ ,  $L$  e  $X$ . As curvas representam o comportamento do “gap” de energia direto (vale  $\Gamma$ ) e indireto (vales  $L$  e  $X$ ) em função da concentração de alumínio para  $T = 300$  K (curvas sólidas) e  $T = 2$  K (curvas tracejadas).

Embora o  $Al_xGa_{1-x}As$  seja um material muito estudado, existem na literatura diferentes expressões para  $E_g^\Gamma$  e  $E_g^X$ . Isto ocorre em função da dispersão de valores encontrados para os termos de “bowing” e para os valores dos “gaps” obtidos por diferentes técnicas [88-90]. Entretanto, geralmente considera-se que a transição de “gap” direto para indireto está no intervalo  $0,40 < x < 0,45$  para  $T = 300$  K [89,91,92].

### 2.1.2 Éxcitons

Éxcitons são estruturas formadas por elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência, ligados devido à atração Coulombiana entre eles. Usando a aproximação de massa efetiva, essa interação Coulombiana leva a um problema tipo átomo de hidrogênio, com um potencial de interação entre as cargas dado por:

$$U(|\vec{r}|) = -\frac{e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad (6.3-4)$$

sendo  $\varepsilon_r$  a constante dielétrica relativa do meio,  $\varepsilon_0$  a constante dielétrica do vácuo ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m),  $e$  a carga elétrica elementar ( $e = 1,602 \times 10^{-19}$  C) e  $(r_e - r_h)$  a distância entre elétron e buraco. Dessa forma o sistema excitônico pode ser definido pelo hamiltoniano:

$$H = \frac{\vec{P}_e^2}{2m_e^*} + \frac{\vec{P}_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad (6.3-5)$$

sendo  $P_e$  e  $P_h$  os operadores momento linear do elétron e do buraco, respectivamente; e  $r_e$  e  $r_h$  suas respectivas coordenadas de posição. A Equação (6.3-5) pode ser separada em termos do centro de massa (CM) e do movimento relativo (MR), e reescrita como:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M^*} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu^*} - \frac{e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 |\vec{r}|} \quad (6.3-6)$$

sendo  $P$  o operador momento linear do CM,  $p$  é o operador momento linear relacionado ao movimento relativo das cargas,  $\mu^*$  é a massa reduzida efetiva do par elétron-buraco e  $M^*$  é a massa efetiva total. O hamiltoniano (6.3-6) pode ser reescrito na forma de duas contribuições,

uma relacionada ao movimento do centro de massa ( $H_{CM}$ ) e outra relacionada ao movimento relativo das cargas ( $H_{MR}$ ):

$$H_{CM} = \frac{\vec{P}^2}{2M^*} = -\frac{\hbar^2}{2M^*} \nabla^2 \quad (6.3-7)$$

$$H_{MR} = \frac{\vec{p}^2}{2\mu^*} - \frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 |\vec{r}|} = -\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 |\vec{r}|} \quad (6.3-8)$$

As soluções das Equações (6.3-7) e (6.3-8) levam aos autovalores de energia correspondentes ao CM e ao MR, respectivamente. O centro de massa comporta-se como uma partícula livre no semiconductor “bulk”, com energia dada por:

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2M^*} k^2 \quad (6.3-9)$$

sendo  $k$  a coordenada de momento no espaço recíproco. Para o movimento relativo os autovalores da Equação (6.3-8) correspondem à energia de ligação excitônica, dada, no contexto de um modelo hidrogenóide, por:

$$E_\eta = \frac{\mu^* e^4}{2\hbar^2 (\epsilon_r \epsilon_0)^2} \frac{1}{\eta^2} = \frac{e^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} \frac{1}{r_\eta} \quad (6.3-10)$$

sendo  $\eta = 1, 2, 3, \dots$  o número quântico principal e  $r_\eta$  o raio excitônico no material semiconductor “bulk” dado por:

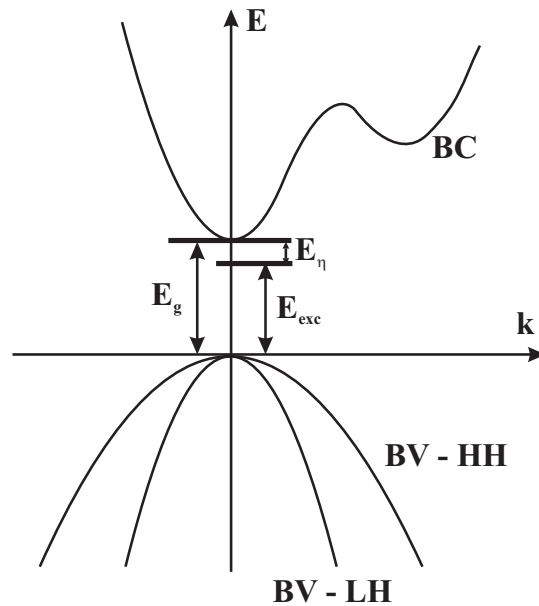
$$r_\eta = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \hbar^2}{\mu^* e^2} \eta^2 \quad (6.3-11)$$

Para  $\eta = 1$  temos o chamado raio excitônico de Bohr do semiconductor  $r_B$  e a energia de ligação para o primeiro nível de energia,  $E_1$ .

A energia de recombinação excitônica ( $E_{exc}$ ) é, portanto, menor que a energia de recombinação do par elétron-buraco livre ( $E_g$ ) devido à energia de ligação excitônica ( $E_\eta$ ).

$$E_{exc} = E_g - E_\eta \quad (6.3-12)$$

ou seja, os níveis de energia excitônicos formam-se abaixo da banda de condução do material (Figura 3).

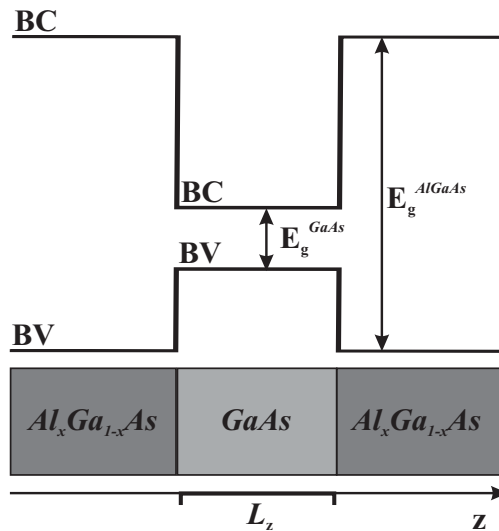


**Figura 3** – Perfil da estrutura de bandas de um material com “gap” direto, considerando a interação Coulombiana entre elétron e buraco.

As propriedades ópticas de semicondutores, em geral, são dominadas pelas transições excitônicas, principalmente na região de baixas temperaturas (até  $T \sim 100$  K). Alguns valores típicos da energia de ligação excitônica para semicondutores “bulk” são, por exemplo, 4,2 meV para o *GaAs*, 0,354 meV para o *InAs* e 1,12 meV para o *Si*.

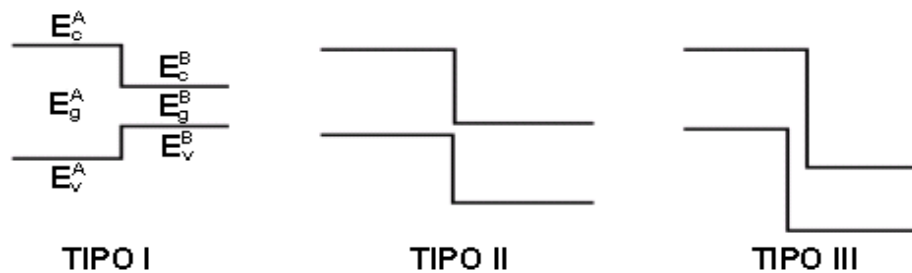
## 2.2 POÇOS QUÂNTICOS

Um poço quântico é formado pelo crescimento de um material com um determinado “gap” de energia, entre duas camadas de um material com “gap” maior, formando um poço de potencial onde os portadores de carga são confinados. Com isso surgem efeitos quânticos que passam a governar as propriedades ópticas e elétricas do material. Em poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ , quanto maior a concentração de alumínio maior a profundidade do poço de potencial. A espessura da camada de *GaAs*, ao longo da direção de crescimento,  $z$ , define a largura física do poço quântico,  $L_z$ , enquanto que a camada de  $Al_xGa_{1-x}As$  define a espessura da região das barreiras de potencial (conforme ilustrado na Figura 4).



**Figura 4** – Estrutura física e o perfil de potencial de um poço quântico simples (PQS). Essa heteroestrutura forma um poço de potencial retangular ao longo da direção de crescimento ( $z$ ).

Basicamente existem três tipos de alinhamento das bandas, Tipo I, II e III, como mostrado na Figura 5 a seguir.



**Figura 5** – Possíveis estruturas de bandas em heteroestruturas.

O alinhamento das bandas nas interfaces do poço quântico é definido por um parâmetro denominado “off-set”, que descreve como a diferença de energia entre os “gaps” dos dois materiais se distribui na banda de valência e na banda de condução. Para o poço quântico de  $AlAs/GaAs$ , por exemplo, 60% da descontinuidade das bandas está na banda de condução e 40% na banda de valência. Esses valores são ainda discutidos na literatura, pois as posições relativas dos estados fundamentais não são muito sensíveis aos “offsets” das

bandas. Por exemplo, a diferença na energia interbanda entre os estados fundamentais de elétron e buraco pesado para um poço quântico de  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As/GaAs$  com 100 Å de espessura, comparando um “offset” de 80:20 com um de 50:50, é somente  $\sim 3$  meV. Em um poço com 50 Å a diferença em energia comparando-se esses dois “offsets” aumenta para  $\sim 10$  meV. Para poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ , a maioria dos trabalhos na literatura adota um “offset” de 65:35. Fisicamente isso representa uma profundidade maior para o poço de potencial para elétrons em relação ao poço de potencial para buracos. Nesse trabalho consideramos que os “offsets” da BC e da BV são dados, respectivamente, por [73,93]:

$$\Delta E_c(x) = 0,65\Delta E(x) \quad (6.2-1)$$

$$\Delta E_v(x) = 0,35\Delta E(x) \quad (6.2-2)$$

sendo  $\Delta E(x)$  a variação da descontinuidade do “gap” de energia em função da concentração de alumínio.

Os semicondutores que formam o poço e as barreiras devem possuir estruturas cristalinas com parâmetros de rede de valores próximos para que a diferença do parâmetro de rede entre os dois materiais adjacentes não provoque tensões. Entre o  $GaAs$  e o  $AlAs$  (caso limite onde a concentração de alumínio é de 100% no ternário  $Al_xGa_{1-x}As$ ) a diferença entre os parâmetros de rede é de apenas 0,14% a  $T = 300$  K. O bom casamento entre os parâmetros de rede do  $GaAs$  e do  $Al_xGa_{1-x}As$  para qualquer valor de  $x$  e a excelente mobilidade eletrônica do  $GaAs$  são as principais características que tornaram estes materiais os mais utilizados na fabricação de heteroestruturas de baixa dimensionalidade.

### 2.2.1 Níveis de Energia

Em poços quânticos os efeitos de confinamento levam ao surgimento de níveis de energia discretos para elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência. No caso de um poço com barreiras de potencial infinitas, os níveis de energia são dados por:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* L_z^2} \quad (6.2-3)$$

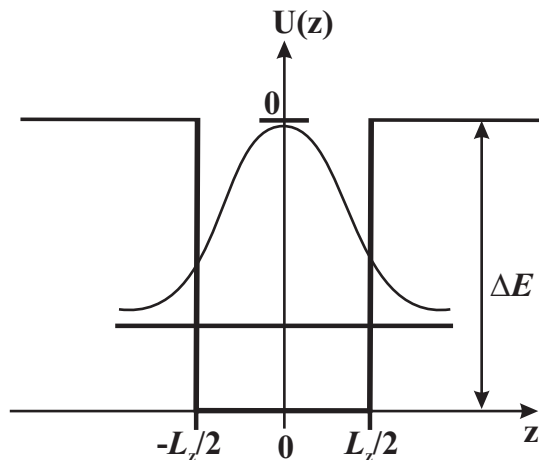
sendo  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $m^*$  a massa efetiva da partícula (elétron ou buraco) ao longo do eixo  $z$  e  $L_z$  a largura do poço. Em poços quânticos com barreiras de potencial finitas, os níveis de energia são ainda fortemente dependentes de  $L_z$ , apesar dessa dependência ser um pouco mais fraca.

No poço finito, utilizando a aproximação de massa efetiva, as energias dos níveis de elétrons ( $E$ ) podem ser calculadas pela equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2\Psi(z)}{dz^2} + U(z)\Psi(z) = E\Psi(z) \quad (6.2-4)$$

sendo  $U(z)$  o potencial de confinamento. Considerando o centro do poço quântico como o centro de coordenadas (Figura 6), o potencial toma a forma:

$$U(z) = \begin{cases} -\Delta E & \text{para } -L_z/2 < z < L_z/2 \\ 0 & \text{para } z \leq -L_z/2 \text{ ou } z \geq L_z/2 \end{cases} \quad (6.2-5)$$



**Figura 6** – Poço quântico de potencial finito.

De acordo com o teorema de Bloch, as funções de onda dos portadores são dadas por:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n u_n(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (6.2-6)$$

sendo

$$u_n(\vec{r}) = u_n(\vec{r} + \vec{R}) \quad (6.2-7)$$

A função de onda  $\Psi(z)$  descreve uma onda no interior do poço, decaindo exponencialmente dentro da barreira, como pode ser observado na Figura 6.

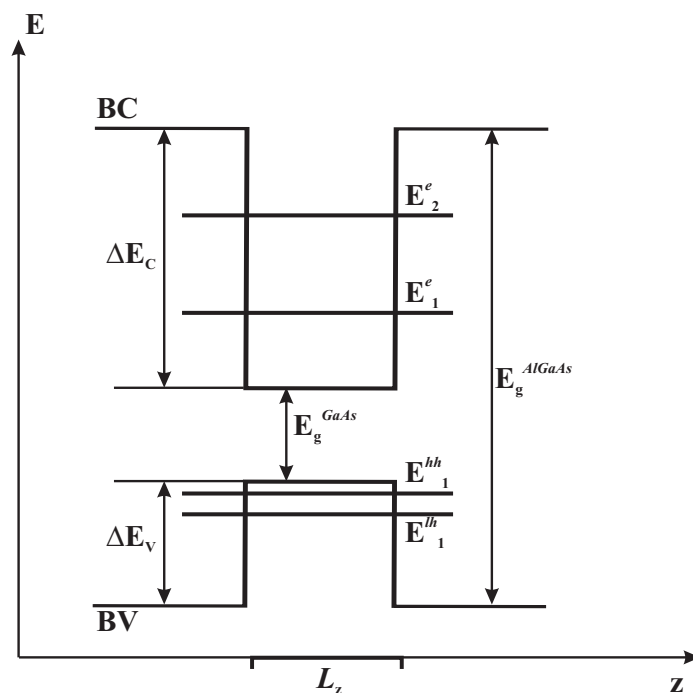
Substituindo a Equação (6.2-6) na Equação (6.2-4) e resolvendo a equação de Schrödinger, os autovalores de energia podem ser obtidos através das equações transcendentais:

$$\frac{K_b}{m_b^*} = \frac{K_z}{m_z^*} \operatorname{tg}(K_z L_z / 2) \quad (\text{estados pares}) \quad (6.2-8)$$

$$\frac{K_b}{m_b^*} = -\frac{K_z}{m_z^*} \operatorname{cotg}(K_z L_z / 2) \quad (\text{estados ímpares}) \quad (6.2-9)$$

sendo  $m_i^*$  e  $K_i$ , respectivamente, a massa efetiva e o número de onda do elétron na região da barreira ( $i = b$ ) e do poço ( $i = z$ ). O procedimento descrito anteriormente também pode ser aplicado aos buracos leves e buracos pesados na banda de valência.

Na Figura 7 é mostrado um diagrama esquemático dos níveis de energia em um poço quântico finito.



**Figura 7** – Perfil de energia potencial de um poço quântico quadrado, sendo  $z$  a direção de crescimento da heteroestrutura,  $L_z$  representa a largura do poço e  $E_1^e$ ,  $E_1^{hh}$ ,  $E_1^{lh}$ , representam o primeiro nível de elétrons, buracos pesados e buracos leves, respectivamente.

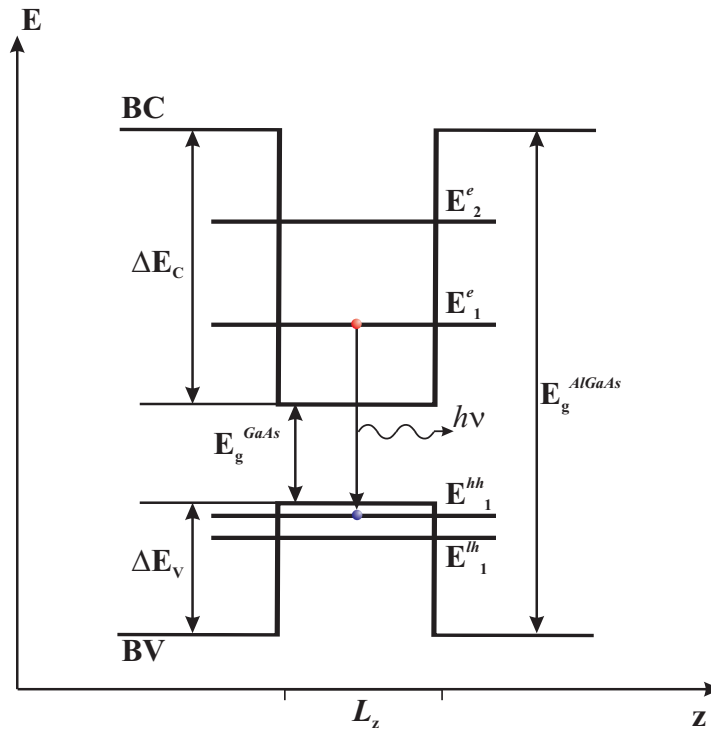
## 2.2.2 Transição Interbanda (recombinação do par e-h)

Em poços quânticos as recombinações ocorrem entre um elétron num dado nível de energia na banda de condução ( $E_n^e$ ) e um buraco num dado nível de energia na banda de valência ( $E_n^{hh}$  para buraco pesado e  $E_n^{lh}$  para buraco leve), seguindo determinadas regras de seleção. Na aproximação de poço quântico infinito, devido à ortogonalidade das funções de onda envelope que descrevem a distribuição dos elétrons nos diversos níveis de energia, apenas transições entre estados com mesmo número quântico  $n$  são possíveis (regra de seleção  $\Delta n = 0$ ). Para poços quânticos finitos essa regra é quebrada, uma vez que as funções de onda envelope não são exatamente ortogonais, o que nos leva à observação de transições com  $n$ 's diferentes. Ainda, na maioria dos casos em que se observam transições onde ocorre a quebra da regra de seleção  $\Delta n = 0$ , a *paridade* das funções de onda envelope é conservada, ou seja:  $\Delta n = \text{par}$ . Contudo, as transições  $\Delta n = 0$  são as mais fortemente observadas em espectros de absorção e excitação [94].

A energia de recombinação do par elétron-buraco pode ser calculada somando-se a energia do “gap” do material que forma o poço ( $E_g^{poço}$ ) com a energia dos níveis de elétron ( $E_n^e$ ) e de buraco ( $E_n^{hh(lh)}$ ):

$$h\nu = E_g^{poço} + E_n^e + E_n^{hh(lh)} \quad (6.2-10)$$

Na Figura 8 é ilustrada a recombinação entre elétron e buraco pesado em um poço quântico de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ . Para essa heteroestrutura com concentração de alumínio de 18% e largura de 150 Å, por exemplo, a energia de recombinação do par elétron-buraco é de  $\sim 1,537$  eV.



**Figura 8** – Recombinação de um par elétron-buraco no poço quântico e conseqüente emissão de uma radiação eletromagnética com energia  $h\nu = E_g^{GaAs} + E_1^e + E_1^{hh}$ .

### 2.2.3 Éxcitons

Devido ao confinamento em poços quânticos, os elétrons e os buracos situam-se em uma região espacial reduzida, com uma interação mais forte e raio excitônico menor em comparação ao éxciton no “bulk”. Esse confinamento leva a uma maior superposição entre as funções de onda de elétrons e buracos, levando ao aumento da energia de ligação excitônica em relação ao semiconductor “bulk”. Com o aumento da temperatura do sistema, a intensidade da vibração na rede cristalina cresce e no caso de materiais “bulk” essas vibrações são capazes de dissociar o éxciton devido a sua energia de ligação relativamente pequena. Em poços quânticos, como a energia de ligação excitônica é maior, é necessária uma temperatura mais elevada para que as vibrações da rede sejam suficientemente intensas para dissociar o éxciton. Em *GaAs* “bulk” a energia de ligação excitônica é aproximadamente 4,2 meV [95]. Em geral para potências de excitação moderadas, em medidas de fotoluminescência, é possível visualizar o pico correspondente ao éxciton do *GaAs* “bulk” até temperaturas de ~100 K. Para temperaturas maiores a contribuição banda-banda domina o

espectro. Já em poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ , devido ao aumento da energia de ligação excitônica, é possível observar o pico excitônico até a temperatura ambiente.

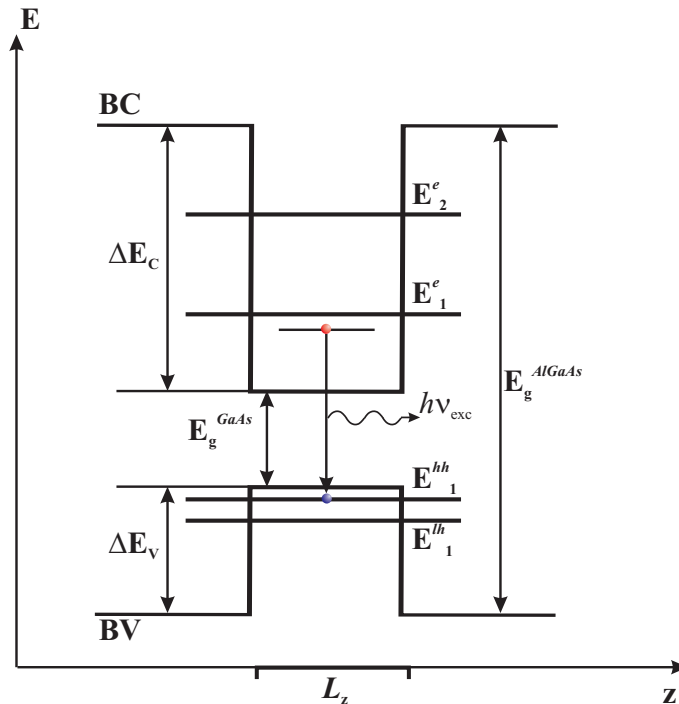
O hamiltoniano de um éxciton em um poço quântico pode ser expresso, usando a aproximação de massa efetiva, como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + U_e(z_e) + U_h(z_h) \quad (6.2-11)$$

sendo o primeiro e o segundo termo correspondentes à energia cinética do elétron na banda de condução com massa efetiva  $m_e^*$  e do buraco na banda de valência com massa efetiva  $m_h^*$ , respectivamente. O terceiro termo corresponde ao potencial de ligação entre elétrons e buracos e os termos  $U_e(z_e)$  e  $U_h(z_h)$  são os potenciais de confinamento de elétrons e buracos, respectivamente. A energia de um fóton emitido na recombinação entre um elétron na primeira subbanda de condução e um buraco pesado na primeira subbanda de valência (Figura 8), sem efeitos excitônicos, é dada pela Equação (6.2-10) Levando-se em consideração a interação Coulombiana entre elétron e buraco, a energia de emissão é dada por:

$$h\nu_{exc} = E_g^{poço} + E_1^e + E_1^{hh} - E_\eta \quad (6.2-12)$$

sendo  $E_\eta$  a energia de ligação excitônica (Figura 9).



**Figura 9** – Recombinação excitônica no poço quântico com emissão de um fóton com energia  $h\nu_{exc} = E_g^{GaAs} + E_1^e + E_1^{hh} - E_\eta$ .

O mesmo raciocínio é válido para éxcitons de buraco leve. Em poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ , por exemplo, os potenciais de confinamento de elétrons e buracos,  $U_e(z_e)$  e  $U_h(z_h)$ , respectivamente, crescem com o aumento da concentração de alumínio e conseqüentemente a energia dos níveis de elétrons e buracos e a energia de ligação excitônica aumentam com  $x$ . Com relação à largura do poço quântico, com o aumento de  $L_z$  a energia dos níveis de elétrons e buracos e a energia de ligação excitônica diminuem [(Equação (6.2-3)]. Para poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  com 150 Å de espessura e concentração de alumínio de 18%, por exemplo, a energia de ligação excitônica é de ~7 meV e a energia de recombinação excitônica de buraco pesado é de ~1,530 eV.

Sistemas de poços quânticos simples apresentam certo grau de anisotropia, diferentemente do material “bulk”, que é isotrópico. Essa anisotropia, gerada pelo confinamento dos portadores de carga (e do éxciton) ao longo da direção de crescimento, faz com que as interações do éxciton com o meio sejam diferentes ao longo das diferentes orientações do material. Para resolver o problema da anisotropia, He et al [85] propuseram a *teoria do espaço dimensional fracionário*. Nessa teoria as interações anisotrópicas são tratadas como isotrópicas em um espaço de dimensão fracionária, sendo a dimensão do sistema,  $\gamma$ , determinada pelo grau de anisotropia do sistema. Nesse espaço, o problema do éxciton em poços quânticos torna-se novamente o problema do átomo de hidrogênio, porém, em um espaço de dimensão fracionária  $\alpha D$ .

De acordo com o modelo de He et al [85], em um espaço  $\gamma D$  a Equação (6.3-8) deve ser modificada utilizando o operador Laplaciano proposto por Stillinger [96]:

$$\nabla_{\gamma}^2 = \frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{\gamma-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 (\sin \varphi)^{\gamma-2}} \frac{\partial}{\partial \varphi} (\sin \varphi)^{\gamma-2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (6.2-13)$$

sendo  $\gamma$  a dimensionalidade do sistema. Dessa forma, a equação de autovalores de energia relacionada ao movimento relativo em um espaço fracionário é dada por:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \nabla_{\gamma}^2 - \frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}|} \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (6.2-14)$$

Cuja solução leva aos autovalores de energia em um espaço não inteiro, dados por:

$$E_{\eta} = \frac{4E_1}{(2\eta + \gamma - 3)^2} \quad (6.2-15)$$

sendo  $\eta = 1, 2, 3, \dots$  o número quântico principal,  $E_I$  a energia de ligação no material “bulk” (3D) dada pela Equação (6.3-10). No poço quântico a energia de ligação e o raio orbital para o estado  $1s$  do éxciton são dados, respectivamente, por:

$$E_{1s} = -\left[\frac{2}{\gamma-1}\right]^2 E_I \quad (6.2-16)$$

$$r_{1s} = -\left[\frac{\gamma-1}{2}\right]^2 r_I$$

sendo  $r_I$  dado pela Expressão (6.3-11). Em poços quânticos reais, o valor de  $\gamma$  varia entre 2 e 3. Essa redução da dimensionalidade pode ser explicada pelo seguinte raciocínio: à medida que a largura do poço diminui, aumenta-se o confinamento do éxciton e, por conseguinte, a sua função de onda fica mais comprimida e localizada. A interação de Coulomb entre o par elétron-buraco torna-se, então, anisotrópica e a dimensão do sistema,  $\gamma$ , atinge valores menores que 3. Para poços muito estreitos, as funções de onda penetram muito nas barreiras, restaurando parcialmente a tridimensionalidade do sistema e fazendo com que  $\gamma$  volte a crescer à medida que a largura do poço diminui ainda mais. Logo,  $\gamma$  não atinge o valor 2 (sistema completamente bidimensional), mas alcança um valor mínimo, a partir do qual a penetração da função de onda na região das barreiras tende a restaurar a tridimensionalidade do sistema. Na prática isso significa que não é possível construir heteroestruturas com confinamento perfeitamente bidimensional.

### 2.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO “GAP” DE ENERGIA E NA ENERGIA DAS TRANSIÇÕES EXCITÔNICAS

Na grande maioria dos materiais e heteroestruturas de materiais semicondutores, o “gap” de energia e a energia das recombinações excitônicas, diminuem com o aumento da temperatura. A variação da energia dessas transições ópticas em função da temperatura ocorre devido, principalmente, à contribuição de dois mecanismos distintos: a interação elétron-fônon (IEF) e a expansão térmica da rede (ETR) [19,21,23,97]. Essa dependência pode ser representada pela expressão geral:

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{IEF} + \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{ETR} \quad (6.3-1)$$

sendo que o primeiro termo no segundo membro representa a variação da energia das transições ópticas com a temperatura a volume constante (contribuição da interação elétron-fônon) e o segundo termo a variação da energia das transições ópticas induzida pela variação do volume (contribuição da dilatação térmica). Na Equação (6.3-1) o termo referente à dilatação térmica é dado por:

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{ETR} = \left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P = -3\xi B \left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_T \quad (6.3-2)$$

sendo  $\xi = V^{-1}(\partial V/\partial T)$  o coeficiente de dilatação térmica, que relaciona a variação nas dimensões do material com a variação de temperatura e  $B = -V(\partial P/\partial V)_T$  o “bulk modulus” isotérmico, que relaciona a pressão relativa aplicada à variação de volume. O decréscimo do “gap” de energia ou da energia das recombinações excitônicas induzido pela expansão térmica, é geralmente obtido dos valores experimentais de  $\xi$ ,  $B$  e da variação do “gap” com a pressão hidrostática, que pode ser medida diretamente em experimentos a alta pressão. Substituindo a Equação (6.3-2) na (6.3-1) temos:

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V - 3\xi B \left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_T \quad (6.3-3)$$

De modo geral, a contribuição da expansão térmica para a variação de  $E_g(T)$  é pequena comparada à contribuição da interação elétron-fônon. Alguns trabalhos com *GaAs* e *In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As*, para  $x = 0,06$  e  $x = 0,15$ , registraram contribuições de 40% a 45% da dilatação térmica para a redução do “gap” de energia com a temperatura [31,98], entretanto, de acordo com outros autores, dependendo do material semiconductor, a contribuição da dilatação térmica da rede a temperatura ambiente, é da ordem de 2% a 20% [23,99]. No caso do *GaAs*, a contribuição da expansão térmica da rede para a redução total do “gap” de energia a temperatura ambiente foi estimada em 21% [100].

A interação elétron-fônon pode ser dividida em duas contribuições, uma dada pelos termos de Debye-Waller (*DW*) [18,21] e outra pelos termos de Fan [17] ou termos de auto-energia (*SE*). Em alguns trabalhos realizados [21,101-103] obteve-se um razoável acordo entre os resultados experimentais e os cálculos teóricos utilizando apenas a contribuição dos termos de Debye-Waller [18,21]. Esses termos dependem apenas dos estados

eletrônicos e da amplitude dos fônons que participam da interação, mas não da natureza de tais fônons, sendo, portanto, de cálculo mais simples. Já os termos de Fan [17] são diferentes para cada estado eletrônico e para cada tipo de fônon envolvido, requerendo um grande esforço computacional na integração de todos os estados eletrônicos e de fônons. Além disso, de acordo com Brooks e Yu [104], a contribuição dos termos  $SE$  é muito menor que a dos termos  $DW$ . No entanto, em um tratamento mais sistemático ambos os termos devem ser incluídos para obter uma boa descrição dos dados experimentais.

Considerando interações elétron-fônon com modos de fônons individuais  $\vec{q}_j$  ( $\vec{q}$  = vetor de onda e  $j$  = índice do ramo), ambos os termos, Debye-Waller [18,21] e auto-energia [17], variam com a temperatura da rede justamente pelo fator de ocupação estatística de Bose-Einstein  $n(\varepsilon_{q_j}, T) = [\exp(\varepsilon_{q_j}/k_B T) - 1]^{-1}$ , sendo que  $\varepsilon_{q_j} = \hbar\omega_{q_j}$  representa as energias dos fônons. Realizando uma soma sobre todas as contribuições feitas pelos modos dos fônons  $q_j$  com mesma energia  $\varepsilon_{q_j} = \varepsilon$ , é possível descrever a contribuição total de ambos os mecanismos da IEF na forma de uma única integral em relação à energia,  $\varepsilon$ , de acordo com a expressão a seguir [21,31-33,44]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \int d\varepsilon f(\varepsilon) \cdot \bar{n}(\varepsilon, T) \quad (6.3-4)$$

Uma expressão similar, empregada como alternativa à Equação (6.3-4), considerando a igualdade  $[\exp(\varepsilon/k_B T) - 1]^{-1} = [\coth(\varepsilon/2k_B T) - 1]/2$ , geralmente apresentada na literatura é:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{1}{2} \int d(\varepsilon) f(\varepsilon) [\coth(\varepsilon / 2k_B T) - 1] \quad (6.3-5)$$

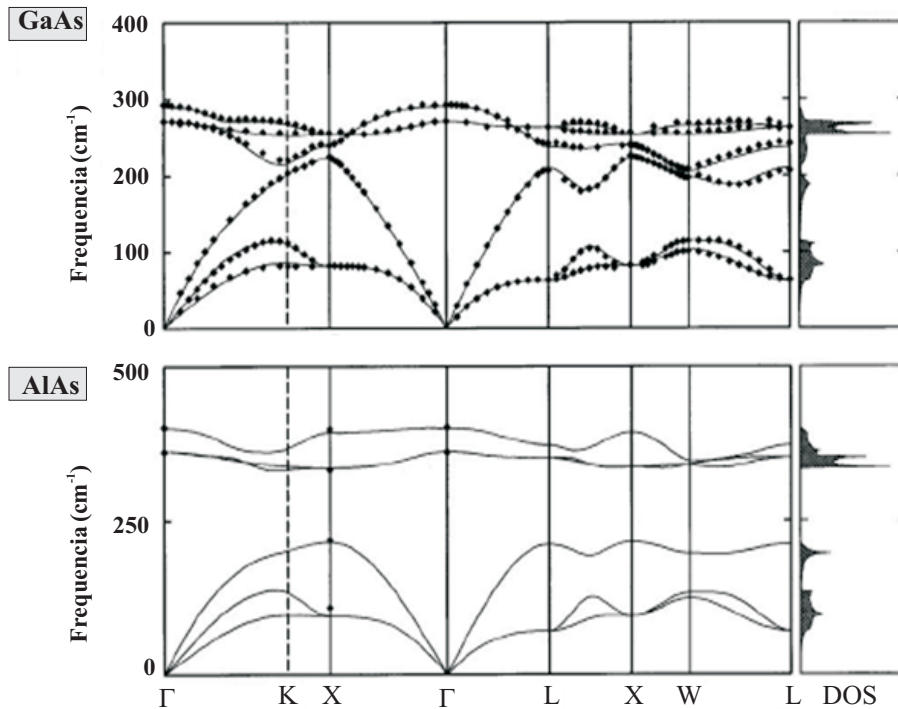
sendo  $\varepsilon = \hbar\omega$  a energia do fônon e o integrando é dado pelo produto do número médio da ocupação dos fônons em equilíbrio térmico à temperatura  $T$ , com uma correspondente função espectral elétron-fônon,  $f(\varepsilon)$ . Essa função espectral elétron-fônon corresponde ao produto da densidade de estados dos fônons pesada por um elemento de matriz elétron-fônon apropriado [22,30]. A função espectral elétron-fônon não é conhecida, *a priori*, para os materiais semicondutores em geral, havendo duas possíveis maneiras de se obtê-la. Uma é calcular  $f(\varepsilon)$  para o semicondutor levando em consideração os termos de Debye-Waller [18,21] e de Fan [17]. A outra opção restringe-se ao uso de diferentes tipos de funções espectrais elétron-fônon baseada, por exemplo, na densidade de estados dos fônons. Logo, utilizando-se a Equação (6.3-4), pode-se obter uma série de diferentes modelos de ajuste de  $E_g(T)$ . Usando cálculos numéricos sofisticados, Lautenschlager, Gopalan e Cardona obtiveram a função  $f(\varepsilon)$  para o  $Si$ ,

*Ge* e *GaAs* [22,30]. Desses cálculos ficou evidente que a dependência de  $E_g(T)$  está associada à contribuição dos ramos dos fônons acústicos e ópticos. Contudo, esses cálculos não resultam em uma função para o ajuste de  $E_g(T)$ .

No *Si*, *Ge* e *GaAs*, cálculos teóricos mostraram que a variação da energia devido à interação elétron-fônon se deve à contribuição de fônons acústicos e ópticos, principalmente os fônons acústicos longitudinais (LA) e os ópticos longitudinais (LO) [46,105]. No *GaAs*, em especial, os fônons LA fornecem a contribuição dominante para a variação do “gap” de energia com a temperatura [46,105]. O conhecimento da relação de dispersão de fônons,  $E(k)$ , é essencial para o entendimento do decréscimo do “gap” de energia com a temperatura, devido aos vários modos de fônons presentes no cristal. No início da década de 60, essa relação de dispersão de fônons, para o *GaAs*, era obtida por espalhamento de nêutrons [106]. Outras técnicas experimentais como espalhamento Raman têm sido empregadas mais recentemente [73].

Interação elétron-fônon em semicondutores volumétricos e poços quânticos.

Existe na literatura um grande acúmulo de dados para o *GaAs*, no entanto, para o *AlAs*, devido à sua forte tendência a oxidação, são poucos os resultados experimentais [107]. Vários métodos teóricos foram desenvolvidos [107,108] para os cálculos da relação de dispersão, com excelente concordância com os dados experimentais do *GaAs*. Esta adequação teórica feita para o *GaAs* permite inferir com boa precisão a dispersão de fônons do *AlAs* [108]. Na Figura 10 apresentamos as curvas de dispersão dos fônons, calculadas pela teoria do funcional densidade perturbada, e a densidade de estados para o *GaAs* e o *AlAs*, respectivamente [108].

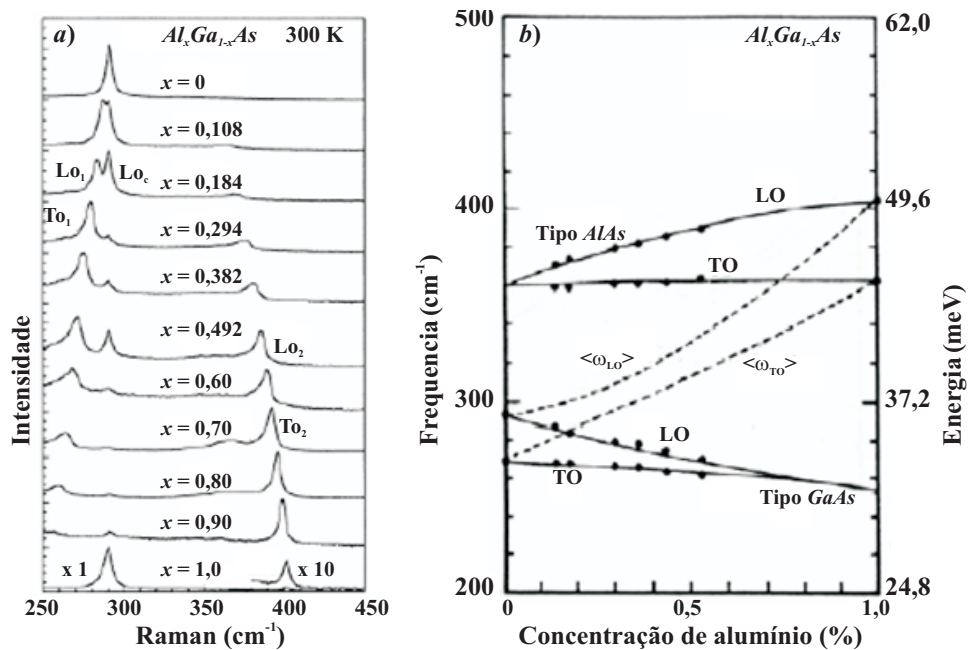


**Figura 10** – Curvas de dispersão de fônons do GaAs (a) e AlAs (b), calculadas pela teoria do funcional densidade perturbada, e suas densidades de estados, respectivamente [108]. Os círculos cheios em (a) são dados experimentais para o GaAs obtidos por espalhamento de nêutron [106].

A principal diferença entre os dois binários reside na frequência (ou energia) dos fônons ópticos, maior para o *AlAs* com relação ao *GaAs*. Os fônons ópticos (TO + LO) têm frequências muito diferentes, formando bandas estreitas em torno de  $250 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 31 \text{ meV}$ ) no caso do *GaAs* e em  $380 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 47,1 \text{ meV}$ ) no caso do *AlAs*. Já as curvas de dispersão dos fônons acústicos não diferem muito de um material para o outro.

A liga  $Al_xGa_{1-x}As$ , empregada para formar a barreira em heteroestruturas de poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ , é uma liga do tipo  $A_xB_{1-x}C$ . Tais ligas semicondutoras são geralmente separadas em duas classes, as quais se diferenciam pelo comportamento dos fônons ópticos localizados próximos ao centro da zona de Brillouin, em função da composição da liga. Em uma classe de materiais as frequências dos modos dos fônons ópticos (TO e LO) variam continuamente e são aproximadamente lineares com a fração molar da liga; materiais com esta característica são ditos se comportar a 1-modo. Em outra classe de materiais, os fônons possuem duas bandas de energia próximas das bandas dos binários AC e BC que compõem a liga, identificadas como de fônons do *tipo-AC* e do *tipo-BC* [107]; neste caso os materiais são ditos se comportar a 2-modos, que é o caso da maioria das ligas III-V.

Seja em ligas semicondutoras que apresentam o comportamento a 1-modo, seja nas que apresentam o comportamento a 2-modos, a energia efetiva dos ramos dos fônons ópticos depende da variação da fração molar de alumínio,  $x$ . No sistema  $Al_xGa_{1-x}As$ , os dois modos de vibração dos ramos longitudinal óptico e transversal óptico, originam-se dos ramos dos fônons ópticos do *tipo-GaAs* e dos ramos dos fônons ópticos do *tipo-AlAs*, respectivamente. Na Figura 11 mostramos estes modos de vibração para o material  $Al_xGa_{1-x}As$ .



**Figura 11** – (a) Espectros Raman para diferentes concentrações de Al na liga  $Al_{1-x}Ga_xAs$  (obtida por Feng et al [107]). Essa figura mostra os modos dos fônons LO1 do tipo-GaAs e LO2 do tipo-AlAs. Os modos TO do tipo-GaAs e do tipo-AlAs (denotados por TO1 e TO2, respectivamente) aparecem fracamente em alguns espectros. O pico que aparece em todos os espectros próximo a  $290\text{ cm}^{-1}$  ( $36\text{ meV}$ ), identificado por  $LO_c$ , representa os fônons LO da camada “cap” de GaAs; b) Energia dos fônons ópticos em função da composição de alumínio na liga  $Al_{1-x}Ga_xAs$ .  $\langle \omega_{LO} \rangle$  e  $\langle \omega_{TO} \rangle$  representam a dependência da frequência efetiva dos fônons com a concentração de alumínio [107].

Como se observa, a energia efetiva dos fônons ópticos aumenta com a concentração de Al. Para  $x = 0$ , a energia efetiva está localizada entre os ramos dos fônons LO e TO do *GaAs*; no outro extremo,  $x = 1$ , a energia efetiva está localizada entre os ramos dos fônons LO e TO do *AlAs*.



Na liga  $Al_xGa_{1-x}As$  as massas efetivas dos elétrons e dos buracos, a energia efetiva do ramo do fônon LO e a relação  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/\epsilon_s\epsilon_\infty$ , aumentam com a concentração de  $Al$ , induzindo assim, a um aumento no acoplamento elétron-fônon(LO) com  $x$ .

A dependência da constante de Fröhlich,  $\lambda$ , com a composição de  $Al$  é aproximadamente dada pelas relações [88]:

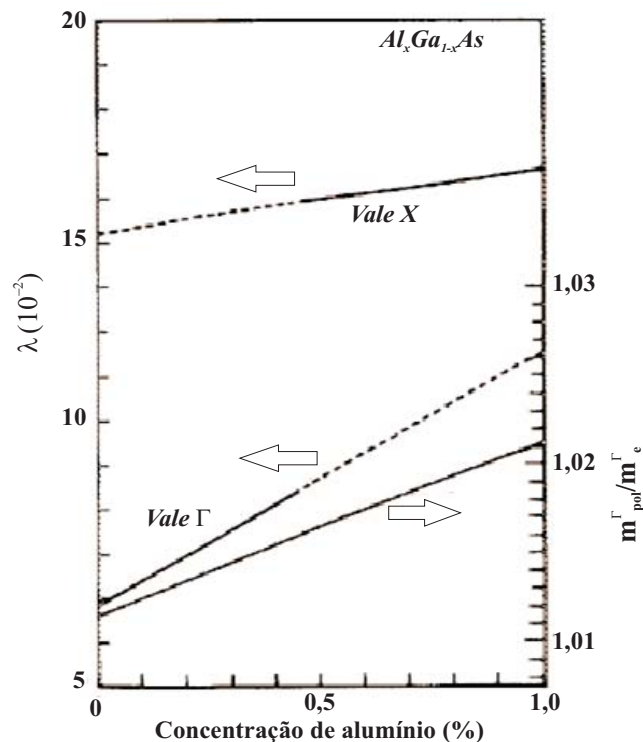
$$\lambda(x) = 0,068 + 0,058x \quad (6.3-7)$$

para elétrons do vale  $\Gamma$  e

$$\lambda(x) = 0,152 + 0,014x \quad (6.3-8)$$

para elétrons do vale  $X$ .

Na Figura 12 mostramos os resultados destes cálculos, obtidos por Adachi [88].

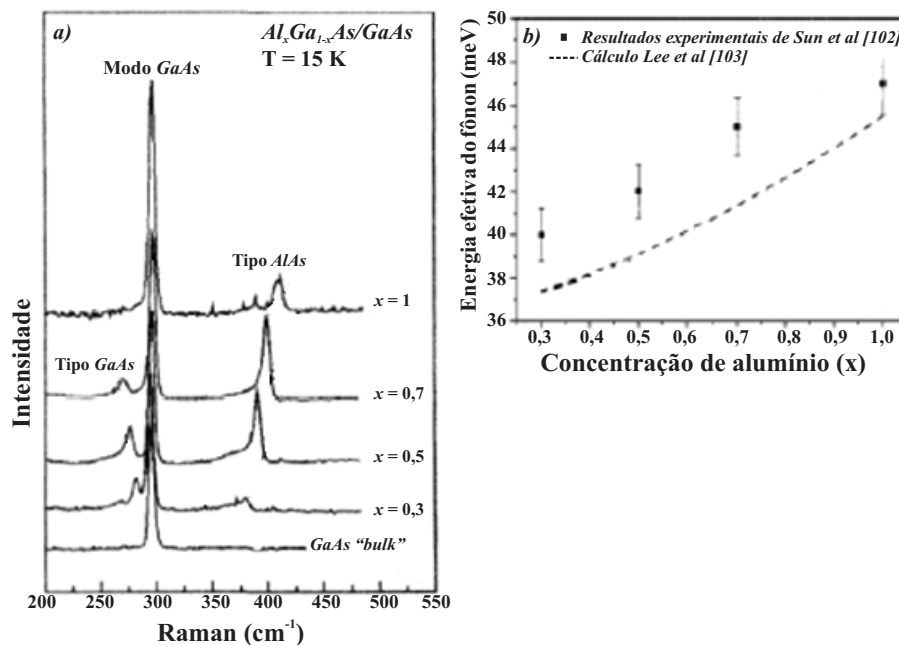


**Figura 12** – Constante de acoplamento de Fröhlich para os vales  $\Gamma$  e  $X$  em função da concentração de alumínio [88].

Kash et al [116], usando medidas de Raman, obtiveram diretamente a intensidade relativa das interações de Fröhlich dos fônons LO para os modos do *tipo-ALAs* e do *tipo-GaAs* do sistema  $Al_xGa_{1-x}As$  e mostraram que a intensidade relativa das interações elétron-fônon (LO) aumenta com a composição de alumínio.

Como acontece na liga  $Al_xGa_{1-x}As$ , poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  também possuem fônons do *tipo-GaAs* e do *tipo-ALAs*. Na Figura 13 mostramos espectros Raman obtidos por Sun et al [117] a  $T = 15$  K para poços quânticos múltiplos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  com diferentes concentrações de alumínio na barreira.

Os fônons LO para o *GaAs* possuem energia de aproximadamente 36 meV. Para a camada de  $Al_xGa_{1-x}As$ , os fônons LO mostram duas energias de oscilação: uma do *tipo-GaAs* (cuja energia está abaixo da energia do fônon LO do *GaAs*) e outra do *tipo-ALAs* (cuja energia está abaixo da energia do fônon LO do *ALAs*). Os quadrados na Figura 13b representam a variação da energia efetiva dos fônons ópticos em função da composição de alumínio na barreira. Pode-se verificar assim, de modo semelhante ao obtido para a liga  $Al_xGa_{1-x}As$ , que a energia efetiva dos fônons LO na heteroestrutura de poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  aumenta com a concentração de *Al* na barreira.



**Figura 13** – (a) Espectros Raman em função da composição de alumínio em poços quânticos múltiplos de  $Al_{1-x}Ga_xAs/GaAs$  e no *GaAs* “bulk” para  $T = 15$  K. O pico em  $\sim 300$   $cm^{-1}$  (37,20 meV) está relacionado com o fônon LO da camada “buffer” do *GaAs*. Os outros dois picos *tipo-GaAs* e *tipo-ALAs* estão relacionados com a barreira de  $Al_{1-x}Ga_xAs$  [117]. (b) Variação da energia efetiva do fônon óptico com a composição de alumínio da barreira. A linha tracejada representa os cálculos realizados por Lee et al [118].

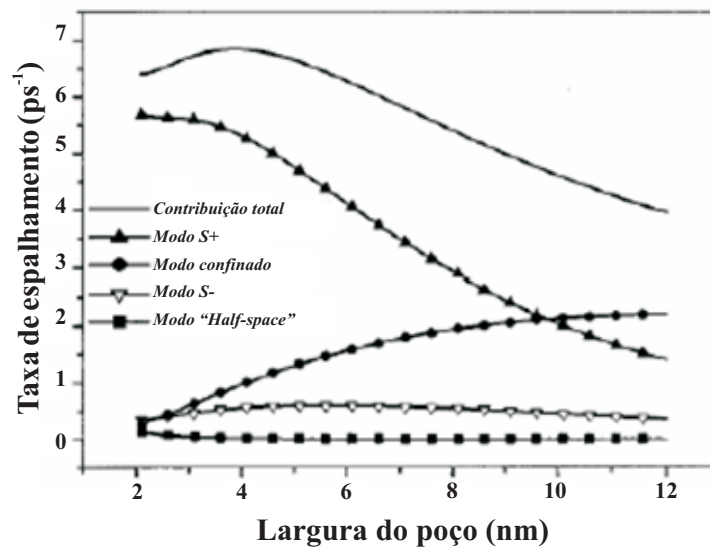
Ao preparar uma estrutura com diferentes materiais, como os poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ , temos que considerar as diferenças nas relações de dispersão dos fônons ópticos e acústicos de cada material. Os fônons ópticos próximos do limite da zona de Brillouin têm frequências muito diferentes em cada material, portanto, existem modos que se propagam somente no  $AlAs$  ( $GaAs$ ) e não no  $GaAs$  ( $AlAs$ ), surgindo, assim, efeitos de confinamento. Os ramos dos fônons acústicos mostram características diferentes; se anulam para  $k \rightarrow 0$  ( $\hbar\omega_{LA(TA)} = 0$ ) e sua relação de dispersão é aproximadamente linear com  $k$  ( $\hbar\omega_{LA(TA)} \propto k$ ), para  $k \sim 0$ , em qualquer material na região do vale  $\Gamma$  (ver Figura 10). A proximidade nos valores das energias desses fônons entre o  $GaAs$  e o  $AlAs$  geralmente evita o confinamento dos fônons LA e TA e eles se propagam através das interfaces e em toda a heteroestrutura.

Em uma heteroestrutura a existência de interfaces entre os diferentes materiais com diferentes propriedades, provoca o surgimento de fônons de interface que decaem fortemente (exponencialmente) na região próxima à interface entre os dois materiais. Existem vários modelos teóricos, tanto macroscópicos como microscópicos, que se propõem a reproduzir os resultados experimentais como o modelo do dielétrico contínuo (DCM) [118] e o modelo de Huang-Zhu [119]. No modelo do dielétrico contínuo cada camada da heteroestrutura é substituída por um meio dielétrico caracterizado por uma função dielétrica que depende da frequência de oscilação do meio. Este modelo proporciona dois tipos de modos, os modos confinados e os modos de interface. Os modos confinados possuem amplitudes somente em uma das camadas e frequência dos fônons LO e TO do material “bulk” que constitui o poço. Já os modos de interface possuem frequência fortemente dependente do vetor de onda e amplitude em ambas as camadas, decaindo exponencialmente a partir das interfaces. É importante definir quais fônons são determinantes na interação elétron-fônon óptico nos poços quânticos; se os fônons confinados ou os de interface. Nem sempre as técnicas experimentais permitem dirimir completamente a dúvida quanto a quais tipos de fônons estão participando mais ou menos ativamente nos processos físicos de espalhamentos em poços quânticos. Contudo, existem evidências de que o acoplamento elétron-fônon óptico para fônons confinados decresce com a largura do poço, enquanto o acoplamento com fônons de interface torna-se mais significativo [119].

Recentemente, Lee et al [118] usando o modelo do dielétrico contínuo, analisaram o espalhamento proporcionado pelos diversos tipos de fônons em poços quânticos. Desses resultados observa-se que o espalhamento proporcionado por fônons de interface é

aproximadamente três vezes maior que aquele devido a fônons confinados em poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  com  $x = 0,3$  e espessura de 60 Å. Os resultados da taxa de espalhamento por fônons de interface e da taxa de espalhamento por fônons confinados obtidos por Lee et al [118] são apresentados na Figura 14. A contribuição dos fônons de interface ao espalhamento cresce ainda mais para poços com largura menor que 60 Å.

Uma possível explicação para isto está no fato de que para poços estreitos a função de onda penetra mais fortemente na barreira. Isto pode explicar porque os fônons de interface são determinantes nos processos de interação elétron-fônon. Os fônons de interface podem ser classificados como fônons dos modos TO e LO. Os modos TO não contribuem para interação de Frölich, que domina o espalhamento eletrônico pelos fônons ópticos polares [120].



**Figura 14** – Taxa de espalhamento de diversos tipos de fônons existentes em poços quânticos: fônons ópticos de interface com simetria  $S^+$  e  $S^-$ , fônons ópticos confinados, fônons ópticos do modo half-space e a contribuição da taxa total de todos os tipos de modos com a largura do poço. A composição de alumínio é 0,3 e a temperatura é de 15 K [118].

A intensidade do acoplamento elétron-fônon (LO) em poços quânticos é dada por [114,121,122]:

$$\lambda = \frac{2\pi e^2 \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s \epsilon_\infty} \right) \sqrt{2(m_e^* + m_h^*) \omega_{LO}}}{q^2 \Omega} \quad (6.3-9)$$

sendo  $\varepsilon_\infty$  e  $\varepsilon_s$  as constantes dielétricas de alta frequência e estática, respectivamente,  $m_e^*$  e  $m_h^*$  as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente.  $\hbar\omega_{LO}$  é a energia do modo LO,  $\Omega = L_x L_y L_z$  é a dimensão nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  e  $\mathbf{q}$  é o vetor de onda do fônon ( $q = q_x, q_y, n\pi/L_z$ , sendo  $n$  um número inteiro). As massas efetivas dos elétrons e dos buracos na liga  $Al_xGa_{1-x}As$ , assim como a energia efetiva do ramo do fônon LO e a relação  $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/\varepsilon_s\varepsilon_\infty$ , aumentam com a concentração de  $Al$ , induzindo, desta forma, um aumento na intensidade do acoplamento elétron-fônon(LO) com a concentração de alumínio nos poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ .

Resultados experimentais [117] e teóricos [118] mostraram que a energia efetiva dos fônons em poços quânticos depende da concentração de  $Al$  na barreira. Resultados teóricos obtidos por Lee et al [118] mostraram que a dependência com a concentração de  $Al$  é mais forte em modos de interface com simetria  $S^+$ . Esses resultados estão representados na Figura 13b pelas linhas tracejadas. S. Baroni et al [123] mostraram que a introdução de  $Al$  para formar o  $Al_xGa_{1-x}As$  tem um efeito pequeno sobre os ramos acústicos que são muito semelhantes no  $GaAs$  e no  $AlAs$ . As relações de dispersão na região entre os dois extremos  $0 < x < 1$ , na liga  $Al_xGa_{1-x}As$ , devem, portanto, ser também muito semelhantes. As energias desses fônons, como se verifica na Tabela 1, não dependem de  $x$  ou varia muito pouco com a concentração entre os binários  $GaAs$  e  $AlAs$ .

#### 2.4 INFLUÊNCIA DA MASSA ISOTÓPICA NO “GAP” DE ENERGIA E NA ENERGIA NAS TRANSIÇÕES EXCITÔNICAS A BAIXAS TEMPERATURAS

De modo similar à dependência do “gap” de energia com a temperatura, a variação do “gap” de energia em função da massa isotópica  $M_i$  de um composto semiconductor, sendo  $i$  o índice que indica um elemento deste composto, à temperatura constante, está associada à contribuição de dois mecanismos distintos: a interação elétron-fônon (IEF) e a expansão térmica da rede (ETR) de acordo com a expressão:

$$\left( \frac{\partial E_g}{\partial \langle M_i \rangle} \right)_T = \left( \frac{\partial E_g}{\partial \langle M_i \rangle} \right)_{IEF} + \left( \frac{\partial E_g}{\partial \langle M_i \rangle} \right)_{ETR} \quad (6.4-1)$$

sendo que os termos do lado direito representam a variação do “gap” com a média da massa isotópica,  $\langle M_i \rangle$ , devido ao mecanismo da interação elétron-fônon (IEF) e a expansão térmica

da rede (ETR), respectivamente. A contribuição da IEF para a variação do “gap” de energia em função da massa isotópica é dada pelos termos de Debye-Waller ( $DW$ ) e de auto-energia ( $SE$ ), de modo similar à variação do “gap” de energia com a temperatura. No caso da ETR, a contribuição para a variação do “gap” de energia devido à variação da massa isotópica média pode ser descrita por [49]:

$$\left( \frac{\partial E_g}{\partial \langle M_i \rangle} \right)_{ETR} = -3B \left( \frac{\partial E_g}{\partial p} \right)_{\langle M_i \rangle} \left( \frac{\partial \ln a}{\partial \langle M_i \rangle} \right)_p \quad (6.4-2)$$

sendo  $B$  o “bulk modulus” e  $a$  o parâmetro de rede do cristal. Ambas as contribuições, interação elétron-fônon e expansão térmica da rede, estão intimamente ligadas às propriedades vibracionais do cristal e têm forte efeito na renormalização do “gap” a  $T = 0$  K, seja para a variação do “gap” em função da temperatura [44], seja em função da massa isotópica [48,50,124]. Sendo assim, a variação do “gap” de energia com a temperatura e variação da massa isotópica pode ser escrita como:

$$E_g(T, \langle M_i \rangle) = E(0, \infty) - \Delta E(T, \langle M_i \rangle) \quad (6.4-3)$$

sendo  $E_g(T, \langle M_i \rangle)$  o “gap” de energia em função da temperatura e da massa isotópica média,  $E(0, \infty)$  o “gap” não renormalizado e  $\Delta E(T, \langle M_i \rangle)$  a energia de renormalização do “gap” devido à interação elétron-fônon e a expansão térmica da rede, em função da temperatura e da massa isotópica média. A dependência do “gap” de energia com a massa isotópica é uma consequência da renormalização de ponto-zero, que ocorre a  $T = 0$  K devido à energia das vibrações quânticas [52,125]. Podemos reescrever a Equação (6.4-3) na seguinte forma:

$$E_g(0) = E(0) - \Delta E(0) \quad (6.4-4)$$

No cristal, com boa aproximação, podemos supor que os átomos se comportam como osciladores harmônicos simples, ou seja, as vibrações podem ser tratadas como sendo harmônicas e dessa forma, podemos escrever a energia de renormalização como:

$$\Delta E(0) = \sum_i \frac{\hbar^2 q_i^2}{2 \langle M_i \rangle} + \frac{\omega_i^2 \langle M_i \rangle \langle u_i \rangle^2}{2} \quad (6.4-5)$$

A soma é sobre todos os átomos da célula unitária, sendo  $q_i$  e  $\omega_i$  o momento e a frequência angular dos fônons relacionados com cada átomo e  $\langle u_i \rangle$  o deslocamento médio de cada um desses átomos em torno de suas posições de equilíbrio ( $u_0$ ). Considerando o princípio de incerteza  $q \langle u \rangle \approx 1/2$ ; isolando  $q$  e substituindo na Equação (6.4-5), temos:

$$\Delta E(0) = \sum_i \frac{\hbar^2}{8\langle M_i \rangle \langle u_i \rangle^2} + \frac{\omega_i^2 \langle M_i \rangle \langle u_i \rangle^2}{2} \quad (6.4-6)$$

Derivando a Equação (6.4-6) em relação aos deslocamentos médios  $\langle u_i \rangle$  e igualando a zero, podemos encontrar o menor valor possível para a energia de renormalização, dado por:

$$\Delta E(0) = \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{2} \quad (6.4-7)$$

A Equação (6.4-7) fornece a menor energia fonônica possível, conhecida como energia de ponto zero, sendo a frequência  $\omega_i \equiv \omega_i(q_i)$ , a relação de dispersão dos fônons.

Pela dinâmica vibracional da rede em um sistema monoatômico (apenas um átomo por célula unitária,  $i = 1$ ) ou com dois ou mais átomos idênticos numa mesma célula unitária, como em semicondutores elementares como *Si*, *Ge*, etc., a relação de dispersão dos fônons nos limites da zona de Brillouin é:

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{K}{\langle M \rangle}} \quad (6.4-8)$$

Substituindo a Equação (6.4-8) na Equação (6.4-7) (tomando  $i = 1$ ) temos [50]:

$$\Delta E(0) = \frac{\hbar\sqrt{K}}{\langle M \rangle^{1/2}} \equiv \frac{P}{\langle M \rangle^{1/2}} \quad (6.4-9)$$

sendo  $\langle M \rangle$  a massa isotópica média, no caso de um elemento com vários isótopos presentes, e  $P$  uma constante característica do material. O parâmetro  $\Delta E(0) = E(0) - E_g(0)$  [Equação (6.4-4)] nos fornece, portanto, uma estimativa dos efeitos das vibrações quânticas a  $T = 0$  K sobre o “gap” de energia (o efeito de ponto zero). Esses efeitos podem ser muito intensos obtendo-se valores de  $\Delta E(0)$  da ordem de centenas de meV para vários materiais semicondutores [48]. Substituindo a Equação (6.4-9) na Equação (6.4-4) encontramos a variação do “gap” de energia com a massa isotópica média à temperatura de zero Kelvin:

$$E_g(0) = E(0) - \frac{P}{\langle M \rangle^{1/2}} \quad (6.4-10)$$

Desenvolvendo algebricamente a derivada da Equação (6.4-10) com relação à variação da massa isotópica média, temos:

$$\frac{d}{d\langle M \rangle} E_g(0) = \frac{d}{d\langle M \rangle} E(0) - \frac{d}{d\langle M \rangle} \Delta E(0) \quad (6.4-11)$$

Como  $E(0)$  não varia com  $\langle M \rangle$ , pois corresponde ao limite clássico na ausência de vibração a  $T = 0$  K,  $\langle M \rangle \rightarrow \infty$ , reescrevemos a Equação (6.4-11) como:

$$\frac{d}{d\langle M \rangle} E_g(0) = -\frac{d}{d\langle M \rangle} \Delta E(0) = \frac{1}{2} \frac{P}{\langle M \rangle^{3/2}} \quad (6.4-12)$$

$$\text{E como } \frac{1}{2} \frac{P}{\langle M \rangle^{3/2}} = \frac{1}{2\langle M \rangle} \frac{P}{\langle M \rangle^{1/2}}$$

Tem-se que:

$$\frac{dE_g(0)}{d\langle M \rangle} = \frac{1}{2} \frac{\Delta E(0)}{\langle M \rangle} \quad (6.4-13)$$

Essa expressão relaciona a variação do “gap” de energia de um dado semiconductor em função da variação da massa isotópica média com a energia de ponto zero,  $\Delta E(0)$ , e com a massa isotópica média,  $\langle M \rangle$ , em semicondutores elementares.

As ligas semicondutoras formadas por elementos III-V, IV e II-VI, se cristalizam na forma blenda de zinco, com dois átomos por célula unitária. Nesses sistemas, em geral, as perturbações na função dielétrica são devidas principalmente a tensões estáticas [126,127], campos elétricos [128], campos magnéticos [129] e deslocamentos da sub-rede relacionados com fônons ópticos do centro da zona de Brillouin,  $q = 0$  [130]. A relação de dispersão de fônons em um sistema diatômico, no centro da zona de Brillouin, é:

$$\omega_i(q_i) = \begin{cases} \omega_1(q_1) = \sqrt{\frac{2K}{\langle \mu \rangle}} \\ \omega_2(q_2) = 0 \end{cases} \quad (6.4-14)$$

sendo  $\omega_1$  e  $\omega_2$  as frequências vibracionais dos átomos 1 e 2, respectivamente, e  $\langle \mu \rangle$  a massa média reduzida do sistema, dada por:

$$\frac{1}{\langle \mu \rangle} = \frac{1}{\langle M_1 \rangle} + \frac{1}{\langle M_2 \rangle} \quad (6.4-15)$$

sendo  $\langle M_1 \rangle$  e  $\langle M_2 \rangle$  as massas isotópicas médias dos átomos 1 e 2, respectivamente.

De acordo com a Equação (6.4-7) e (6.4-14), temos, para um sistema diatômico:

$$\Delta E(0) = \frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2) = \frac{\hbar}{2}\omega_1 = \hbar\sqrt{\frac{K}{2}} \frac{1}{\langle\mu\rangle^{1/2}} = \frac{P'}{\langle\mu\rangle^{1/2}} \quad (6.4-16)$$

sendo

$$P' = \hbar\sqrt{\frac{K}{2}} = \frac{P}{\sqrt{2}} \quad (6.4-17)$$

A Equação (6.4-16) pode ser usada para calcular a energia de ponto zero de compostos binários como o *GaAs*, *GaP*, *InP*, etc., utilizando o procedimento da Equação (6.4-11), e fazendo derivadas parciais em relação à massa isotópica média de cada um dos dois átomos da célula unitária como mostrado a seguir:

$$\left(\frac{\partial}{\partial\langle M_1\rangle} + \frac{\partial}{\partial\langle M_2\rangle}\right)E_g(0) = -\left(\frac{\partial}{\partial\langle M_1\rangle} + \frac{\partial}{\partial\langle M_2\rangle}\right)\Delta E(0) \quad (6.4-18)$$

Assim, fazendo medidas a baixas temperaturas e variando a massa isotópica é possível, empregando técnicas de refletividade [49] ou fotoluminescência [131], observar a variação do “gap” de energia a zero Kelvin [ $E_g(0)$ ] com a concentração relativa de diferentes isótopos de um determinado material semiconductor elementar ou de um determinado elemento em um material semiconductor composto (binário, ternário, etc.).

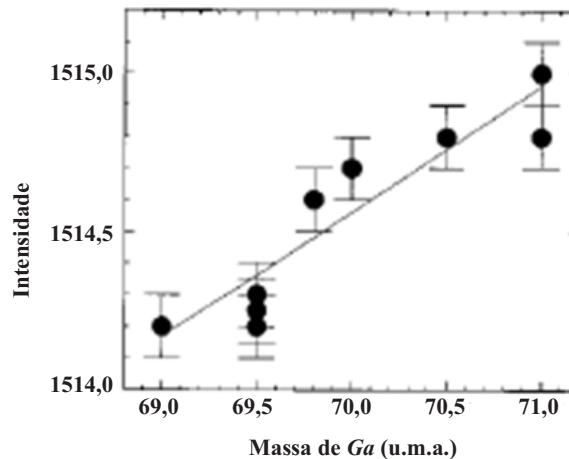
Em materiais binários como *GaAs*, *GaP*, *ZnSe* e *CdS*, as variações do “gap” com as concentrações isotópicas dos diferentes elementos ( $\partial E_g(0)/\partial\langle M_i\rangle$ ) podem ser diferentes ou mesmo de sinais opostos. No caso do *CuCl*, por exemplo, um aumento na concentração da massa isotópica do *Cu* no sentido de maior massa,  $^{63}\text{Cu} \rightarrow ^{65}\text{Cu}$ , leva a um decréscimo do “gap” de energia  $\partial E_g(0)/\partial\langle M_{\text{Cu}}\rangle = -0,076$  meV/u.m.a., enquanto um aumento da concentração da massa isotópica do *Cl* no sentido de maior massa,  $^{35}\text{Cl} \rightarrow ^{37}\text{Cl}$ , leva a um aumento do “gap” de energia  $dE_g(0)/d\langle M_{\text{Cl}}\rangle = 0,36$  meV/u.m.a. [132,133]. No caso do *GaAs*, em particular, o arsênio tem somente um isótopo estável,  $^{73}\text{As}$ , e o *Ga* tem dois isótopos,  $^{69}\text{Ga}$  e  $^{71}\text{Ga}$ , que surgem na natureza em concentrações relativas,  $^{69}\text{Ga}$ : 60,1 % e  $^{71}\text{Ga}$ : 39,9 % [134]. Assim somente efeitos relacionados aos dois isótopos de *Ga* podem ser experimentalmente investigados. Portanto, a derivada parcial com relação à massa isotópica média do arsênio é nula, e o último membro na Equação (6.4-18) fica:

$$\left( \frac{\partial}{\partial \langle M_{Ga} \rangle} + \frac{\partial}{\partial \langle M_{As} \rangle} \right) \Delta E(0) = \frac{\partial \Delta E(0)}{\partial \langle M_{Ga} \rangle} \quad (6.4-19)$$

sendo  $\Delta E(0)$  dado pela Equação (6.4-16). Da Equação (6.4-19) encontramos, portanto:

$$\frac{\partial E_g(0)}{\partial \langle M_{Ga} \rangle} = \frac{\Delta E(0)}{2} \frac{\langle M_{As} \rangle}{\langle M_{Ga} \rangle (\langle M_{Ga} \rangle + \langle M_{As} \rangle)} \quad (6.4-20)$$

Na Figura 15 é mostrada a variação do “gap” do *GaAs* para diferentes massas isotópicas médias do *Ga*, obtida por N. Garro et al [49] através de medidas de refletividade a 10 K.



**Figura 15** – “Gap” de energia,  $E_g(0)$ , do *GaAs* em função da composição isotópica de *Ga*, obtido de medidas de refletividade a  $T = 10$  K. A linha sólida mostra o ajuste dos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados [49].

Por meio de um ajuste linear, N. Garro et al [49] encontraram para a variação do “gap” de energia em função da variação da massa isotópica do *GaAs*  $\frac{\partial E_g(0)}{\partial \langle M_{Ga} \rangle} = (0,39 \pm 0,06)$  meV/u.m.a. Substituindo esse valor na Equação (6.4-20) e considerando a massa isotópica média do *Ga* de 70 u.m.a. e do *As* de 73 u.m.a. obtém-se para a energia de renormalização a zero Kelvin:  $\Delta E(0) = 106,9$  meV

Estimativas teóricas no mesmo trabalho, empregando técnicas de pseudopotencial local usando dinâmica de rede dependente do volume, forneceram:

$$\left. \frac{\partial E_g(0)}{\partial \langle M_{Ga} \rangle} \right)_{IEF} = 0,27 \text{ meV/u.m.a. (contribuição da interação elétron-fônon)}$$

$$\left. \frac{\partial E_g(0)}{\partial \langle M_{Ga} \rangle} \right)_{ETR} = 0,16 \text{ meV/u.m.a. (contribuição da expansão térmica da rede)}$$

O que implica em um total de 0,43 meV/u.m.a para a substituição isotópica do  $Ga$ , levando a:  $\Delta E(0) = 117,9 \text{ meV}$ .

### 3 MODELOS DE AJUSTE

A dependência do “gap” de energia e/ou da energia das transições excitônicas com a temperatura apresenta diferentes comportamentos dependendo da faixa de temperatura considerada. A baixíssimas temperaturas ( $T < 10$  K) o comportamento assintótico para  $T \rightarrow 0$  é do tipo  $T^4$  [124]. Pode-se verificar isto sem o uso de qualquer equação empregando o modelo de Debye em que o comportamento assintótico previsto (e demonstrado experimentalmente) do calor específico (a derivada da energia em relação à  $T$ ) é  $\sim T^3$  [124,135]. Com o aumento da temperatura o comportamento de  $E_{g,exc}(T)$  ainda pode ser representado por uma expressão do tipo  $T^p$  com  $p$  variando entre 2 e 3,33 [53]. A altas temperaturas o “gap” de energia e/ou a energia das transições excitônicas decresce de forma aproximadamente linear com a temperatura [53,124,135]. Esse comportamento, como já vimos, é devido à interação elétron-fônon e à expansão térmica da rede, contudo, a interação elétron-fônon tem a maior contribuição para a variação da energia das transições ópticas com a temperatura na região de temperaturas intermediárias e baixas, e isto levou diversos pesquisadores a proporem modelos considerando somente o mecanismo da interação elétron-fônon como uma primeira aproximação para o entendimento do comportamento de  $E_{g,exc}(T)$  [31,45,136]. Portanto, esses modelos não possuem o termo da contribuição da expansão térmica *explicitado* em suas expressões analíticas. Deste modo os parâmetros de ajuste dessas expressões devem possuir tanto a contribuição da expansão térmica quanto a contribuição da interação elétron-fônon.

Considerando a expansão térmica da rede, a função espectral total é dada pela soma da função espectral da dilatação térmica e da função espectral elétron-fônon,  $f(\varepsilon) = f^{\text{IEF}}(\varepsilon) + f^{\text{ETR}}(\varepsilon)$  para o material específico. A justificativa para se trabalhar com uma única função espectral elétron-fônon é atribuída a observações de que a contribuição do mecanismo de expansão térmica da rede pode ser representada por uma integral análoga à do mecanismo da interação elétron-fônon [32]. Isto é obtido considerando a contribuição da ETR proporcional à variação térmica do volume,  $V(T) - V(0)$  [44,49]. Esta variação do volume pode ser representada na forma de uma soma envolvendo produtos de  $\langle n(\varepsilon_{q_j}, T) \rangle \varepsilon_{q_j}$  multiplicados pelos parâmetros de Grüneissen,  $\zeta_{\vec{q}_j}$ , devido aos modos individuais  $\vec{q}_j$  dos fônons, ou seja:

$$V(T) = V(0) + \frac{1}{B} \sum_{\bar{q},j} \varepsilon_{\bar{q}_j} \cdot \zeta_{\bar{q}_j} \cdot \bar{n}(\varepsilon, T) \quad (6.4-21)$$

sendo  $B$  o módulo “bulk” do material. Realizando, em analogia com às contribuições das IEFs consideradas anteriormente, uma soma sobre todos os modos  $\bar{q}_j$  com mesma energia  $\varepsilon_{qj}$  pode-se, então, representar a contribuição devido ao mecanismo da ETR na forma de uma integral [44]. O correspondente integrando é dado pelo produto do número de ocupação dos fônons com um mecanismo específico complementar para a função espectral  $f^{\text{ETR}}(\varepsilon) \propto \chi(\varepsilon) \cdot \varepsilon \cdot D(\varepsilon)$ . Assim, aproximações que consideram somente uma função espectral elétron-fônon podem fornecer bons resultados pela similaridade desta função com a função espectral associada à expansão térmica da rede.

Para fazer uma comparação entre os diferentes modelos de ajuste de  $E_g(T)$ , com ou sem a contribuição do mecanismo de dilatação térmica, é necessário ajustar os dados experimentais empregando um método que possibilite obter o melhor conjunto de parâmetros para cada expressão de ajuste. Isto é possível usando o método dos mínimos quadrados. A aproximação padrão para definir o melhor ajuste é escolher os parâmetros de modo que a soma dos desvios quadráticos dos dados experimentais à curva teórica seja mínima. Isto pode ser alcançado usando a expressão [137]:

$$S^2 = \left( \frac{1}{n-m} \right) \sum_{i=1}^n (E_{gi}^{\text{exp}} - E_{gi}^{\text{ajust}})^2 \quad (6.4-22)$$

o sobrescrito “*exp*” indica os valores experimentais e “*ajust*” os valores calculados de  $E_{g,exc}$ , para o  $i$ -ésimo ponto.  $(n-m)$  é o número de graus de liberdade ao ajustar  $n$  pontos experimentais com  $m$  parâmetros variáveis da função de ajuste [137]. Vários trabalhos experimentais não empregam o método dos mínimos quadrados dificultando, portanto, a análise dos resultados devido a não otimização dos parâmetros de ajuste.

### 3.1 MODELOS SEM DILATAÇÃO TÉRMICA

Parte da gama de modelos propostos constitui-se de expressões totalmente empíricas, e a outra de modelos semi-empíricos (que levam em consideração as estatísticas dos fenômenos físicos envolvidos no processo). Nesta seção apresentaremos os modelos

empíricos e semi-empíricos que não consideram explicitamente em sua estrutura a expansão térmica da rede.

### 3.1.1 Modelos Empíricos

Os modelos empíricos utilizados no ajuste de  $E_{g,exc}(T)$  são assim caracterizados por não considerarem em sua estrutura parâmetros diretamente relacionados aos mecanismos físicos envolvidos no decréscimo da energia das transições ópticas com a temperatura.

#### 3.1.1 A Modelo de Varshini

Devido à falta de tecnologia e equipamentos apropriados no início das investigações sobre as transições ópticas em materiais semicondutores, não era possível obter dados experimentais a baixíssimas e altas temperaturas. Com isso os estudos do comportamento das transições ópticas com a temperatura foram feitos em um intervalo limitado de temperatura, o que levou a observações de que  $E_g(T)$  possui uma variação aparentemente quadrática na região criogênica [18,138,139], isto é,  $E_g(T) \propto T^2$  para  $T \ll \Theta_D$  (sendo  $\Theta_D$  a temperatura de Debye), e um comportamento linear para  $T \gg \Theta_D$ . Baseado nessas observações e no trabalho teórico de Vasileff [138], que indicara tais comportamentos para o “gap” de energia nos limites indicados de temperatura, Varshni [24] em 1967 apresentou a primeira expressão analítica para descrever a variação do “gap” de energia em função da temperatura em materiais semicondutores. A expressão empírica proposta por Varshni é dada por:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha_{var} \frac{T^2}{\beta + T} \quad (6.1-1)$$

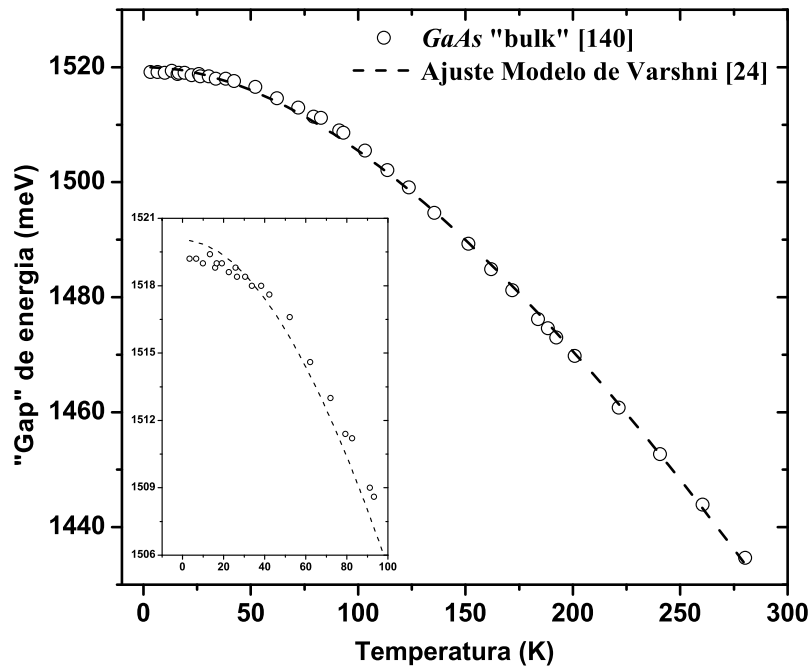
sendo  $E_g(0)$  o “gap” de energia a temperatura de zero K, e  $\alpha_{var}$  e  $\beta$  os coeficientes empíricos a serem obtidos através do ajuste dos dados experimentais. Os comportamentos da expressão

proposta por Varshni [24] para baixas e altas temperaturas (definidas em relação à  $\beta$ ) são descritos por:

$$E_g(T) \rightarrow E_g(0) - \frac{\alpha_{Var}}{\beta} T^2 \quad \text{para } T \ll \beta \quad (6.1-2)$$

$$E_g(T) \rightarrow E_g(0) - \alpha_{Var} T \quad \text{para } T \gg \beta \quad (6.1-3)$$

Como pode ser observado nas Equações (6.1-2) e (6.1-3), o modelo de Varshni [24] mostra uma dependência quadrática para a região de baixas temperaturas e um comportamento linear para altas temperaturas. Da Expressão (6.1-3) observa-se ainda que o parâmetro  $\alpha_{Var}$  representa o coeficiente da primeira derivada,  $dE_g(T)/dT$ , no limite  $T \rightarrow \infty$ . O modelo de Varshni [24] apresenta problemas, pois não fornece ajustes de boa qualidade, principalmente na região de baixas temperaturas, como pode ser visto na inserção da Figura 16. Os valores numéricos de  $\alpha_{Var}$  e  $\beta$  obtidos dos ajustes, em particular para o parâmetro  $\beta$ , diferenciam-se significativamente de artigo para artigo. Para o *GaAs* existem faixas de valores variando de  $0,54 \text{ meV}/k_B \leq \alpha_{Var} \leq 1,06 \text{ meV}/k_B$  e  $204 \text{ K} \leq \beta \leq 671 \text{ K}$  [27]. Apesar da grande variação dos parâmetros  $\alpha_{Var}$  e  $\beta$ , o modelo de Varshni, devido à sua simplicidade, continua sendo muito utilizada para ajustar dados experimentais de uma série de materiais e heteroestruturas semicondutoras.

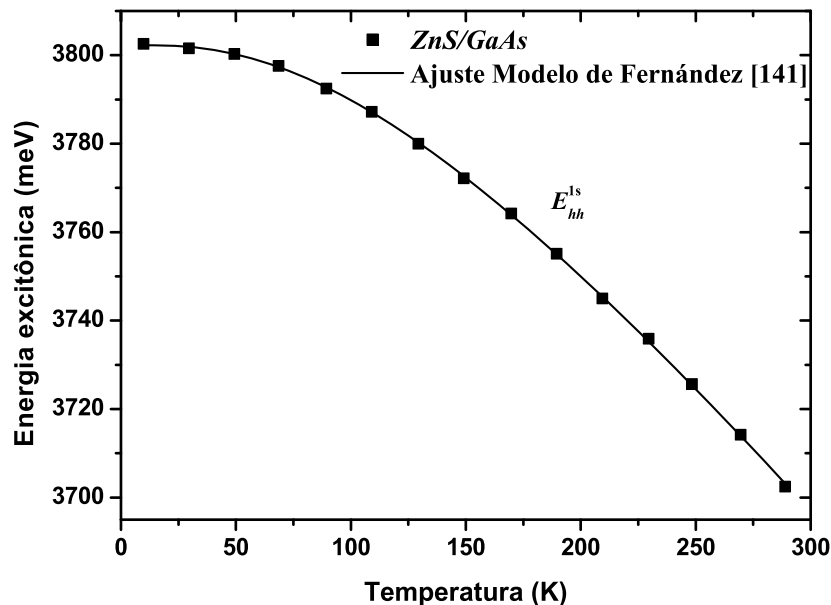


**Figura 16** – Variação do “gap” de energia do GaAs “bulk” com a temperatura entre 2K – 280 K obtidas por Grilli et al [140] (círculo aberto), ajustada pelo modelo de Varshni [24] (linha tracejada). O “inset” mostra a região de baixa temperatura ( $T < 100\text{K}$ ).

Encontra-se, ainda, na literatura trabalhos que utilizam expressões semelhantes à de Varshni [24] com certas modificações que levam a um comportamento diferente daquele apresentado pela Equação (6.1-1) nas regiões limites de baixas e altas temperaturas, como o proposto por Fernández et al [141] e Tran et al [142]. Fernandez et al [141] estudando o *ZnS/GaAs*, presumiram que a dependência da energia excitônica com a temperatura na região de baixas temperaturas ( $T \ll \Theta_D(\text{ZnS}) = 334 \text{ K}$  [143]) é causada pelo espalhamento elétron-fônon e é proporcional a  $T^4$ . Para  $T > 80 \text{ K}$  a dependência torna-se linear, devido à expansão térmica da rede. Isto pode ser descrito pela expressão:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^4}{(\beta + T)^3} \quad (6.1-4)$$

sendo  $\alpha$  e  $\beta$  parâmetros empíricos de ajuste, como no modelo de Varshni [24]. Na Figura 17 é mostrado o ajuste, empregando a expressão (6.1-4), da variação das recombinações excitônicas com a temperatura,  $E_{exc}(T)$ , obtidas por medidas de PL e absorção em *ZnS/GaAs* no intervalo de temperatura de 10 K a 300 K.



**Figura 17** – Variação da energia de transição excitônica de buraco pesado ( $E_{hh}^{1s}$ ), do *ZnS/GaAs* com a temperatura no intervalo  $10 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  (quadrado cheio), ajustada pela expressão (6.1-4) (linha contínua).

A expressão utilizada por Fernández et al [141] apresenta os comportamentos assintóticos nas regiões de baixas e altas temperaturas, definidos em relação a  $\beta$ , de acordo com:

$$E_g(T) \rightarrow E_g(0) - \frac{\alpha}{\beta} T^4 \quad \text{para } T \ll \beta \quad (6.1-5)$$

$$E_g(T) \rightarrow E_g(0) - \alpha T \quad \text{para } T \gg \beta \quad (6.1-6)$$

Outra variação do modelo de Varshni [24], utilizada para o ajuste dos dados experimentais do “gap” de energia e da energia das transições excitônicas em função da temperatura no intervalo de 1,6 K a 320 K em *ZnS/GaAs*, foi apresentada por Tran et al [142] em 1995 e é dada por:

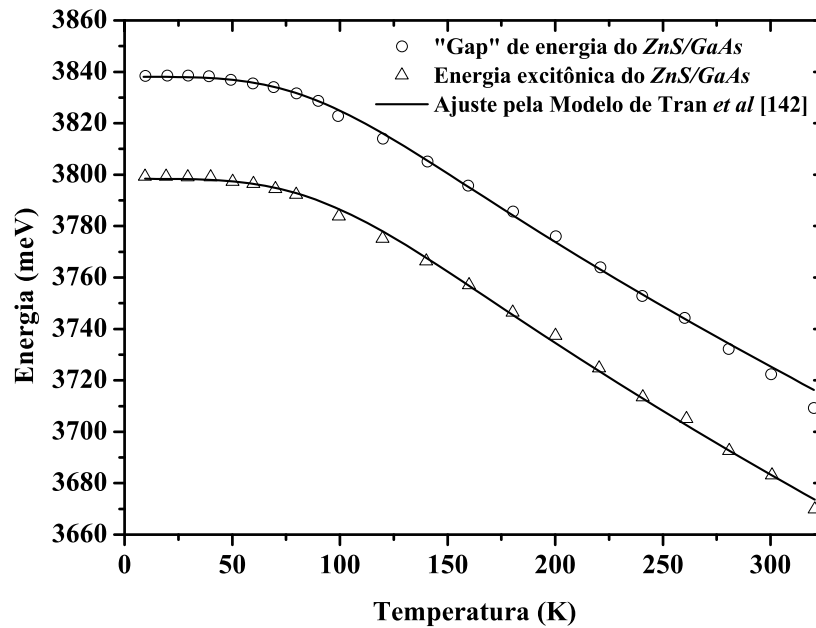
$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^4}{\beta + T^3} \quad (6.1-7)$$

sendo  $\alpha$  e  $\beta$  parâmetros empíricos de ajuste, como nos modelos anteriores. O comportamento a altas e baixas temperaturas é semelhante ao obtido no modelo apresentado por Fernández et al [141].

$$E_g(T) \rightarrow E_g(0) - \frac{\alpha}{\beta} T^4 \quad \text{para } T \ll \beta \quad (6.1-8)$$

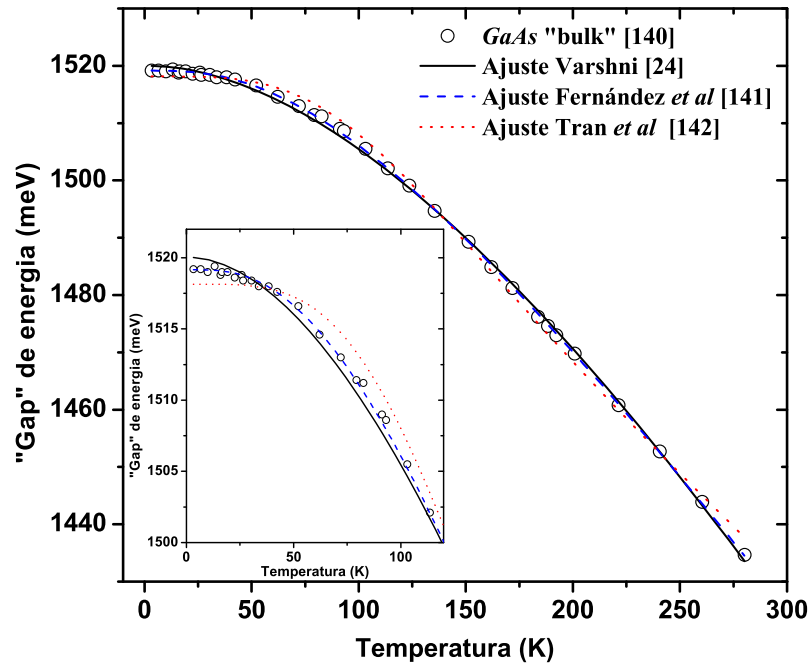
$$E_g(T) \rightarrow E_g(0) - \alpha T \quad \text{para } T \gg \beta \quad (6.1-9)$$

Na Figura 18 apresentamos os ajustes, pela Equação (6.1-7), da variação do “gap” e das transições excitônicas do *ZnS/GaAs* com a temperatura.



**Figura 18** – Dados experimentais da energia do éxciton livre (círculos vazios) e do “gap” de energia (triângulos vazios) do ZnS/GaAs em função da temperatura no intervalo de 10 K a 320 K [142]. As linhas contínuas são ajustes feitos pela Equação (6.1-7).

Ambas as modificações na expressão de Varshni [24], propostas por Fernández et al [141] e Tran et al [142], apresentam um problema semelhante no que se refere à relação dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  com mecanismos físicos relevantes associados à variação da energia das transições ópticas com a temperatura. Na Figura 19 apresentamos uma comparação entre os ajustes feitos pelas equações de Varshni [24], Fernández et al [141] e Tran et al [142] na variação do “gap” de energia do GaAs no intervalo de temperatura de 2K a 280 K, redigitalizado do trabalho de Grilli et al [140]. Como podemos ver a modificação proposta por Fernandez et al [141] é a que melhor ajusta os dados experimentais com  $S^2 = 8,6 \times 10^{-8} \text{ meV}^2$ , seguida pela expressão de Varshni [24] com  $S^2 = 5,9 \times 10^{-7} \text{ meV}^2$ , e por último a modificação proposta por Tran et al [142] com  $S^2 = 1,6 \times 10^{-6} \text{ meV}^2$ .



**Figura 19** – Comparação entre os ajustes feitos pela expressão de Varshni [24] (linha preta contínua) e as modificações propostas por Fernández et al [141] (Equação (6.1-4) – linha tracejada azul) e Tran et al [142] (Equação (6.1-7) – linha pontilhada vermelha). Os círculos vazios são os dados experimentais da variação do “gap” de energia do GaAs “bulk” com a temperatura no intervalo  $2\text{ K} \leq T \leq 280\text{ K}$ , digitalizados do trabalho de Grilli et al [140].

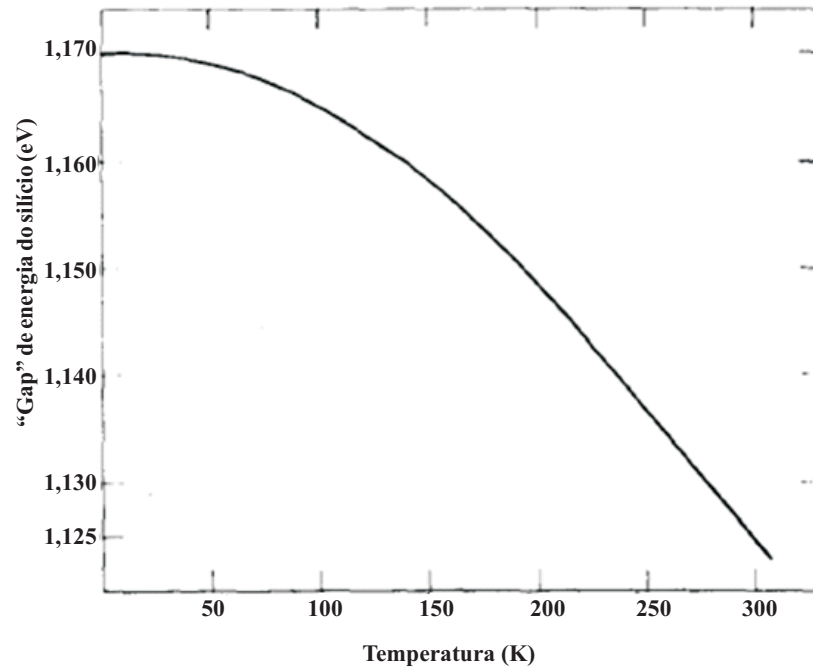
As expressões propostas por Fernández et al [141] e Tran et al [142], entretanto, foram aplicadas nos casos específicos apresentados, não obtendo maior repercussão.

### 3.1.1 B Modelos Polinomiais

Outros modelos empíricos de ajuste da variação do “gap” com a temperatura encontrados na literatura são os que empregam polinômios, como o proposto em 1974 por W. Bludau et al [57] e um outro trabalho, mais recente, apresentado por Oelgart et al [144] em 1993. Em 1974 W. Bludau et al [57] utilizaram um polinômio de grau 2 para ajustar os dados experimentais do “gap” indireto do *Si* no intervalo de temperatura de 2 K a 300 K, dado pela expressão:

$$E_g(T) = A + BT + CT^2 \quad (6.1-10)$$

sendo  $A$ ,  $B$  e  $C$ , parâmetros empíricos de ajuste. Na Figura 20 é mostrado o ajuste de  $E_g(T)$  do Si com a Expressão (6.1-10). O autor não inclui nesta figura os dados experimentais.



**Figura 20** – Ajuste do “gap” de energia do silício com a temperatura, empregando a Expressão (6.1-10). O ajuste foi realizado em duas regiões de temperatura: de 0 a 190 K, fornecendo  $E_g(T) = 1,1700 + 1,059 \times 10^{-5} T - 6,05 \times 10^{-7} T^2$ ; e de 150 K a 300 K, fornecendo  $E_g(T) = 1,1785 - 9,025 \times 10^{-5} T - 3,05 \times 10^{-7} T^2$ .

Os autores verificaram que no intervalo de temperatura de 2 K – 300 K é impossível obter um bom ajuste dos dados experimentais com apenas uma função polinomial. Os dados experimentais foram, então, divididos em duas regiões,  $0 \text{ K} < T \leq 190 \text{ K}$  e  $150 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ . Cada região foi ajustada com a Expressão (6.1-10) fornecendo dois diferentes conjuntos de parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $C$ , de acordo com:

$$E_g(T) = 1,1700 + 1,059 \times 10^{-5} T - 6,05 \times 10^{-7} T^2 \quad 0 \text{ K} < T \leq 190 \text{ K} \quad (6.1-11)$$

e

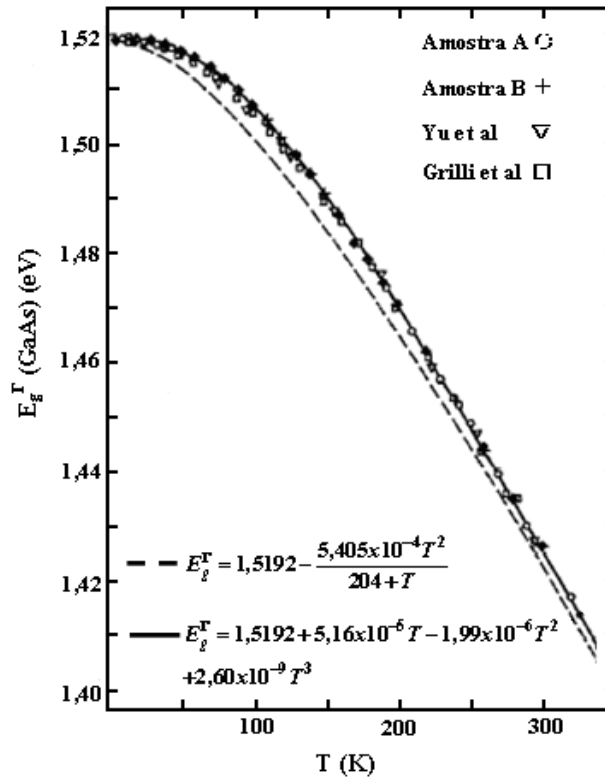
$$E_g(T) = 1,1785 - 9,025 \times 10^{-5} T - 3,05 \times 10^{-7} T^2 \quad 150 \text{ K} < T \leq 300 \text{ K} \quad (6.1-12)$$

Com base nestes resultados, Bludau et al [57] observaram que o comportamento do “gap” de energia em função da temperatura na região de altas temperaturas não poderia ser caracterizado como linear, como normalmente suposto.

Outro trabalho, mais recente, que utiliza uma função polinomial para ajustar  $E_g(T)$  foi apresentado por Oelgart et al [144] em 1993. Os autores ajustaram o “gap” de energia do *GaAs* em função da temperatura utilizando um polinômio de grau 3, dado pela expressão:

$$E_g^\Gamma(T) = E_g(0) + aT + bT^2 + cT^3 \quad (6.1-13)$$

sendo  $a$ ,  $b$ ,  $c$  parâmetros empíricos de ajuste. Os autores realizaram medidas de fotoluminescência e fotoluminescência de excitação em poços quânticos múltiplos de  $Al_{0,32}Ga_{0,68}As/GaAs$  (amostra A) e  $AlAs/GaAs$  (amostra B) no intervalo de temperatura de 4,2 K  $\leq T \leq$  340 K. Para a obtenção da variação do “gap” de energia do *GaAs* com a temperatura os autores supuseram que a energia dos subníveis nos poços quânticos ( $n_1$ ) é independente da temperatura. Desta forma, foi possível estimar  $E_g(T)$  do *GaAs* subtraindo a energia dos subníveis de elétron e buraco da energia de transição obtida das medidas de PL e PLE realizadas nos poços quânticos (amostras A e B). Na Figura 21 são apresentados dados experimentais da variação do “gap” de energia do *GaAs* com a temperatura e seu respectivo ajuste pela Equação (6.1-13). Os dados experimentais mostrados são da variação do “gap” de energia do *GaAs* com a temperatura, obtidos por medidas realizadas em amostras de *GaAs* “bulk”, por Grilli et al [140] em medidas de fotoluminescência e por Y. Chen et al [68] em medidas de fotoluminescência e fotorefletância. Os dados representados pelos símbolos (o) e (+) são de  $E_g(T)$  do *GaAs* relativos às amostras de poços quânticos A e B, respectivamente. Ainda na Figura 21 foi reproduzida a dependência do “gap” de energia com a temperatura (linha tracejada) dada pelo modelo de Varshni [24] utilizando parâmetros encontrados na literatura para o *GaAs* [145],  $\alpha = 5,405 \times 10^{-4}$  eV/K e  $\beta = 204$  K, e a diferença (linha pontilhada) entre o ajuste com o modelo polinomial proposto por Oelgart et al [144] e com o modelo de Varshni [24].

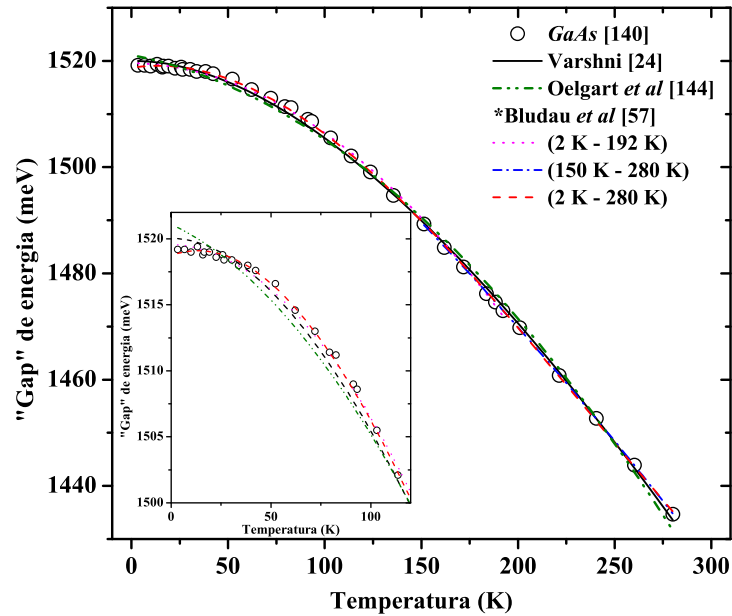


**Figura 21** – “Gap” de energia do GaAs, obtido das amostras de poços quânticos (amostras A (o), B (+)) por Yu et al [68], e de Grilli et al [140] em função da temperatura e os ajustes usando a Expressão (6.1-13) (linha sólida). A linha tracejada corresponde a uma simulação utilizando a Expressão (6.1-1) com parâmetros  $E_g(0) = 1,5192$  eV,  $\beta = 204$  K e  $\alpha_{\text{var}} = 5,405 \times 10^{-4}$  meV/K

Aplicando a expressão polinomial para o ajuste dos dados, Oelgart et al [144] encontraram os valores  $a = 5,16 \times 10^{-5}$ ,  $b = -1,99 \times 10^{-6}$  e  $c = 2,60 \times 10^{-9}$ . Visualmente podemos notar que a Expressão (6.1-13) ajusta muito bem os dados experimentais, enquanto a de Varshni apresenta uma sensível discrepância.

Na Figura 22 mostramos uma comparação entre os ajustes feitos com os modelos que empregam polinômios [57,144] e o modelo de Varshni [24], em dados experimentais de  $E_g(T)$  de GaAs “bulk” obtidos por Grilli et al [140] no intervalo de 2 K – 280 K. Observa-se que o modelo polinomial proposto por Oelgart et al [144] é o que apresenta melhor ajuste com  $S^2 = 9,62 \times 10^{-8}$  meV<sup>2</sup>, o modelo de Varshni [24] vem em seguida, com  $S^2 = 5,9 \times 10^{-7}$  meV<sup>2</sup> e por fim o polinômio de grau 2 proposto por Bludau et al [57], com  $S^2 = 1,85 \times 10^{-6}$  meV<sup>2</sup>. Para efeito de comparação com os resultados obtidos de ajustes em todo o intervalo de temperatura, também realizamos ajustes com a Expressão (6.1-10), adotando o mesmo procedimento do autor, separando o ajuste em duas regiões 2 K –

192 K e 150 K – 280 K. Neste caso o ajuste é um pouco melhor, com  $S^2$  médio entre os ajustes nas duas regiões de  $1,43 \times 10^{-7}$ .



**Figura 22** – Comparação entre os ajustes realizados com polinômios de grau 2 [57] (linha tracejada vermelha) e grau 3 [144] (linha ponto-tracejado verde), e o modelo de Varshni [24] (linha preta contínua), em  $E_g(T)$  de GaAs “bulk” obtido por Grilli et al [140], no intervalo de 2 K – 280 K e com a Expressão (6.1-10) em duas regiões de temperatura: 2 K – 192 K (linha pontilhada ciano) e 150 K – 280 K (linhatriço-pontilhada azul), adotando o mesmo procedimento de Bludau et al [57].

Apesar de algumas das expressões empíricas sugeridas apresentarem um bom ajuste de  $E_{g,exc}(T)$ , estas expressões servem apenas para uma descrição aproximada dos dados experimentais no intervalo específico de temperatura no qual foi feito o ajuste, uma vez que os parâmetros destas expressões não apresentam qualquer significado físico. Portanto, as expressões empíricas, sejam as do tipo Varshni [24,141,142] ou polinômios [57,144], pouco contribuem para o entendimento dos fenômenos físicos envolvidos no processo de decréscimo das transições ópticas com a temperatura em semicondutores.

### 3.1.2 Modelos Semi-Empíricos

Os modelos apresentados nesta seção são baseados no fator estatístico de Bose-Einstein para os fônons, sendo, por este motivo, classificados como semi-empíricos. Os parâmetros fornecidos por estes modelos no ajuste de  $E_{g,exc}(T)$  trazem alguma informação sobre os processos físicos presentes, possibilitando um estudo mais aprofundado dos mecanismos responsáveis pelo decréscimo da energia das transições ópticas com a temperatura.

#### 3.1.2 A Modelo de Viña

O modelo de Viña foi proposto na década de oitenta (1984) por Viña et al [26], e é fundamentado na distribuição estatística de Bose-Einstein. A expressão proposta por Viña é definida por:

$$E_g(T) = E_B - a_B \left[ 1 + \frac{2}{\exp(\Theta_B/T) - 1} \right] \quad (6.1-14)$$

sendo  $E_g(0) = E_B - a_B$  a energia do “gap” à  $T = 0$  K,  $a_B$  descreve a intensidade da interação elétron-fônon e  $\Theta_B = \hbar\omega/k_B$  representa a energia média dos fônons na escala de temperatura [26,146].

Na região limite de baixas temperaturas o modelo de Viña é dado por:

$$E_g(T) \rightarrow E_g(0) - 2a_B \exp(-\Theta_B/T) \quad \text{para } T \ll \Theta_B \quad (6.1-15)$$

Para a região de altas temperaturas, fazendo  $2X = \Theta_B/T$  na Equação (6.1-14), estabelecendo a condição  $2X \ll 1$  (ou seja,  $T \gg \Theta_B$ ). Desenvolvendo-se  $\exp(2X) = 1 + 2X + 2X^2 + 4X^3/3 + \dots$  e considerando até o termo linear da expansão, tem-se:

$$E_g(T) \rightarrow E_B - 2 \frac{a_B}{\Theta_B} (T + \Theta_B/2) = E_g(0) - 2 \frac{a_B}{\Theta_B} T \quad \text{para } T \gg \Theta_B \quad (6.1-16)$$

Assim, o modelo de Viña mostra um comportamento linear para altas temperaturas, similar ao modelo de Varshni [24]. Comparando as Expressões (6.1-3) e

(6.1-16) podemos fazer  $\alpha_{Var} = 2a_B/\Theta_B$  e  $\beta = \Theta_B/2$ . Considerando termos até segunda ordem na expansão é fácil demonstrar que:

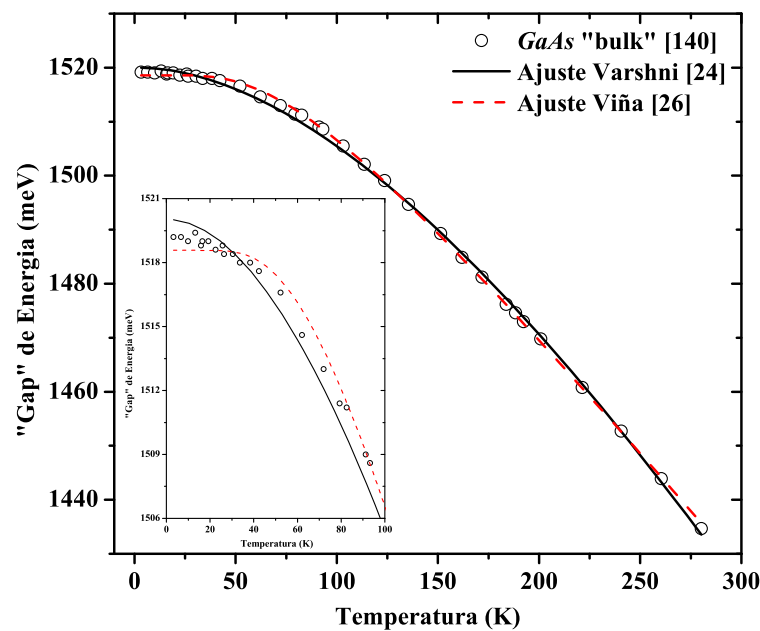
$$\left[ \frac{2a_B}{\exp(\Theta_B/T) - 1} \right] \cong \frac{(2a_B/\Theta_B)T^2}{T + \Theta_B/2}$$

Fazendo novamente  $2a_B/\Theta_B = \alpha_{Var}$  e  $\Theta_B/2 = \beta$ , obtém-se o modelo de Varshni no limite de altas temperaturas:

$$E_g(T) = E_g(0) - 2 \frac{\alpha_B}{\Theta_B} T \quad \text{para } \Theta_B/T \ll 1 \quad (6.1-17)$$

Esse desenvolvimento mostra claramente que o modelo de Varshni [24] é uma aproximação de segunda ordem da parte dinâmica do modelo de Viña [26], que é associada à interação elétron-fônon e é válida somente quando a condição  $\Theta_B/T \ll 1$  for satisfeita. No caso dos semicondutores *Ge*, *GaAs*, *InAs* e *AlAs* a temperatura característica dos fônons ( $\Theta_B$ ) está abaixo de 300 K, portanto (considerando-se a condição  $T \gg \Theta_B$ ) o modelo de Varshni [24] só pode fornecer bons ajustes para estes materiais para temperaturas acima da ambiente.

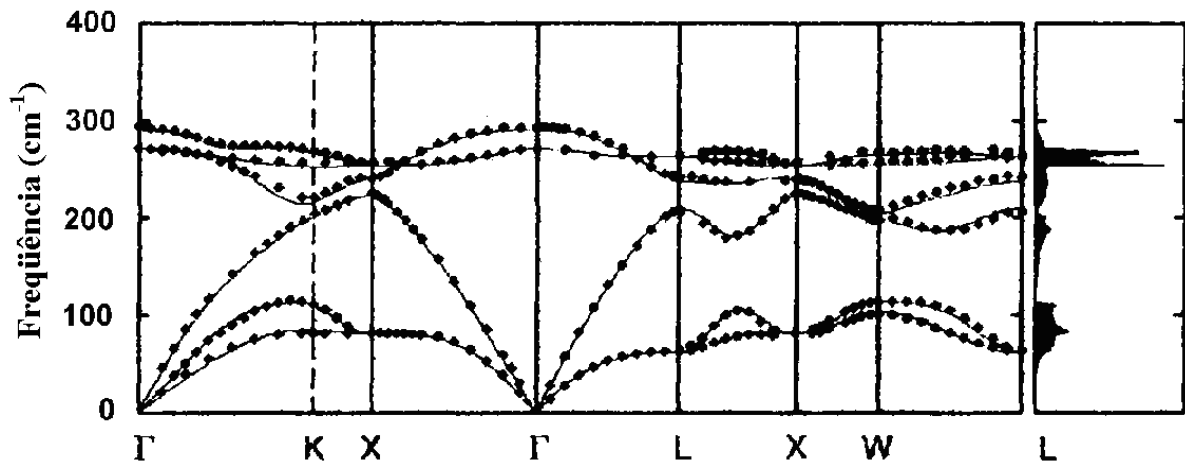
Na Figura 23 mostramos os dados redigitalizados da variação de  $E_g(T)$  para o *GaAs* publicados por Grilli et al [140], assim como os ajustes pelas expressões definidas por Varshni [24] e Viña [26].



**Figura 23** – Comparação entre os ajustes da dependência do “gap” de energia do GaAs com a temperatura, pelos modelos de Varshni [24] (linha preta contínua) e Viña [26] (linha tracejada vermelha). Os dados experimentais foram obtidos através da técnica de fotoluminescência inicialmente publicados por Grilli et al [140] para o GaAs.

A temperatura característica  $\Theta_B$  pode ser obtida diretamente da curva assintótica [Expressão (6.1-16)], como representado nessa figura. Observa-se que as curvas de Varshni [24] e de Viña [26] para região de temperaturas superiores a 100 K são semelhantes. Entretanto, para  $T < 80$  K existe uma diferença clara entre essas curvas (ver inserção na Figura 23). Nessa região, principalmente para  $T < 50$  K, o modelo proposto por Varshni [24] exibe uma forte curvatura, ficando acima do valor experimental. Já a curva proposta por Viña [26] mostra na mesma região uma curvatura mais suave, desaparecendo por completo para  $T \leq 50$  K, formando um platô. Esse comportamento tipo platô do modelo de Viña [26] para baixas temperaturas evidencia a ausência completa de qualquer dependência do tipo potência, isto é, do tipo  $T^p$ , com  $p = 1, 2, 3, \dots$  [ver Equação (6.1-14)]. Essa diferença qualitativa básica entre ambos os modelos é observada na Figura 23, onde fica visualmente ilustrado que o ajuste dos dados experimentais da dependência do “gap” de energia com a temperatura para o *GaAs*, realizados pelos modelos propostos por Varshni [24] e Viña [26] apresentam discrepâncias com relação aos dados experimentais de  $E_g(T)$ , principalmente na região de baixas temperaturas. Comportamentos similares foram observados para outros materiais semicondutores [28,29].

O modelo de Viña [26] foi muito empregado historicamente para descrever a variação do “gap” de energia com a temperatura em diversos materiais semicondutores como o *Si* e o *Ge* [25,147] ligas binárias como o *GaAs* [46] e o *InP* [30] e em ligas ternárias como o  $Al_xGa_{1-x}As$  [105],  $In_xGa_{1-x}As$  [98],  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  [148] e  $Ga_xAl_{1-x}N$  [149]. Foi empregado ainda para descrever o comportamento das transições excitônicas em função da temperatura em poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  [60-63] e poços quânticos tensionados de  $In_xGa_{1-x}As/GaAs$  [67] e  $InAsP/InP$  [70]. Observa-se, no entanto, que a posição de  $k_B\Theta_B$  obtida, geralmente não tem correspondência com nenhum pico característico do espectro de fônons. Na Figura 24 reproduzimos a relação de dispersão de fônons (a esquerda) e a densidade de estados (a direita) do *GaAs* mostrada na Figura 10a.



**Figura 24** – Curva de dispersão dos fônons para o GaAs; a linha contínua é calculada pela teoria do funcional densidade perturbada [108] e os pontos são dados experimentais obtidos por espalhamento de nêutrons [109]. Do lado direito da relação de dispersão é mostrada a densidade de estados (DOS) dos fônons.

Observamos que existem três regiões espectrais bem definidas. A primeira entre 0 e  $\sim 15,7$  meV (0 -  $126,6$   $\text{cm}^{-1}$ ) é formada por fônons transversais acústicos e longitudinais acústicos de longo comprimento de onda. A segunda região é formada por fônons LA de curto comprimento de onda, entre  $\sim 15,7$  meV e  $\sim 25,7$  meV ( $126,6$  -  $207,3$   $\text{cm}^{-1}$ ). Os modos LA se estendem, ainda, até  $\sim 28,9$  meV ( $233,1$   $\text{cm}^{-1}$ ), porém a partir de  $\sim 25,7$  meV se superpõem aos modos transversais ópticos (TO). A terceira região, compreendida entre  $\sim 25,7$  meV e  $\sim 36$  meV ( $207,3$  -  $290,3$   $\text{cm}^{-1}$ ) é formada pelos modos LA de curto comprimento de onda e modos TO até  $28,9$  meV ( $233,1$   $\text{cm}^{-1}$ ) e de  $28,9$  meV a  $36$  meV ( $290,3$   $\text{cm}^{-1}$ ) é formado basicamente por fônons ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO). A energia média dos fônons encontrada pelo ajuste dos dados de  $E_g(T)$  do *GaAs* pela Expressão (6.1-14) (ver Figura 23) é  $k_B\Theta_B \sim 19,4$  meV ( $156,4$   $\text{cm}^{-1}$ ). Comparando com a energia média dos fônons ópticos,  $k_B\Theta_B \sim 32,6$  meV ( $262,9$   $\text{cm}^{-1}$ ), observamos que a contribuição dominante para o decréscimo de  $E_g(T)$  é devida aos fônons acústicos. A energia média dos fônons acústicos (Figura 24) é de  $\sim 11,4$  meV ( $91,9$   $\text{cm}^{-1}$ ),  $8$  meV abaixo da energia média dos fônons obtida do ajuste de  $E_g(T)$ . Assim, o comportamento tipo platô apresentado pelo modelo de Viña [26] para a região criogênica, pode ser explicado pela pequena contribuição dos fônons acústicos de longo comprimento de onda (importantes a baixas temperaturas) para a dependência de  $E_g(T)$ , não contabilizada pelo modelo de Viña [26].

### 3.1.2 B Modelo de Cody

No mesmo ano em que foi proposto o modelo de Viña [26], um modelo equivalente foi proposto por Cody [150] para o ajuste da variação do “gap” de energia de uma amostra de Silício amorfo ( $a\text{-Si:H}_x$ ) em função da temperatura, obtida em medidas de absorção. O modelo empregado por Cody [150] possui em sua estrutura a expressão da energia média dos fônons com base na distribuição estatística de Bose-Einstein, dada por:

$$\bar{U}(T) = 3R\Theta_E \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta_E/T) - 1} \right] \quad (6.1-18)$$

sendo  $R = 8,314 \text{ J/K}$  a constante universal dos gases e  $\Theta_E$  é a temperatura característica de Einstein para o sólido. De acordo com Cody [150],  $\Theta_E \approx \frac{3}{4} \Theta_M$ , estando  $\Theta_M$  relacionado à dependência dos termos de Debye-Waller com a temperatura e é proporcional à temperatura característica de Debye ( $\Theta_D$ ), encontrada via cálculos do calor específico [151]. Segundo Batterman e Chipman [151], a grande diferença entre  $\Theta_M$  e  $\Theta_D$  esta na forma parabólica para o espectro vibracional suposta na teoria de Debye. Na interpretação de Einstein, todos os osciladores no sólido são independentes e possuem a mesma frequência vibracional. O resultado é a representação de todos os fônons presentes no sólido por um único fônon com energia média proporcional ao número de ocupação de fônons  $n_B = [\exp(\Theta_E/T) - 1]^{-1}$ . Assim, a dependência do “gap” com a temperatura é dada por [150]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \kappa \left[ \frac{1}{\exp(\Theta_E/T) - 1} \right] \quad (6.1-19)$$

sendo  $\kappa$  um parâmetro de ajuste relacionado com a energia média dos fônons. Nesta expressão o efeito do movimento vibracional de ponto-zero é incluído no parâmetro  $E_g(0)$  que representa o “gap” a temperatura zero.

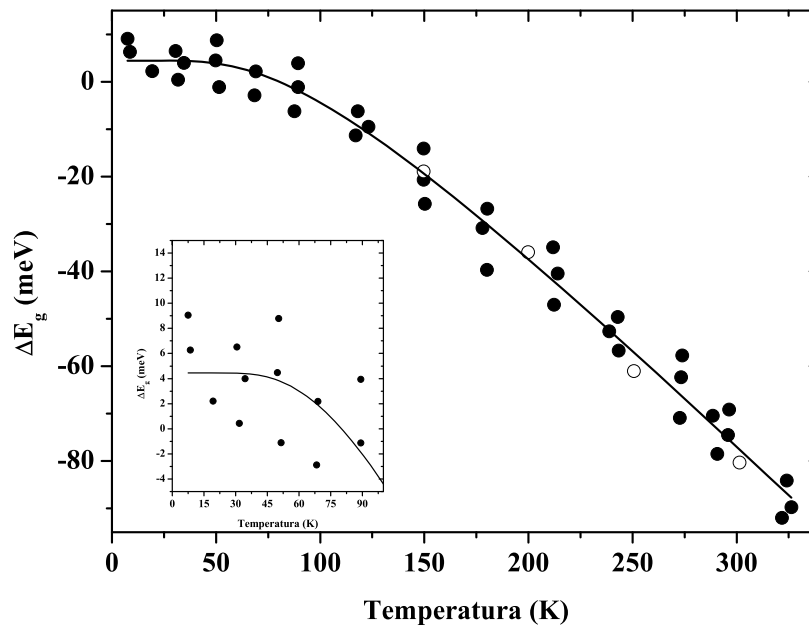
No limite de baixas temperaturas o comportamento previsto para  $E_g(T)$  é dado pela expressão:

$$E_g(T) = E_g(0) - \kappa \exp(-\Theta_E/T) \quad T \ll \Theta_E \quad (6.1-20)$$

No limite de altas temperaturas o comportamento é linear e dado por:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\kappa}{\Theta_E} T \quad T \gg \Theta_E \quad (6.1-21)$$

Na Figura 25, mostramos o ajuste feito por Cody [150] com a Equação (6.1-19) para a variação do “gap” de energia com a temperatura de uma amostra de silício amorfo ( $a\text{-Si:H}_x$ ), com  $\kappa = 220$  meV e  $\Theta_E = 400$  K.



**Figura 25** – Deslocamento do “gap” de energia do Silício amorfo ( $a\text{-Si:H}_x$ ) em função da temperatura ajustado pela Equação (6.1-19) [150].

Assim como no modelo de Viña [26], quando  $T \rightarrow 0$  a Expressão (6.1-20) tende a um valor constante para  $E_g(0)$ , formando um platô. Esse comportamento pode ser visto na inserção da Figura 25 para  $T \leq 50$  K. Para altas temperaturas o comportamento é linear com a temperatura.

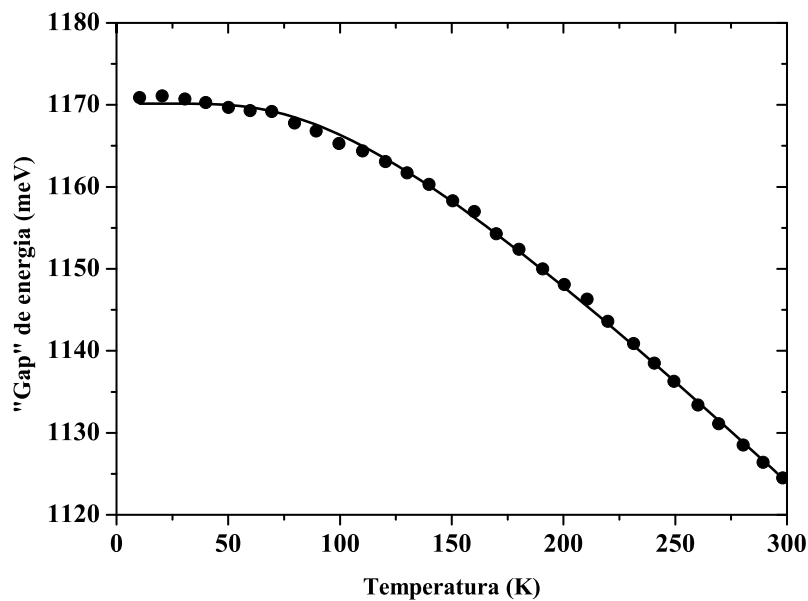
### 3.1.2 C Modelo de O’Donnell

K. P. O’Donnell et al [44] sugeriram em 1991 uma expressão semi-empírica de ajuste de  $E_g(T)$  com três parâmetros, como alternativa ao modelo de Varshni [24]. A expressão é baseada no fator de ocupação de Bose-Einstein para os fônons e é dada por:

$$E_g(T) = E_g(0) - S \langle \hbar\omega \rangle \left[ \coth\left(\frac{\langle \hbar\omega \rangle}{2k_B T}\right) - 1 \right] \quad (6.1-22)$$

sendo  $E_g(0)$  o “gap” a temperatura zero,  $S$  uma constante de acoplamento adimensional,  $\langle \hbar\omega \rangle$  a energia média dos fônons e o termo  $\coth(\langle \hbar\omega \rangle / 2k_B T)$  é equivalente a  $2/\exp(\langle \hbar\omega \rangle / k_B T)$ .

O’Donnell et al [44] utilizaram medidas do “gap” de energia do *GaAs*, *GaP*, *Si* e diamante em função da temperatura, obtidos da literatura [55,57,152], para os ajustes. Os resultados desses ajustes foram melhores que os obtidos pelo modelo de Varshni em todos os materiais [24]. Na Figura 26 é mostrado o ajuste obtido com a Equação (6.1-22) para o *Si*.



**Figura 26** – Ajuste do “gap” de energia em função da temperatura com a Equação (6.1-22)[44].

O fator estatístico de Bose-Einstein está relacionado à interação elétron-fônon, descartando a influência da expansão térmica da rede. No ajuste da variação do “gap” de energia com a temperatura, portanto, modelos baseados na expressão de Bose-Einstein, a priori, não consideram o efeito da ETR. Contudo, numa análise qualitativa das expressões relacionadas aos efeitos da IEF e da ETR na dependência do “gap” de energia com a temperatura, O’Donnell et al [44] mostram que ambos os efeitos contribuem com uma forma analítica similar, como aquela expressa nas equações que envolvem o fator estatístico de Bose-Einstein [(6.1-14), (6.1-19), (6.1-22)]. Assim, modelos de ajuste de  $E_g(T)$  que envolvem a estatística de Bose-Einstein trazem implicitamente nos parâmetros de ajuste informações sobre a interação elétron-fônon e a expansão térmica. Isto explicaria porque estes modelos ajustam satisfatoriamente, dentro de uma margem de erro relativamente pequena, a

dependência do “gap” de energia com a temperatura, sem necessidade de um termo extra que dê conta da contribuição da ETR.

### 3.1.2 D Modelos de Pässler

Pässler [31] verificou que a dependência da variação do “gap” de energia com a temperatura em materiais e compostos de materiais semicondutores para a região de baixas temperaturas deve ser dada por uma lei de potências, do tipo  $E_g(T) \propto T^p$ , na qual o expoente  $p$  difere do valor convencional  $p = 2$ , inicialmente proposto por Varshni [24]. Dos estudos realizados por Grilli et al [140] e Pässler et al [31] ficou evidente que a tendência quadrática ( $T^2$ ) relativamente forte do modelo de Varshni [24] e o desaparecimento da dependência com  $T$  no modelo de Viña [26] na região de baixas temperaturas estão representando certos extremos do comportamento físico real. Pässler et al [31] também mostraram que apenas três parâmetros (por exemplo,  $E_g(0)$ ,  $\alpha_{Var}$  e  $\beta$  no modelo de Varshni [24]) não são suficientes para uma descrição adequada da curva experimental de  $E_g(T)$  para temperaturas finitas [28,31].

A partir de 1996 Pässler propôs uma série de modelos analíticos aproximativos para ajustar a variação do “gap” de energia com a temperatura [31-33]. Esses diferentes modelos são baseados na análise da expansão da função estatística de Bose-Einstein,  $n(\varepsilon)$ , presente na Equação (6.3-4) ou (6.3-5) e na proposta de diferentes tipos de funções espectrais elétron-fônon,  $f(\varepsilon)$ .

Utilizando a Equação (6.3-5), dada por:

$$E_g(T) = E_g(0) - 1/2 \int d(\varepsilon) f(\varepsilon) [\coth(\varepsilon/2k_B T) - 1]$$

a função  $\coth(\Theta/2T)$ , sendo  $\Theta = \varepsilon/k_B$ , pode ser expandida em séries de Taylor na região de temperaturas intermediárias para altas, isto é, para  $T > \Theta_D/2\pi$ , como:

$$\coth\left(\frac{\Theta}{2T}\right) = \frac{2T}{\Theta} + \frac{\Theta}{6T} - \frac{\Theta^3}{360T^3} \dots \quad (6.1-23)$$

Na região de baixas temperaturas a função  $\coth(\Theta/2T)$  tende ao valor constante 1, conseqüentemente sua contribuição para o decréscimo de  $E_g(T)$  na Equação (6.3-5) é constante. A temperatura de Debye,  $\Theta_D$ , para a maioria dos materiais semicondutores

tradicionais III-V está em torno de 360 K, assim,  $\Theta_D/2\pi \approx 60$  K. Isto explica o platô observado nos ajustes pelos modelos a um oscilador (Viña [26], Cody [150] e O'Donnell [44]) que ocorre, por exemplo, para o *GaAs* “bulk” em  $T < 50$  K. Na região de temperaturas intermediárias para altas a função  $\coth(\Theta/2T)$  aumenta rapidamente contribuindo de forma expressiva para a integral da Equação (6.3-5), provocando o rápido decréscimo do “gap” de energia com o aumento da temperatura e a forte curvatura em  $T \approx 60$  K no caso do *GaAs*. Em regiões onde  $T \gg \Theta_D$ , a função cotangente hiperbólico cresce linearmente com a temperatura ( $\coth(\Theta/2T) \approx 2T/\Theta$ ) o que explica o comportamento linear dos modelos baseados no fator estatístico de Bose-Einstein para os fônons, em altas temperaturas ( $T \gg \Theta_D$ ). Esta análise nos permite afirmar que os modelos a um oscilador fornecem bons resultados quando aplicados em grandes intervalos de temperatura com  $T > \Theta_D$ .

Incluindo a expansão (6.1-23) na integral (6.3-5), temos:

$$E_g(T) = E_g(0) - 1/2 \int d\varepsilon f(\varepsilon) \{ [(2k_B T / \varepsilon) + (\varepsilon / 6k_B T) - (\varepsilon^3 / 360(k_B T)^3) + \dots] - 1 \} \quad (6.1-24)$$

E definindo

$$\Omega^{(m)} = \int d\varepsilon (\varepsilon)^m f(\varepsilon) \quad \text{para } m = -1, 0, 1, 3, \dots \quad (6.1-25)$$

sendo  $\Omega^{(m)}$  o momento da função espectral elétron-fônon, pode-se então, escrever a Expressão (6.1-24) em termos destes momentos de acordo com:

$$E_g(T) = E_g(0) - k_B T \Omega^{(-1)} + 1/2 \Omega^{(0)} - \Omega^{(1)} / 12k_B T + \Omega^3 / 360 * (k_B T)^3 - \dots \quad (6.1-26)$$

Para temperaturas suficientemente altas podemos considerar somente os momentos de mais baixa ordem e descrever  $E_g(T)$  por:

$$E_g(T) \rightarrow E_g(0) - [\Omega^{(-1)} k_B T - 1/2 \Omega^{(0)}] \quad (6.1-27)$$

Analisando cuidadosamente esta expressão pode-se verificar que:

$$\Omega^{(-1)} = \frac{\alpha}{k_B} = \int d\varepsilon \frac{f(\varepsilon)}{\varepsilon} \text{ e } \frac{\Omega^{(0)}}{\Omega^{(-1)}} = k_B \Theta = \frac{k_B}{\alpha} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \quad (6.1-28)$$

É importante ressaltar que  $\alpha$  pode ser obtido diretamente da Expressão (6.3-4) de acordo com:

$$\alpha = - \left. \frac{dE(T)}{dT} \right|_{T \rightarrow \infty} = k_B \int d\varepsilon \frac{f(\varepsilon)}{\varepsilon} \quad (6.1-29)$$

Em termos dos momentos de mais baixa ordem  $\Omega^{(-1)}$  e  $\Omega^{(0)}$ , no limite de altas temperaturas encontramos um comportamento linear para  $E_g(T)$ :

$$E_g(T) \rightarrow E_g(0) - \alpha T \quad (6.1-30)$$

A Expressão (6.1-26), definida para temperaturas intermediárias, pode, portanto, ser escrita como:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T - [(\Omega^{(1)} / 12k_B T) - (\Omega^{(3)} / 360(k_B T)^3) + \dots] \quad (6.1-31)$$

A Equação (6.1-31) satisfaz a condição de que, no limite de altas temperaturas ( $T \gg \Theta$ ), todos os modelos já tratados mostram um comportamento linear. Entretanto, para temperaturas decrescentes os termos de ordem ímpar ( $T^1, T^3, \dots$ ) passam a contribuir de modo mais efetivo. Os “pesos” destes termos não lineares são controlados por uma série correspondente de momentos ( $\Omega^{(1)}, \Omega^{(3)}, \dots$ ), cuja intensidade pode se modificar drasticamente de material para material dependendo em geral de detalhes microscópicos da função espectral  $f(\varepsilon)$ .

Observações da dependência de  $E_g(T)$  para uma grande variedade de materiais semicondutores e isolantes permitem deduzir que a função espectral  $f(\varepsilon)$  é uma função positiva em todo o espectro de energia dos fônons, isto é,  $f(\varepsilon) \geq 0$ . Contudo existem exceções onde  $f(\varepsilon)$  é negativa. O *PbS*, por exemplo, possui um forte crescimento do “gap” de energia com o aumento da temperatura [153,154], assim como os binários *PbSe* e *PbTe* ou a liga ternária *Hg<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te* [155,156]. Existem materiais onde  $f(\varepsilon)$  apresenta um comportamento ainda mais complexo, como o *CuCl*, onde a  $f(\varepsilon)$  muda de sinal entre a seção dos fônons acústicos e ópticos [132]. Além deste comportamento de  $f(\varepsilon)$ , os fônons de diferentes ramos podem contribuir com diferentes intensidades para a interação elétron-fônon. Deste modo, considerando o grande número de funções espectrais positivas, Pässler introduziu uma função peso normalizada definida por [32]:

$$w(\varepsilon) = \frac{k_B}{\alpha \varepsilon} f(\varepsilon) \quad (6.1-32)$$

Assim, a função espectral pode ser reescrita como:

$$f(\varepsilon) = \frac{\alpha}{k_B} \varepsilon w(\varepsilon) \quad (6.1-33)$$

E a relação (6.3-4) se transforma em:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha}{k_B} \int \frac{\varepsilon w(\varepsilon)}{\exp(\varepsilon/k_B T) - 1} d\varepsilon \quad (6.1-34)$$

Efetuando os procedimentos acima descritos para a região de temperaturas intermediárias para altas, junto com as novas definições, podemos escrever a Expressão (6.1-34) como:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha}{2k_B} \int \varepsilon w(\varepsilon) d(\varepsilon) \left\{ \left[ \frac{2k_B T}{\varepsilon} + \frac{\varepsilon}{6k_B T} - \frac{\varepsilon^3}{360(k_B T)^3} + \dots \right] - 1 \right\} \quad (6.1-35)$$

Definindo

$$\langle \varepsilon^m \rangle \equiv \int d(\varepsilon) \varepsilon^m w(\varepsilon) \quad \text{para } m = 1, 2, 3, 4 \dots \quad (6.1-36)$$

e considerando a condição de normalização,  $\int w(\varepsilon) d\varepsilon = 1$ ,  $\langle \varepsilon^0 \rangle = 1$ , a Expressão (6.1-35) pode ser reescrita como:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha}{k_B} \left\{ k_B T - \frac{\langle \varepsilon \rangle}{2} + \frac{\langle \varepsilon^2 \rangle}{12k_B T} + \frac{\langle \varepsilon^3 \rangle}{360(k_B T)^3} + \dots \right\} \quad (6.1-37)$$

ou

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T - \frac{\alpha \Theta}{2} \left\{ \frac{\sigma_2}{2} \left( \frac{\Theta}{2T} \right) - \frac{\sigma_4}{45} \left( \frac{\Theta}{2T} \right)^3 + \frac{2\sigma_6}{945} \left( \frac{\Theta}{2T} \right)^5 - \dots \right\} \quad (6.1-38)$$

sendo  $\Theta \equiv \langle \varepsilon \rangle / k_B$  a temperatura efetiva dos fônons e  $\sigma_m \equiv \langle \varepsilon^m \rangle / \langle \varepsilon \rangle^m$ ,  $m = 2, 4, 6, \dots$ , são coeficientes adimensionais que quantificam a intensidade dos momentos de maior ordem  $\langle \varepsilon^m \rangle$  em termos das potências do “centro de gravidade”  $\langle \varepsilon \rangle$ . O segundo momento  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  está relacionado com a distância quadrática média ao primeiro momento  $\langle \varepsilon \rangle$  pela relação  $\langle (\varepsilon - \langle \varepsilon \rangle)^2 \rangle = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2$ . Assim, uma estimativa do grau de dispersão dos fônons pode ser obtida pela razão entre a raiz quadrada da distância quadrática média e o “centro de gravidade”  $\langle \varepsilon \rangle$ :

$$\Delta \equiv \frac{\sqrt{\langle \varepsilon \rangle^2 - \langle \varepsilon^2 \rangle}}{\langle \varepsilon \rangle} = \sqrt{\sigma_2 - 1} \quad (6.1-39)$$

A curvatura da parte não linear de  $E_g(T)$  representa uma impressão digital do semiconductor em questão e pode ser relacionada com o “centro de gravidade” e a largura efetiva (distância quadrática média) dos modos dos fônons que contribuem de maneira substancial para a variação de  $E_g(T)$ . Da Expressão (6.1-39) podem-se distinguir os seguintes regimes de dispersão:

- a) –  $\Delta \leq 0,3$  corresponde ao regime de baixa dispersão. Este é o caso onde a contribuição dos fônons de baixa energia é muito pequena em comparação com os

fônons de alta energia. Nesse caso a curva  $E_g(T)$ , na Equação (6.1-38), mostra uma dependência muito fraca (tendendo a um platô) na região criogênica.

- $b) - 0,3 \leq \Delta \leq 0,57$  corresponde ao regime de dispersão intermediária. A maioria dos materiais semicondutores está nesta faixa.

- $c) - \Delta \geq 0,57$  corresponde ao regime de grande dispersão. Este é o caso onde a contribuição dos fônons com baixa energia ( $TA$  e  $LA$  – de longo comprimento de onda) é comparável com a contribuição dos fônons de alta energia ( $LO$ ,  $TO$  e  $LA$  – de curto comprimento de onda). Nesse caso a dependência de  $E_g(T)$ , Equação (6.1-38), mostra uma forte curvatura na região criogênica, aparentemente quadrática.

Cálculos numéricos exatos de integrais como as que surgem na Equação (6.3-4) ou Equação (6.1-34) são geralmente muito complicados devido à dependência (geralmente não conhecida) da função espectral  $f(\varepsilon)$  com a energia  $\varepsilon$  para um dado material. Entretanto, é possível fazer descrições analíticas e numéricas razoáveis da dependência de  $E_g(T)$  sem um conhecimento prévio dos detalhes microscópicos de cada material. Para este intuito é necessário escolher uma função espectral normalizada (ou função peso normalizada ( $w(\varepsilon)$ ) que seja fisicamente plausível e flexível o suficiente para considerar os dois momentos não triviais de mais baixa ordem,  $m = 1, 2$  na Equação (6.1-36).

Como exemplo, consideremos inicialmente a função espectral como uma delta  $f(\omega) = C\delta(\omega - \omega_B)$ , inserindo esta função nas Equações (6.1-28) e (6.1-29), e em seguida combinando os resultados, podemos reescrever esta função em termos dos parâmetros empíricos básicos,  $\alpha$  e  $\Theta$ , como:

$$f(\omega) = \alpha\Theta\delta(\omega - \omega_B) \quad (6.1-40)$$

Substituindo na Equação (6.1-31) obtemos os momentos de ordens superiores

$$\Omega^{(m)} = \alpha k^m \Theta^{m+1} \quad (6.1-41)$$

E inserindo na Expressão (6.3-4) obtém-se:

$$E_g(T) = E_B - a_B [1 + 2 / (\exp(\Theta_B / T) - 1)] \quad (6.1-42)$$

ou seja, o modelo de Viña [26] é automaticamente reproduzido usando uma função espectral do tipo delta.

### 3.1.2 D I Função Espectral Linear

Consideremos agora o modelo convencional de uma função espectral linear,  $f(\omega) = C(\hbar\omega)$  com energia de corte  $\varepsilon_c = \hbar\omega_c$  [146]. Substituindo esta função em (6.1-28) e (6.1-29) e integrando obtêm-se:

$$f(\omega) = \frac{\alpha}{k} \frac{\omega}{\omega_c} \quad \text{com } \hbar\omega_c = 2k\Theta \quad (6.1-43)$$

Inserindo a expressão obtida em (6.1-43), em (6.1-25) obtemos os momentos de ordens superiores:

$$\Omega^{(m)} = \frac{2^{m+1}}{m+2} \alpha k^m \Theta^{m+1} \quad (6.1-44)$$

Comparando (6.1-44) com (6.1-41) observa-se que os momentos de ordem  $m = 1, 3$ , devido ao modelo linear, são maiores que os do modelo singular (tipo delta) e a diferença entre eles cresce significativamente para momentos de maior ordem (menor temperatura).

Inserindo-se a função espectral linear (6.1-43) em (6.3-4) obtêm-se:

$$E_g(T) \cong E_g(0) - \frac{\alpha\Theta}{2} \left[ \sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{2T}{\Theta}\right) + \left(\frac{2T}{4}\right)^4} - 1 \right] \quad (6.1-45)$$

Esta representação fornece resultados numéricos intermediários aos obtidos com os modelos de Varshni [24] e Viña [26]. Isto já era de se esperar, pois a Equação (6.1-45) está restrita ao caso particular de uma função espectral linear e de um conjunto de somente três parâmetros empíricos (similar às equações de Varshni [24] e Viña [26]). Na região de baixas temperaturas,  $T \ll \Theta$ , a Equação (6.1-45) se aproxima de um comportamento quadrático. A grande vantagem e o progresso da Equação (6.1-45) em comparação com a equação de Varshni [24] está no fato de que ela foi derivada usando um procedimento consistente com o mecanismo da interação elétron-fônon. O procedimento desenvolvido por Pässler que leva à Equação (6.1-45), portanto, ajusta melhor as curvas de dados experimentais.

### 3.1.2. D II Modelo tipo-p

A aproximação da forma linear da função espectral (6.1-43) pode ser substituída por uma função espectral que varie mais rapidamente com a frequência dos fônons. Uma função com essa característica pode ser uma lei de potência do tipo  $f(\omega) = C(\hbar\omega)^\nu$  com uma energia de corte  $\varepsilon_c$ . Nesta expressão  $\nu$  representa um expoente empírico cujo valor pode eventualmente ser estimado do ajuste experimental da medida de  $E_g(T)$ . Inserindo esta forma espectral nas Equações (6.1-28) e (6.1-29), podemos representar esta lei de potência em termos dos parâmetros empíricos  $\alpha$  e  $\Theta$ :

$$f(\omega) = \nu \frac{\alpha}{k} \left( \omega / \omega_c \right)^\nu, \quad \omega_c = \frac{\nu+1}{\hbar\nu} k\Theta \quad (6.1-46)$$

E inserindo  $f(\omega)$  na Equação (6.1-25) obtemos os momentos correspondentes:

$$\Omega^{(m)} = \frac{(\nu+1)^{m+1}}{(\nu+m+1)\nu^m} \alpha k^m \Theta^{m+1} \quad (6.1-47)$$

Inserindo, finalmente, a função espectral dada pela Equação (6.1-47) na Equação (6.3-4) e realizando a integração chega-se finalmente a uma representação analítica aproximada da forma:

$$E_g(T) \cong E_g(0) - \frac{\alpha_p \Theta_p}{2} \left[ \sqrt[p]{1 + \left( \frac{2T}{\Theta_p} \right)^p} - 1 \right] \quad (6.1-48)$$

sendo  $p = \nu + 1$ . A curva para baixa temperatura, agora, é dada por uma lei de potência do tipo  $E_g(T) \propto T^p$ . O expoente  $p$ , devido à relação com  $\nu$ , controla a função espectral  $f(\omega) \propto (\hbar\omega)^\nu$  em consideração. A relação de dispersão neste caso é dada por  $\Delta \cong 1/\sqrt{p^2 - 1}$ .

A baixas temperaturas,  $T \rightarrow 0$ , a expressão tende a um comportamento do tipo potência para  $T$ :

$$E_g(T) \rightarrow E_g(0) - \frac{\alpha_p \Theta_p}{2p} \left( \frac{2T}{\Theta_p} \right)^p \quad T \ll \Theta_D \quad (6.1-49)$$

Para altas temperaturas,  $T \gg \Theta_D$ , a expressão exibe uma dependência linear do “gap” de energia com a temperatura, dada por:

$$E_g(T) \rightarrow E_g(0) - \alpha_p \left( T - \frac{1}{2} \Theta_p \right) \quad T \gg \Theta_D \quad (6.1-50)$$

Este novo modelo foi apresentado por Pässler em 1997 [31] e testado com sucesso para uma grande variedade de materiais elementares como *Si* [29], compostos binários como *CdS* [28] e *GaAs* [31] e em poços quânticos de *Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As/GaAs* [27] além de outros materiais [53]. Nestes casos o valor do parâmetro  $p$  ficou compreendido entre 2,0 ( $\Delta \cong 0,57$ ) e 3,3 ( $\Delta \cong 0,30$ ), ou seja, equivalente à faixa de dispersão intermediária ( $0,3 \leq \Delta \leq 0,57$ ).

Na Tabela 2 mostramos os valores dos parâmetros de ajustes da Expressão (6.1-48), obtidos por Pässler [53], para uma série de materiais semicondutores elementares como o silício ou binários como o *GaAs*.

**Tabela 2** – Valores dos parâmetros empíricos obtidos do ajuste numérico da dependência do “gap” de energia e/ou da energia das transições excitônicas com a temperatura de vários materiais semicondutores elementares do grupo IV ou binários do grupo III-V e II-VI usando a Equação (6.1-48). Esses dados foram redigitalizados da Ref. [53]. De acordo com os valores de  $\Delta$  [Equação (6.1-39)], pode-se definir três regimes de dispersão:  $\Delta \geq 0,57$  (regime de grande dispersão);  $0,57 \geq \Delta \geq 0,3$  (regime de dispersão intermediária);  $\Delta \leq 0,3$  (regime de baixa dispersão).

Material	$T_{min}-T_{máx}$ (K)	$E_g(0)$ (eV)	$a/10^{-4}$ (eV/K)	$p$	$\Theta_p$ (K)	$\Theta_D$ (K)	$\Theta_p/\Theta_D$	$\Delta$	$\epsilon_{LA}$ (meV)	$k_B \Theta_p$ (meV)	$\epsilon_{LO}/\tau_0$ (meV)
C	103-660	5,49	(5,0)*	3,3 fixo	1067	1860	0,57	0,32	125	91,9	132-165
SiC(C15)	6-645	2,986+ $E_{bx}$	4,17	3,08	669	1200	0,56	0,34	78	57,6	95-107
<i>Si</i>	2-415	1,170	3,18	2,33	406	674	0,60	0,48	46	35,0	49-63
<i>Ge</i>	4-416	0,744	4,07	2,38	230	374	0,61	0,46	27	19,8	30-38
AlN	4-298	6,20	8,3	3,0 fixo	575	950	0,61	0,35	52	49,5	76-114
AlP	8-302	2,49+ $E_{bx}$	3,5	2,5 fixo	130	588	0,22	--		11,2	
<i>AlAs</i>	4-287	2,229+ $E_{bx}$	3,62	2,32	218	417	0,52	0,48	28	18,8	41-50
AlSb	4-298	1,686	3,43	1,90	226	380	0,59	0,62	29	19,5	36-41
GaN	2-1067	3,470	5,99	2,62	504	870	0,58	0,41	35	43,4	65-95
<i>GaP</i>	4-680	2,339	4,80	2,09	358	500	0,72	0,55	31	30,8	43-50
<i>GaAs</i>	2-673	1,519	4,72	2,44	230	360	0,64	0,45	28	19,8	29-36
GaSb	9-300	0,811	3,75	2,57	176	266	0,5	0,42	21	15,1	25-28
InN	4-300	1,994	2,1	2,9	453	700	---	0,37	29	39,0	56-74
InP	4-873	1,424	3,91	2,51	243	420	0,58	0,43	24	20,9	38-43
<i>InAs</i>	10-300	0,414	2,81	2,10	143	262	0,55	0,54	20	12,3	25-30
<i>InSb</i>	10-550	0,234	2,50	2,68	136	205	0,53	0,40	18	11,7	20-24
<i>ZnS</i>	2-541	3,841	5,32	2,76	240	440	0,55	0,39	28	20,7	34-45
<i>ZnSe</i>	4-500	2,825	4,90	2,67	190	340	0,56	0,40	24	16,4	25-32
<i>ZnTe</i>	2-291	2,394	4,54	2,71	145	260	0,56	0,40	18	12,5	21-26
<i>CdS</i>	2-289	2,583	4,02	2,47	147	280	0,53	0,44	19	12,7	24-38
<i>CdSe</i>	15-550	1,846	4,05	2,58	168	300	0,56	0,42	----	14,5	20-26
<i>CdTe</i>	2-300	1,606	3,10	1,97	108	160	0,68	0,59	13	9,3	17-21

Os valores  $T_{min} - T_{máx}$  indicam o intervalo de temperatura no qual foram feitos os ajustes;  $E_g(0)$ ,  $\alpha$ ,  $p$  e  $\Theta_p$  são os parâmetros de ajuste do modelo Pässler- $p$  [31],  $\Theta_D$  é a temperatura característica de Debye,  $\Delta$  é o coeficiente de dispersão dos fônons,  $\varepsilon_{LA}$  é a energia de corte que delimita a região de energia dos fônons acústicos (dada pela energia do modo longitudinal acústico),  $k_B\Theta_p$  é o valor em energia do parâmetro  $\Theta_p$  (sendo  $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$  a constante de Boltzmann) e  $\varepsilon_{LO/TO}$  é o intervalo de energia que define a região dos modos ópticos.

No caso de semicondutores de “gap” de energia grande como *SiC* e *GaN* [31], em poços quânticos estreitos ( $L_z < 30 \text{ \AA}$ ) e em estruturas de super-redes de período curto como as investigadas por Yoshimura et al [157], o valor de  $p$  tende a ser significativamente maior que 3 (baixa dispersão) indicando um comportamento côncavo (*superlinear*) da função espectral  $f(\omega)$ , o que leva a um valor menor de  $\Theta_p$ , ou seja,  $\Theta_p < \Theta \equiv \langle \varepsilon \rangle / k_B$ . Pode-se verificar da Tabela que, exceto para o *AIP* as razões entre a temperatura estimada do fônons,  $\Theta_p$ , e a temperatura de Debye,  $\Theta_D$ , estão no intervalo de  $0,5 < \Theta_p / \Theta_D < 0,7$ , isto é, os “centros de gravidade” da interação elétron-fônons estão localizados um pouco acima da metade dos espectros dos fônons relevantes. Deve-se observar, devido à natureza relativamente simples (natureza aproximativa) da Equação (6.1-48), que o valor do parâmetro  $\Theta_p$  não coincide precisamente com a temperatura média dos fônons  $\Theta \equiv \langle \varepsilon \rangle / k_B$ , para um dado material. Variações entre  $\Theta_p$  e  $\Theta$  são praticamente nulas na vizinhança de  $p \approx 2$  (região de transição entre dispersão intermediária e grande), mas crescem à medida que  $p$  aumenta. Para  $p \approx 3$  (região de transição entre dispersão intermediária e pequena) a diferença é de  $\approx 20\%$  [54]. A relação entre  $\Theta_p$  e  $\Theta$  foi obtida por Pässler et al [53] e é dada por:

$$\Theta \cong \Theta_p [1,152 + 0,145 \ln(p - 1,7)] \quad (6.1-51)$$

Embora o modelo tipo- $p$  [31] tenha fornecido excelentes resultados em relação aos modelos de Viña [26] e principalmente de Varshni [24], seu caráter aproximativo traz algumas deficiências. Segundo Pässler et al [45], este modelo é simples e possui certas limitações, sendo adequado no intervalo  $2,2 \leq p \leq 2,5$ , o que compreende uma série de materiais semicondutores elementares e binários, mas falhando em alguns casos e em heteroestruturas cujo  $p \geq 2,5$  ou  $p \leq 2,2$  [27,144]. Além disso, em regiões de temperatura onde os fônons ópticos passam a contribuir mais efetivamente para o decréscimo das transições ópticas com a temperatura, esse modelo não consegue separar as contribuições dos fônons dos diferentes ramos (acústicos e ópticos). O modelo Pässler- $p$  [31], também, não fornece

diretamente a magnitude correta da energia efetiva (média) dos fônons,  $\Theta = \langle \varepsilon \rangle / k_B$ , principalmente no limite de pequena dispersão,  $\Delta \leq 3$ , quando  $\Theta$  é subestimado por até 20% de seu valor real, sendo necessária a correção (6.1-51). Em função disso, em 1998, Pässler propôs uma nova função espectral para tentar suprir essas deficiências, o modelo Pässler- $\rho$  [32,45].

### 3.1.2. D III Modelo tipo-p

Uma alternativa para modelar uma função espectral fortemente côncava pode ser obtida pela combinação da função espectral singular com a função espectral linear, as quais representam contribuições de fônons acústicos e ópticos, respectivamente. Esta nova função espectral é dada por:

$$f(\omega) = \frac{\alpha}{k} \left[ \rho \frac{\omega}{\omega_\rho} + (1 - \rho) \omega_\rho \delta(\omega - \omega_\rho) \right] \quad (6.1-52)$$

na região de frequências  $0 \leq \omega \leq \omega_\rho$ , sendo  $\omega_\rho$  a frequência de corte na densidade de estados de fônons. O primeiro termo representa a contribuição da parte de baixa energia do espectro de fônons associada aos fônons *TA* e fônons *LA* de grande comprimento de onda. O segundo termo está associado à contribuição da parte de alta energia do espectro de fônons considerando os fônons *TO*, *LO* e fônons *LA* de curto comprimento de onda. O parâmetro  $0 \leq \rho \leq 1$  controla os pesos relativos da contribuição da parte linear e da parte singular da função espectral. Este tipo de função espectral nos fornece:

$$\langle \varepsilon^m \rangle = \left( 1 + \frac{m}{m+1} \rho \right) (\varepsilon_\rho)^m, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (6.1-53)$$

sendo a temperatura efetiva dos fônons  $\Theta$  dada por:

$$\Theta = \frac{\langle \varepsilon \rangle}{k_B} = \Theta_\rho \left( 1 - \frac{1}{2} \rho \right) \quad (6.1-54)$$

e  $\Theta_\rho \equiv \hbar \omega_\rho / k_B$  representa a energia de corte na escala de temperatura. Inserindo a Equação (6.1-52) na Equação (6.3-4) obtém-se:

$$E_g(T) \cong E_g(0) - \frac{\alpha_\rho \Theta_\rho}{2} \left[ \frac{\rho}{2} \left( \sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{4T}{\Theta_\rho} \right)^2 + \left( \frac{4T}{\Theta_\rho} \right)^4} - 1 \right) + (1-\rho) \left( \coth \left( \frac{\Theta_\rho}{2T} \right) - 1 \right) \right] \quad (6.1-55)$$

No limite  $\rho \rightarrow 1$ , correspondente à função espectral linear, obtém-se  $\Theta \rightarrow \Theta_\rho/2$  (representando a região de maior contribuição dos fônons acústicos). Por outro lado, quando  $\rho \rightarrow 0$ , correspondendo à função espectral singular, obtém-se  $\Theta \rightarrow \Theta_\rho$  (representando uma maior contribuição dos fônons ópticos). Neste limite a Equação (6.1-55) se transforma em:

$$E_g(T) \rightarrow E_g(T=0) - \frac{\alpha_\rho \Theta_\rho}{2} \left[ \coth \left( \frac{\Theta_\rho}{2T} \right) - 1 \right] \quad (6.1-56)$$

que é equivalente ao modelo de Viña [26]. O coeficiente de dispersão para este modelo é dado por:

$$\Delta = \frac{1}{2-\rho} \left[ \frac{\rho}{3} (4-3\rho) \right]^{-1/2} \quad (6.1-57)$$

No limite de baixas temperaturas o modelo apresenta uma dependência quadrática com  $T$  dada pela expressão:

$$E_g(T) \rightarrow E_g(0) - \alpha_\rho \frac{\pi^2 \rho \left( 1 - \frac{1}{2} \rho \right) T^2}{6\Theta_\rho} \quad T \ll \Theta_\rho \quad (6.1-58)$$

No limite de altas temperaturas podemos escrever:

$$\sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{4T}{\Theta_\rho} \right)^2 + \left( \frac{4T}{\Theta_\rho} \right)^4} \approx \frac{4T}{\Theta_\rho} \quad \text{e} \quad \coth \left( \frac{\Theta_\rho}{2T} \right) \approx \frac{2T}{\Theta_\rho} \quad (6.1-59)$$

E desta forma, a Expressão (6.1-55) toma a forma:

$$E_g(T) \cong E_g(0) - \frac{\alpha_\rho \Theta_\rho}{2} \left[ \frac{\rho}{2} \left( \frac{4T}{\Theta_\rho} - 1 \right) + (1-\rho) \left( \frac{2T}{\Theta_\rho} - 1 \right) \right] \quad (6.1-60)$$

Reorganizando os termos, obtém-se:

$$E_g(T) \cong E_g(0) - \alpha_\rho \left[ T - \frac{\Theta_\rho (1-\rho/2)}{2} \right] \quad (6.1-61)$$

sendo  $\Theta_\rho(1-\rho/2)$  a temperatura efetiva dos fônons [Expressão (6.1-54)] e portanto:

$$E_g(T) \cong E_g(0) - \alpha_\rho \left[ T - \frac{\Theta_r}{2} \right] \quad T \gg \Theta_\rho \quad (6.1-62)$$

No limite de altas temperaturas, portanto, o modelo tipo- $\rho$  [45] não fornece  $\Theta_\rho$  diretamente, mas  $\Theta_r$ , que é a energia efetiva dos fônons na escala de temperatura, diferentemente dos modelos de Viña [26] e Pässler tipo- $p$  [31], os quais, a altas temperaturas, apresentam diretamente na expressão  $\Theta_B$  e  $\Theta_p$ , respectivamente. Vale ressaltar também, a semelhança no comportamento nos limites de baixas e altas temperaturas, entre os modelos de Varshni [24] e Pässler- $\rho$  [45]. Ambos são quadráticos em  $T$  quando  $T \ll \Theta_D$  e lineares para  $T \gg \Theta_D$ .

Embora a análise de dispersão represente um passo significativo em direção a uma melhor compreensão sobre os efeitos físicos da variação do “gap” de energia com  $T$ , ainda há alguns problemas a serem resolvidos. Por exemplo, na representação do modelo Pässler- $p$  [31], o parâmetro  $\Theta_p$  freqüentemente está abaixo do valor médio  $\Theta$ , relacionado com o momento relevante de menor ordem,  $\langle \varepsilon \rangle = k_B \Theta$  e  $\langle (\varepsilon)^2 \rangle = (1 + \Delta^2)(k_B \Theta)^2$ . Particularmente, no regime de baixa dispersão,  $p > 3$ , o parâmetro  $\Theta_p$  tende a ser ~20% menor que a temperatura efetiva média dos fônons  $\Theta$  [53]. Contudo, tais desvios de  $\Theta_p$  em relação aos valores de  $\Theta = \langle \varepsilon \rangle / k_B$  só são problemáticos quando se deseja estimar os pesos relativos das contribuições das diferentes partes do espectro de fônons. Como vimos, um passo importante para se tentar resolver este problema foi dada pelo modelo do Pässler- $\rho$  [45], que é baseado na escolha de uma função peso normalizada na forma de uma combinação linear de uma componente constante para fônons de baixa energia (acústicos) com uma componente singular para fônons de alta energia (ópticos e acústicos longitudinais de curto comprimento de onda). Ajustes numéricos usando a representação do modelo Pässler tipo- $\rho$  [45] fornecem bons valores tanto para  $\Theta$  quanto para  $\Delta$ . No entanto, a aplicabilidade desta representação é restrita para o caso de dispersão moderada (pequena e intermediária),  $0 \leq \Delta \leq 0,577$  [32,45]. Esta limitação impossibilita a aplicação deste modelo para certos materiais que estejam no regime de grande dispersão  $\Delta \geq 0,577$  particularmente *AlSb*, *CdTe* e *InAs* [53,54].

### 3.1.2 D IV Modelo tipo- $\Delta$

Em 2002 Pässler propôs um novo modelo analítico, mais flexível, de quatro parâmetros de forma a permitir também a análise do regime de grande dispersão [33]. A nova expressão proposta por Pässler é definida pela seguinte relação:

$$E_g(T) \cong E(0) - \alpha \Theta \left\{ \frac{1 - 3\Delta^2}{\exp(\Theta/T) - 1} + \frac{3\Delta^2}{2} \left( \sqrt[6]{1 + \frac{\pi^2}{3(1 + \Delta^2)} \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^2 + \frac{3\Delta^2 - 1}{4} \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^3 + \frac{8}{3} \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^4 + \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^6} - 1 \right) \right\} \quad (6.1-63)$$

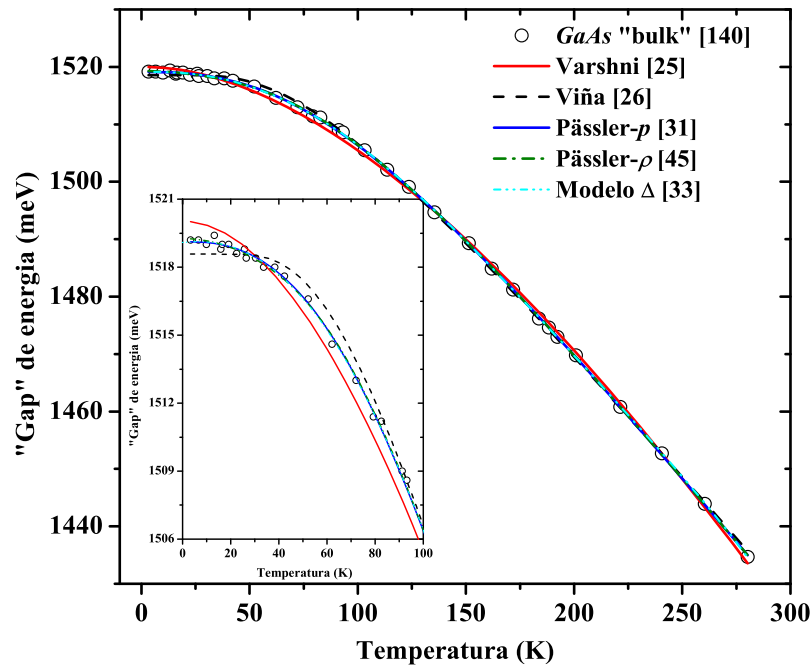
Este novo modelo pode atuar numa região de maior dispersão ( $0 \leq \Delta \leq 0,75$ ).

Como mostramos, Pässler usou um grande número de funções espectrais elétron-fônon para obter diferentes expressões aproximativas da dependência do “gap” de energia com a temperatura. Estas expressões fornecem melhores resultados quanto mais próxima das características reais dos fônons for a representação pela função espectral. Collins et al [158] sugeriram, e O’Donnell et al [44] e Lürßen et al [159] forneceram evidências, de que a função espectral elétron-fônon  $f(\omega)$  é proporcional ao produto da densidade de estados dos fônons ( $DOS$ ) e da energia do fônon,  $\varepsilon = \hbar\omega$ , isto é:

$$f(\varepsilon) \propto \varepsilon DOS(\varepsilon) \quad (6.1-64)$$

Portanto, a escolha de uma função espectral baseada no comportamento da densidade de estados, pode fornecer bons resultados de ajustes.

Na Figura 27 mostramos os ajustes feitos pelos modelos de Varshni [24], Viña [26], Pässler- $p$  [31], Pässler- $\rho$  [45] e o modelo  $\Delta$ , em dados experimentais de *GaAs* “bulk” obtidos por Grilli et al [140]. Observamos que os modelos Pässler- $p$  e Pässler- $\rho$  são os que melhor ajustam os dados experimentais. O modelo de Varshni [24] apresenta  $S^2 = 5,9 \times 10^{-7}$ ; Viña [26],  $S^2 = 2,53 \times 10^{-7}$ ; Pässler- $p$  [31],  $S^2 = 4,76 \times 10^{-8}$  e Pässler- $\rho$  [45],  $S^2 = 4,51 \times 10^{-8}$ .



**Figura 27** – Comparação entre os ajustes realizados pelos modelos de Varshni [24] (linha contínua vermelha), Viña [26] (linha tracejada preta), Pässler-p [31] (Linha contínua azul), Pässler-ρ [45] (Linha traço-pontilhada verde) e modelo  $\Delta$  (linha ponto-tracejada ciano), na variação do “gap” de energia do GaAs “bulk” com a temperatura, obtida por Grilli et al [140], no intervalo de 2 K – 280 K.

No inset da Figura 27 podemos observar que a grande discrepância entre os ajustes e os dados experimentais ocorre na região de baixas temperaturas. Os modelos de Varshni [24] e Viña [26] são os de pior ajuste com relação aos modelos desenvolvidos por Pässler [31,45].

### 3.1.2 D V Modelo Tipo-v

Em 2003, Pässler apresentou seu mais recente modelo para o ajuste das transições ópticas com a temperatura em materiais e heteroestruturas semicondutoras, o modelo Pässler- $\nu$  [160]. Esse modelo, basicamente, utiliza a mesma função espectral do modelo Pässler- $p$  [31] [Equação (6.1-46)], podendo ser escrita como:

$$f(\varepsilon) = \frac{\nu}{\varepsilon_c} \left( \varepsilon / \varepsilon_c \right)^{\nu-1} \quad (6.1-65)$$

sendo  $\varepsilon = \hbar\omega$  a energia média dos fônons e  $\varepsilon_c = \hbar\omega_c$  a energia de corte. A temperatura efetiva do fônem esta relacionada à temperatura de corte dos fônons,  $\Theta_c = \varepsilon_c/k_B$ , por:

$$\Theta = \frac{\nu\Theta_c}{(1+\nu)} \quad (6.1-66)$$

Uma justificativa para o uso da mesma função espectral utilizada no modelo tipo- $p$  [31] é o fato que um bom ajuste de  $E_g(T)$  pode ser feito, como regra, quando nas proximidades da região de baixas temperaturas a assíntota apresentar uma dependência do tipo potência [ $E(T) - E_g(0)$  proporcional a  $T^p$ ], o que pode ser obtido utilizando a Equação (6.1-65). Substituindo a Equação (6.1-65) na Equação (6.3-4) e utilizando a Equação (6.1-66) podemos representar o modelo para  $E_g(T)$  como:

$$E_g(T) = E(0) - \frac{\alpha\Theta}{2} \eta_\nu(2T/\Theta) \quad (6.1-67)$$

sendo  $\alpha\Theta/2$  a magnitude da energia de renormalização a  $T = 0$  e  $\eta_\nu(2T/\Theta)$  uma função característica dada por:

$$\eta_\nu(\xi) = \frac{(\nu\xi)^{1+\nu}}{[2(1+\nu)]^\nu} \int_0^{z_\nu(\xi)} \frac{z^\nu}{\exp(z)-1} dz = 2(1+\nu) \int_0^1 x^\nu \left\{ \exp\left[\frac{2(1+\nu)}{\nu\xi} x\right] - 1 \right\}^{-1} dx \quad (6.1-68)$$

sendo  $\xi = 2T/\Theta$ . Para aplicações práticas é necessário aproximar a expressão original  $\eta_\nu(\xi)$  [Equação (6.1-68)] por uma expressão analítica adequada. Pässler [160], estudando em detalhes as características da expressão  $\eta_\nu(\xi)$ , encontrou que no intervalo  $0,6 \leq \nu \leq 2,1$  uma boa aproximação para Equação (6.1-68) é dada por:

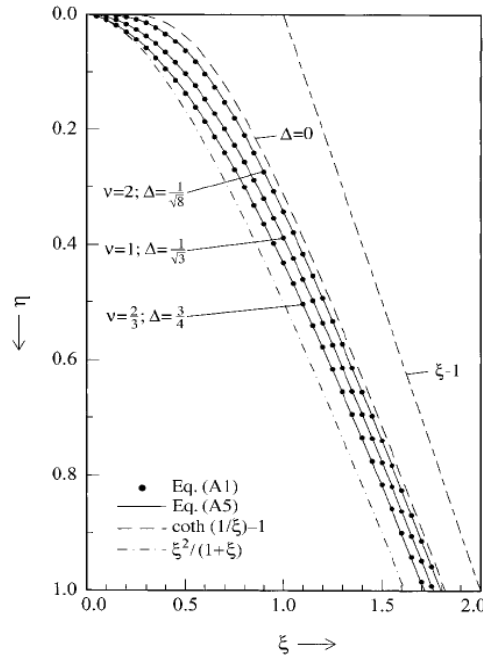
$$\eta_\nu(\xi) \cong \left[ 1 + a_1(\nu)\xi^{1+\nu} + a_2(\nu)\xi^{2+\nu} + a_3(\nu)\xi^{3+\nu} + \xi^{5+\nu} \right]^{1/5+\nu} - 1 \quad (6.1-69)$$

$$a_1(\nu) \cong \frac{5+\nu}{6} \left( \frac{\pi}{2} \right)^{2+(\nu-1)^2/2} \quad (6.1-70)$$

$$a_2(\nu) \cong \frac{(1-\nu)}{2} \quad (6.1-71)$$

$$a_3(\nu) \cong \frac{(5+\nu)(1+\nu)^2}{3\nu(2+\nu)} \quad (6.1-72)$$

Na Figura 28 uma série de valores discretos de  $\eta_\nu(\xi)$ , calculados para  $\nu = 2/3, 1$  e  $2$  via integração numérica da Expressão (6.1-69) são apresentados por pontos pretos. As linhas sólidas sobre os pontos correspondem à expressão aproximada Equação (6.1-69), para os valores  $\nu = 2/3, 1$  e  $2$ .



**Figura 28** – Função característica  $\eta_v(\xi)$  para três valores discretos de  $\nu$  (2/3, 1 e 2). A série discreta de pontos pretos representa os valores da expressão original (exata)  $\eta_v(\xi)$ , obtidos pela integração numérica da Equação (6.1-68). As linhas sólidas mostram os resultados da função aproximada (Equação (6.1-69)) com coeficientes  $a_1(\nu)$  [Equação (6.1-70)],  $a_2(\nu)$  [Equação (6.1-71)] e  $a_3(\nu)$  [Equação (6.1-72)]. A função tipo Bose-Einstein,  $\eta_B(\xi) = \coth(1/\xi) - 1$  (dispersão nula), é a curva tracejada. A linha traço-pontilhada é a função tipo Varshni [24],  $\eta_V(\xi) = \xi^2/(1+\xi)$  (dispersão excessivamente grande, maior que 1).

Do comportamento da Equação (6.1-68) (pontos pretos), observamos que em baixas temperaturas a forte curvatura de  $\eta_v(\xi)$  aumenta com o decréscimo de  $\nu$ . A adequação da aproximação analítica dada pela Equação (6.1-69) é vista da comparação numérica (Figura 28) entre as curvas de  $\eta_v(\xi)$  exata, dada pela Equação (6.1-68), e aproximada. Portanto, utilizando a Equação (6.1-69) na Equação (6.3-4), podemos escrever, com boa aproximação, a dependência de  $E_g(T)$  como:

$$E_g(T) = E(0) - \frac{\alpha\Theta}{2} \left\{ \left[ 1 + \sum_{n=1}^3 a_n(\nu) \left( \frac{2T}{\Theta} \right)^{n+\nu} + \left( \frac{2T}{\Theta} \right)^{5+\nu} \right]^{1/5+\nu} - 1 \right\} \quad (6.1-73)$$

Na Tabela 3 são mostrados os parâmetros do ajuste de dados experimentais de  $E_g(T)$  de vários materiais dos grupos IV, III-V e II-VI, usando a Equação (6.1-73). Numa comparação com a Tabela 2 observamos que os dados de  $\Theta_p$  obtidos pela Equação (6.1-48) estão abaixo do encontrado dos ajustes feitos com Equação (6.1-73), principalmente para o  $ZnS$ ,  $ZnSe$  e  $ZnTe$ , cujo  $\Theta_p$  é aproximadamente 15% menor que o  $\Theta$  encontrado via Equação

(6.1-73). Para vários outros casos como *Si*, *Ge*, *GaAs*, *InSb*, *CdS* e *CdSe*, esta diferença é da ordem de 10% e 25% no caso do *SiC*.

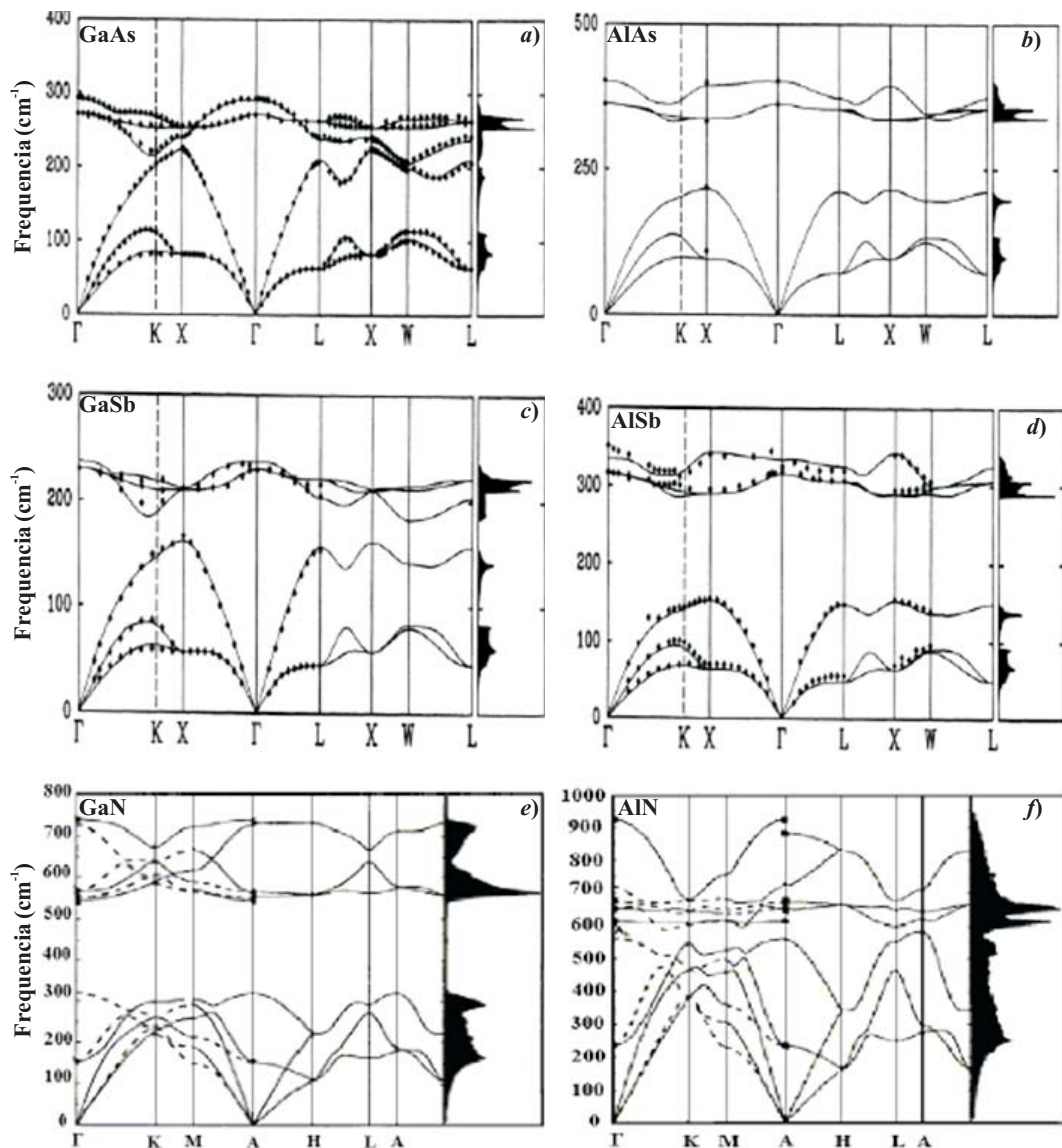
**Tabela 3** – Parâmetros  $\alpha$ ,  $\Theta$  e  $\nu$  obtidos via ajuste dos dados experimentais de  $E_g(T)$  e/ou  $E_{exc}(T)$  para vários materiais semicondutores dos grupos IV, III-V e II-VI usando a Equação (6.1-73). É mostrada, também, a energia de renormalização a  $T = 0$ ,  $\alpha\Theta/2$ , a energia média dos fônons ( $\epsilon_{av} = k_B\Theta$ ) e a energia fonônica aparente, de corte,  $\epsilon_c$ . Os valores incluídos em parênteses são ainda muito incertos devido a escassez de dados experimentais (limitação para  $T < 300$  K).

Material	Ref.	$T_{min} \div T_{max}$ (K)	$\alpha/10^{-4}$ (eV/K)	$\Theta$ (K)	$\nu$	$\Delta$	$\alpha\Theta/2$ (meV)	$\epsilon_{av}$ (meV)	$\epsilon_c$ (meV)
SiC (15R)	[34]	6 to 645	4.64	913	2.04	0.35	212	78.6	117
Si	[35, 36]	2 to 415	3.22	441	1.20	0.51	71	38.0	70
Ge	[37]	4 to 416	4.13	253	1.26	0.49	52	21.8	39
AlN	[38]	4 to 298	(10.9)	(887)	(1.75)	(0.39)	(483)	(76.5)	(120)
AlAs	[39]	4 to 287	3.89	255	1.27	0.49	50	22.0	39
AlSb	[40]	4 to 298	3.49	212	0.59	0.81	37	18.3	49
GaN	[41]	2 to 1067	6.14	585	1.56	0.42	179	50.4	83
GaP	[42, 43]	4 to 680	4.78	356	0.94	0.60	85	30.6	63
GaAs	[44, 45]	2 to 673	4.76	252	1.46	0.44	60	21.7	37
GaSb	[46, 47]	9 to 300	3.86	204	1.46	0.44	39	17.6	30
InN	[48]	4 to 300	(2.27)	(583)	(1.87)	(0.37)	(66)	(50.3)	(77)
InP	[49, 50]	4 to 873	3.96	273	1.33	0.47	54	23.5	41
InAs	[51]	10 to 300	2.82	146	(0.83)	(0.65)	21	12.6	28
InSb	[51, 52]	10 to 550	2.54	155	(1.66)	(0.41)	20	13.4	21
ZnS	[53]	2 to 541	5.49	285	1.63	0.41	78	24.6	40
ZnSe	[53]	4 to 500	5.00	218	1.76	0.39	55	18.8	29
ZnTe	[53]	2 to 291	4.68	171	1.67	0.40	40	14.7	24
CdS	[54–57]	2 to 289	4.09	165	1.34	0.47	34	14.2	25
CdSe	[58]	15 to 550	4.10	188	1.91	(0.37)	39	16.2	25
CdTe	[59]	2 to 300	3.09	104	0.75	0.70	16	9.0	21

### 3.1.2 E Modelo de N osciladores

A dependência da densidade de estados com a energia no espectro total dos fônons mostra duas ou três seções espectrais bem definidas para vários materiais. Como exemplo, na Figura 29 mostramos esta tendência para os materiais *GaAs*, *AlAs*, *GaSb*, *AlSb*, calculados pela teoria do funcional densidade no trabalho de Giannozzi et al [161], e para os materiais *GaN* e *AlN* calculados por um modelo que descreve a dinâmica da rede, descrito no trabalho de Davydov et al [162]. Para o *GaAs* e *GaSb* (Figura 29a e Figura 29c,

respectivamente) a densidade de estados dos fônons apresenta um padrão aproximadamente contínuo entre os modos acústicos e ópticos, contudo, com a substituição do *Ga* pelo *Al* nos binários, formando os binários *AlAs* e *AlSb* (Figura 29b e Figura 29d, respectivamente) a densidade de estados apresenta um “gap”, com a frequência dos modos acústicos permanecendo praticamente inalterada e com um deslocamento dos modos ópticos para energias mais altas.



**Figura 29** – Curva de dispersão dos fônons calculada para o GaAs (a), AlAs (b), GaSb (c) e AlSb (d) por Giannozzi et al [161], e para o GaN (e) e AlN (f) calculada por Davidovy et al [162]. Do lado direito da relação de dispersão para cada material é mostrada, para efeito de comparação, a densidade de estados (DOS) dos fônons.

Esse comportamento é diferente para o caso do *GaN* e *AlN* (Figura 29e e Figura 29f). A densidade de estados do *GaN* possui um “gap” fonônico de  $\sim 21\text{meV}$ , mas com a substituição dos átomos de *Ga* por *Al*, formando o binário *AlN*, o “gap” fonônico desaparece e os modos acústicos e ópticos formam uma banda contínua.

Baseado nesse conhecimento prévio pode-se estimar a intensidade dos pesos destas seções espectrais em  $E_g(T)$  nos materiais semicondutores, considerando uma série de picos discretos localizados nas energias dos fônons  $\varepsilon_i \equiv \hbar\omega_i = k_B\Theta_i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ , sendo que  $\Theta$  está associado à energia, na escala de temperatura, dos fônons. Dependendo dos pesos correspondentes,  $W_i$ , de cada energia do fônion para a variação de  $E_g(T)$  pode-se escrever a função peso normalizada,  $w(\varepsilon)$ , como:

$$w(\varepsilon) = \sum_{i=1}^N W_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i), \text{ sendo } \sum_{i=1}^N W_i = 1 \quad (6.1-74)$$

A temperatura efetiva do fônion  $\Theta = \langle \varepsilon \rangle / k_B$  é deduzida do peso médio das temperaturas dos fônions individuais envolvidos, de acordo com;

$$\Theta = \sum_{i=1}^N W_i \Theta_i \quad (6.1-75)$$

E o coeficiente de dispersão é definido por:

$$\Delta = \frac{1}{\Theta} \sqrt{\sum_{i=1}^N W_i (\Theta_i - \Theta)^2} \quad (6.1-76)$$

Substituindo a função peso  $w(\varepsilon)$ , dada pela Equação (6.1-74), na Equação (6.1-34) obtém-se a expressão geral para  $N$  osciladores:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \sum_{i=1}^N \left( \frac{W_i \Theta_i}{e^{\Theta_i/T} - 1} \right) \quad (6.1-77)$$

Para  $N = 1$  obtém-se o modelo de oscilador simples que equivale à equação familiar de Viña [26],  $E_g(T) \cong E_g(0) - \alpha\Theta[\exp(\Theta/T)]^{-1} = \alpha\Theta[\coth(\Theta/2T)-1]$ . Este modelo, como dito anteriormente, não possibilita caracterizar a contribuição dos diferentes tipos de fônions no processo de variação do “gap” com a temperatura ( $\Delta = 0$ ). Para  $N = 2$  obtém-se:

$$E_g(T) \cong E_g(0) - \alpha \left[ \frac{W_1 \Theta_1}{e^{\Theta_1/T} - 1} + \frac{W_2 \Theta_2}{e^{\Theta_2/T} - 1} \right] \quad (6.1-78)$$

Neste caso  $\Theta \equiv \langle \varepsilon \rangle / k_B = W_1 \Theta_1 + W_2 \Theta_2$ .  $\Theta_1$  e  $\Theta_2$  (as temperaturas associadas dos fônions) podem estar relacionadas a picos característicos do espectro de energia dos

fônons e  $\Theta$ , a temperatura efetiva dos fônons, é mediada por  $\Theta_1$  e  $\Theta_2$ . A condição  $\sum W_i = 1$  nos fornece  $W_1 + W_2 = 1$  e a dispersão é dada por:

$$\Delta \equiv \frac{1}{\Theta} \sqrt{(\Theta_1 - \Theta)(\Theta_2 - \Theta)} \quad (6.1-79)$$

Os parâmetros a serem determinados inicialmente no ajuste dos dados experimentais são  $E_g(0)$ ,  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  e  $W_1$ , uma vez que podemos obter  $W_2$  de  $W_2 = 1 - W_1$ . Este é um modelo de quatro parâmetros, porém pode-se ainda reduzir este número de parâmetros como veremos mais à frente.  $\alpha_i = \alpha W_i$ , representa a contribuição dos picos individuais no limite  $T \rightarrow \infty$ . Este modelo (de *dois osciladores*) foi inicialmente empregado por Manoogian e Leclerc [25] em uma aproximação que considera separadamente a contribuição da dilatação térmica, sob a restrição de que as temperaturas discretas dos fônons  $\Theta_1$  e  $\Theta_2$  fossem dadas por valores médios associados com as seções espectrais de fônons acústicos  $\Theta_1 \rightarrow \langle \Theta_{TA/LA} \rangle$  e de fônons ópticos  $\Theta_2 \rightarrow \langle \Theta_{TO/LO} \rangle$ . Esta fixação de  $\Theta_1$  e  $\Theta_2$ , de acordo com Pässler et al [54] e Ortner et al [163], não é uma versão otimizada do modelo de Dois Osciladores. Mostrou-se [89] que o comportamento das curvas de  $E_g(T)$ , principalmente a baixas temperaturas, é bem descrito considerando o oscilador de baixa energia ( $\Theta_1$ , por exemplo) associado ao pico máximo dos fônons acústicos transversais – TA ( $\Theta_1 \approx \Theta_{TA\text{máx}}$ ). A parte de baixa energia do espectro de fônons (fônons TA) fica, em alguns materiais, bem separada da parte de alta energia (LA, LO, TO) Refs.[162,164,165] e Figura 29. Entretanto, para muitos materiais semicondutores a separação de energia entre os fônons LA, de curto comprimento de onda, e os fônons ópticos LO e TO é muito pequena o que torna difícil a sua separação. Assim, fixa-se um parâmetro ( $\Theta_1$ ) ao oscilador de baixa energia ( $\Theta_1 \rightarrow \varepsilon_1/k_B \rightarrow \Theta_{TA}/k_B$ ) e deixa-se o outro parâmetro como ajustável e variando dentro da região  $\varepsilon_{LA\text{máx}} < \varepsilon_2(k_B \Theta_2) < \varepsilon_{LO/TO\text{máx}}$ . Desta forma, o modelo de Dois Osciladores pode ser desenvolvido como um modelo de três parâmetros. Segundo Pässler [54], os resultados obtidos por este modelo relativamente simples podem competir com aqueles obtidos por modelos de quatro parâmetros, como o modelo Pässler tipo- $\rho$  [45]. Apesar de ter sido desenvolvido basicamente para materiais “bulk”, em recente publicação, Ortner et al [163] aplicaram o modelo de Dois Osciladores para estudar as propriedades de pontos quânticos de  $In_xGa_{1-x}As/GaAs$  auto-organizados na região de baixas temperaturas ( $T < 100$  K) e obtiveram excelentes ajustes. Na Tabela 4 podemos ver os resultados obtidos para uma série de materiais usando o modelo de Dois Osciladores.

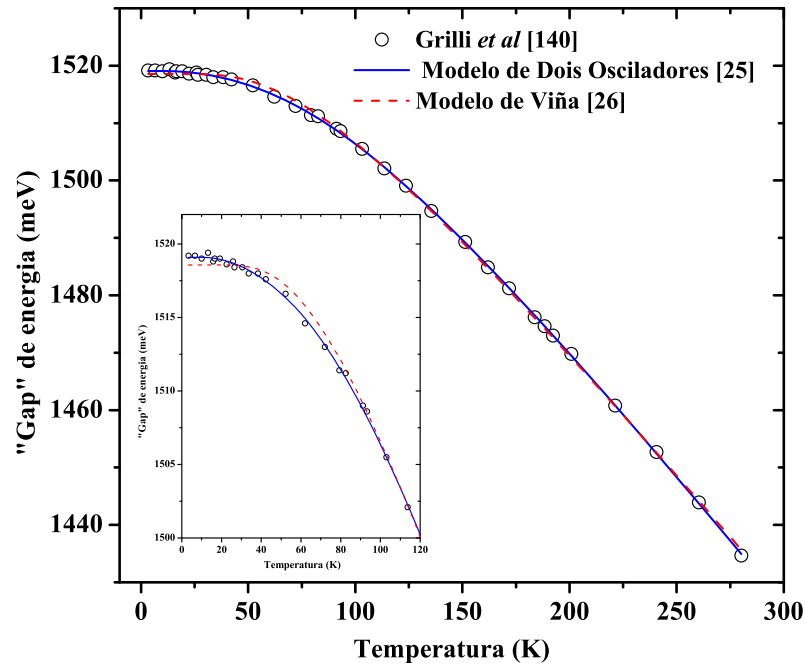
A localização de  $k_B\Theta_2$  varia significativamente de um material para outro, por exemplo, para *GaAs*, *GaSb*, *InP*, *InAs* temos  $k_B\Theta_2 \approx \varepsilon_{LAmáx}$  e para *Si*, *Ge*, *AlSb*, *AlAs*, *CdTe* temos  $\varepsilon_{LAmáx} < k_B\Theta_2 \approx \varepsilon_{LO/TOmin.}$

**Tabela 4** – Valores dos parâmetros empíricos obtidos do ajuste numérico da dependência do “gap” fundamental e/ou das transições excitônicas de vários materiais semicondutores do grupo IV, III-V, e II-VI usando a Equação (6.1-78). Estes dados foram redigitalizados da Ref. [54]. De acordo com os valores de  $\Delta$ , pode-se definir três regimes de dispersão:  $\Delta \geq 0,57$  (regime de grande dispersão);  $0,57 \geq \Delta \geq 0,3$  (regime de dispersão intermediária);  $\Delta \leq 0,3$  (regime de baixa dispersão).

Material	$T_{min}$	$E_g(0)$	$\alpha/10^{-4}$	$\Theta_1$	$\Theta_2$			$\Theta$	$\Delta$	$\Theta_D$	$\varepsilon_{LA}$	$k_B \Theta_2$	$\varepsilon_{LO/TO}$
	$T_{máx}$ (K)	(eV)	(eV/K)	(K)	(K)	$W_1$	$W_2$	(K)		(K)	(meV)	(meV)	(meV)
C	103-660	5,49	5,0*	1000	1400	0,15	0,85	1340	0,11	1860	125	121	132-165
SiC(C15)	6-645	2,986+ $E_{bx}$	4,62	400	1052	0,23	0,77	904	0,30	1200	78	91	95-107
Si	2-415	1,170	3,21	160	596	0,36	0,64	440	0,48	674	46	51	49-63
Ge	4-416	0,744	4,12	85	330	0,32	0,68	251	0,45	374	27	28	30-38
AlN	4-298	6,20	8,5	360	870	0,28	0,72	726	0,32	1020	52	75	76-114
AlAs	4-287	2,229+ $E_{bx}$	3,74	130	408	0,56	0,44	253	0,55	417	28	35	41-50
AlSb	4-298	1,686	3,34	90	360	0,58	0,42	203	0,66	380	29	31	36-41
GaN	2-1067	3,470	6,14	270	755	0,34	0,66	587	0,39	870	35	65	65-95
GaP	4-680	2,339	4,78	120	529	0,43	0,57	355	0,57	500	31	46	43-50
GaAs	2-673	1,519	4,76	90	315	0,28	0,72	251	0,40	360	28	27	29-36
GaSb	9-300	0,811	3,85	65	251	0,26	0,74	203	0,40	266	21	22	25-28
InN	4-300	1,994	2,2	145	626	0,14	0,86	561	0,29	700	29	54	56-74
InP	4-873	1,424	3,96	80	345	0,28	0,27	272	0,43	420	24	30	38-43
InAs	10-300	0,414	2,81	65	243	0,54	0,46	147	0,60	262	20	21	25-30
InSb	10-550	0,234	2,54	45	180	0,19	0,81	155	0,34	205	18	16	20-24
ZnS	2-541	3,841	5,49	100	341	0,24	0,76	284	0,36	440	28	29	34-45
ZnSe	4-500	2,825	5,00	85	259	0,24	0,76	218	0,34	340	24	22	25-32
ZnTe	2-291	2,394	4,68	60	202	0,23	0,77	170	0,35	260	18	17	21-26
CdS	2-289	2,582	4,09	50	208	0,28	0,72	165	0,43	280	19	18	24-38
CdSe	15-550	1,846	4,09	50	203	0,10	0,90	187	0,25	300	----	17	20-26
CdTe	2-300	1,606	3,08	40	177	0,52	0,48	105	0,65	160	13	15	17-21

Na Figura 30 são mostrados os ajustes feitos pelos modelos de Dois osciladores e de Viña [26], em dados experimentais de *GaAs* “bulk” obtidos por Grilli et al [140]. A diferença básica entre estes modelos está no número de osciladores presentes na expressão. O modelo de Viña [26] é um modelo a um oscilador e possui três parâmetros,  $\alpha$ ,  $a_B$  e  $\Theta_B$ , sendo  $\Theta_B$  a energia média deste oscilador; enquanto o modelo de Dois Osciladores é um

modelo a dois osciladores com quatro parâmetros de ajuste,  $\alpha$ ,  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  e  $W$ , sendo  $\Theta_1$  e  $\Theta_2$  as energias médias de cada um dos osciladores. O modelo de Dois Osciladores é o que melhor ajusta os dados experimentais com  $S^2 = 4,71 \times 10^{-8}$  com relação ao modelo de Viña [26] com  $S^2 = 2,53 \times 10^{-7}$ .



**Figura 30** – Comparação entre os ajustes realizados pelos modelos de Dois Osciladores [25] (linha contínua azul) e de Viña [26] (linha tracejada vermelha), em  $E_g(T)$  de GaAs “bulk” obtido por Grilli et al [140], no intervalo de 2 K – 280 K.

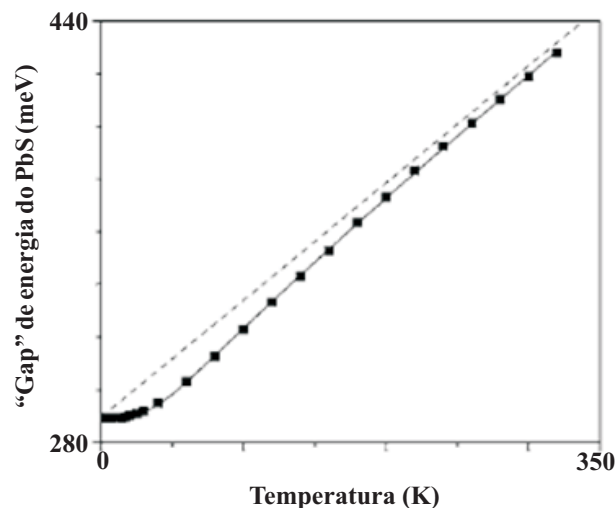
A utilização de dois osciladores para representar os efeitos dos fônons nas propriedades dos materiais semicondutores é antiga. Nernst e Lindemann [166,167] em 1911, já haviam empregado um modelo de Dois Osciladores para melhorar o ajuste dos dados do calor específico em função da temperatura na região de baixas temperaturas. Os autores atribuíram às seções espectrais de fônons acústicos  $\Theta_1 = \hbar\omega_1 \rightarrow \langle \hbar\omega_{TA/LA} \rangle$  e de fônons ópticos  $\Theta_2 = \hbar\omega_2 \rightarrow \langle \hbar\omega_{TO/LO} \rangle$  valores médios, vinculando-os de tal modo que um é a metade da frequência do outro ( $\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2/2$ ), reduzindo-os, assim, a um único parâmetro de ajuste.

Uma recente proposta de modelo a  $N = 3$  osciladores baseada na soma de três expressões a um oscilador, foi recentemente empregada por H. J. Lian et al [168] para ajustar os dados do “gap” de energia do *PbS* em função da temperatura. Esse material diferentemente da grande maioria dos semicondutores mostra uma variação positiva do “gap”

com o aumento da temperatura. Esse modelo consiste de três osciladores de Bose-Einstein, e é representado por:

$$E(T) = E_0 + E_1 \left[ \frac{2}{e^{f_1/kT} - 1} + 1 \right] + E_2 \left[ \frac{2}{e^{f_2/kT} - 1} + 1 \right] + E_3 \left[ \frac{2}{e^{f_3/kT} - 1} + 1 \right] \quad (6.1-80)$$

sendo  $E_0$  o “gap” de energia a  $T = 0$  K,  $E_1 + E_2 + E_3$  é a energia de renormalização a  $T = 0$  K e  $f_1$ ,  $f_2$  e  $f_3$  são as energias dos fônons associados a cada um dos osciladores de Bose-Einstein, que estão diretamente relacionadas com as energias dos fônons obtidas da densidade de estados de fônons do *PbS*. Na Figura 31 é mostrado o ajuste do “gap” de energia do *PbS* em função da temperatura pela Equação (6.1-80) [168].



**Figura 31** – Dependência do “gap” de energia do *PbS* com a temperatura obtido por espectroscopia de absorção no intervalo de 2 K a 320 K. A linha sólida é obtida do ajuste dos dados usando a Equação(6.1-80) [168]. A linha tracejada, com uma inclinação de  $\sim 0,45$  meV/K, é uma extrapolação do ajuste linear para o modelo no limite de altas temperaturas.

Em um trabalho recente Ortner et al [163] fizeram um estudo comparativo entre, principalmente, os modelos de Dois Osciladores [25] Equação (6.1-78) e Pässler-v [160] Equação (6.1-73), empregados no ajuste de  $E_{exc}(T)$  em pontos quânticos de  $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ , com  $x = 0,6$  e  $x = 1$ . As medidas foram realizadas por fotoluminescência no intervalo de temperatura de 2 K a 100 K para a amostra  $In_{0,6}Ga_{0,4}As/GaAs$  e 2 K a 120 K para a amostra  $InAs/GaAs$ . A dependência  $E_{exc}(T)$  a baixas temperaturas em pontos quânticos de  $In_{0,6}Ga_{0,4}As/GaAs$  é um pouco mais fraca que o esperado pela lei de potência: neste caso o modelo de Dois Osciladores [25] fornece melhores ajustes, pois as energias medidas são constantes de 2 K até  $\sim 15$  K. Por outro lado, para os pontos quânticos de  $InAs/GaAs$ , a

Equação (6.1-73) fornece ajustes um pouco melhores para o intervalo completo de temperatura.

Apesar da diferença entre os potenciais de confinamento, encontramos quase os mesmos valores dos parâmetros  $\alpha$  e  $\Theta$  para os pontos quânticos de  $In_{0,6}Ga_{0,4}As/GaAs$  e  $InAs/GaAs$ , independentemente dos modelos Equação (6.1-73) e Equação(6.1-78).

**Tabela 5** – Grupo de parâmetros obtidos de ajustes de  $E_{exc}(T)$  em pontos quânticos de  $In_xGa_{1-x}As/GaAs$  para  $x = 0,6$  e  $x = 1$  pelo modelo de Dois Osciladores [25] Equação (6.1-78) e modelo Pässler-v [160] Equação (6.1-73), no intervalo de 2 K – 100 K para  $InGaAs/GaAs$  e 2 K – 120 K para  $InAs/GaAs$ .

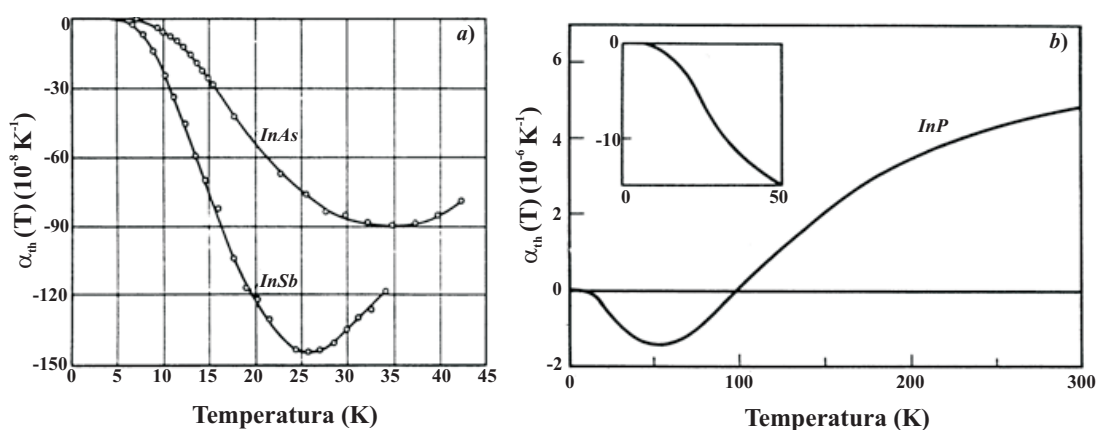
QD system	Eq.	$E(0)$ (meV)	$\alpha$ (meV/K)	$\nu$	$\epsilon_c$ (meV)	$\Theta$ (K)	$\Delta$	$W_1=1-W_2$	$\Theta_1$ (K)
$In_{0,6}Ga_{0,4}As/GaAs$ (dot 1)	(2)	1267.43	0.356	1.53	30	208	0.43		
	(3)	1267.35	0.405			240	0.43	0.34	95
$In_{0,6}Ga_{0,4}As/GaAs$ (dot 2)	(2)	1261.71	0.355	1.52	30	209	0.43		
	(3)	1261.64	0.406			241	0.43	0.33	94
$InAs/GaAs$	(2)	1339.55	0.348	1.51	29	200	0.44		
	(3)	1339.46	0.387			232	0.46	0.38	95

Assim, a dependência do “gap” de energia ou das recombinações excitônicas com a temperatura dos pontos quânticos, é determinada principalmente pela interação elétron-fônon relacionada ao material da barreira.

### 3.2 MODELOS COM DILATAÇÃO TÉRMICA

O “gap” de energia depende da distância interatômica  $a$ . Com o aumento da temperatura da rede cristalina *geralmente* ocorre uma dilatação do material, que se traduz em um aumento de  $a$ . Portanto, espera-se que o “gap” de energia sofra um decréscimo com o aumento da temperatura. Além da esperada redução do “gap” de energia devido à expansão térmica da rede, muitos materiais semicondutores apresentam na região de baixas temperaturas a expansão térmica negativa – *NTE* (do inglês, Negative Thermal Expansion) [169-175]. Este comportamento, aparentemente anômalo, é observado em muitos materiais de

“gap” direto como nos binários do grupo III-V, *GaAs* [170], *InP* [170], *AlSb* [176], *GaSb* [176], *InAs* [177], e *InSb* [178]; e em materiais binários e ternários do grupo II-VI,  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  e  $Hg_{1-x}Zn_xTe$  [179], assim como em materiais semicondutores com “gap” indireto como o *Si* [173]. Esta dependência não-monotônica com a temperatura, é atribuída aos valores negativos assumidos pelos parâmetros de Grüneissen dos ramos dos *fônons acústicos transversais (TA)* próximos do limite da zona de Brillouin [169-175]. Alguns trabalhos introduzem a expansão térmica da rede, porém, desprezam a *NTE* [98,105]. Contudo, o fenômeno da *NTE* pode dar importantes contribuições para a variação da energia das transições excitônicas com *T* no intervalo de baixas temperaturas ( $T < 100$  K). A importância desta contribuição é mostrada na Figura 32.



**Figura 32** – (a) coeficiente de dilatação térmica linear do InSb e do InAs em função da temperatura na região de baixas temperaturas [103]; (b) coeficiente de dilatação térmica do InP [96].

Esta figura ilustra os dados experimentais do coeficiente de expansão térmica,  $\alpha_{th}(T)$ , para o *InAs* e *InSb* Figura 32a e para o *InP* Figura 32b obtidos respectivamente por Sparks [177] e Soma [170]. Na seqüência apresentamos alguns modelos que consideram o efeito da dilatação térmica.

Apresentamos na seqüência alguns modelos para o ajuste das transições ópticas em função da temperatura, que explicitam a contribuição da dilatação térmica em seus parâmetros de ajuste. Um modelo que considera a contribuição da *NTE* também é apresentado.

### 3.2.1 Modelo de Manoogian e Leclerc

Manoogian e Leclerc [23,25] sugeriram em 1979 uma equação semi-empírica que inclui tanto o efeito da dilatação térmica quanto o efeito da interação elétron-fônon de acordo com:

$$E_g(T) = E_D^0(1 + AT^y) + Z \left[ \Theta_1 \coth\left(\frac{\Theta_1}{2T}\right) + \Theta_2 \coth\left(\frac{\Theta_2}{2T}\right) \right] \quad (6.2-1)$$

sendo  $E_D^0$ ,  $A$ ,  $y$ ,  $Z$ ,  $\Theta_1$  e  $\Theta_2$  os parâmetros a serem ajustados. Usando esta aproximação, de seis parâmetros, verificou-se que o parâmetro  $\Theta_1$  obtido corresponde à frequência média do ramo acústico e  $\Theta_2$  corresponde à frequência média do ramo óptico.

Mannogian e Woolley propuseram em (1984) um outro modelo semelhante considerando apenas um oscilador. A expressão é definida por [180]:

$$E_g(T) = E_g(0) + UT^s + V\Theta \left[ \coth\left(\frac{\Theta}{2T}\right) - 1 \right] \quad (6.2-2)$$

sendo  $U$ ,  $s$ ,  $V$  e  $\Theta$  os coeficientes independentes da temperatura, obtidos através do ajuste dos dados experimentais. O termo  $UT^s$  representa o efeito da dilatação térmica da rede, sendo  $s$  um parâmetro que em geral varia de 0,6 a 1,2 [105]. O segundo termo representa a interação elétron-fônon. Este termo é proporcional à energia média de um sistema de osciladores harmônicos independentes com constante  $\Theta$ , sendo  $\Theta = \hbar\omega/k_B$  e  $\omega$  a frequência de excitação. Podemos obter este termo da aproximação de Einstein para vibrações da rede sendo que a energia média  $\langle E \rangle$  é:

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right] \quad (6.2-3)$$

E usando a definição de cotangente hiperbólica tem-se:

$$\langle E \rangle = (k_B \Theta / 2) \coth\left(\frac{\Theta}{2T}\right) \quad (6.2-4)$$

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  $V\Theta \coth(\Theta/2T)$ .  $\Theta$  corresponde à frequência média entre todos os ramos dos fônons *acústicos* e *óticos* envolvidos. Fazendo:

$$\frac{2a_B}{\exp(\Theta_B/T) - 1} = a_B [\coth(\Theta_B/2T) - 1] \quad (6.2-5)$$

e comparando a Equação (6.2-5) com a (6.1-14) observa-se que:  $V\Theta = -a_B$ . Deste modo o modelo de Viña [26], diferencia-se do modelo proposto por Manoogian e Leclerc apenas pelo fator de contribuição da expansão térmica da rede dado por  $UT^5$ . A contribuição da expansão térmica para a variação do “gap” de energia com a temperatura baseada em uma lei de potência não parece, a priori, a forma adequada de representar a dependência desta contribuição e tem sido criticada na literatura [44,158]. Além disso, estes modelos possuem um número muito elevado de parâmetros livres.

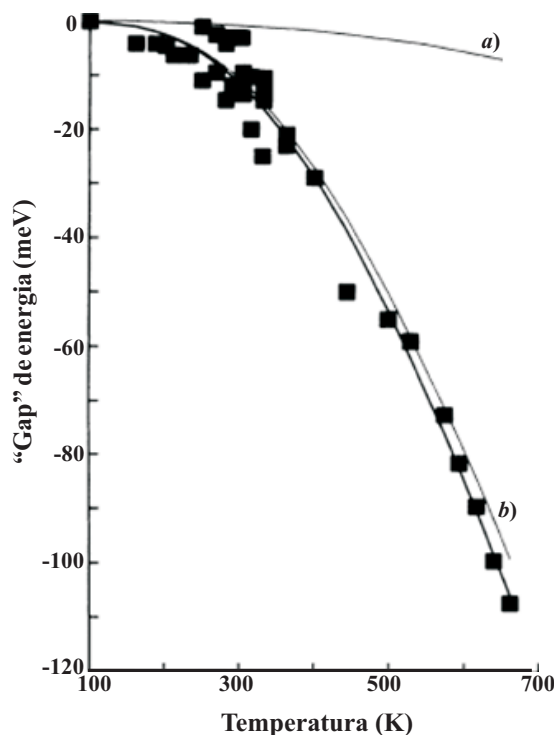
### 3.2.2 Modelo de Collins

Collins et al [158], trabalhando com isótopos de Carbono ( $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ ) na estrutura do diamante, utilizaram uma expressão para o ajuste do “gap” destas estruturas em função da temperatura que leva em conta o fator estatístico de Bose-Einstein e a expansão térmica da rede, dada por:

$$E_{gx}(T) = E' + \int d\omega f(\omega) \left[ n(\omega, T) + \frac{1}{2} \right] - a(c_{11} + 2c_{12}) \frac{\Delta V(T)}{3V} \quad (6.2-6)$$

sendo  $E'+1/2 \int f(\omega) d\omega$  o “gap” a temperatura zero,  $n(\omega, T)$  o número de ocupação de Bose-Einstein. O último termo representa a variação do “gap” em função da temperatura devido à expansão térmica da rede, sendo  $\Delta V(T)/3V$  a expansão fracional de volume,  $c_{11}$  e  $c_{12}$  são constantes elásticas e “ $a$ ” é a variação na energia por unidade de compressão hidrostática medida em meV/GPa.

A contribuição da parte referente à expansão térmica da rede do diamante para a variação do “gap” com a temperatura é de apenas 6%, portanto, a maior parte da dependência do “gap” com a temperatura vem do termo  $\int f(\omega) n(\omega, T) d\omega$ , relacionado à interação elétron-fônon. A função espectral  $f(\omega)$  não é conhecida exatamente, porém, utilizando a relação  $f(\omega) = c\omega g(\omega)$ , sendo  $c$  uma constante de proporcionalidade, dada pelo ajuste de  $E_{gx}(T)$ , e  $g(\omega)$  a densidade de estados de fônons, obtém-se um bom ajuste, como pode ser visto na Figura 33.



**Figura 33** – Variação do “gap” de energia indireto do diamante com a temperatura [158]. A linha contínua é a soma das contribuições da expansão térmica da rede (curva a) e a interação elétron-fônon (curva b) usando  $f(\omega) = c\omega g(\omega)$ .

No eixo das coordenadas é mostrada a diferença:  $\Delta E_{gx} = E_g(T) - E_g(0)$ , sendo  $E_g(0) = 5,5$  eV o “gap” a  $T = 0$  K do diamante. É possível observar a contribuição de cada termo, expansão térmica da rede e interação elétron-fônon, separadamente. Fica evidente que a interação elétron-fônon é o mecanismo predominante no decréscimo do “gap” com o aumento da temperatura. O modelo de Collins et al [158], entretanto, somente leva a bons ajustes com cálculo computacional, o que torna pouco flexível o seu uso.

### 3.2.3 Modelo com Correção Termodinâmica

A expansão térmica da rede, como visto anteriormente, induz uma variação no “gap” de energia. Esta variação pode ser representada por [21]:

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{DTR} = \left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P \quad (6.2-7)$$

sendo  $\alpha_{th} = (\partial \ln V / \partial T)_P$  o coeficiente de expansão térmica volumétrico,  $(\partial E_g / \partial P)_T$  é o coeficiente da variação do “gap” com a pressão, que é considerado independente da temperatura, e  $B = -V(\partial P / \partial \ln V)_T$  é o módulo “bulk” do material [181]. Em geral o coeficiente de dilatação térmica depende da temperatura (ver Figura 32) e pode ser escrito como:

$$\alpha_{th} \equiv \alpha_{th}(T) = \frac{1}{3V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6.2-8)$$

Substituindo as expressões acima citadas na Equação (6.2-7) e integrando até a temperatura apropriada, a variação do “gap” de energia com a temperatura induzida pela expansão térmica da rede pode ser obtida pela seguinte relação [102,182,183]:

$$\Delta E_{th}(T) = -3B \left( \frac{dE}{dP} \right)_T \int_0^T \alpha_{th}(T') dT' \quad (6.2-9)$$

Em alguns trabalhos descreve-se a variação de  $E_g(T)$  usando  $\alpha_{th}$  constante [105,98,184]. Com esta aproximação na Equação (6.2-9) obtém-se a relação:

$$\Delta E_{th}(T) = -3B \left( \frac{dE}{dP} \right)_T \alpha_{const.} T \quad (6.2-10)$$

Entretanto, esta não é uma boa aproximação para descrever a contribuição da expansão térmica da rede para a variação do “gap” de energia com a temperatura, uma vez que  $\alpha_{th}$  depende da temperatura e em alguns materiais do grupo II-VI a NTE atinge valores consideráveis. É importante, portanto, para a adequada incorporação dos efeitos da NTE, introduzir a dependência de  $\alpha_{th}(T)$  com a temperatura.

Considerando a contribuição da ETR, dada pela Expressão (6.2-9) ou pela Expressão (6.2-10), as diferentes expressões de ajuste propostas por Varshni – Equação (6.1-1), por Viña – Equação (6.1-14) e por Pässler – Equação (6.1-48) podem ser reescritas obtendo-se [100]:

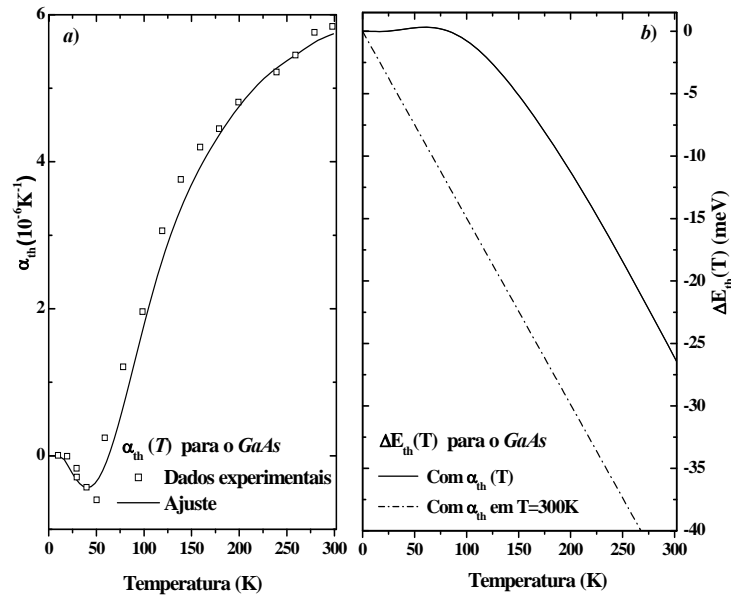
$$E_g(T) - \Delta E_{th}(T) = E'_g(0) - \alpha'_{Var} \frac{T^2}{\beta' + T} \quad (6.2-11)$$

$$E_g(T) - \Delta E_{th}(T) = E'_B - a'_B \left[ 1 + \frac{2}{\exp(\Theta'_B / T) - 1} \right] \quad (6.2-12)$$

$$E_g(T) - \Delta E_{th}(T) = E'_g(0) - \frac{\alpha' \Theta'}{2} \left[ \sqrt[p]{1 + \left( \frac{2T}{\Theta'} \right)^p} - 1 \right] \quad (6.2-13)$$

Os parâmetros  $E'_B$ ,  $a'_B$ ,  $\Theta'_B$ ,  $E_g'(0)$ ,  $\alpha'$ ,  $\Theta'$  dessas expressões estão relacionadas exclusivamente com o mecanismo de interação elétron-fônon do material semiconductor.

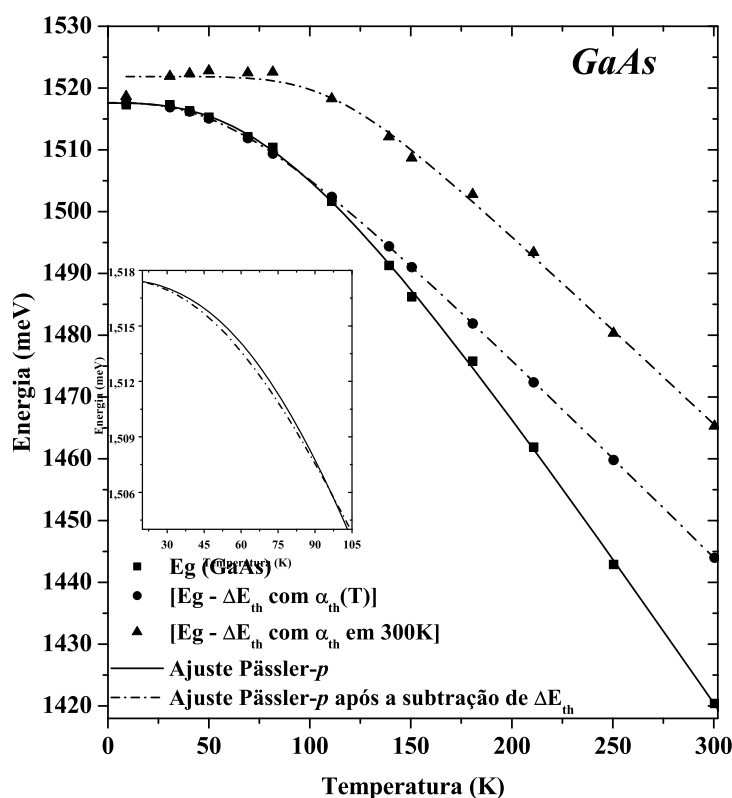
A importância desta contribuição para o *GaAs* é apresentada na Figura 34 [100], onde são mostrados os dados experimentais do coeficiente de expansão térmica,  $\alpha_{th}(T)$ , para o *GaAs* obtidos por Soma et al [170] (Figura 34a) e a variação do “gap” de energia associada com a expansão térmica,  $\Delta E_{th}(T)$  (Figura 34b). A linha sólida na Figura 34a foi obtida por Lourenço et al [100] no ajuste da dependência de  $\alpha_{th}(T)$  por um polinômio de nono grau com  $\alpha_{th}(T=0) = 0$  e  $d\alpha_{th}(T)/dT = 0$  para  $T = 0$  K. Na Figura 34b, a linha sólida representa o cálculo da variação do “gap” de energia em função da temperatura, usando a Expressão (6.2-9) e utilizando o coeficiente de expansão térmica mostrado na Figura 34a; e a linha tracejada/pontilhada representa  $\Delta E_{th}(T)$  calculada pela Expressão (6.2-10) com o valor do coeficiente de expansão térmica constante e dado pelo seu valor a  $T = 300$  K,  $\alpha_{th}(T = 300$  K). Na Figura 34a, observa-se que no intervalo de 10 K a 70 K o material *GaAs* apresenta expansão térmica negativa (NTE), atingindo o valor mínimo em  $T \cong 45$  K ( $\alpha_{th} \cong -0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).



**Figura 34** – Comportamento do coeficiente de expansão térmica linear,  $\alpha_{th}(T)$ , e a variação do “gap” de energia devido a expansão térmica da rede para o material GaAs. (a) dependência de  $\alpha_{th}$  do GaAs com a temperatura [170] e o ajuste feito por um polinômio de nono grau (linha sólida) [185]. (b) variação da energia  $\Delta E_{th}(T)$  definida pela equação (6.2-9) com a temperatura usando o coeficiente de expansão térmica dependente da temperatura,  $\alpha_{th}(T)$  (linha sólida) e usando  $\alpha_{th}(T = 300$  K) (linha traço-pontilhada).

A variação de energia do “gap” induzida pela expansão térmica, considerando  $\alpha_{th}(T)$ , é praticamente nula até a temperatura de  $\sim 23$  K. No intervalo de 23 K a 61 K, contudo, ela aumenta um pouco devido ao efeito da NTE, e finalmente diminui para temperaturas superiores. A variação com a temperatura induzida pela expansão térmica, considerando  $\alpha_{th}(T = 300$  K), é linear e diminui para todo intervalo de temperatura. Uma grande diferença entre as duas curvas é observada em quase todo intervalo de temperaturas, exceto para  $T = 0$  K. A diferença entre as duas curvas cresce até  $\sim 135$  K e permanece em um valor aproximadamente constante ( $\sim 18,5$  meV) para temperaturas superiores a esta.

A dependência das transições excitônicas para o *GaAs* no intervalo de 2 K - 300 K é mostrada na Figura 35 [100].



**Figura 35** – Dependência das transições excitônicas do GaAs com a temperatura (quadrado). Os círculos e os triângulos representam os pontos experimentais após a subtração de  $\Delta E_{th}(T)$  usando  $\alpha_{th}(T)$  e  $\alpha_{th}(T = 300$  K), respectivamente. A linha sólida representa o ajuste usando o modelo Pässler-p [31] enquanto a curva tracejada/pontilhada representa o ajuste usando o modelo Pässler-p [45], após a subtração da contribuição da expansão térmica para o deslocamento do “gap” de energia com  $T$ . A inserção mostra que no intervalo de  $23 \text{ K} \leq T \leq 95 \text{ K}$  a curva de ajuste, obtida após a subtração da contribuição da expansão térmica usando o coeficiente  $\alpha_{th}(T)$ , está abaixo da curva de ajuste da dependência do “gap” de energia com  $T$ . Em  $T = 60$  K, a diferença de energia entre estas curvas é máxima.

Os quadrados representam os dados experimentais da dependência das transições excitônicas com a temperatura. Os círculos [triângulos] representam os dados obtidos após a subtração de  $\Delta E_{th}(T)$ , usando  $\alpha_{th}(T)$  [ $\alpha_{th}(T = 300 \text{ K})$ ], dos dados experimentais. A linha contínua representa o ajuste da aproximação de Pässler (com a expansão térmica e a interação elétron-fônon) e as linhas tracejadas/pontilhadas representam o ajuste da aproximação de Pässler após a subtração da contribuição da expansão térmica.

Na Tabela 6 são mostrados os parâmetros de ajuste dos modelos de Viña e Pässler- $p$  obtidos dos ajustes da variação do “gap” de energia do *GaAs* em função da temperatura, após a subtração da contribuição da expansão térmica da rede [100]. É importante ressaltar que a qualidade do ajuste de  $[E_g - \Delta E_{th}(T)]$  por estes dois modelos usando  $\alpha_{th}(T = 300 \text{ K})$  é menor em relação àquela usando  $\alpha_{th}(T)$ .

**Tabela 6** - Valores otimizados dos parâmetros dos modelos de Viña [26] e Pässler- $p$  [31], obtidos do ajuste da dependência das transições excitônicas do binário GaAs, levando em consideração a contribuição da expansão térmica.

Amostras	$E_B$ (meV)	$a'_B$ (meV)	$\Theta'_B$ (K)	$k_B \Theta'$ (meV)
	$E'_g(T=0)$ (meV)	$\alpha'$ ( $10^{-4}$ eV/K)	$\Theta'_p$ (K)	
<i>GaAs</i>	$1547,5 \pm 4,5$	$30,2 \pm 0,5$	$175 \pm 2$	15,1
	$1517,60 \pm 0,06$	$3,40 \pm 0,01$	$153 \pm 1$	13,2

Verifica-se que os valores  $[E_g - \Delta E_{th}(T)]$  calculados pelas diferentes aproximações [ $\alpha_{th}(T = 300 \text{ K})$  ou  $\alpha_{th}(T)$ ], diferem consideravelmente em todo intervalo de temperatura.

Diferentes valores da contribuição da expansão térmica para o deslocamento do “gap” de energia do *GaAs* em  $T = 300 \text{ K}$  foram apresentados na literatura. Walter et al [186], por exemplo, obtiveram uma contribuição de somente 13%. Contudo, como observado por Gopalan et al [22], os cálculos de Walter et al [186] ignoram completamente a contribuição do termo de Fan [17] para a interação elétron-fônon. Este resultado superestima a redução do “gap” de energia do *GaAs* por aproximadamente 60 meV quando a temperatura é variada de 0 K a 300 K [22]. Por outro lado, Hennel et al [187] obtiveram a contribuição da dilatação térmica para a redução do “gap” de energia com a temperatura considerando o coeficiente da dependência de  $E_g(T)$  ( $dE(T)/dT$  vs.  $T$ ) e a curva original de  $E_g(T)$ . Este

procedimento resultou em uma contribuição de 33% para a expansão térmica para o *GaAs*. Um valor ainda maior, 44%, foi obtido por Pässler [31]. Os cálculos usados para obter o valor de 44% foram baseados nos dados listados no trabalho de Biernacki et al [182], que usaram  $\alpha_{th}$  como uma constante a  $T = 300$  K para estimar  $\Delta E_{th}(T)$ , e os valores experimentais de  $dE(T)/dT$ , para a temperatura ambiente; similar ao procedimento adotado por Hennel et al [187]. Valores grandes da contribuição da dilatação térmica também foram observados em outros materiais semicondutores ao se considerar o coeficiente de expansão térmica constante,  $\alpha_{th}(T = 300$  K). Por exemplo, Hang et al [98] estimaram em ~45% a contribuição da expansão térmica para a variação do “gap” de energia para a liga *InGaAs* em  $T = 873$  K. Usando os parâmetros de ajustes listados na Ref. [98], Lourenço et al [100] verificaram que o valor de 45% poderia ter sido obtido mesmo a  $T = 300$  K, permanecendo praticamente constante para maiores temperaturas. Nesse mesmo trabalho, usando a Expressão (6.2-9) e o coeficiente  $\alpha_{th}$  em todo intervalo de temperatura empregado (0 K – 300 K), os autores obtiveram um valor intermediário (21%) para a contribuição da expansão térmica da rede para o *GaAs* em  $T = 300$  K. Este dado mostra a importância de se considerar a dependência correta do coeficiente de expansão térmica com a temperatura,  $\alpha_{th}(T)$ , e os valores experimentais de  $E_g(T)$ , em vez de  $dE(T)/dT$ , em todo intervalo de temperatura para se calcular a contribuição da expansão térmica da rede para a variação do “gap” de energia com a temperatura.

Como mostrado na inserção da Figura 35, a curva de ajuste obtida após a subtração da contribuição da dilatação térmica, usando  $\alpha_{th}(T)$ , está abaixo da curva de ajuste da dependência de  $E_g(T)$  no intervalo de 23 K – 95 K. De acordo com Lourenço et al [100], este comportamento origina-se da NTE que induz um aumento no valor da energia do “gap” (“blueshift”) no intervalo de temperatura onde a NTE é observada. A diferença entre os ajustes, com e sem a contribuição da expansão térmica, atinge o valor de 1 meV em  $T = 60$  K. Embora esta diferença seja pequena, ela deve ser considerada uma vez que outros efeitos físicos, tais como a localização de éxcitons devido às flutuações do potencial químico em ligas ou as flutuações de interfaces em heteroestruturas semicondutoras usadas comumente para explicar o “blueshift” da variação das transições excitônicas com a temperatura, têm esta magnitude. Embora a NTE induza um pequeno “blueshift” no valor da energia do “gap” no intervalo de 23 K até 95 K, a energia de transição óptica no *GaAs* mostra um pequeno decréscimo (“redshift”) no mesmo intervalo de temperatura. Este comportamento pode ser explicado por uma competição entre a NTE e a interação elétron-fônon. Assim para o *GaAs*, no intervalo de 23 K até 95 K, a variação do “gap” de energia induzida pela interação elétron-

fônon é mais intensa que a variação induzida pela NTE (em torno de 60 – 70 K a contribuição dos fônons LO torna-se importante e eventualmente domina a variação das transições ópticas com a temperatura), produzindo o “redshift” observado experimentalmente. Para altas temperaturas, tanto o mecanismo de expansão térmica quanto o da interação elétron-fônon induzem uma redução significativa do “gap” de energia (“redshift”) com a temperatura. Alguns materiais semicondutores do grupo II-VI, como o *CdTe*, *HgTe* e *HgCdTe* possuem valores da NTE de até nove vezes maior que o encontrado no *GaAs* [179]. Portanto, espera-se que esses materiais apresentem um “blueshift”, originado pelo efeito da NTE, maior que o encontrado para o *GaAs*.

## 4 CONFINAMENTO EM POÇOS QUÂNTICOS

O efeito de confinamento sobre os estados excitônicos é uma característica básica da física de heteroestruturas semicondutoras de baixa dimensionalidade. Nessas heteroestruturas, tais como poços quânticos, o movimento relativo dos portadores de carga (elétrons e buracos) e o movimento do centro de massa excitônico, determinam diferentes características do espectro óptico e da cinética excitônica em comparação ao “bulk”.

Propriedades como “gap” de energia e a energia de ligação excitônica são fortemente afetadas devido ao confinamento em poços quânticos quando a largura do poço é comparável a, ou menor que, o diâmetro excitônico de Bohr ( $2r_B$ ) do material “bulk” do poço. Isso resulta em maior energia de ligação excitônica, maior força de oscilador (“Oscillator strength”), aumento da estabilidade da estrutura excitônica e a formação de sub-bandas com um correspondente “blue-shift” do “gap” de energia comparado ao do material “bulk” que forma o poço. Na maioria dos semicondutores volumétricos de interesse a energia de ligação excitônica é fraca, aproximadamente 5 meV (4,2 meV no *GaAs*, por exemplo [95]), tornando difícil a observação direta de éxcitons em temperaturas elevadas, tipicamente acima de ~100 K para o *GaAs*. Já em poços quânticos semicondutores, em virtude do aumento da energia de ligação excitônica, o éxciton passa a dominar efetivamente as propriedades ópticas, mesmo à temperatura ambiente [114,188-191].

O confinamento quântico pode ser separado em dois regimes: regime de forte confinamento e regime de fraco confinamento [74,192]. No primeiro, elétrons e buracos são separadamente confinados, cada um em sua respectiva banda, e torna-se razoável trabalhar com o conceito de um éxciton quase bidimensional (Q2D). No regime de fraco confinamento o éxciton é confinado como um todo e a quantização do centro de massa excitônico torna-se mais evidente que a quantização dos portadores de carga individualmente. Nessa situação o éxciton pode ser tratado como sendo quase tridimensional (Q3D) [193]. A dispersão do centro de massa excitônico é determinante na análise das propriedades excitônicas e na dinâmica de formação e relaxação de éxcitons [194,195]. Além disso, detalhes do espectro óptico de poços quânticos relacionados ao movimento do centro de massa como, por exemplo, o alargamento inhomogêneo e o “stoke-shift” entre fotoluminescência e absorção, são frequentemente usados para caracterização de heteroestruturas [196].

A energia dos níveis excitônicos quantizados no limite 2D e 3D, de um modelo de bandas parabólicas, é dada por [193]:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu^*} \left( \frac{n\pi}{L_z} \right)^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2D) \quad (6.2-14)$$

$$E_N = \frac{\hbar^2}{2M^*} \left( \frac{N\pi}{L_z} \right)^2, \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad (3D) \quad (6.2-15)$$

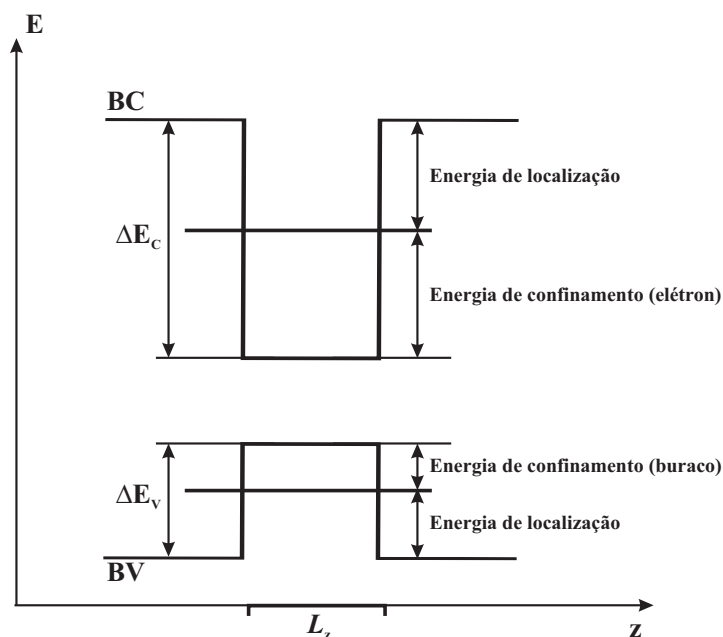
sendo  $n$  e  $N$  os números quânticos principais,  $L_z$  é a largura do poço quântico,  $\hbar$  é a constante de Planck ( $h = 6,05 \times 10^{-34}$  J.s) dividida por  $2\pi$  e  $\mu^*$  e  $M^*$  são a massa efetiva reduzida e a massa efetiva total, respectivamente, dadas pelas expressões:

$$\mu^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (6.2-16)$$

$$M^* = m_e^* + m_h^* \quad (6.2-17)$$

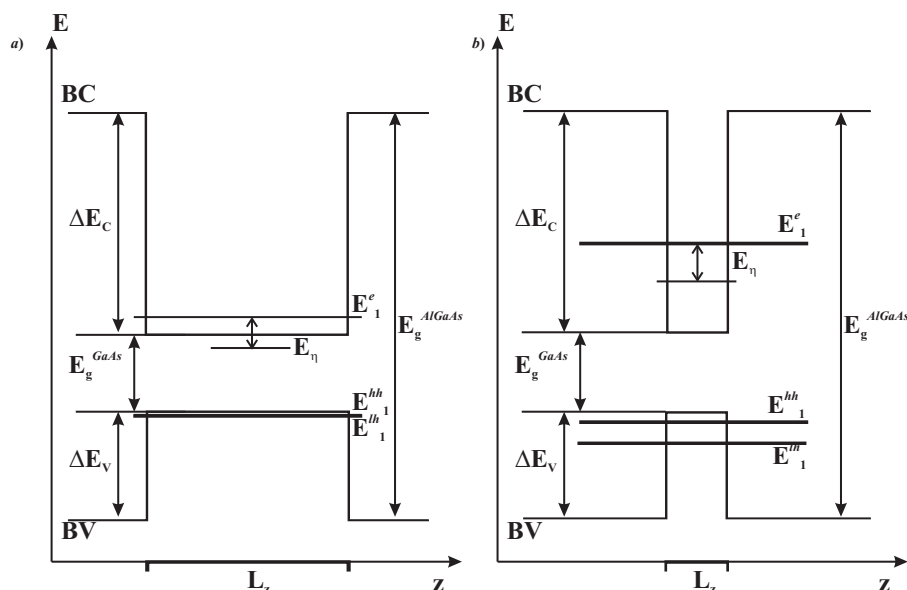
sendo  $m_e^*$  a massa efetiva do elétron e  $m_h^*$  é a massa efetiva do buraco ( $hh$  – pesado e  $lh$  – leve). Como em geral  $m_e^* \ll m_h^*$ , considera-se  $\mu^* \approx m_e^*$  e  $M^* \approx m_h^*$  e, portanto, a quantização dos portadores (elétrons e buracos) individualmente (regime de forte confinamento) é mais sensível à anisotropia da banda de condução, enquanto a quantização do centro de massa (regime de fraco confinamento) é mais sensível à anisotropia da banda de valência [197].

Para analisarmos de maneira quantitativa as regiões de fraco e forte confinamento e a transição entre estes regimes, é necessário definirmos: a energia de confinamento e a energia de localização. A energia de confinamento é a energia do primeiro nível de elétrons na banda de condução (de buracos na banda de valência) em relação ao fundo da banda de condução (em relação ao topo da banda de valência) no material que compõe o poço. A energia de localização é a energia entre a subbanda eletrônica (de buraco) no poço e o fundo da banda de condução (topo da banda de valência) da barreira. Na Figura 36 apresentamos esquematicamente os perfis das bandas de condução e de valência, mostrando a energia de confinamento e a energia de localização para elétrons e buracos em relação aos “offsets” das bandas.



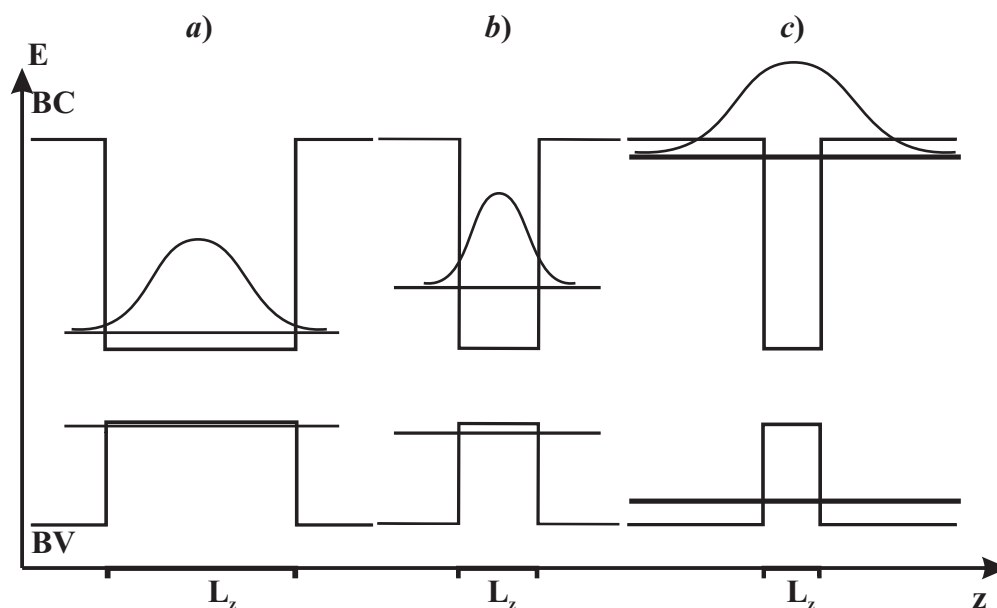
**Figura 36** – Representação esquemática dos perfis das bandas de condução e de valência, mostrando a energia de confinamento e a energia de localização para elétrons e buracos em relação aos “offsets” das bandas.

Partindo, então, de um poço quântico largo ( $L_z \gg r_B$ ), situação na qual a energia de confinamento dos portadores de carga é pequena em comparação com a energia de ligação excitônica, elétrons e buracos estão em regime de fraco confinamento. Nessa situação o primeiro estado excitônico encontra-se entre a banda de valência e a banda de condução do material que forma o poço, isto é, “dentro” do “gap” de energia do “bulk” que forma a camada confinada (ver Figura 37a) e a energia de ligação excitônica “domina” sobre a energia de confinamento dos portadores. Diminuindo a espessura do poço até  $L_z \sim r_B$  (poços quânticos estreitos) os efeitos de confinamento sobre elétrons e buracos individualmente, cada um em sua respectiva banda, “dominam” sobre a energia de ligação do éxciton, ou seja, os portadores de carga estão no regime de forte confinamento. Nessa situação os estados excitônicos encontram-se acima da banda de condução do material que forma o poço e abaixo do primeiro nível de energia eletrônico no poço quântico ( $E_1^e$ ) (Ver Figura 37b). Quando os efeitos de confinamento dos portadores de carga individualmente passam a dominar sobre a energia de ligação excitônica, ocorre uma transição de dimensionalidade no sistema, de Q3D (fraco confinamento) para Q2D (forte confinamento) [198,199].



**Figura 37**– Perfil da estrutura de bandas de um poço quântico. (a) os estados excitônicos estão abaixo da banda de condução e acima da banda de valência do material que constitui o poço; (b) os estados excitônicos estão entre o primeiro nível de energia eletrônico no poço quântico e a BC do material que forma a camada confinada.

Com o contínuo decréscimo de  $L_z$  ( $L_z \rightarrow 0$ ) a função de onda dos portadores passa a penetrar fortemente na região das barreiras e a partir de uma certa espessura torna-se mais apropriado pensar em estados da barreira para elétrons e buracos e conseqüentemente para os éxcitons, localizados pelo potencial da camada do material constituinte do poço. Em vez da energia de confinamento, a quantidade relevante agora, é a energia de localização [74,192]. Se a energia de localização dos portadores for maior que a energia de ligação excitônica, o éxciton ainda está em regime de forte confinamento (apesar da função de onda de cada portador de carga se estender largamente dentro do material da barreira). Por outro lado, se a energia de localização dos portadores for menor que a energia de ligação excitônica, o centro de massa do éxciton está localizado como um todo e o éxciton retorna ao regime de fraco confinamento. Essa mudança de regime de confinamento é caracterizada quando a energia de localização torna-se menor que a energia de ligação excitônica, quando ocorre, novamente, uma transição na dimensionalidade do sistema, agora de Q2D para Q3D [74,192]. Na Figura 38 são ilustrados os perfis das bandas de condução e de valência e a função de onda eletrônica nos regimes de fraco e forte confinamento. Ambos os regimes de confinamento também ocorrem em outros sistemas de baixa dimensionalidade como fios quânticos [200] e microcristais ou pontos quânticos [201-203].



**Figura 38** – Perfis das bandas de condução e de valência e a função de onda eletrônica nos regimes de fraco confinamento: (a) Q3D-poço e (c) Q3D-barreira e no regime de forte confinamento: (b) Q2D.

Na Tabela 7 a seguir é mostrada a soma dos valores das energias de confinamento de elétrons e buracos ( $E_1^e + E_1^{hh}$ ) e o valor da energia de ligação excitônica ( $E_\eta$ ) para poços quânticos de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  com  $L_z = 150 \text{ \AA}$ ,  $300 \text{ \AA}$  e  $450 \text{ \AA}$ . A energia de ligação excitônica foi calculada utilizando os métodos desenvolvidos por He et al [85] e Mathieu et al [86], descritos na seção 0.

**Tabela 7** – Valores das somas das energias de confinamento de elétrons ( $E_1^e$ ) e buracos ( $E_1^{hh}$ ) comparados com valores da energia de ligação excitônica em poços quânticos de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  com espessuras de  $150 \text{ \AA}$ ,  $300 \text{ \AA}$  e  $450 \text{ \AA}$ .

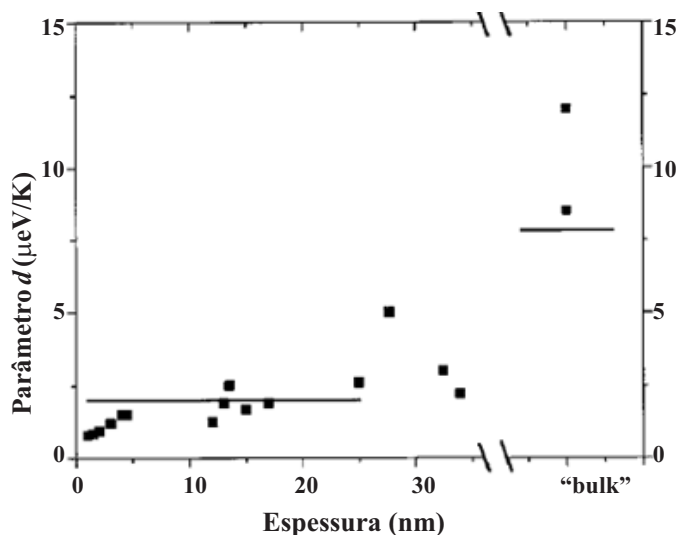
	150 Å	300 Å	450 Å
$E_1^e + E_1^{hh}$	19,1	5,9	2,8
$E_\eta$	7,4	5,7	5,0

Para algum valor de  $L_z$  no intervalo  $300 \text{ \AA} < L_z < 450 \text{ \AA}$  ocorre uma transição entre Q3D e Q2D. Para  $L_z \leq 300 \text{ \AA}$  o efeito de confinamento sobre os portadores de carga, individualmente, dominam as propriedades, enquanto para  $L_z > 300 \text{ \AA}$  o efeito de confinamento do éxciton como um todo é predominante.

A espessura limite na qual ocorre a transição entre os regimes de confinamento é ainda muito discutida na literatura. Segundo Rita et al [74] e Andreani et al [192], estudando a transição Q3D – Q2D em poços quânticos de  $Al_{0,15}Ga_{0,85}As/GaAs$ , o regime de forte confinamento situa-se no intervalo  $8 \text{ \AA} \leq L_z \leq 300 \text{ \AA}$ . O limite inferior ( $L_z \approx 8 \text{ \AA}$ ) corresponde à transição Q2D – Q3D (“bulk” do material da barreira) e o limite superior ( $L_z \approx 300 \text{ \AA}$ ) corresponde à transição Q3D (“bulk” do material do poço) – Q2D. Shinozuka et al [72] em um trabalho teórico sobre poços quânticos encontraram que a transição Q3D – Q2D ocorre quando a largura do poço é  $L_z \leq 1,65r_B$ . Os autores encontraram o valor  $r_B = 100 \text{ \AA}$  para o  $GaAs$  “bulk” e obtiveram no caso do  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As/GaAs$ , que os portadores estão no regime de forte confinamento no intervalo  $40 \text{ \AA} \leq L_z \leq 165 \text{ \AA}$ . Estudos considerando a transição das Oscilações Franz-Keldysh (FKO) para o Efeito Stark de Confinamento Quântico (QCSE), realizados por Merbach et al [204] em heteroestruturas II-VI e por D. A. B. Miller et al [205] em heteroestruturas III-V, levaram a  $L_z = 100 \text{ \AA}$  e  $150 \text{ \AA}$ , respectivamente. Estudando teoricamente a mesma propriedade de transição da FKO para QCSE, R. B. Chen et al [206] obtiveram a espessura de  $600 \text{ \AA}$  para  $L_z$  como limite do regime de confinamento. Em um trabalho publicado há duas décadas atrás, Kusano et al [193] realizaram um estudo teórico e experimental, empregando refletividade e fotoluminescência, em heteroestruturas de  $Al_{0,19}Ga_{0,81}As/GaAs$  com espessuras entre  $750 \text{ \AA}$  e  $5200 \text{ \AA}$ . Os autores verificaram, pela observação de linhas discretas de luminescência em poços de  $2010 \text{ \AA}$  e uma série de estruturas no espectro de refletância de amostras com espessuras de  $990 \text{ \AA}$ ,  $2010 \text{ \AA}$  e  $5200 \text{ \AA}$ , que efeitos de confinamento ainda estão presentes mesmo em poços quânticos largos. Observaram, também, que a aplicação de campo magnético em amostras com espessuras de  $990 \text{ \AA}$  e  $2010 \text{ \AA}$ , provoca um comportamento dos níveis excitônicos semelhante aos efeitos do campo magnético em poços quânticos estreitos.

A redução da dimensionalidade de um sistema como em um poço quântico, provoca fortes alterações na interação elétron-fônon, a qual tem papel importante em propriedades de transporte e mobilidade eletrônica, comportamento da energia das transições ópticas com a temperatura em heteroestruturas, etc. [207,208]. Análises da meia largura a meia altura – HWHM em função da temperatura [83], em particular, mostraram que em sistemas de baixa dimensionalidade a interação elétron-fônon acústico sofre um decréscimo na sua intensidade quando comparada a do material “bulk” que compõe o poço. A contribuição da interação elétron-fônon acústico para a HWHM pode ser descrita em materiais “bulk” e heteroestruturas como a soma de duas contribuições: uma associada ao potencial de deformação (DP) e outra ao

potencial piezoelétrico (PE) de acordo com a expressão:  $\Gamma = \Gamma(0) + \Gamma^{\text{DP}} + \Gamma^{\text{PE}} = \Gamma(0) + dT$  sendo  $\Gamma(0)$  a parte independente da temperatura e  $d = \Gamma^{\text{DP}}/T + \Gamma^{\text{PE}}/T$  (em  $\mu\text{eV/K}$ ) descreve a intensidade da interação elétron fônon acústico. Os termos  $\Gamma^{\text{DP}}/T$  e  $\Gamma^{\text{PE}}/T$  estão relacionados à banda de condução (BC) e à banda de valência (BV), respectivamente, conforme discutido por Rudin et al [83]. O tamanho do raio excitônico e a anisotropia no espaço recíproco das respectivas bandas são os fatores fundamentais para avaliar a contribuição de cada um dos termos da equação. Para materiais ou estruturas isotrópicas, a contribuição associada ao potencial de deformação é grande e a contribuição associada ao potencial piezoelétrico é nula. Para materiais ou estruturas anisotrópicas a contribuição da interação via PE pode ser significativa [83]. A relação de dispersão para o éxciton de buraco pesado no *GaAs* “bulk” é fortemente anisotrópica fazendo com que a contribuição de PE corresponda a aproximadamente 85% e a DP seja somente de 15% [83,209]. Na Figura 39, publicada no trabalho de Rudin et al [83], são mostrados valores da intensidade da interação elétron-fônon obtidos da análise de vários resultados experimentais, obtidos por diferentes técnicas, da  $\text{WHM}(T)$  de poços quânticos com várias larguras e os resultados teóricos obtidos por Rudin et al [83].



**Figura 39** – Os quadrados são resultados experimentais para o parâmetro que corresponde à interação elétron-fônon ( $d$ ) para poços quânticos de GaAs e GaAs “bulk”. As linhas horizontais são resultados teóricos obtidos para poços quânticos com larguras menores de 200 Å (linha esquerda) e o “bulk” GaAs (linha direita) [83].

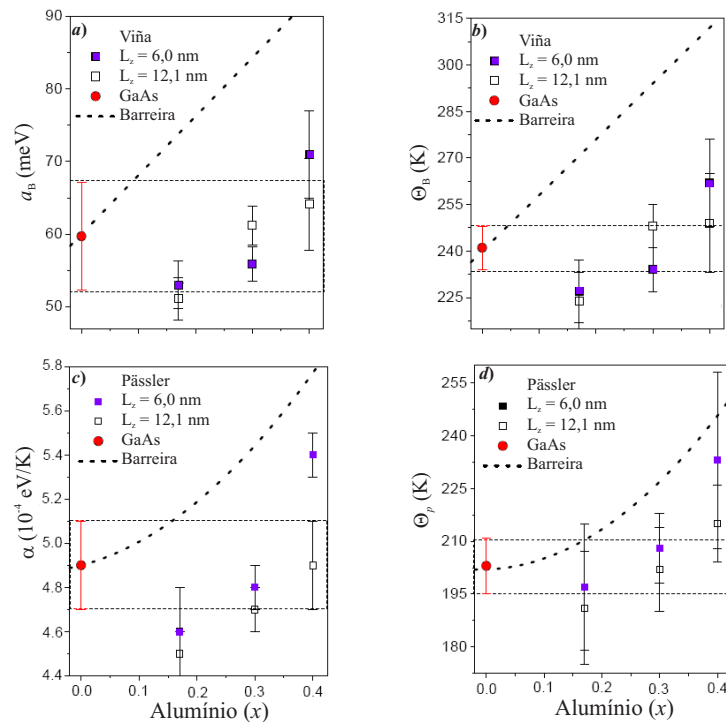
Os autores verificaram que os valores da intensidade da interação de elétrons com fônons acústicos estão na faixa de 1–3  $\mu\text{eV/K}$  para poços quânticos [123,210-213]. Trabalhos experimentais sobre o *GaAs* “bulk” [122,211], por outro lado, resultam em valores na faixa de 8–12  $\mu\text{eV/K}$ . Comparando os valores obtidos para os poços quânticos e para o *GaAs* “bulk” observamos que em média a intensidade da interação elétron-fônon no “bulk” é 5 vezes maior que nos poços quânticos.

Esse padrão de comportamento de parâmetros associados à interação elétron-fônon é encontrado, além das análises de  $\text{HWHM}(T)$ , também nas expressões usadas para ajustar a variação da energia das transições ópticas com a temperatura. Sabe-se que na maioria dos materiais e heteroestruturas semicondutoras a energia das transições excitônicas decresce com o aumento da temperatura devido, principalmente, à interação elétron-fônon. Portanto, a análise da variação das transições ópticas com a temperatura pode fornecer informações sobre os efeitos de confinamento sobre a interação elétron-fônon acústico em poços quânticos (Q2D) em comparação à do material “bulk” (3D). Isso pode ser feito utilizando um modelo físico de ajuste de  $E_{exc}(T)$  adequado na região de baixas temperaturas ( $T < 150$  K), onde os fônons acústicos são os principais responsáveis pelo decréscimo da energia das transições excitônicas com a temperatura.

Vários trabalhos apresentados na literatura indicam que a variação da energia das transições excitônicas com a temperatura em poços quânticos de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  comporta-se de maneira semelhante ao da transição excitônica (ou “gap” de energia) do *GaAs* “bulk” [27,60-67], o material constituinte do poço. No entanto, outros trabalhos mostraram que a dependência das transições excitônicas de buracos pesados em poços de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  não está em concordância com a dependência do “gap” de energia do *GaAs* [214,215]. Um estudo realizado sobre poços quânticos tensionados de  $\text{GaAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  mostra que a dependência das transições de buracos pesados com a temperatura segue a dependência com a temperatura do “gap” do “bulk” *InGaAs*, o material constituinte do poço [216]. Em pontos quânticos de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ , Ortner et al [163] observaram que o padrão de comportamento de  $E_{g,exc}(T)$ , descrito pelo modelo de dois osciladores (desenvolvido inicialmente para materiais “bulk”), são essencialmente os mesmos dos materiais “bulk”. Em recente publicação verificou-se que a dependência das transições excitônicas em poços quânticos múltiplos de *CdTe/ZnTe* parece depender do comportamento do “gap” de energia do material da barreira com a temperatura, e não somente do comportamento do “gap” do material constituinte do poço [55]. Assim, encontra-se na literatura uma série de resultados

contraditórios a respeito do comportamento da energia das transições excitônicas com a temperatura em poços quânticos e outras estruturas.

Trabalhos mais recentes [39,47] trouxeram evidências de que a variação do “gap” em poços quânticos depende da concentração de *Al* na barreira. Na Figura 40 mostramos os resultados obtidos por Lourenço et al [39,47] numa comparação entre os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de Viña [26] e Pässler tipo-*p* [31].



**Figura 40** – Valores dos parâmetros de ajuste de Viña [26] (a, b) e Pässler tipo-*p* [31] (c, d) para o GaAs “bulk” (círculo vermelho) e a dependência desses parâmetros com a composição de Al em poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As$  (quadrados azuis – 60 Å, e vazios – 121 Å) e na liga  $Al_xGa_{1-x}As$  (linha pontilhada) [39,47].

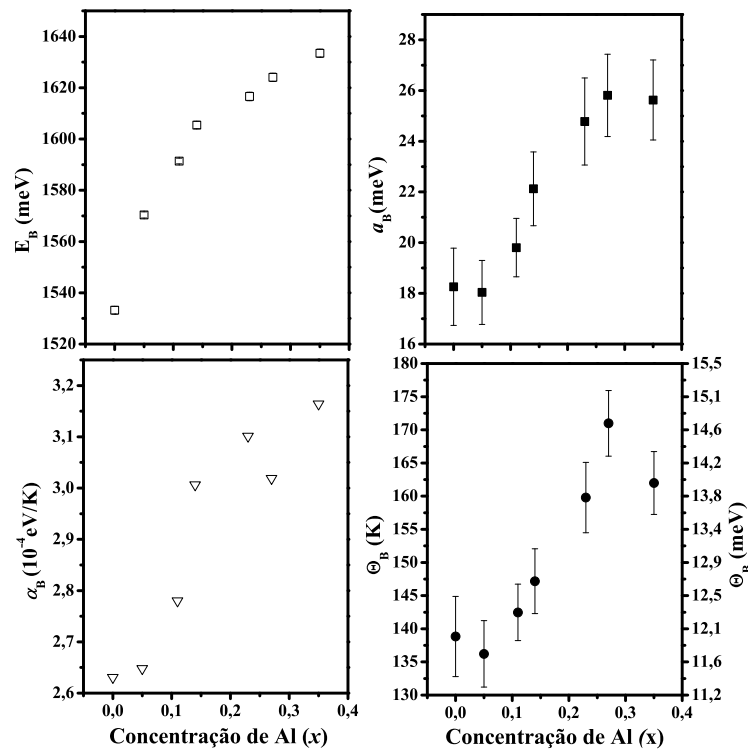
As medidas foram obtidas por técnica de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 2 K a 300 K em poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  com  $\sim 60$  Å e  $\sim 121$  Å de espessura (quadrados azuis e vazios, respectivamente), na liga  $Al_xGa_{1-x}As$  (linhas pontilhadas) com várias concentrações de alumínio e *GaAs* “bulk” (círculos cheios). Nessa figura ainda são apresentados os valores dos parâmetros de ajuste obtidos de dados experimentais encontrados na literatura para  $x < 0,2$  (quadrados vermelhos). Tais pontos foram obtidos com a redigitalização dos dados experimentais obtidos por Bosio et al [217] seguido de um ajuste usando o modelo Pässler-*p* [31].

Pode-se observar que os valores dos parâmetros de ajuste obtidos para a liga  $Al_xGa_{1-x}As$  aumentam quando a composição de alumínio aumenta. Nos poços quânticos os parâmetros de ajuste apresentam um comportamento peculiar em função da concentração de  $Al$ . Inicialmente os valores dos parâmetros, com a presença das barreiras, decrescem em relação aos valores para o  $GaAs$  “bulk” e depois aumentam com o aumento da concentração de  $Al$  na barreira. O resultado – valores dos parâmetros de ajuste nos poços quânticos inferiores ao do  $GaAs$  “bulk” para baixas concentrações de  $Al$  – foi atribuído a possíveis efeitos do confinamento [39]. Resultados semelhantes foram obtidos para outras heteroestruturas como poços quânticos com “spike” [218] e super-redes de  $InGaAs/InGaAlAs:Si$  [219].

No estudo realizado por Lourenço et al [39,47] foi utilizado um conjunto de poços quânticos com apenas três concentrações de  $Al$  na barreira (18%, 30% e 40%) e espessuras de  $\sim 60$  Å e  $\sim 121$  Å. Essa pequena quantidade de dados experimentais pode mascarar o real comportamento dos parâmetros quando aumentamos a concentração de  $Al$ . Além disso, os ajustes foram obtidos em um intervalo relativamente grande de temperatura, o que implica na presença de fônons ópticos e também em uma maior contribuição da expansão térmica da rede no decréscimo do “gap” de energia em função da temperatura. Deve-se ressaltar ainda, que os dados experimentais para o  $GaAs$  “bulk” utilizados para comparação com os resultados dos poços quânticos foram redigitalizados do trabalho realizado por Logothetidis et al [146]. O fato dos dados experimentais para o  $GaAs$  “bulk” terem sido obtidos em condições experimentais diferentes das obtidas para os poços quânticos é um fator a mais que prejudica a comparação entre os resultados.

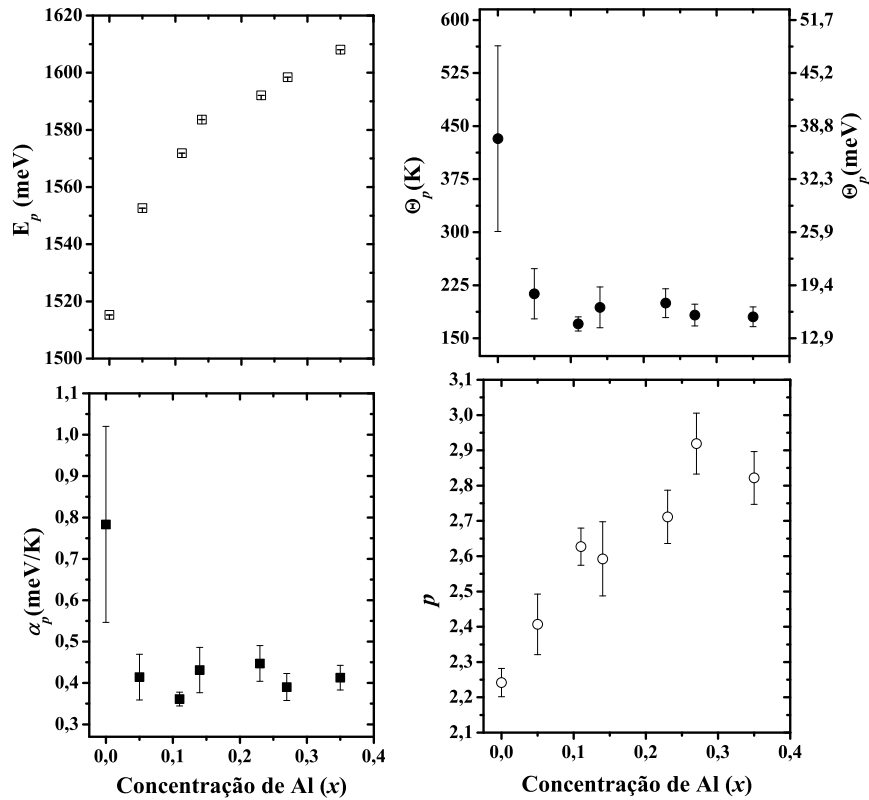
Mais recentemente da Silva et al [79] realizaram um estudo visando analisar os efeitos do confinamento sobre o comportamento dos parâmetros de ajuste dos modelos de Viña [26], Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45] em função da concentração de  $Al$ . Os autores realizaram medidas de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 9 K a 100 K em amostras de poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  com 60 Å de espessura e várias concentrações de alumínio (entre 5% e 35%) e compararam com as obtidas para o  $GaAs$  “bulk”. Na Figura 41 são apresentados os parâmetros do modelo de Viña [26] em função da concentração de alumínio retirada do trabalho de da Silva et al [79]. Os valores dos parâmetros  $a_B$  (intensidade de interação elétron-fônon óptico) e  $\Theta_B$  (energia efetiva média dos fônons) permanecem praticamente constantes entre os seus valores no “bulk” e no poço quântico mais raso (5%), com valores dentro da barra de erro. Como a interação elétron-fônon acústico é dominante a

baixas temperaturas, o platô típico do ajuste com o modelo de Viña [26] para  $T \leq 50$  K limita o alcance do modelo nesta região. Os parâmetros  $a_B$ ,  $\Theta_B$  e  $\alpha_B$  crescem com o aumento da concentração de Al a partir do valor obtido para o *GaAs* “bulk”. Esse comportamento sugere que o modelo de Viña [26], mesmo em um intervalo limitado de temperatura,  $T < 100$  K, considera essencialmente a contribuição dos fônons ópticos na interação elétron-fônon.



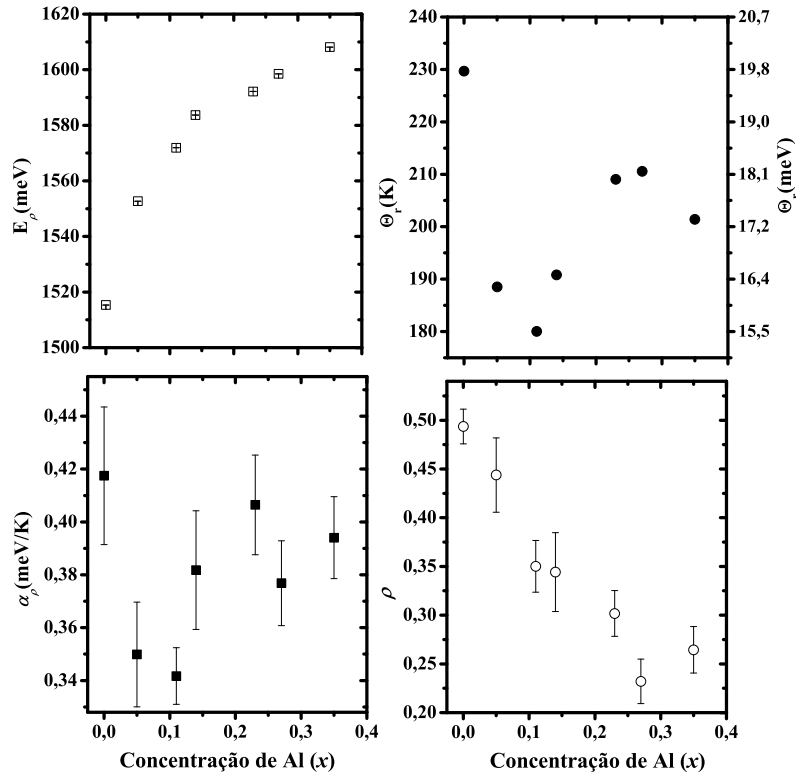
**Figura 41** – Dependências dos parâmetros de ajuste da equação de Viña [26] com a concentração de Al para o poço de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  no intervalo de temperatura de 9 a 100 K e potência de excitação a 7,0 mW ( $\sim 16$  W/cm<sup>2</sup>) [79]. O parâmetro  $\alpha_B$  é obtido fazendo  $\alpha_B \equiv S(T) = - (dE/dT)_{T \rightarrow \infty} \cong 2a_B/\Theta_B$ .

Na Figura 42 são apresentados os parâmetros do modelo Pässler-*p* [31] em função da concentração de alumínio obtida do trabalho de da Silva et al [79]. Nesse modelo, o efeito do confinamento pode ser visualizado pela queda brusca dos parâmetros de ajuste  $\alpha_p$  e  $\Theta_p$  com relação ao “bulk” *GaAs*, por um fator de praticamente duas vezes. Os autores encontraram  $\Theta_p \approx 37,2$  meV para o *GaAs* “bulk” e em média  $\langle \Theta_p \rangle_x \approx 16,5$  meV para os poços quânticos. O valor médio de  $\alpha_p$  para os poços é  $\langle \alpha_p \rangle_x \approx 0,4$  meV/K enquanto o valor obtido para o “bulk” é  $\alpha_p \approx 0,78$  meV/K.  $\alpha_p$  e  $\Theta_p$  são praticamente constantes para concentrações de alumínio variando de 5% a 35%.



**Figura 42** – Dependências dos parâmetros de ajuste da equação de Pässler tipo-p [31] com a concentração de Al para o poço de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  no intervalo de temperatura de 9 a 100 K e potência de excitação a 7,0 mW ( $\sim 16 \text{ W/cm}^2$ ) [79].

Na Figura 43 são apresentados os parâmetros de ajuste do modelo Pässler- $\rho$  [45] em função da concentração de alumínio. Os parâmetros  $\alpha_\rho$  e  $\Theta_r$  diminuem com o confinamento. O parâmetro  $\alpha_\rho$  aumenta com o aumento da concentração de Al, porém,  $\Theta_r$  permanece praticamente constante em situação similar à verificada para  $\Theta_p$ . A média de  $\Theta_r$  ( $\langle \Theta_r \rangle_x$ ) no intervalo de concentração de Al analisado, entre 5% e 35%, é de 17 meV, aproximadamente igual à média obtida no modelo Pässler-p [31] para o parâmetro  $\Theta_p$  ( $\langle \Theta_p \rangle_x = 16,3 \text{ meV}$ ). De modo geral os parâmetros  $\alpha_B$  e  $\Theta_B$  do modelo de Viña [26], obtidos para os poços quânticos, apresentam valores superiores aos obtidos para o material “bulk”. Os parâmetros do modelo de Pässler tipo-p [31] ( $\alpha_p$  e  $\Theta_p$ ) obtidos para os poços são bastante inferiores aos do material “bulk” e os parâmetros do modelo de Pässler tipo- $\rho$  [45] ( $\alpha_\rho$  e  $\Theta_r$ ) apresentam valores intermediários, entre os obtidos usando o modelo de Pässler tipo-p [31] e o modelo de Viña [26]. Isso está em bom acordo com os mecanismos físicos captados por esses diferentes modelos de ajuste.



**Figura 43** – Dependências dos parâmetros de ajuste do modelo Pässler tipo- $\rho$  [45] com a concentração de Al para o poço de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  no intervalo de temperatura de 9 a 100 K e potência de excitação a 7,0 mW ( $\sim 16 \text{ W/cm}^2$ ) [79].

Comparando os resultados do *GaAs* “bulk” (sistema 3D) com os dos poços quânticos (sistema quase-2D), no intervalo de 9 K a 100 K, os autores verificaram que o modelo de Viña [26] praticamente não enxerga a interação elétron-fônon acústico e o confinamento (ou enxerga pouco). O modelo de Pässler tipo- $p$  [31] mostra maior sensibilidade ao confinamento quântico e à interação elétron-fônon acústico; e o modelo de Pässler tipo- $\rho$  [45] enxerga o confinamento quântico contemplando o peso relativo da interação elétron-fônon óptico/elétron-fônon acústico. Devemos lembrar, da seção 3.1.2.D.II, que devido à forma da função espectral de cada um desses modelos, o modelo Pässler- $p$  [31] é o que melhor representa a relação de dispersão dos fônons acústicos, os quais são predominantes na interação elétron-fônon na região de baixas temperaturas, tipicamente para  $T \leq 100$  K. Portanto, o modelo Pässler- $p$  [31] é a melhor alternativa na análise dos parâmetros de ajuste de  $E_{exc}(T)$  na região de baixas temperaturas.

A boa concordância entre os resultados obtidos por  $\text{HWHM}(T)$  (Meia Largura a Meia Altura em função da temperatura) e  $E_g(T)$  mostra que um estudo da variação do “gap” de energia com a temperatura na região de baixa temperatura ( $12 \text{ K} \leq T \leq 100 \text{ K}$ ) no

material “bulk”  $GaAs$  e em poços quânticos de  $Al_{1-x}Ga_xAs/GaAs$  com várias espessuras utilizando o modelo Pässler- $p$  [31], permite-nos analisar os efeitos do confinamento sobre a interação elétron-fônon acústico com grande confiabilidade.

#### 4.1 DIMENSIONALIDADE EM PQS: O MODELO MLC

Uma análise teórica complementar sobre o confinamento em poços quânticos pode ser feita através do modelo MLC [86,87]. Mathieu et al [86,87] trabalharam no problema da dimensionalidade em PQS e propuseram um modelo analítico para o cálculo da dimensionalidade de um sistema,  $\gamma$ , conhecido na literatura como *modelo MLC*. Segundo os autores, a dimensão fracionária ( $\gamma$ ) pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\gamma = 3 - \exp(-\tau) \quad (4.1-1)$$

sendo  $\tau \rightarrow \infty$  correspondente ao caso tridimensional ( $\gamma=3$ ) e  $\tau \rightarrow 0$  correspondente ao caso bidimensional ( $\gamma=2$ ). Em poços quânticos reais o parâmetro  $\tau$  é dado por:

$$\tau = \frac{L_z^*}{2r_B^*} \quad (4.1-2)$$

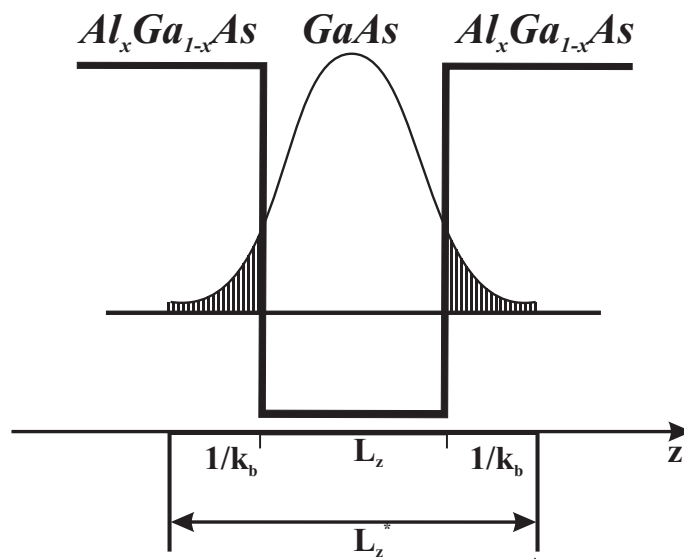
e, assim:

$$\gamma = 3 - \exp\left(-\frac{L_z^*}{2r_B^*}\right) \quad (4.1-3)$$

sendo que  $r_B^*$  representa o raio de Bohr efetivo do éxciton na heteroestrutura e  $L_z^*$  é a largura efetiva do poço quântico, que representa a extensão espacial do movimento dos portadores ao longo da direção de confinamento ( $z$ ), sendo dada por:

$$L_z^* = \frac{1}{K_b} + L_z + \frac{1}{K_b} \quad (4.1-4)$$

sendo  $K_b = 1/k_{be} + 1/k_{bh}$ , e  $k_{be}$  e  $k_{bh}$  os vetores de onda dos portadores na região das barreiras. A extensão espacial dos portadores leva em conta a dimensão do poço quântico,  $L_z$ , e a penetração da função de onda excitônica em ambas as barreiras de potencial,  $1/K_b$  (Figura 44).



**Figura 44** – Esquema da largura efetiva  $L_z^*$  em um PQS.

Mathieu et al [86,87] além de terem proposto uma expressão analítica para o cálculo da dimensionalidade em poços quânticos, apresentaram também algumas correções que devem ser realizadas para que as Equações (6.2-16) forneçam resultados realísticos. Essas correções se devem, por exemplo, à diferença em parâmetros como a constante dielétrica e a massa efetiva dos portadores de carga no material do poço e das barreiras, a não parabolicidade da BC e ao efeito das cargas imagem sobre a energia de ligação excitônica. A seguir, será apresentada uma síntese das correções propostas pelo modelo MLC.

Diferença entre a massa efetiva dos portadores nos materiais da barreira e do poço quântico

A função de onda excitônica penetra nas barreiras que formam o poço quântico e como a massa do elétron e do buraco no material do poço e no material da barreira é diferente, é necessário fazer uma correção na massa efetiva do éxciton. Para tal, Mathieu et al [86,87] propõem a utilização de dois parâmetros que funcionam como pesos estatísticos dessas contribuições, sendo eles:

$$\tau_e = \frac{L_z}{\frac{2}{K_{be}} + L_z} \quad (4.1-5)$$

e

$$\tau_h = \frac{L_z}{\frac{2}{K_{bh}} + L_z} \quad (4.1-6)$$

onde os subscritos  $e$  e  $h$  se referem ao elétron e ao buraco, respectivamente. Nessas expressões a extensão espacial do portador (elétron ou buraco) no poço quântico, dada pela largura física do poço,  $L_z$ , é dividida pela extensão espacial total do portador ao longo da direção  $z$ , dada por  $L_z + 2/K_b$ . Dessa forma é possível estimar o efeito que a penetração da função de onda excitônica nas barreiras de potencial tem sobre as massas efetivas (e, também, sobre a constante dielétrica, como veremos mais adiante).

Utilizando esses pesos, os valores médios da massa efetiva do elétron e dos parâmetros da banda de valência podem ser reescritos como [86]:

$$m_e^* = \tau_e m_{ze} + (1 - \tau_e) m_{be} \quad (4.1-7)$$

$$\Upsilon_1^* = \tau_h \Upsilon_{z1} + (1 - \tau_h) \Upsilon_{b1} \quad (4.1-8)$$

$$\Upsilon_2^* = \tau_h \Upsilon_{z2} + (1 - \tau_h) \Upsilon_{b2} \quad (4.1-9)$$

sendo  $\Upsilon_1$  e  $\Upsilon_2$  os parâmetros de Luttinger, dados por [71]:

$$\Upsilon_{1z(b)} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_{hz(b)}^*} + \frac{1}{m_{lhz(b)}^*} \right) m_0 \quad (4.1-10)$$

e

$$\Upsilon_{2z(b)} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_{lhz(b)}^*} + \Upsilon_{1z(b)} \right) m_0 \quad (4.1-11)$$

onde os subscritos  $z$  e  $b$  se referem às regiões do poço e das barreiras, respectivamente. Dessa maneira, o valor efetivo do raio de Bohr excitônico,  $r_B^*$ , pode ser reescrito como:

$$r_B^* = \frac{\varepsilon_r m_0}{\varepsilon_0 \mu^*} \times r_H \quad (4.1-12)$$

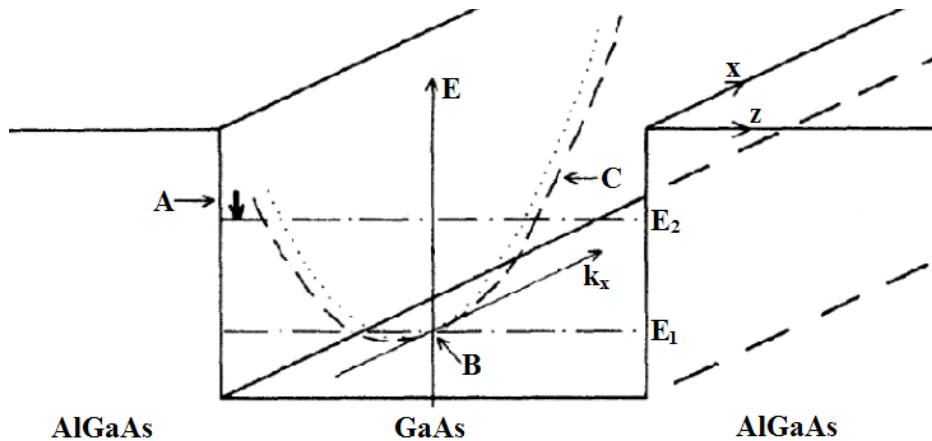
sendo  $\mu^*$  o valor efetivo da massa reduzida do éxciton tridimensional, dado por:

$$\frac{1}{\mu^*} \cong \frac{1}{m_e^*} + \Upsilon_1^* \quad (4.1-13)$$

Com essas correções, os parâmetros acima assumem um único valor para todas as regiões ao longo da direção  $z$  da heteroestrutura.

Correção devido ao efeito de não parabolicidade da BC

Em poços quânticos estreitos, os níveis de energia ficam da ordem de centenas de meVs acima do fundo da BC do material que forma o poço e, portanto, efeitos de não parabolicidade da banda de condução, mostrados na Figura 45, devem ser considerados.



**Figura 45** – Esquema dos efeitos da não parabolicidade da banda em PQS: A) deslocamento dos níveis de energia, com relação aos mesmos em uma banda perfeitamente parabólica; B) a região de mínimo da curvatura de dispersão (que corresponde à massa no plano perpendicular à direção  $z$ ) é diferente com relação ao material “bulk” e C) a dispersão das sub-bandas (curva tracejada) sofre um desvio da curva parabólica (curva pontilhada).

Uma maneira conveniente de incluir esses efeitos no *modelo MLC* consiste em expressar a massa efetiva dos elétrons em termos da energia do nível ( $E_n$ ). Ekemberg [220] mostrou que o mínimo da curvatura da relação de dispersão da sub-banda no plano não corresponde à mesma massa efetiva dos materiais “bulk”. Além disso, a anisotropia da banda de condução possui maiores efeitos em poços quânticos do que em materiais “bulk”. Relativamente à massa em materiais “bulk”, a massa no plano ( $m_{||}$ ), que é relevante para o cálculo da energia de ligação excitônica, é três vezes maior que a massa ao longo da direção  $z$  ( $m_z$ ), que é relevante para o cálculo da energia de confinamento dos portadores. Para poços quânticos finitos e infinitos, Ekemberg [220] mostrou que a dependência das massas efetivas  $m_z$  e  $m_{||}$  com a energia de confinamento pode ser escrita da seguinte forma:

$$m_z \cong m_e(1+t'E_n) \quad (4.1-14)$$

e

$$m_{||} \cong m_e[1+(2t'+z'E_n)] \quad (4.1-15)$$

sendo  $t'$  e  $z'$  dados por:

$$t' = -\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^2 t_0 \quad (4.1-16)$$

e

$$z' = -\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^2 z_0 \quad (4.1-17)$$

sendo  $m_e$  a massa efetiva do elétron no “bulk” e  $E_n$  a energia de confinamento do elétron. Os parâmetros  $t_0$  e  $z_0$ , que são negativos, são obtidos a partir do método **k.p** [221]. A Equação (4.1-14) pode ser usada para calcular as massas efetivas do elétron nas regiões do poço ( $m_{ze}$ ) e das barreiras ( $m_{be}$ ), que aparecem na Equação (6.2-8) e (6.2-9), respectivamente, de maneira que:

$$m_{ze} \cong m_{ze0} [1 + (2t' + z')E_n] \quad (4.1-18)$$

e

$$m_{be} \cong m_{be0} [1 + (2t' + t')(\Delta E_c - E_n)] \quad (4.1-19)$$

sendo que  $m_{ze0}$  e  $m_{be0}$  são as massas efetivas na região do poço e das barreiras, respectivamente,  $\Delta E_c$  é o potencial de confinamento para elétrons. Para o *GaAs*,  $t' = 0,64 \text{ eV}^{-1}$  e  $z' = 0,70 \text{ eV}^{-1}$ . Neste trabalho, estes parâmetros também são utilizados para o material da barreira (*Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As*).

Descasamento da constante dielétrica entre os materiais da barreira e do poço quântico e o efeito das cargas imagem

Ao se considerar a diferença entre as constantes dielétricas do material do poço e das barreiras, há dois efeitos a serem levados em conta: o primeiro deles está relacionado diretamente à porcentagem da função de onda excitônica que penetra nas barreiras de potencial. Como, geralmente, a constante dielétrica do material da barreira é menor do que a do material do poço há um aumento na energia de ligação excitônica. O segundo efeito está relacionado com a força e a posição das cargas imagem na heteroestrutura, visto que pode haver quatro configurações possíveis para a localização do elétron e do buraco que compõem o éxciton: *i*) elétron na barreira e buraco no poço; *ii*) elétron no poço e buraco no poço; *iii*) elétron no poço e buraco na barreira e *iv*) elétron e buraco na barreira. Esses efeitos podem ser incluídos no *modelo MLC* de uma forma analítica. O primeiro deles pode ser levado em conta no cálculo da energia de Rydberg efetiva  $E_1$  e do raio de Bohr  $r_B$ . Para isso, o valor médio efetivo da constante dielétrica pode ser definido como:

$$\varepsilon^* = \sqrt{\tau_e \tau_h} \varepsilon_z + (1 - \sqrt{\tau_e \tau_h}) \varepsilon_b \quad (4.1-20)$$

sendo que  $\varepsilon_z$  e  $\varepsilon_b$  são, respectivamente, a constante dielétrica dos materiais do poço e das barreiras,  $\tau_e$  e  $\tau_h$  são os pesos estatísticos dados pelas Equações (4.1-5) e (4.1-6), respectivamente.

O efeito das cargas imagem, que é puramente eletrostático, é mais complicado de se estudar, pois há infinitas séries de cargas imagem associadas ao movimento do par elétron-buraco. Além disso, em poços quânticos finitos deve-se considerar as quatro diferentes configurações possíveis para a localização do par elétron-buraco. Tratando o problema via teoria de perturbação, Andreani e Pasquarello [92] obtiveram a seguinte expressão para o acréscimo na energia de ligação excitônica devido a efeitos de cargas imagem:

$$\Delta E = 2 \left( \frac{\varepsilon_z - \varepsilon_b}{\varepsilon_z + \varepsilon_b} \right) \left( \frac{q^2}{\varepsilon_z r_B} \right) \frac{I(L_z / r_B)}{L_z / r_B} \quad (4.1-21)$$

sendo  $q$  a carga fundamental,  $L_z$  a largura do poço e  $I(L_z/r_B)$  dada por:

$$I(L_z / r_B) = \int_0^{\infty} \frac{(2L_z / r_B)^3}{[x^2 + (2L_z / r_B)^2]^{\frac{3}{2}}} \frac{e^{-x}}{[1 + (x/2\pi)^2]^2} \left( \frac{\sinh(x/2)}{x/2} \right)^2 dx \quad (4.1-22)$$

A quantidade adimensional  $I(L_z/r_B)$  pode ser estimada com boa precisão por uma expressão analítica [86]. Substituindo  $r_B$  por  $r_B^*$ , o acréscimo  $\Delta E$  na energia de ligação excitônica, em poços quânticos finitos, pode ser reescrito como [86]:

$$\Delta E \cong 2 \frac{\varepsilon_z - \varepsilon_b}{\varepsilon_z + \varepsilon_b} \frac{q^2}{\varepsilon_z L_z} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{1,7 L_z}{r_B^*} \right) \right] \quad (4.1-23)$$

que é proporcional ao descasamento da constante dielétrica e aumenta conforme a largura do poço diminui.

#### Dependência da massa efetiva com a dimensionalidade

Em semicondutores “bulk” do tipo blenda de zinco (em inglês, zinc-blend), o topo da banda de valência é degenerado, e a energia do primeiro nível excitônico,  $E_1$ , pode ser obtida utilizando-se a expressão mostrada abaixo para a massa dos buracos (pesado e leve) [86]:

$$m_h = \frac{1}{\chi_1} \quad (4.1-24)$$

O parâmetro  $\chi$ , que descreve os efeitos de anisotropia, implica apenas em pequenas correções, as quais podem ser tratadas por teoria de perturbação de segunda ordem [222]. Entretanto, em sistemas bidimensionais a anisotropia é muito forte, e as sub-bandas de

buraco pesado e leve são separadas. No plano  $xy$  as massas para buracos pesado e leve são dadas, respectivamente, por:

$$\frac{1}{m_{hh}} = \chi_1 + \chi_2 \quad (4.1-25)$$

e

$$\frac{1}{m_{lh}} = \chi_1 - \chi_2 \quad (4.1-26)$$

Essas massas são relevantes para descrição de éxcitons bidimensionais reais e estão relacionadas com os termos fora da diagonal do Hamiltoniano de Luttinger [86], sendo difíceis de serem incluídas diretamente no modelo MLC. Dessa maneira, Mathieu et al [86] propuseram uma alternativa mais simples de se levar em conta esses efeitos, considerando a penetração das funções de onda na região das barreiras e a dependência das massas efetivas no plano com a dimensionalidade. Assim, as massas efetivas corrigidas para éxcitons de buraco pesado e de buraco leve, respectivamente, podem ser dadas pelas seguintes relações:

$$\frac{1}{\mu_{hh}^*} = \frac{1}{m_e^*} + \Upsilon_1^* + (3 - \alpha)\Upsilon_2^* \quad (4.1-27)$$

e

$$\frac{1}{\mu_{lh}^*} = \frac{1}{m_e^*} + \gamma_1^* - (3 - \alpha)\gamma_2^* \quad (4.1-28)$$

sendo  $m_e^*$ ,  $\Upsilon_1^*$  e  $\Upsilon_2^*$  dados, respectivamente, pelas Equações (4.1-7), (4.1-8) e (4.1-9).

Com essas correções a energia de ligação e o raio orbital do éxciton no poço quântico [Equações (6.2-16)] passam a fornecer resultados mais realísticos, podendo ser empregadas na análise de resultados experimentais com boa confiabilidade [86,87]. Para maiores detalhes sobre o modelo MLC consultar a referência [223].

## 5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E AMOSTRAS]

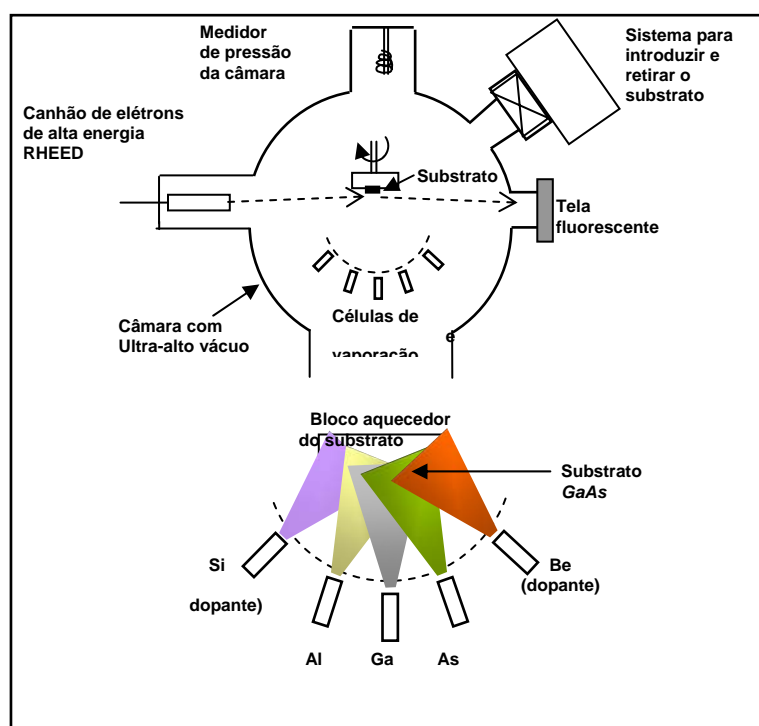
### 5.1 TÉCNICA DE CRESCIMENTO EPITAXIAL POR FEIXE MOLECULAR (MBE)

A técnica de Epitaxia por Feixe Molecular – MBE “Molecular Beam Epitaxy” – de crescimento de cristais semicondutores surgiu em meados dos anos sessenta, a partir dos estudos de Arthur [224] e Cho [225] sobre os aspectos fundamentais da interação de átomos de *Ga* e moléculas de *As* com substratos cristalinos de *GaAs* sob condições de ultra-alto-vácuo (UAV) ( $10^{-10}$  Torr) nos laboratórios da Bell . A característica principal da técnica de epitaxia por feixe molecular é sua baixa velocidade de crescimento de, aproximadamente, uma monocamada por segundo ( $\sim 0,283$  nm/s para o *GaAs* e *AlAs*). Diversos tipos de materiais semicondutores, tais como semicondutores elementares como *Si* e *Ge*, binários como *GaAs*, *InP*, etc. ligas ternárias como *AlGaAs*, *InGaAs*, *GaAsSb*, etc., ligas quaternárias como *AlGaAsSb*, *AlGaInAs*, *InGaAsP*, etc. e até mesmo heteroestruturas de poços quânticos contendo barreiras com ligas quinquenárias como o *GaInAsNSb/GaAs* são hoje em dia crescidos por esta técnica.

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*, *Be*, etc), colocados nas células térmicas de efusão (células de Knudsen), são evaporados gerando feixes atômicos e moleculares direcionados para o substrato. Devido à baixa pressão no ambiente do crescimento ( $10^{-10}$  Torr) o livre caminho médio dos átomos corresponde a cerca de 50 m [226] valor este muito maior que as dimensões da câmara. Desta forma choques entre os átomos dos feixes e elementos residuais 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 destes átomos depositados através de movimentos superficiais a fim de atingir um ponto de estabilidade na frente do crescimento. Estes processos dependem da espécie química a ser incorporada, do fluxo relativo das espécies químicas, da temperatura do crescimento e das condições superficiais do substrato. O controle e calibração destes parâmetros são fundamentais para obter-se amostras de alta qualidade e 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 abruptas de alta qualidade. A temperatura de cada célula de efusão é controlada separadamente para levar-se em conta as propriedades termodinâmicas de cada elemento e para garantir um controle preciso do fluxo. A representação esquemática do processo de evaporação e deposição na técnica de epitaxia por feixe molecular dos compostos III-V pode ser vista na Figura 46.



**Figura 46** – Representação esquemática do processo de evaporação e deposição durante a epitaxia por feixe molecular dos compostos III-V.

As excelentes propriedades da técnica de MBE na produção de amostras semicondutoras decorrem das características tecnológicas dos equipamentos empregados, entre as quais podemos citar [226]:

- O controle preciso da temperatura e dos obturadores das células de efusão contendo as matérias primas para o crescimento;

- 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.);
- 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”) [227].

Não obstante à tentativa de diminuir a quantidade de contaminantes na câmara de crescimento, amostras de *GaAs* fabricadas por MBE normalmente apresentam comportamento levemente tipo-*p* [228] o que denuncia a incorporação não intencional de impurezas aceitadoras na rede cristalina. Acredita-se que tais impurezas sejam átomos de carbono [229] provenientes dos componentes da câmara de crescimento, que se incorporam à rede do *GaAs* em concentrações que variam de  $10^{13}$  a  $10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$  dependendo do equipamento empregado.

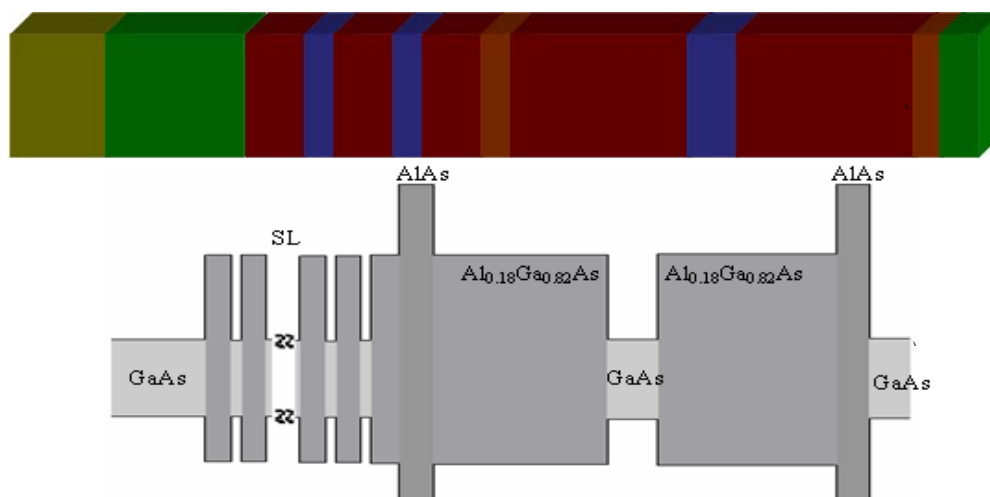
As amostras estudadas neste trabalho foram preparadas utilizando o equipamento de MBE do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) pertencente ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). Maiores informações sobre este equipamento de MBE podem ser encontradas nas dissertações de mestrado de A. P. Lima [230] e A. L. Sperandio [231].

## 5.2 AMOSTRAS

O conjunto de amostras estudado neste trabalho é composto por cinco amostras de poços quânticos simples de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  e uma amostra de *GaAs* “bulk”, crescidas por MBE. As espessuras dos poços quânticos são descritas abaixo.

<i>Amostra</i>	<i>Espessura (Å)</i>
#2553	150
#2554	300
#2555	450
#2557	600
#2558	750

Os poços quânticos possuem barreiras de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As$  de 500 Å que estão por sua vez sanduichados por duas barreiras de  $AlAs$  de espessura de 20 Å cada, crescida sobre uma camada “buffer” formada por uma super-rede (SL) de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As$  (100 Å)/ $GaAs$  (50 Å) com 30 períodos, utilizando um substrato de  $GaAs$  (100) e finalizadas com uma camada “cap” de  $GaAs$  com espessura de 50 Å. Na Figura 47 mostramos uma representação esquemática da estrutura de bandas e da estrutura das amostras de poços quânticos, para maiores detalhes. A amostra “bulk” (#2409) consiste de uma camada de  $GaAs$  não dopada com espessura de 4 µm depositada sobre uma camada “buffer” formada por uma super-rede de  $AlAs/GaAs$  com 10 períodos crescida, ainda, sobre uma camada de  $GaAs$ , utilizando um substrato de  $GaAs$  (100).



**Figura 47** – (a) Representação esquemática da estrutura de cada poço quântico simples. (b) Representação do perfil de potencial dos poços quânticos.

### 5.3 A TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

#### Introdução

Medidas ópticas em função da potência de excitação, em função da temperatura, ou na presença de campos elétricos ou magnéticos são largamente utilizadas no estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de materiais semicondutores. Dentre as muitas técnicas podemos destacar a fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE),

fotorefletância (PR), magnetoluminescência, etc. Tais técnicas ópticas podem fornecer informações importantes para o estudo e caracterização de um determinado material ou heteroestrutura semicondutora como, por exemplo, a energia de “gap”, a qualidade da amostra (condições cristalográficas, etc.), a natureza e a concentração de impurezas, etc.. A técnica de fotoluminescência é bastante utilizada no estudo das propriedades de materiais e heteroestruturas de materiais semicondutores por apresentar muitas vantagens, dentre elas, a de ser uma técnica não destrutiva e não requerer preparação especial da amostra (essencial em eletrorefletância, por exemplo), etc. Além disso, o aparato experimental necessário para a montagem dessa técnica é relativamente simples, já que os equipamentos utilizados são equipamentos essenciais em um laboratório de espectroscopia óptica (como, por exemplo, monocromador, laser e amplificador “lock-in”).

### Princípios físicos da fotoluminescência

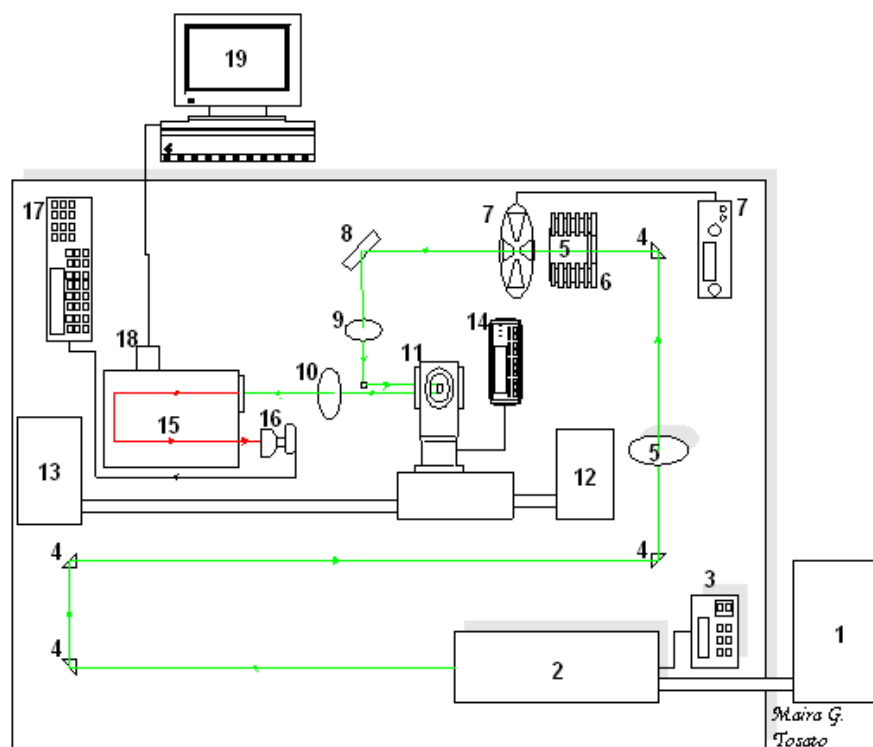
A principal característica de materiais semicondutores é a presença de uma banda de valores proibidos de energia, chamada “gap” de energia. Com o semicondutor a baixas temperaturas (próximas ao zero absoluto), todos os elétrons se encontram na banda de valência (BV) e todos os estados disponíveis (vazios) estão na banda de condução (BC). Quando um feixe de luz com energia maior que a energia do “gap” do material atinge o cristal semicondutor, ocorre a promoção de elétrons da banda de valência para estados disponíveis na banda de condução, criando buracos na banda de valência. Este processo gera um par elétron-buraco através de transições verticais no espaço dos momentos. Uma vez que a energia dos fótons incidentes é maior que o “gap” de energia do material, estes elétrons e buracos terão um excesso de energia em relação ao estado fundamental de suas respectivas bandas. Estes portadores sofrem relaxação intrabanda através de transições não-radiativas (como a emissão de fônons ópticos e acústicos) de modo que os elétrons atinjam o fundo da banda de condução e os buracos atinjam o topo da banda de valência. Finalmente, ocorre a recombinação radiativa dos elétrons com os buracos, durante a qual são gerados fótons de energia igual ao valor do “gap” do material. Esse processo está representado na Figura 48. Analisando o sinal emitido pela amostra, pode-se construir um gráfico da intensidade de emissão em função de sua energia, que é chamado de espectro de emissão ou espectro de fotoluminescência (PL) – “photoluminescence”. No caso dos semicondutores de “gap” direto a recombinação se dá verticalmente no espaço dos momentos e pode ocorrer diretamente entre o mínimo de energia da banda de condução e o topo da banda de valência,



A fotoluminescência consiste basicamente em estudar os processos que envolvem a emissão de radiação eletromagnética originada nos processos de recombinação de portadores de carga (elétrons e buracos), através da análise espectral da radiação emitida quando o material é excitado por radiação eletromagnética de energia geralmente maior do que a energia de “gap”.

#### Descrição do arranjo experimental da técnica de fotoluminescência

Essa descrição corresponde à montagem de fotoluminescência existente no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL) onde foram realizadas as medidas de fotoluminescência no conjunto de amostras, detalhadas na seção 5.2. A montagem experimental de fotoluminescência está esquematizada na Figura 49.



**Figura 49** – Esquema da técnica de fotoluminescência: 1 – Refrigeração do laser, 2 – Laser de  $\text{Ar}^+$ , 3 – Controlador do Laser, 4 – Prismas, 5 – Filtros de densidade neutra, 6 – Suporte para filtros, 7 – “Chopper”, 8 – Espelhos, 9 – Lente focalizadora, 10 – Lente coletora, 11 – Criostato, 12 – Sistema de vácuo, 13 – Compressor, 14 – Controlador de temperatura, 15 – Monocromador, 16 – Fotodetector, 17 – “Lock-in”, 18 – Motor de passo, 19 – Sistema de aquisição de dados.

A fonte de excitação utilizada na técnica de PL é um laser de  $\text{Ar}^+$ , emitindo na linha 5145 Å, adequadamente refrigerado a água e modulado mecanicamente por um “chopper” na frequência de 200 Hz. O raio da cintura do laser “spot” sobre a amostra é de aproximadamente 121  $\mu\text{m}$ . A amostra semicondutora é fixada, com a utilização de “cola prata”, em um porta-amostra localizado no interior de um criostato, o qual é acoplado a um sistema de vácuo (composto por uma bomba mecânica e uma bomba turbo – molecular) que permite atingir pressões da ordem de  $10^{-6}$  Torr. Esta pressão é necessária para que o sistema de ciclo fechado de Hélio possibilite a obtenção de baixas temperaturas. Nesse estudo, os dados experimentais da variação da energia de transição excitônica com a temperatura -  $E_{exc}(T)$  – para os poços quânticos, foram obtidos no intervalo de temperatura de 12 K a 100 K nas potências de 7  $\mu\text{W}$ , 70  $\mu\text{W}$ , 700  $\mu\text{W}$  e 7 mW. Medidas complementares no poço quântico com 150 Å de espessura (amostra #2553) foram ainda realizadas a temperatura de 12 K e variação da potência de excitação de 7  $\mu\text{W}$  a 10 mW. Os dados experimentais correspondentes ao *GaAs* “bulk” foram obtidos no intervalo de 12 K a 100 K nas potências de 350  $\mu\text{W}$ , 700  $\mu\text{W}$ , 2,8 mW, 4,9 mW, 7 mW e 10 mW. Na potência de 10 mW estendemos o intervalo de temperatura até 280 K para o *GaAs* “bulk”.

A luminescência da amostra excitada é coletada e focalizada por uma lente convergente na fenda de entrada (com abertura de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ ) de um espectrômetro (Jarrell-Ash de 0,5 m), antes da qual utilizamos um filtro RG 695 (Schott) a fim de eliminar a radiação espalhada proveniente do laser. A grade de difração (600 linhas/mm com “blaze” em 12000 Å), movida por um motor de passo, faz a varredura de comprimento de onda. Uma fotomultiplicadora de *GaAs*, detecta e envia o sinal para um amplificador síncrono (“lock-in”) modelo SR510 (Stanford), o qual repassa o sinal amplificado para o sistema de aquisição, que o processa e o exhibe na tela do computador. A temperatura é controlada por um sistema da LakeShore modelo 331 e a potência de excitação é controlada através da utilização de filtros de densidade neutra (ou de um filtro circular giratório) dispostos no percurso do laser.

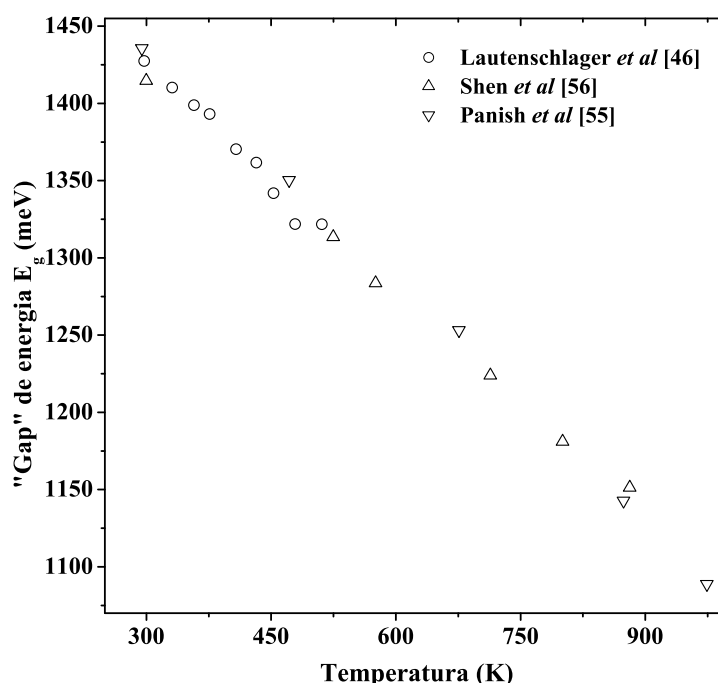
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 ESTUDO DA VARIAÇÃO DO “GAP” DE ENERGIA DO *GaAs* EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NA REGIÃO DE ALTAS TEMPERATURAS, USANDO OS MODELOS DE VIÑA, PÄSSLER- $P$ E PÄSSLER- $\rho$ , EM FUNÇÃO DO INTERVALO DE AJUSTE

Na maioria dos materiais semicondutores a dependência de  $E_{g,exc}(T)$  apresenta diferentes comportamentos dependendo da faixa de temperatura analisada. Para  $T \ll \Theta_D$ , sendo  $\Theta_D$  a temperatura característica de Debye,  $E_g(T)$  decresce de modo não linear. A altas temperaturas o “gap” de energia tem um decréscimo aparentemente linear com o aumento da temperatura [53,124,135]. Há, entretanto, uma grande precariedade de dados experimentais nesses dois extremos – baixas temperaturas,  $T \leq 0,02\Theta_D$ , que no caso do *GaAs* significa temperaturas inferiores a  $\sim 7$  K e altas temperaturas,  $T \gg \Theta_D$ , principalmente em materiais com temperatura de Debye relativamente alta, por exemplo,  $\Theta_D$  (Diamante - C) = 1880 K [53]  $\Theta_D$  (AlN) = 1020 K;  $\Theta_D$  (GaN) = 870 K [54]. Isso contribui decisivamente para as dificuldades atuais na determinação do comportamento de  $E_g(T)$  nesses extremos de temperatura. No *GaAs*, na região de baixas temperaturas ( $T < 7$  K), não foi possível, ainda, obter-se medidas com uma quantidade suficiente de dados experimentais que permitisse determinar o expoente do comportamento previsto,  $E_g(T) \sim T^p$ , como foi possível obter no caso do silício.

No  $^{28}\text{Si}$ , com 99,94% de pureza isotópica, medidas de fotoluminescência de excitação feitas por Cardona et al [124], analisando a transição de éxcitons ligados a aceitadores rasos (Boro), permitiram um alto grau de resolução. A largura de linha dessas transições é muito mais estreita em amostras de *Si* isotopicamente puras do que em amostras de *Si* com concentração isotópica natural (92,23%  $^{28}\text{Si}$ , 4,67%  $^{29}\text{Si}$  e 3,1%  $^{30}\text{Si}$ ), atingindo valores menores que  $0,005 \text{ cm}^{-1}$ . Foi possível obter, assim, um total de 26 pontos no intervalo de temperatura de 1,28 K a 4,8 K. Cardona et al [124] estimaram, com fidedignidade, o expoente  $p \approx 4,1$  considerando os nove pontos de mais baixas temperaturas,  $p \approx 3,9$  para  $T < 4$  K (19 primeiros pontos) e  $p \approx 3,6$  utilizando todos os 26 pontos ( $T < 4,8$  K). Aqui, em função da impossibilidade de obter dados com a resolução necessária, a temperaturas muito baixas para o *GaAs*, devido à indisponibilidade do aparato experimental adequado, analisamos somente a região de altas temperaturas.

Na região de altas temperaturas, para o *GaAs*, os dados experimentais de Panish et al [55] – 5 pontos, no intervalo de temperatura de 294 K a 974 K, Shen et al [56] – 6 pontos, no intervalo de 300 K a 881 K e Lautenschlager et al [46] – 9 pontos, no intervalo de 297 K a 510 K, geralmente são empregados para a descrição de  $E_g(T)$  [27,32,52]. Esses dados, entretanto, são em pequeno número e apresentam grande dispersão. Na Figura 50 apresentamos os dados experimentais do “gap” de energia do *GaAs* “bulk” em função da temperatura obtidos desses trabalhos.



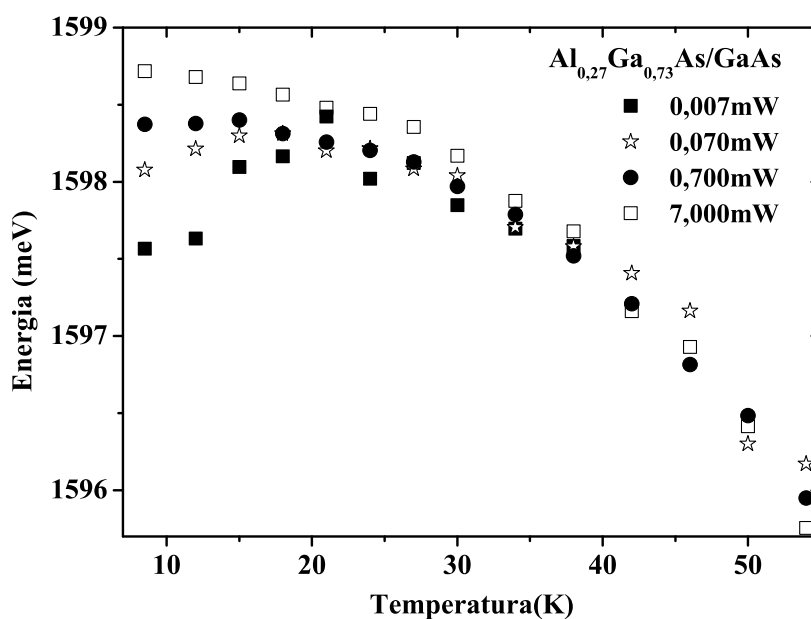
**Figura 50** – Dados experimentais da dependência do “gap” do GaAs “bulk” com a temperatura no intervalo de temperatura de 280 K a 974 K, obtidos dos trabalhos de Panish et al [55], Shen et al [56] e Lautenschlager et al [46].

É de fácil visualização a dispersão de valores que está relacionada às diferentes técnicas utilizadas na obtenção dos dados experimentais e às diferentes condições experimentais. O agrupamento desses dados proporciona uma maior densidade de pontos, o que permite obter um conjunto de dados razoavelmente adequado para ajustes de  $E_g(T)$  sistemáticos.

As condições experimentais de medida constituem outro problema de fundamental importância na análise das transições ópticas de semicondutores. Fatores como a potência de excitação, linha do laser, “spot”, etc. podem alterar os resultados de medidas de

técnicas como fotoluminescência (PL), fotorefletância (PR), dentre outras, quando aplicadas em semicondutores elementares, binários, ligas e heteroestruturas. Em trabalho recente, Martini et al [233] verificaram que resultados discrepantes de fotoluminescência em poços quânticos de *InGaAs* encontrados na literatura devem estar associados à ambigüidade existente ao se comparar intensidades absolutas de excitação em diferentes amostras ou mesmo com diferentes “spots” em uma mesma amostra.

Outro ponto a levar em conta é a presença, em ligas e heteroestruturas semicondutoras, de flutuações de potencial eletrostático, originadas de flutuações na composição química e/ou de defeitos de interface, no caso de heteroestruturas. Utilizando a técnica de fotoluminescência para a caracterização desses materiais semicondutores, pode-se observar um comportamento anômalo de  $E_g(T)$ , dependendo da intensidade das flutuações de potencial, na região de baixas temperaturas, conhecido como “S-Shapped”. Com a aplicação de altas potências de excitação, as flutuações podem ser blindadas ou saturadas e o comportamento anômalo desaparece. Na Figura 51 são apresentadas as curvas de  $E_{exc}(T)$  de uma amostra de poço quântico de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  com concentração de alumínio de 27% para quatro potências de excitação diferentes, no intervalo de temperatura de 8 K a 55 K, obtidas por da Silva [234].



**Figura 51** – Posição do pico da transição éxciton - buraco pesado no poço quântico de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  com  $x = 27\%$  em função da temperatura para várias potências de excitação [234].

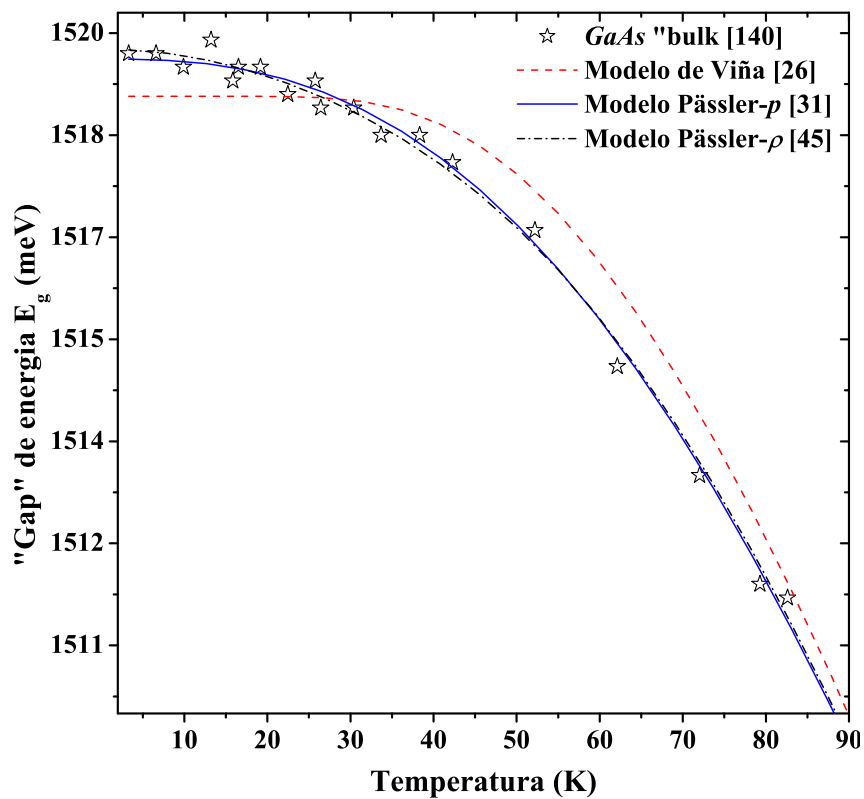
O comportamento anômalo é evidente na curva de  $E_{exc}(T)$  a uma potência de 0,007 mW (quadrado cheio). À medida que a potência de excitação aumenta, o comportamento anômalo diminui, desaparecendo por completo quando é aplicada uma potência de 7 mW (quadrado vazio). Contudo, a intensidade de excitação pode alterar significativamente medidas de fotoluminescência, uma vez que ela controla a densidade de elétrons e buracos, o que interfere no comportamento destes portadores [235,236,240]. Estudos apresentados na literatura que discutem os efeitos do confinamento através da HWHM, comparando resultados em materiais como *GaAs* e *ZnSe* volumétricos com poços quânticos de *GaAs/Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As* e *ZnSe/ZnS*, medidos por diferentes técnicas [209]; ou trabalhos que discutem o efeito do confinamento sobre  $E_{g,exc}(T)$  do *GaAs* e outros binários “bulk” com heteroestruturas fabricadas com estes materiais, não levam em consideração, de modo sistemático, eventuais efeitos da intensidade de excitação [27,39,60-67].

Em geral, estudos sobre a variação do “gap” de energia ou das transições excitônicas com a temperatura em materiais volumétricos elementares e binários comparados a ligas ternárias ou quaternárias e heteroestruturas, não levam em conta diversos fatores como diferenças nas técnicas experimentais de investigação e condições experimentais. Isso dificulta análises comparativas e podem ser fontes de erros em uma série de resultados. Aqui realizamos um estudo sistemático da variação do “gap” de energia do *GaAs* “bulk” em função da temperatura, usando os modelos de Viña [26], Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45]. Para obtermos resultados fidedignos dos ajustes envolvendo regiões de temperatura onde os dados são precários, agrupamos dados experimentais de  $E_g(T)$ , geralmente empregados isoladamente por diversos autores, em dois conjuntos consistentes. Com isso minimizamos os problemas originados devido aos dados terem sido obtidos por técnicas e condições experimentais diferentes.

Renormalização do “gap” e não-linearidade de  $E_{g,exc}(T)$  a altas temperaturas

A descrição de  $E_{g,exc}(T)$  de uma série de materiais semicondutores, seja em baixas temperaturas ou até altas temperaturas, é feita por modelos de ajuste empíricos e semi-empíricos (ver o capítulo **Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Dentre os modelos semi-empíricos, baseados na distribuição estatística de Bose-Einstein para os fônons, podemos destacar os de Viña [26] (1984), Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45] (1997). Esses modelos diferem essencialmente na descrição de  $E_g(T)$  a baixas temperaturas. O modelo de Viña [26] descreve um comportamento tipo platô para  $T \leq 40$  K, evidenciando a ausência de qualquer dependência tipo potência de  $E_g$  com  $T$  nesse modelo. O modelo Pässler- $\rho$  [45] apresenta um comportamento

quadrático [241] e o modelo Pässler- $p$  [31] uma variação do tipo  $T^p$ . Com o aumento da temperatura, a dependência de  $E_g(T)$  com  $p$  ainda é do tipo  $T^p$  com o valor de  $p$  decrescendo, porém, situando-se entre 2 e 3,3 para vários materiais semicondutores. Para ilustrar esses comportamento apresentamos na Figura 52 a variação do “gap” de energia do *GaAs* “bulk” com a temperatura, obtidos por Grilli et al [140] no intervalo de temperatura de 12 K a 90 K, e os ajustes empregando os modelos de Viña [26], Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45] no intervalo de 12 K a 280 K.



**Figura 52** – Região de temperaturas de 12 K a 90 K dos dados experimentais do *GaAs* “bulk”, obtidos por Grilli et al [140] e os ajustes pelos modelos de Viña [26], Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45]. Os ajustes foram feitos no intervalo de temperatura de 12 K a 280 K.

No limite de altas temperaturas ( $T \gg \Theta_D$ ) os modelos de Viña [26], Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45], descrevem um comportamento assintoticamente linear do “gap” de energia com a temperatura [Equações (6.1-16), (6.1-50) e (6.1-62)] dado por [45]:

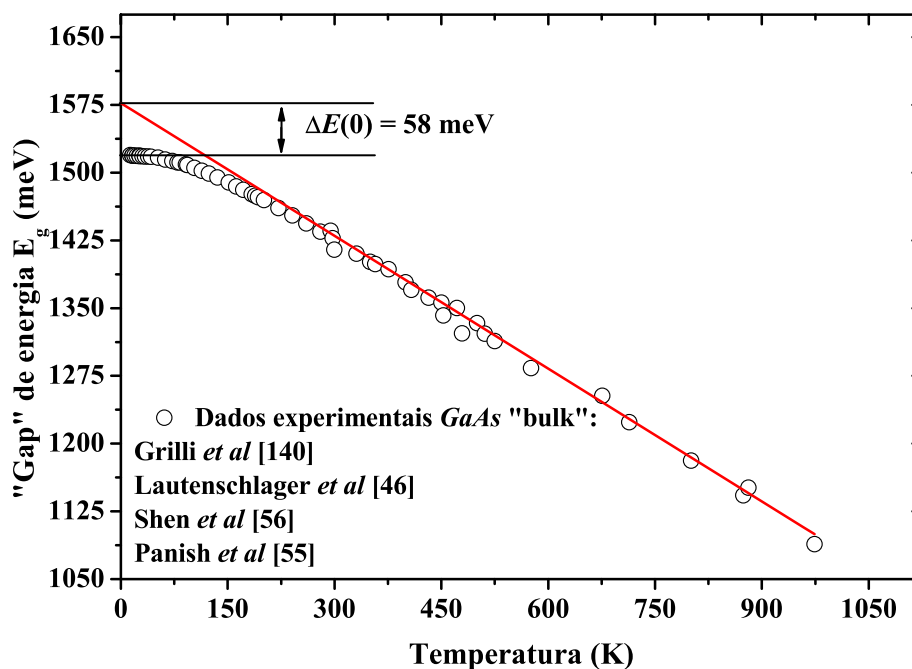
$$E_g(T) = E(0) - \alpha_i \left( T + \frac{\Theta_i}{2} \right) \quad T \gg \Theta_D \quad (6.1-1)$$

sendo  $\alpha_i = -[dE_g(T)/dT]_{T \rightarrow \infty}$  e  $\Theta_i$  relacionado à energia média dos fônons na escala de temperatura ( $\Theta^{ef} = \langle \varepsilon \rangle / k_B$ ). Ajustando os dados experimentais de  $E_g(T)$  até o limite de altas temperaturas ( $T \gg \Theta_D$ ) obtem-se valores para os parâmetros  $\alpha_i$  e  $\Theta_i$ . Com esses dados pode-se fazer uma extrapolação linear da Equação (6.1-1) para  $T = 0$  K e estimar o valor da energia de renormalização do “gap” a temperatura zero (ou seja, a energia de ponto zero),  $\Delta E(0) = E(0) - E_g(0)$ , sendo que  $E(0)$  é a energia do sistema cristalino com os átomos fixos na posição de equilíbrio, isto é, o “gap” não renormalizado, e  $E_g(0)$  o valor do “gap” renormalizado a  $T = 0$  K. Portanto, para os diferentes modelos de ajuste  $\Delta E(0)$  pode ser escrito como:

$$\Delta E(0)(\equiv a_i) = \alpha_i \frac{\Theta_i}{2} \quad (6.1-2)$$

sendo  $\alpha_i$ ,  $\Theta_i$  e  $a_i$  os parâmetros de ajuste dos modelos de Viña [26], Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45], sendo  $\alpha_i = \alpha_B, \alpha_p$  e  $\alpha_\rho$ ;  $\Theta_i = \Theta_B, \Theta_p$  e  $\Theta_r$ ;  $a_i = a_B, a_p$  e  $a_\rho$ , respectivamente.

Para ilustrar esse procedimento, mostramos na Figura 53 os dados experimentais de  $E_g(T)$  do *GaAs* “bulk”, obtidos por Grilli et al [140] no intervalo de temperatura de 12 K a 280 K, Lautenschlager et al [46] de 297 K a 510 K, Shen et al [56] de 300 K a 881 K e Panish et al [55] de 294 K a 974 K. A linha sólida representa um ajuste feito com a Equação (6.1-1) no intervalo de temperatura de 675 K a 974 K, extrapolada para  $T = 0$  K, o que nos permitiu obter o valor de 58 meV para  $\Delta E(0)$ .



**Figura 53** – Dados experimentais da variação do “gap” de energia do GaAs “bulk” em função da temperatura no intervalo de temperatura de 2 K a 974 K, obtidos dos trabalhos de Grilli et al [140], Lautenschlager et al [46], Shen et al [56] e Panish et al [55]. A linha contínua corresponde ao ajuste linear feito com a Equação (6.1-1) no intervalo entre ~675 K e 974 K, extrapolada para a região de baixas temperaturas.

De acordo com D. Rönnow et al [50] analisando os modelos de Varshni et al [24] e Viña et al [26], a renormalização do “gap”,  $\Delta E(0)$ , é fortemente dependente do modelo usado para ajustar a variação do “gap” de energia ou das transições excitônicas com a temperatura. Ainda de acordo com os mesmos autores, o valor de  $\Delta E(0)$  estimado pelo método de extrapolação de  $E_g(T)$ , utilizando os modelos de ajuste, deveria ser usado como um critério para a aplicabilidade dos diferentes modelos propostos [50].

Vários resultados de  $\Delta E(0)$  para o *GaAs* encontrados na literatura mostram contradições entre os valores obtidos por técnicas empregando a variação da massa isotópica a baixas temperaturas, estimativas teóricas e os obtidos por métodos de extrapolação para baixas temperaturas dos modelos de ajuste do “gap” com a temperatura. Usando os parâmetros obtidos do ajuste dos dados experimentais de fotoluminescência de Grilli et al [140] (2 K – 280 K), realizados com o modelo Pässler-*p* [31] ( $\Theta_p = 226$  K e  $\alpha_p = 0,473$  meV/K) por Pässler et al [31], Cardona et al [52] obtiveram:

$$\Delta E(0) = \alpha_p \Theta_p / 2 = 53 \text{ meV} \text{ (- 53 meV na notação de Cardona et al [52])}$$

Esse valor de  $\Delta E(0)$  leva à variação do “gap” de energia com a variação da massa isotópica  $\partial E_g(0)/\partial \langle M_{Ga} \rangle = 0,19$  meV/u.m.a, que é inferior ao medido por N. Garro et al [49] (0,39 meV/u.m.a), obtida de medidas de refletividade em amostras com diferentes composições isotópicas. Cardona et al [52] atribuíram essa discrepância entre os resultados obtidos via ajuste de  $E_g(T)$  e via variação experimental da massa isotópica, ao relativamente pequeno intervalo de temperatura adotado no ajuste ( $280 \text{ K} < \Theta_D = 360 \text{ K}$ ) [31]. Usando um outro conjunto de dados que consiste dos dados experimentais de Grilli et al [140], no intervalo  $2\text{K} < T < 280 \text{ K}$ , e dos dados de absorção obtidos por Panish et al [55], na região de altas temperaturas ( $294 \text{ K} < T < 974 \text{ K} \sim 2,7\Theta_D$ ), Cardona et al [52] obtiveram:

$$\Delta E(0) = 90 \text{ meV} \text{ (-90 meV na notação de Cardona et al [52])}$$

o que leva a  $\partial E_g(0)/\partial \langle M_{Ga} \rangle = 0,32$  meV/u.m.a. um valor mais próximo ao obtido por Garro et al [49]. Os valores de  $\Delta E(0)$  encontrados para o *GaAs* parecem, portanto, depender, em primeira instância, do limite superior do intervalo de temperatura empregado para ajuste. Na Tabela 8 a seguir, são mostrados alguns valores experimentais e teóricos da variação do “gap” de energia com a variação da massa isotópica ( $\partial E_g/\partial \langle M_{Ga} \rangle$ ) e da energia de renormalização  $\Delta E(0)$ , ambas com relação às contribuições da interação elétron-fônon e da expansão térmica da rede, para o *GaAs* “bulk”.

**Tabela 8** – Valores da contribuição da interação elétron-fônon (IEF) e da expansão térmica da rede (ETR) para a variação do “gap” de energia do *GaAs* “bulk” em função da variação da massa isotópica média, e o total ( $\partial E_g/\partial \langle M_{Ga} \rangle$ ); Valores da energia de renormalização do “gap” energia devido à variação da massa isotópica média, contribuições da IEF e da ETR e o total ( $\Delta E(0)$ ) (exp – experimental e teo - teórica).

Ref	$\partial E_g/\partial \langle M_{Ga} \rangle_{\text{IEF}}$		$\partial E_g/\partial \langle M_{Ga} \rangle_{\text{ETR}}$		$\partial E_g/\partial \langle M_{Ga} \rangle$		$\Delta E(0)_{\text{IEF}}$		$\Delta E(0)_{\text{ETR}}$		$\Delta E(0)$	
	exp	teo	exp	teo	exp	teo	exp	teo	exp	teo	exp	teo
[a]	---	0,27	---	0,16	0,39(0,06)	0,43	---	---	---	---	---	---
[b]	---	---	---	0,11-0,16	0,39-0,32- 0,19	---	---	---	---	38	(53-90)-110	---
[c]	---	---	---	---	---	0,28	---	---	---	---	---	121-45
[d]	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	54	---

a) [49]

b) [240]

c) [52]

d) [58]

Os valores apresentados na Tabela 8 mostram uma grande discrepância de  $(\partial E_g / \partial \langle M_{Ga} \rangle)$  e  $\Delta E(0)$ , principalmente entre o método de extrapolação e os métodos com variação da massa isotópica. Isso ocorre devido à grande parte dos trabalhos existentes na literatura analisarem ajustes de  $E_g(T)$  ou  $E_{exc}(T)$  com dados experimentais em intervalos relativamente estreitos de temperatura em materiais com temperatura de Debye relativamente alta. Desta forma, há uma certa imprecisão para o limite superior mínimo do intervalo de temperatura que possibilita empregar a aproximação linear para  $E_g(T)$ .

Em nosso entender, um fator importante que deve, ainda, ser levado em conta na análise desses resultados contrastantes, é o mascaramento de um possível comportamento não-linear de  $E_g(T)$  no intervalo de altas temperaturas devido à falta de dados experimentais sistemáticos para  $T \geq \Theta_D$ . Segundo Cardona e Thewalt [48], termos anarmônicos na interação elétron-fônon, importantes na descrição de  $E_g(T)$  a altas temperaturas, são desconsiderados quando empregamos teoria de perturbação no tratamento das interações elétron-fônon mantendo no hamiltoniano somente termos de segunda ordem proporcionais a  $\langle u^2 \rangle$ .

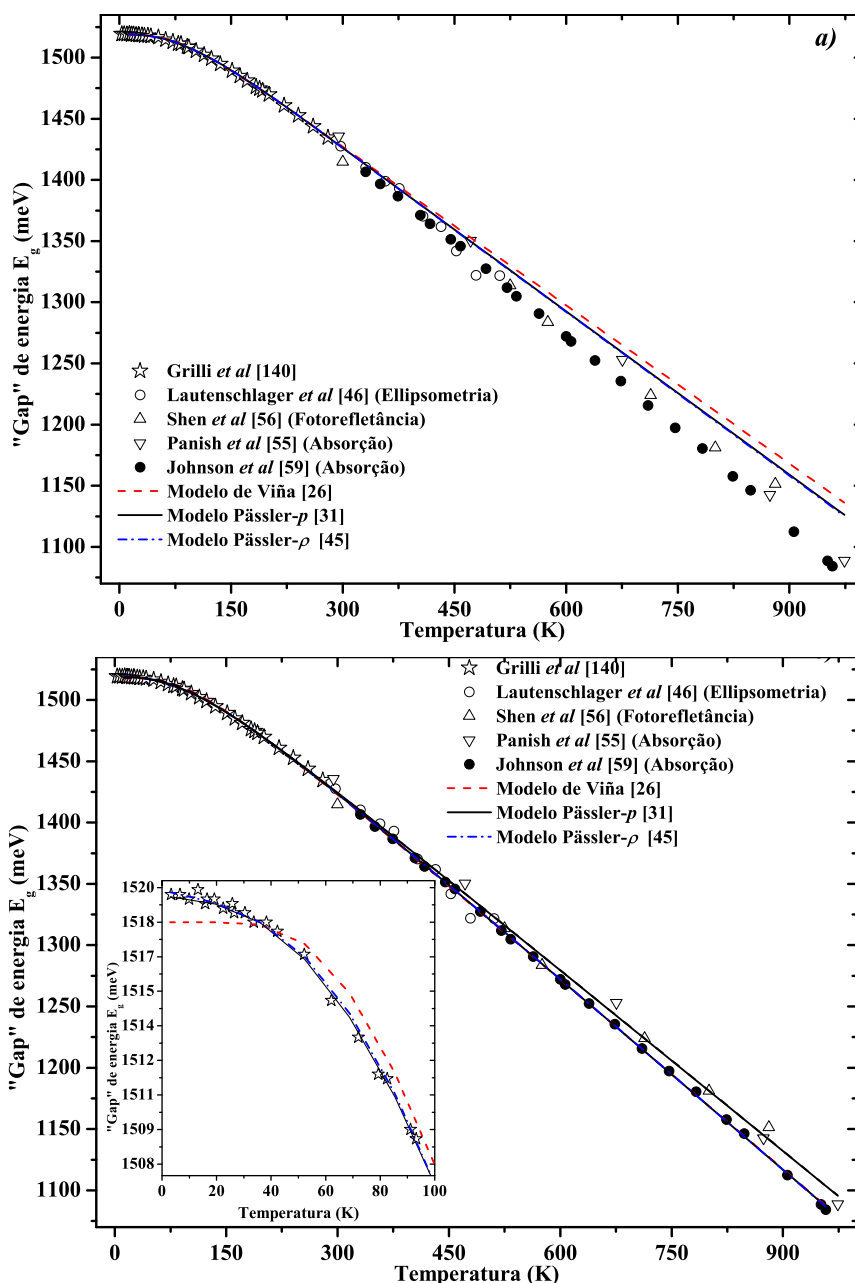
Utilizando dados experimentais do “gap” de energia do *GaAs* “bulk” com a temperatura, redigitalizados de diversos trabalhos publicados na literatura, é possível realizar uma análise mais sistemática na região de altas temperaturas. Para essa análise formamos dois conjuntos de dados: I e II. O conjunto I é formado por dados experimentais obtidos por diversos autores, os quais empregaram diferentes técnicas e condições experimentais: Grilli et al [140] (fotoluminescência), ~12 K a 280 K (33 pontos); Lautenschlager et al [46] (elipsometria), 297 K a 510 K (9 pontos); Shen et al [56] (absorção), 300 K a 881 K (6 pontos); Panish et al [55] (absorção), 294 K a 974 (5 pontos). Com esse agrupamento obtivemos um bom conjunto de dados experimentais no intervalo temperatura de 12 K a 974 K, possibilitando ajustes com razoável qualidade na região de temperaturas acima da ambiente. Contudo, o conjunto I apresenta uma relativa dispersão de valores em todo o intervalo (ver Figura 50). Utilizando uma base de dados experimentais mais consistente, obtida pelo trabalho de Johnson et al [59], agregada aos dados de Grilli et al [140] no intervalo de 12 K a 280 K, formamos um segundo conjunto de dados (conjunto II). Os dados de Johnson et al [59] foram obtidos a partir de medidas de absorção na região da cauda de Urbach para  $E_g(T)$  na região de altas temperaturas no intervalo de 330K a 957 K (23 pontos) e não foram ainda empregados na literatura até o momento, ao que seja do nosso conhecimento, para análises de  $E_g(T)$  do *GaAs*. Esses dois conjuntos nos permitem fazer uma comparação entre diferentes dados experimentais e os diferentes modelos de ajuste. Desta forma, temos na região de altas temperaturas ( $T > 300$  K)

dois conjuntos de dados com um número equivalente de pontos experimentais (20 pontos no conjunto I; 23 pontos no conjunto II) e com temperaturas máximas similares (974 K/ 957 K). No intervalo de temperatura de 12 K a 280 K, tanto para o conjunto I quanto para o conjunto II empregamos a mesma base de dados experimentais de  $E_g(T)$ , obtidos por Grilli et al [140].

Na Figura 54 apresentamos os dados experimentais de  $E_g(T)$  dos conjuntos I e II no intervalo  $\sim 12 \text{ K} < T < 974 \text{ (957) K}$  e ajustes pelos modelos de Viña [26], Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45]. Na Figura 54a são mostradas as curvas obtidas de ajustes feitos no intervalo de 12 K a 280 K (dados experimentais de Grilli et al [140]) extrapoladas para  $T > 280 \text{ K}$ . Na Figura 54b são mostradas as curvas de ajuste de ambos os conjuntos de dados (I e II) pelos mesmos três modelos. Na inserção da Figura 54b mostramos os dados redigitalizados de  $E_g(T)$  no intervalo  $\sim 12 \text{ K} < T < 103 \text{ K}$  [140] e as curvas dos ajuste considerando toda a faixa de temperatura analisada.

Na Figura 54a pode-se observar que a extrapolação de  $E_g(T)$  a partir de 280 K pelo modelo de Viña [26] passa acima da extrapolação obtida empregando os modelos de Pässler (tipo- $p$  [31] e tipo- $\rho$  [45]). As curvas de extrapolação estão acima dos pontos experimentais evidenciando o risco de se estabelecer conclusões na região de altas temperaturas a partir de conjuntos de dados medidos em intervalos menores.

Os valores de  $E_g(T)$  obtidos por Johnson et al [59] passam em média abaixo dos valores obtidos por Panish et al [55], Lautenschlager et al [46] e Shen et al [56]. Isto fica bem evidenciado observando-se as curvas de ajuste dos diferentes conjuntos de dados experimentais na Figura 54b.



**Figura 54** – Curvas de  $E_g(T)$  dos dados de Grilli *et al* [140] no intervalo de 12 – 280 K, e medidas da variação do “gap” de energia com a temperatura no intervalo de  $\sim 294$  –  $\sim 974$  K dos trabalhos de Panish *et al* [55], Lautenschlager *et al* [46], Shen *et al* [56], e Johnson *et al* [59]. (a) Ajustes dos dados no intervalo de temperatura de 12 K - 280K pelos modelos de Viña [26], Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45] e suas extrapolações para  $T = 974$  K. (b) Ajustes pelos modelos de Viña [26], Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45] dos conjuntos I e II. Na inserção em b) é mostrado o perfil dos ajustes pelos modelos de Viña [26], Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45], dos dados de Grilli *et al* [140], a baixas temperaturas.

Uma possível explicação para a diferença entre os dados experimentais pode estar associada ao método/procedimento para a obtenção dos dados experimentais de  $E_g(T)$  por Johnson *et al* [59], baseados na observação da cauda de Urbach. Outra possibilidade pode, entretanto, ser considerada uma vez que os dados apresentados por Johnson *et al* [59]

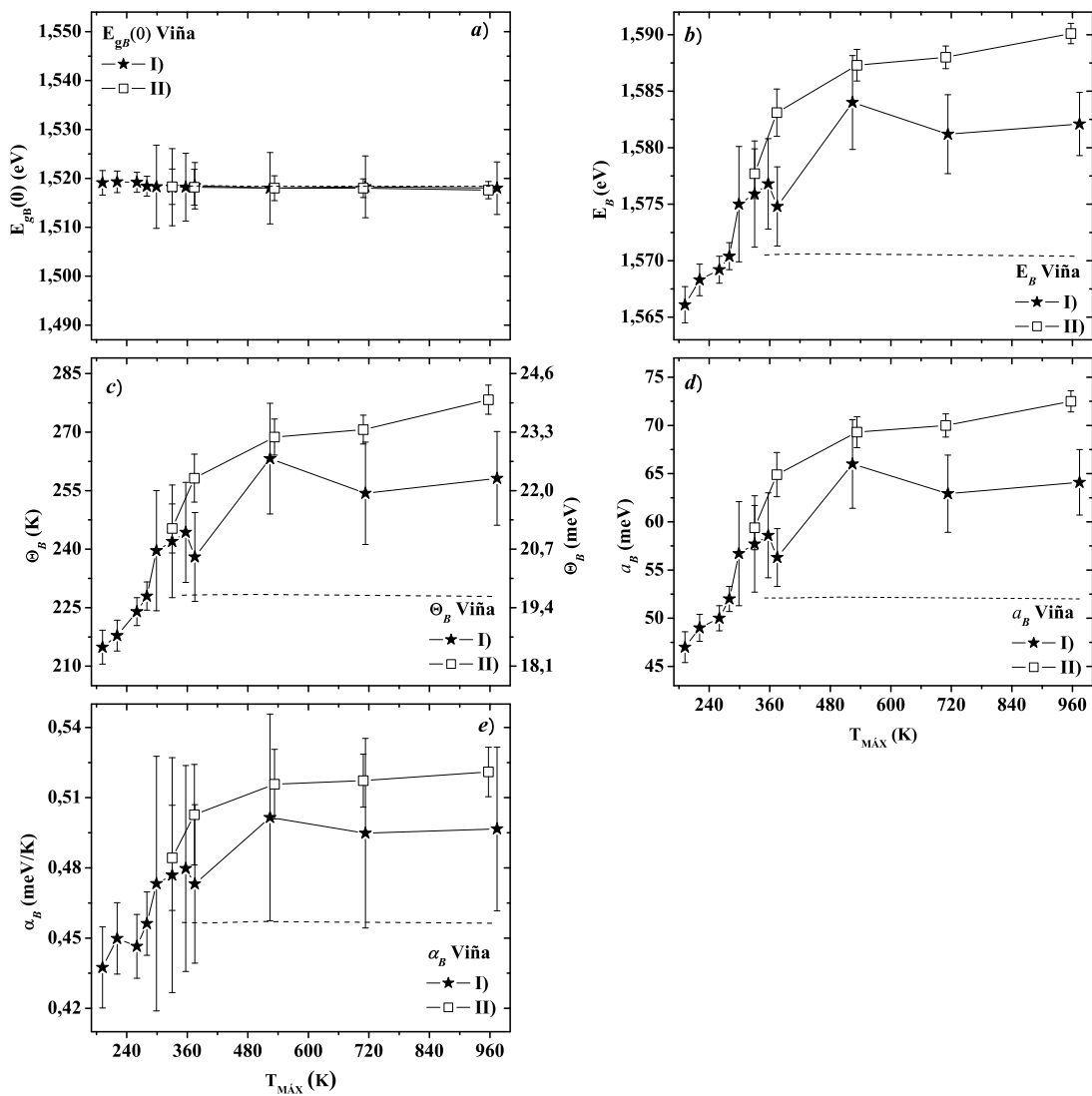
são obtidos empregando a mesma técnica e o mesmo método sobre a mesma amostra em todo o intervalo de temperatura analisado e, portanto, revelam, diferentemente do outro conjunto de dados, um comportamento mais sistemático de  $E_g(T)$ , com menor dispersão. Pode-se verificar que alguns pontos experimentais do conjunto I se superpõem ou mesmo passam abaixo dos pontos experimentais do conjunto II. As extrapolações de  $E_g(T)$ , pelos três modelos, para altas temperaturas, mostradas na Figura 54a, são feitas a partir de 280 K, usando os dados de Grilli et al [140]. Os parâmetros de ajuste dos modelos em diferentes intervalos de temperatura para os dois conjuntos de dados experimentais são mostrados na Tabela 9. Para o modelo Pässler- $p$  [31] são incluídos os parâmetros  $\Theta_p^{ef}$  e  $a_p^{ef}$ , os quais correspondem aos parâmetros  $\Theta_p$  e  $a_p$  corrigidos usando a Equação (6.1-51).

**Tabela 9** – Valores dos parâmetros de ajuste de  $E_g(T)$  e suas respectivas incertezas para os modelos de Viña [26] ( $E_{gB}(0)$ ,  $E_B$ ,  $\Theta_B$ ,  $a_B$ ,  $\alpha_B$ ), Pässler- $p$  [31] ( $E_{gp}(0)$ ,  $\Theta_p$ ,  $a_p$ ,  $\alpha_p$ ,  $p$ ,  $\Theta_p^{ef}$ ,  $a_p^{ef}$ ) e Pässler- $\rho$  [45] ( $E_{g\rho}(0)$ ,  $\Theta_r$ ,  $a_\rho$ ,  $\alpha_\rho$ ,  $\rho$ ), nos intervalos de 2 K - 103 K, 2 K - 280 K e 2 K - 974 K para o conjunto I) e 2 K - 957 K para o conjunto II). Na última coluna é mostrada a invariância ( $S^2$ ) no ajuste da curva de  $E_g(T)$  em cada intervalo de temperatura para cada modelo de ajuste.

a) Viña						
$\Delta T$	$E_{gB}(0)$ (meV)	$E_B$ (meV)	$\Theta_B$ (K) (meV)	$a_B$ (meV)	$\alpha_B$ (meV/K)	$S^2$ ( $10^4$ meV $^2$ )
12-192	1519.1 ± 2.5	1566.1 ± 1.6	214.88 (18.5) ± 4.36	47.0 ± 1.6	0.43 ± 1.73x10 $^{-2}$	3.57x10 $^{-4}$
12-280	1518.4 ± 2.0	1570.4 ± 1.2	227.97 (19.6) ± 3.57	52.0 ± 1.3	0.46 ± 1.35 x10 $^{-2}$	23.8x10 $^{-4}$
<sup>d)</sup> 12-974	1518.0 ± 5.3	1582.1 ± 2.8	258.14 (22.2) ± 12.0	64.1 ± 3.4	0.50 ± 3.50 x10 $^{-2}$	19.2 x10 $^{-2}$
<sup>m)</sup> 12-957	1517.6 ± 1.8	1590.1 ± 0.9	278.31 (23.9) ± 3.75	72.5 ± 1.1	0.52 ± 1.05 x10 $^{-2}$	1.83 x10 $^{-2}$
b) Pässler- $p$						
$\Delta T$	$E_{gp}(0)$ (meV)	$\Theta_p$ (K) (meV)	$a_p$ (meV)	$\alpha_p$ (meV/K)	$p$	$S^2$ ( $10^4$ meV $^2$ )
12-192	1519.2 ± 0.07	215.43 (18.6) ± 12.68	50.6 ± 3.4	0.47 ± 0.0152	2.66 ± 0.086	4.69x10 $^{-4}$
12-280	1519.1 ± 0.09	219.44 (18.9) ± 5.99	51.6 ± 5.72	0.47 ± 0.0054	2.62 ± 0.06	5.17x10 $^{-4}$
<sup>d)</sup> 12-974	1519.0 ± 1.42	236.90 (20.4) ± 18.0	58.1 ± 9.01	0.49 ± 0.0069	2.6 ± 0.37	19.2 x10 $^{-2}$
<sup>m)</sup> 12-957	1519.2 ± 0.34	268.25 (23.1) ± 5.63	69.7 ± 1.50	0.52 ± 0.00169	2.40 ± 0.07	1.07 x10 $^{-2}$
$\Delta T$	$\Theta_p^{ef}$ (K) (meV)		$a_p^{ef}$ (meV)			
12-192	249.45 (21.5) ± 14.53		58.6 ± 3.9			
12-280	255.45 (22.2) ± 6.82		60.0 ± 1.80			
<sup>d)</sup> 12-974	276.53 (23.8) ± 20.55		67.8 ± 10.8			
<sup>m)</sup> 12-957	322.90 (27.8) ± 6.27		84.0 ± 1.7			
c) Pässler- $\rho$						
$\Delta T$	$E_{g\rho}(0)$ (meV)	$\Theta_r$ (K) (meV)	$a_\rho$ (meV)	$\alpha_\rho$ (meV/K)	$\rho$	$S^2$ ( $10^4$ meV $^2$ )
12-192	1519.3 ± 0.07	251.01(21.6) ± 13.49	60.2 ± 3.8	0.48 ± 0.087	0.38 ± 0.04	4.61x10 $^{-4}$
12-280	1519.3 ± 0.09	252.80(21.8) ± 10.5	60.7 ± 2.72	0.48 ± 0.004	0.41 ± 0.04	4.84x10 $^{-4}$
<sup>d)</sup> 12-974	1519.2 ± 1.70	261.80(22.6) ± 96.8	65.4 ± 21.8	0.50 ± 0.01	0.35 ± 0.41	19.3x10 $^{-2}$
<sup>m)</sup> 12-957	1519.4 ± 0.30	287.90(24.8) ± 25.2	76.1 ± 6.5	0.53 ± 0.001	0.52 ± 0.08	1.01x10 $^{-2}$

$\Theta_p^{ef}$  é dado pela Equação (6.1-51) e  $a_p^{ef} = \alpha_p \Theta_p^{ef} / 2$

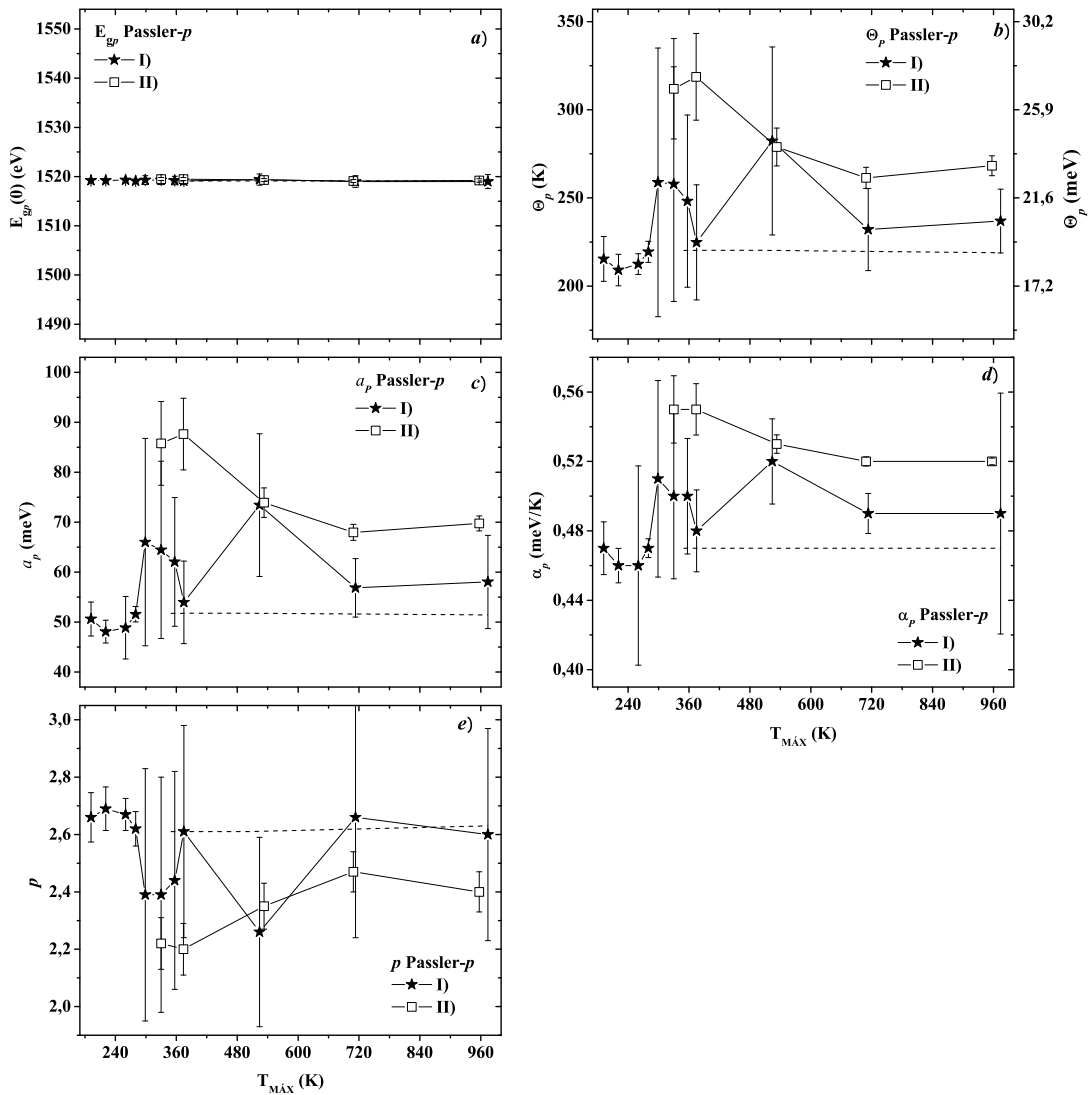
Na Figura 55 (*b, c, d*) apresentamos os resultados obtidos para os parâmetros de ajuste do modelo de Viña [26],  $E_B$ ,  $a_B$  e  $\Theta_B$  em função da temperatura, respectivamente. Para efeito de comparação com outros modelos apresentamos ainda  $E_{gB}(0) = E_B - a_B$  (Figura 55a) e  $\alpha_B = 2a_B/\Theta_B$  (Figura 55e). Os pontos nos gráficos representam os valores dos parâmetros obtidos em diferentes intervalos de temperatura em função do valor máximo ( $T_{m\acute{a}x}$ ) de cada intervalo. Os resultados na região  $12\text{ K} < T < 103\text{ K}$  não são apresentados.



**Figura 55** – Dependências dos parâmetros de ajuste do modelo de Viña [26] com o intervalo de temperatura para os conjuntos I) (estrela cheia) e II) (quadrado vazio). A linha tracejada é a extrapolação dos valores dos parâmetros, feita com valores retirados dos ajustes dos dados de Grilli et al [140] no intervalo de temperatura  $12\text{ K} - 280\text{ K}$ . Os parâmetros  $E_{gB}$  e  $\alpha_B$  são calculados através das expressões  $E_{gB} = E_B - a_B$  e  $\alpha_B = 2a_B/\Theta_B$ , respectivamente. As incertezas destes parâmetros são estimadas através de cálculos de propagação de erros.

Os valores de  $E_{gB}(0)$  obtidos para os diferentes  $T_{m\acute{a}x}$  praticamente não se alteram em todo intervalo de temperatura para os diferentes conjuntos de dados experimentais e mostram a reprodutibilidade do valor do “gap” de energia a  $T = 0$  K, por parte do modelo, mesmo com o aumento do intervalo de temperatura. Os parâmetros  $E_B$ ,  $\Theta_B$ ,  $a_B$  e  $\alpha_B$  mostram um padrão de comportamento similar entre si, crescendo até  $T_{m\acute{a}x} = 280$  K. Esses parâmetros para o conjunto I crescem de modo mais abrupto na região  $280 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$  com uma evolução que sugere uma tendência à estabilização na região  $T > 350 \text{ K}$ . Esse degrau fica evidente quando comparamos os parâmetros obtidos para os diferentes intervalos de temperatura com a curva obtida pela extrapolação a partir de 280 K (linha pontilhada). Para o conjunto II, os parâmetros  $E_B$ ,  $\Theta_B$ ,  $a_B$  e  $\alpha_B$ , mostram uma leve tendência de crescimento em função do aumento do intervalo de temperatura ( $T_{m\acute{a}x}$ ) a partir de 280 K. Os valores de  $\Delta E(0)$  obtidos dos valores de  $a_B$  [Equação (6.1-2)] podem ser obtidos fazendo o ajuste de  $E_g(T)$  em todo intervalo de temperatura, ou seja, de 12 K a  $T_{m\acute{a}x} \sim 2,7\Theta_D$  ( $\Theta_D = 360$  K para o *GaAs*). Para os conjuntos de dados I e II os valores de  $\Delta E(0)$  são aproximadamente 64,1 meV e 73 meV, respectivamente. Utilizando os parâmetros obtidos com o emprego da extrapolação a partir de 280 K (ver Figura 54a) observamos que há uma estabilização dos parâmetros para qualquer  $T_{m\acute{a}x}$  e as curvas de ajuste obtidas passam bem abaixo dos valores obtidos empregando os dados experimentais no ajuste. Verifica-se, portanto, no modelo de Viña [26], a necessidade de ir além da temperatura de Debye para se obter extrapolações consistentes ( $T > 450$  K).

Os comportamentos dos parâmetros de ajuste do modelo Pässler- $p$  [31],  $E_{gp}(0)$ ,  $\Theta_p$ ,  $\alpha_p$  e  $p$  em função da temperatura máxima são mostrados na Figura 56 (a, b, d, e), respectivamente. O parâmetro  $a_p = \alpha_p\Theta_p/2$  é mostrado na Figura 56c. O “gap” de energia a zero Kelvin,  $E_{gp}(0)$  (Figura 56a), permanece praticamente constante em todo intervalo de temperatura para ambos os conjuntos de dados experimentais e para as extrapolações. Os parâmetros  $\Theta_p$ ,  $\alpha_p$  e  $a_p$  em ambos os conjuntos mostram o mesmo padrão de comportamento com  $T_{m\acute{a}x}$  até 280 K [comparar as formas das curvas nas Figura 56 (b – d)]. A partir de 280 K, para o conjunto II, esses parâmetros apresentam um crescimento abrupto no intervalo  $280 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$ , decrescendo um pouco posteriormente. Entretanto, à medida que a temperatura aumenta mostram praticamente a mesma tendência que a do conjunto I e as curvas de extrapolação para temperaturas mais altas. O parâmetro  $p$  oscila entre 2,4 e 2,7 em todo o intervalo de dados experimentais caracterizando uma dispersão intermediária:  $0,3 < 0,4$  ( $p = 2,7$ )  $< \Delta < 0,54$  ( $p = 2,4$ )  $< 0,577$  e mostra alguma diferenciação entre os diferentes conjuntos de dados no limite de temperatura máxima (ver Tabela 9).

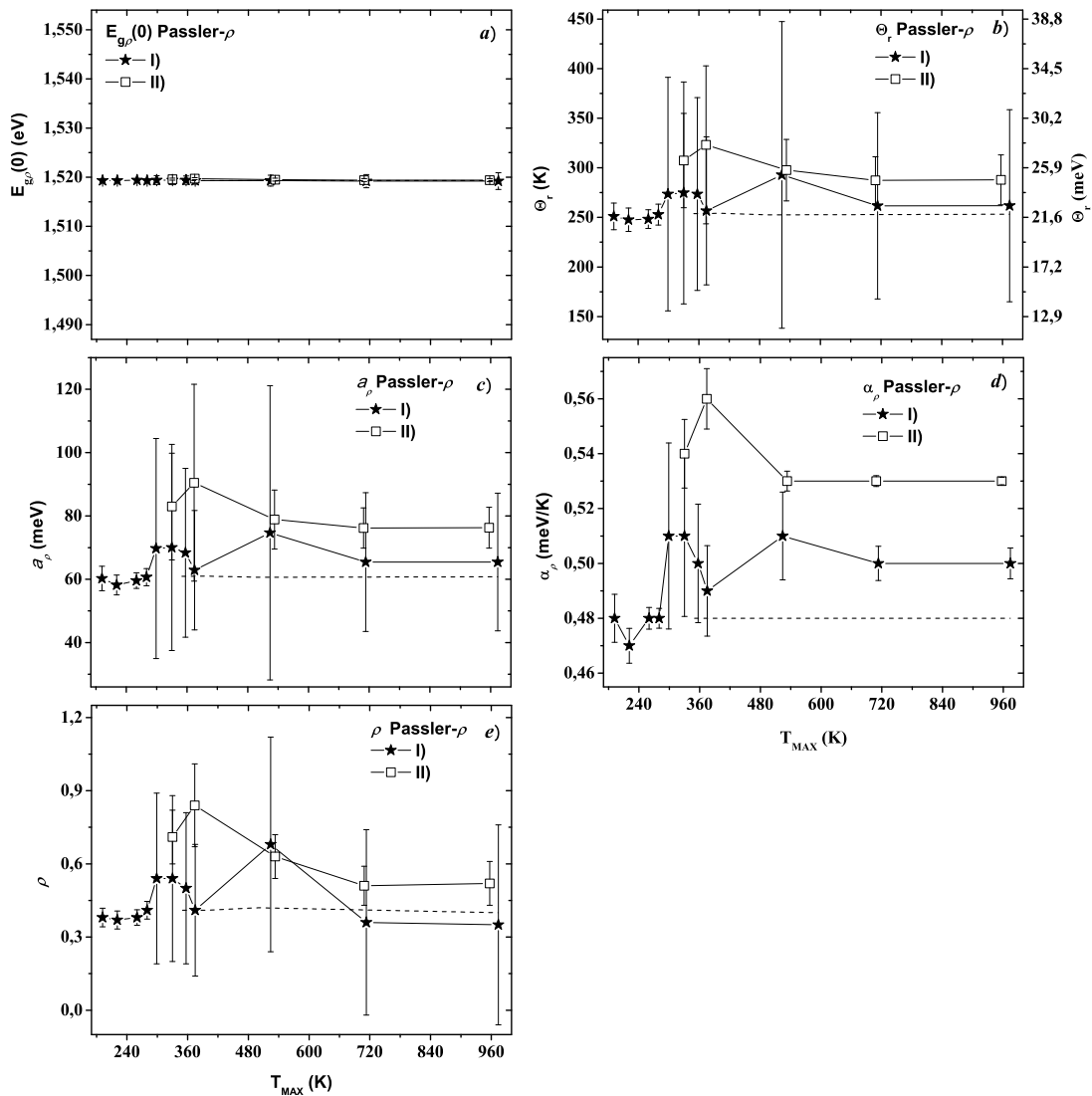


**Figura 56** - Dependências dos parâmetros de ajuste do modelo Pässler- $p$  [31] com o intervalo de temperatura para os conjuntos I) (estrela cheia) e II) (quadrado vazio). A linha tracejada é a extrapolação dos valores dos parâmetros, feita com valores retirados dos ajustes dos dados de Grilli et al [140]. O parâmetro  $a_p$  é calculado pela expressão  $a_p = \alpha_p \Theta_p / 2$ , a incerteza deste parâmetro é estimada através de cálculos de propagação de erros.

De modo geral, o padrão de comportamento dos diferentes parâmetros do modelo Pässler- $p$  [31] é similar para os diferentes conjuntos de dados. As curvas com valores dos parâmetros obtidos das extrapolações passam somente um pouco abaixo das curvas obtidas a partir dos dados experimentais (um pouco acima para o parâmetro  $p$ ). As extrapolações, obtidas empregando o modelo Pässler- $p$  [31], mostram-se, portanto, mais consistentes com os resultados experimentais a partir de  $T = 280$  K. Verifica-se que as curvas obtidas de extrapolações, se realizadas a partir da temperatura de Debye ( $\Theta_D = 360$  K para o  $GaAs$ ), praticamente se superpõem às obtidas a partir dos resultados experimentais nesta

região de temperatura. Erros maiores, no intervalo de temperatura de 280 K a 500 K, estão associados, possivelmente, à dispersão dos dados experimentais do conjunto I (Figura ). O parâmetro  $a_p$  [que corresponde ao valor de  $\Delta E(0)$ ] tende a  $\sim 58$  meV ( $\sim 68$  meV corrigido) e a  $\sim 70$  meV (84 meV corrigido) para os conjuntos I e II, respectivamente (ver Tabela 9).

Na Figura 57 (a, b, d, e) apresentamos os resultados obtidos para os parâmetros de ajuste do modelo Pässler- $\rho$  [45],  $E_{g\rho}(0)$ ,  $\Theta_r$ ,  $\alpha_\rho$ ,  $\rho$  em função da temperatura, respectivamente. Na Figura 57c apresentamos o parâmetro  $a_\rho = \alpha_\rho \Theta_r / 2$ .



**Figura 57**– Dependências dos parâmetros de ajuste do modelo Pässler- $\rho$  [45] com o intervalo de temperatura para os conjuntos I) (estrela cheia) e II) (quadrados vazios). A linha tracejada é a extrapolação dos valores dos parâmetros, feita com valores retirados dos ajustes dos dados de Grilli et al [140]. Os parâmetros  $\Theta_r$  e  $a_\rho$  são calculados pelas expressões  $\Theta_r = \Theta_\rho(1-0,5\rho)$  e  $a_\rho = \alpha_\rho \Theta_r / 2$ , as incertezas destes parâmetros são estimadas através de cálculos de propagação de erros.

Os valores do “gap”  $E_{gp}(0)$  com a temperatura permanecem praticamente constantes em todo o intervalo analisado para ambos os conjuntos de dados. Os parâmetros  $\Theta_r$ ,  $a_\rho$  e  $\alpha_\rho$  mostram comportamentos semelhantes, crescendo na região  $103 \text{ K} < T < \sim 150 - 200 \text{ K}$  e depois decrescendo até  $T \sim 280 \text{ K}$ . Para intervalos de temperatura superiores surge um salto abrupto na região  $280 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$  para o conjunto II. Para o conjunto I ocorre uma oscilação em  $\Theta_r$  na região  $T \sim 500 \text{ K}$ . A tendência dos parâmetros para temperatura crescente é praticamente a mesma, com valor extremo dentro da barra de erro. O parâmetro  $\rho$  oscila entre 0,4 e 0,8 para os dois conjuntos de dados experimentais, permanecendo mais concentrado na região  $0,3 < \rho < 0,6$ , caracterizando uma região de dispersão intermediária  $0,328 < \Delta < 0,574$ , em acordo com o critério de aplicabilidade do modelo [33]. As curvas obtidas das extrapolações estão, como no modelo Pässler- $p$  [31], apenas um pouco abaixo das obtidas empregando os dados experimentais, mostrando também uma consistência maior que as obtidas empregando o modelo de Viña [26]. O parâmetro  $a_\rho$  [que corresponde ao valor de  $\Delta E(0)$ ] tende a  $\sim 65 \text{ meV}$  para o conjunto I e  $\sim 76 \text{ meV}$  para o conjunto II (ver Tabela 9).

De modo geral, os parâmetros de ajuste dependem fortemente do intervalo de temperatura (escolha de  $T_{m\acute{a}x}$ ), principalmente na região  $12 \text{ K} < T < 450 \text{ K}$  no caso do modelo de Viña [26] e na região  $12 \text{ K} < T < 360 \text{ K}$  no caso dos modelos Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45]. As extrapolações de curvas de ajuste para regiões de altas temperaturas a partir de dados experimentais obtidos a baixas temperaturas levam a parâmetros com valores consistentes, portanto, a partir de  $T \sim 450 \text{ K}$  para o modelo de Viña e a partir de  $T \sim 360 \text{ K}$  ( $\Theta_D$  do *GaAs*) para os modelos Pässler- $p$  [31] e Pässler- $\rho$  [45]. Considerando o intervalo máximo de temperatura ( $T = 974 \text{ K}/957 \text{ K}$ ) o modelo Pässler- $\rho$  [45] leva a parâmetros com maiores valores e em geral com maiores erros. O modelo Pässler- $p$  é em geral o que apresenta menores valores, com o modelo de Viña [26] mostrando valores intermediários. Assim, em média temos  $a_p < a_B < a_\rho$ ;  $\alpha_p < \alpha_B < \alpha_\rho$ ;  $\Theta_p < \Theta_B < \Theta_r$ .

Em geral, os parâmetros de ajuste dos três modelos para o conjunto de dados experimentais II apresentaram erros menores em comparação com o conjunto I. Apesar dos erros maiores nos parâmetros de ajuste realizados no conjunto I, os resultados obtidos mostram uma evolução com o intervalo de temperatura em razoável concordância com o conjunto II.

Para uma análise da correlação dos resultados obtidos com a densidade de fônons do *GaAs*, temos que considerar uma correção para o valor  $\Theta_p$  de acordo com a relação

$\Theta_{ef} \equiv \langle \varepsilon/k_B \rangle = \Theta_p [1,152 + 0,145 \ln(p - 1,7)]$  [53]). Com essa correção, o valor de  $\Theta_p$  cresce de 10% a 20%, considerando o intervalo  $280 \text{ K} < T < 974 (957) \text{ K}$  e leva a valores praticamente iguais aos obtidos para  $\Theta_r$ . Os valores de  $k_B \Theta_i$  ( $i = B, p$  efetivo, r), considerando o ajuste para o valor limite de temperatura, devido à correção, variam entre 22,2 meV ( $\Theta_B$  do conjunto I) a 27,8 meV ( $\Theta_p^{ef}$  do conjunto II), como pode se ver na Tabela 9. Os valores obtidos para  $\Theta_i$  dos dois conjuntos, situam-se abaixo da energia de corte do ramo dos fônons acústicos longitudinais (LA) no espectro de fônons ( $\varepsilon_{LA} = 28 \text{ meV}$ ) confirmando o efeito predominante dos fônons LA para o decréscimo do “gap” com a temperatura.

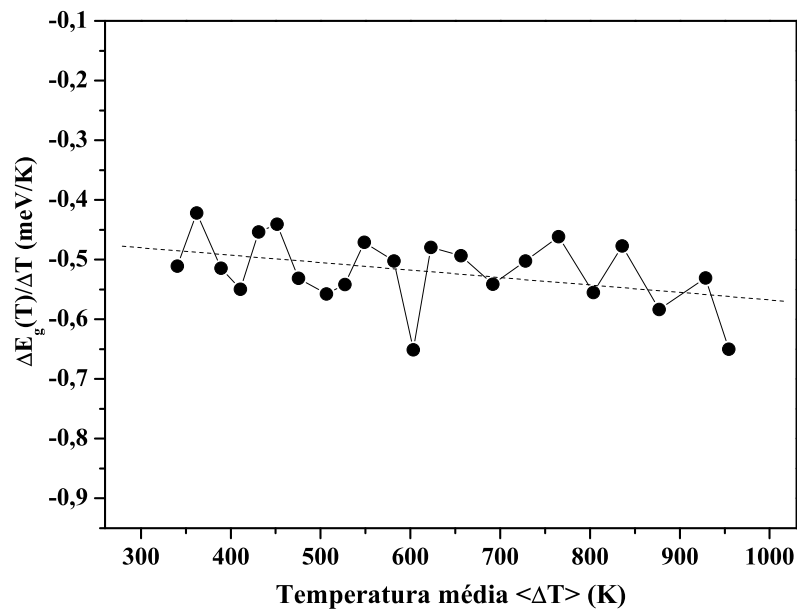
Análises complementares, expandindo o intervalo de temperatura até  $T \sim 1179 \text{ K}$ , para os modelos de Viña [26] e Pässler- $\rho$  [45], empregando os dados de Beaudoin et al [243], obtidos com o mesmo procedimento experimental que o usado por Johnson et al [59], mostraram não haver tendência de maior crescimento do parâmetro  $a_i$  (que corresponde, em módulo, ao valor de  $\Delta E(0)$ ), estabilizando-se entre  $\sim 75 \text{ meV}$  (Viña) e  $\sim 79 \text{ meV}$  (Pässler- $\rho$ ). Os valores de  $\Delta E(0)$  obtidos pelo método de extrapolação linear do “gap” de energia a altas temperaturas para  $T = 0 \text{ K}$  [48,52,58], diferem de trabalho para trabalho na literatura. Como mencionamos anteriormente, a escassez de dados experimentais sistemáticos da variação do “gap” de energia com a temperatura em regiões de temperaturas superiores à ambiente é um obstáculo importante, impondo dificuldades para a análise de  $E_g(T)$  em grande parte dos materiais. Devido à dispersão dos resultados para  $\Delta E(0)$  de ambos os procedimentos (extrapolação da dependência linear do “gap” de energia a altas temperaturas para  $T = 0 \text{ K}$  e a dependência do “gap” de energia com a massa isotópica) a dependência linear de  $E_g(T)$  a altas temperaturas, normalmente condicionada à região de temperaturas onde  $T \gg \Theta_D$ , ou não é atingida formalmente, ou como alertado por Cardona e Thewalt [48], efeitos anarmônicos da interação elétron-fônon levam a termos de maior ordem em  $T$  na dependência do “gap” de energia com a temperatura. A escolha do limite de temperatura para o qual se supõe a dependência do “gap” com a temperatura como linear é, portanto, arbitrária, podendo fornecer valores para  $\Delta E(0)$ , calculados a partir da Equação (6.1-2), incorretos.

Os resultados de Johnson et al [59] permitem, ainda, à parte eventuais críticas pelo procedimento de obtenção do “gap” de energia via cauda de Urbach, uma análise mais sistemática da variação do “gap” de energia do *GaAs* em função da temperatura. Usando o método de diferenças finitas para analisar os dados experimentais de  $E_g(T)$  obtidos por

Johnson et al [59] na região de altas temperaturas, é possível inspecionar se o “gap” de energia varia linearmente com a temperatura, através da expressão:

$$\alpha_n^{\text{exp}} = \frac{\Delta E_g(T)}{\Delta T} = \frac{E_g(T_n) - E_g(T_{n-1})}{T_n - T_{n-1}} \quad (6.1-3)$$

com  $T_n$  e  $T_{n-1}$ , caracterizando valores de temperatura consecutivos e  $E_g(T_n)$ ,  $E_g(T_{n-1})$ , são os valores experimentais consecutivos do “gap” de energia.  $\alpha_n^{\text{exp}}$  corresponde à variação do “gap” de energia com a temperatura. Portanto, a variação desse parâmetro com a temperatura significa um comportamento não-linear de  $E_g(T)$  na região de altas temperaturas. Na Figura 58 mostramos a variação de  $\Delta E_g(T)/\Delta T$  em função da temperatura média de cada intervalo  $\Delta T$ , a partir dos dados de Johnson et al [59].



**Figura 58** – Variação da dependência do “gap” energia do GaAs com a temperatura com relação à variação de temperatura no intervalo de ~330 – ~957 K. A variação é obtida tomando-se o valor da diferença entre  $E_g(T)$  em duas temperaturas consecutivas e dividindo-a pela diferença entre estas temperaturas. O valor de  $T$  no eixo das abscissas é tomado como o valor médio entre as duas temperaturas correspondentes.

Em média, no intervalo de 330 K a 957 K, o valor de  $\alpha_n^{\text{exp}}$  decresce de aproximadamente -0,47 a -0,55 meV/K. Esta é uma variação relativamente forte (~17%) principalmente considerando-se a literatura existente, onde o comportamento previsto para  $E_g(T)$  a altas temperaturas é linear. Isso mostra que os dados experimentais de  $E_g(T)$ , mesmo no limite de altas temperaturas, apresentam uma pequena curvatura que não pode ser

desprezada nas análises. Esse comportamento não linear já tinha sido evidenciado por Bludau et al [57] empregando polinômios de grau 2 para o ajuste do “gap” indireto do *Si* no intervalo de temperatura de 2 K a 300 K. Em grande parte dos trabalhos publicados na literatura, portanto, a extrapolação para baixas temperaturas a partir da aproximação linear a altas temperaturas tende a ser feita com um certo grau de arbitrariedade. Isso pode explicar parte dos contrastes observados ao se comparar os valores da energia de ponto zero obtidos pelos diferentes procedimentos experimentais. A análise dos resultados de Johnson et al [59] permitiu visualizar pela primeira vez, de acordo com nosso conhecimento, para o *GaAs*, o comportamento não linear de  $E_g(T)$  a altas temperaturas. Estudos experimentais mais sistemáticos explorando a região de altas temperaturas ( $T \gg \Theta_D$ ) ainda devem, entretanto, ser melhor desenvolvidos.

No estudo feito nessa seção, observamos que existem vários modelos de ajuste baseados em propriedades físicas como a distribuição estatística de Bose-Einstein, mas que são pouco utilizados na caracterização de materiais semicondutores, principalmente os de Pässler. A aplicação desses modelos no ajuste de  $E_g(T)$  do *GaAs* “bulk” mostrou que os parâmetros de ajuste são muito sensíveis ao  $T_{max}$  no intervalo de temperatura empregado, especificamente para  $T < 450$  K para o modelo de Viña e  $T < 360$  K para o modelo Pässler tipo- $p$  e tipo- $\rho$ . Isso explica a série de valores contraditórios de  $\Delta E(0)$  encontrados na literatura. Para se obter valores confiáveis de  $\Delta E(0)$  por meio de extrapolação linear de  $E_g(T)$  é necessário um bom número de dados experimentais na região de altas temperaturas, além de métodos e condições experimentais semelhantes. Porém, dados experimentais sistemáticos de  $E_g(T)$  do *GaAs* “bulk” na região de altas temperaturas são precários, levando à grande dispersão de valores de  $\Delta E(0)$ .

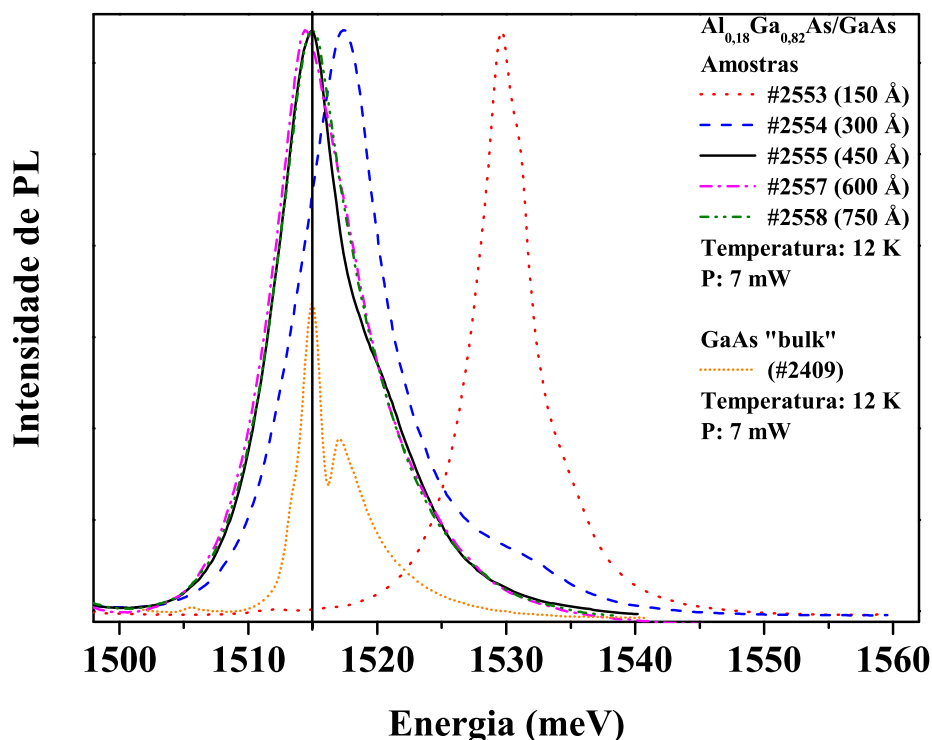
O agrupamento de dados experimentais que fizemos aqui e a análise dos modelos mais relevantes contribuem de forma expressiva para essa discussão. Utilizando o conjunto de dados I para os ajustes, obtivemos resultados em boa concordância com os obtidos para o conjunto II, o qual fornece resultados mais fidedignos. O emprego dos dados experimentais do conjunto II na região de altas temperaturas, que correspondem aos dados experimentais obtidos por Johnson et al [59], nos permitiu verificar que o comportamento linear de  $E_g(T)$ , por vezes adotado para representar o comportamento do “gap” de energia a altas temperaturas, é inexato, sendo uma das fontes de erros na descrição de  $E_g(T)$  na região de altas temperaturas na maioria dos trabalhos apresentados na literatura.

## 6.2 ESTUDO DO EFEITO DE CONFINAMENTO NO COMPORTAMENTO DA INTERAÇÃO ELÉTRON-FÔNON, ATRAVÉS DA ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE AJUSTE DO MODELO PÄSSLER-*P* EM POÇOS QUÂNTICOS

Para o estudo do confinamento realizamos medidas da energia de recombinação excitônica pela técnica de fotoluminescência no intervalo de 12 K a 100 K e potência de excitação de 7 mW. As medidas foram feitas em *GaAs* “bulk” e poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  com concentração de alumínio de 18% e variação da largura do poço entre 150 Å e 750 Å. Com a potência de excitação de 7 mW as flutuações de potencial são blindadas (Figura ) e obtemos, portanto, curvas da variação da energia de transição excitônica com a temperatura sem o comportamento anômalo e podemos, ainda, fazer uma comparação direta com os resultados obtidos por da Silva et al [79], que utilizaram em seu trabalho a potência de 7 mW. O intervalo de temperatura definido (12 K – 100 K) permite isolar somente a contribuição dos fônons acústicos em  $E_{exc}(T)$ , uma vez que os fônons ópticos tornam-se mais significativos a partir de ~150 K [83]. Nesse intervalo os efeitos da dilatação térmica também podem ser desprezados. As curvas de  $E_{exc}(T)$  obtidas tanto para o “bulk” quanto para os poços quânticos, foram ajustadas pelo modelo Pässler-*p* [31] e os parâmetros de ajuste obtidos foram comparados sistematicamente entre o poço e o “bulk”. Uma análise teórica foi feita, ainda, utilizando cálculos da dimensionalidade do sistema com o modelo proposto por Mathieu et al [86].

### 6.2.1 Análise dos Espectros de Fotoluminescência

Na Figura 59 são mostrados os espectros de fotoluminescência (PL) a temperatura de 12 K e potência de excitação de 7 mW das amostras utilizadas neste estudo, a posição em energia dos picos foi obtida por deconvolução dos espectros de PL.



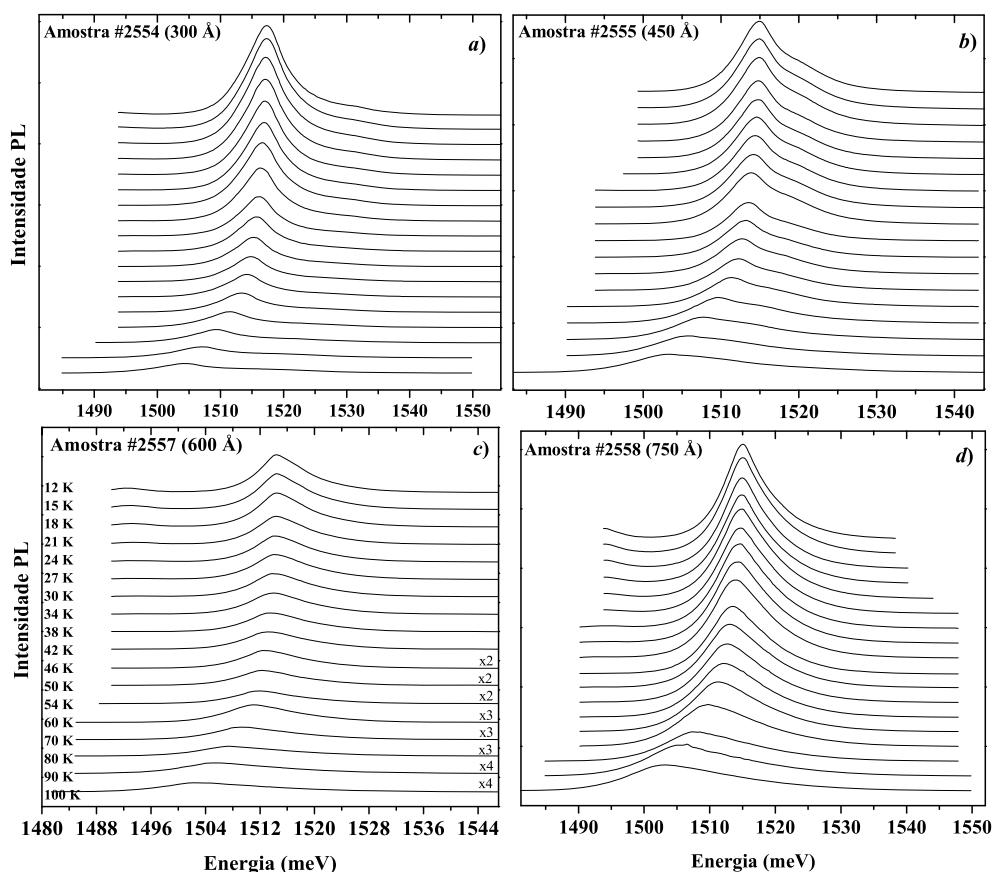
**Figura 59** – Espectros de fotoluminescência a temperatura de 12 K e potência de 7 mW da amostra #2409 (GaAs “bulk”) e dos poços quânticos de  $\text{Al}_{0,18}\text{Ga}_{0,82}\text{As}/\text{GaAs}$  com diferentes espessuras. A linha vertical indica a posição do pico relacionado à transição excitônica da amostra #2409.

O espectro da amostra #2553 (150 Å) apresenta dois picos em 1529,7 e 1530,8 meV, com uma diferença em energia de aproximadamente 1,1 meV. As amostras #2554 a #2558 apresentam um espectro mais simples, com um pico intenso bem visível. Para o poço com 300 Å de espessura (amostra #2554) a energia do pico principal é de aproximadamente 1517,4 meV (P1) e para o poço com 450 Å de espessura (amostra #2555), aproximadamente 1515,1 meV (P1). Nessas duas amostras é observado ainda um ombro do lado de maior energia, em  $\sim 1530,3$  meV (P2) na amostra #2554 e  $\sim 1520,0$  meV (P2) na amostra #2555. Nos poços quânticos com espessuras de 600 Å (amostra #2557) e 750 Å (amostra #2558) observamos que os espectros de PL se sobrepõem em  $\sim 1514,9$  meV (P1). É apresentado ainda, com menor intensidade na Figura 59, o espectro da amostra “bulk” de *GaAs* (amostra #2409) cujo pico de emissão, relacionado a éxcitons [73], situa-se em 1514,9 meV. A proximidade da energia do pico de emissão das amostras de poços quânticos com  $L_z \geq 600$  Å com a energia de éxcitons no *GaAs* “bulk”, sugere que nesses poços quânticos os picos estejam relacionados com a transição de éxcitons de buraco pesado.

A seguir apresentamos a análise dos espectros das amostras #2554, #2555, #2557 e #2558. A amostra #2553, devido à maior complexidade do espectro de fotoluminescência, será analisada separadamente.

**a. Análise do espectro de fotoluminescência das amostras #2554 (300 Å), #2555 (450 Å), #2557 (600 Å) e #2558 (750 Å)**

Na Figura 60 apresentamos os espectros de fotoluminescência das amostras #2554 (a), #2555 (b), #2557 (c) e #2558 (d), em função do aumento da temperatura ( $12\text{ K} < T < 100\text{ K}$ ) para a potência de excitação de 7 mW.



**Figura 60** – Espectros de fotoluminescência das amostras #2554 ( $L_z = 300\text{ Å}$ ), #2555 ( $L_z = 450\text{ Å}$ ), #2557 ( $L_z = 600\text{ Å}$ ) e #2558 ( $L_z = 750\text{ Å}$ ) com a variação da temperatura para a potência de 7 mW.

Nessa figura observamos o comportamento típico de decréscimo da energia da transição excitônica com o aumento da temperatura.

- **Comparação com resultados teóricos e da literatura**

Na Tabela 10 são mostrados os dados experimentais dos picos de emissão e os valores teóricos das energias das transições excitônicas de buraco pesado (n1-hh1) e leve (n1-lh1) nos poços com 300 Å, 450 Å, 600 Å e 750 Å e a transição inter-banda de buraco leve (e1-lh1) no poço com 300 Å. Nesta tabela é mostrada, ainda, a energia de ligação excitônica calculada pelo modelo de Mathieu et al [86].

De uma maneira geral, os resultados teóricos ficaram próximos dos valores experimentais, sendo a maior diferença observada para a amostra #2554 (2 meV). Essa diferença é aceitável uma vez que os resultados teóricos são baseados em várias simplificações e aproximações nos parâmetros utilizados nos cálculos como, por exemplo, a constante dielétrica e a massa efetiva dos portadores, e a ausência de possíveis correções adicionais relevantes para o cálculo da energia de ligação excitônica, entre outras. Os nossos dados experimentais e os resultados teóricos estão, portanto, com boa concordância, permitindo a identificação das recombinações.

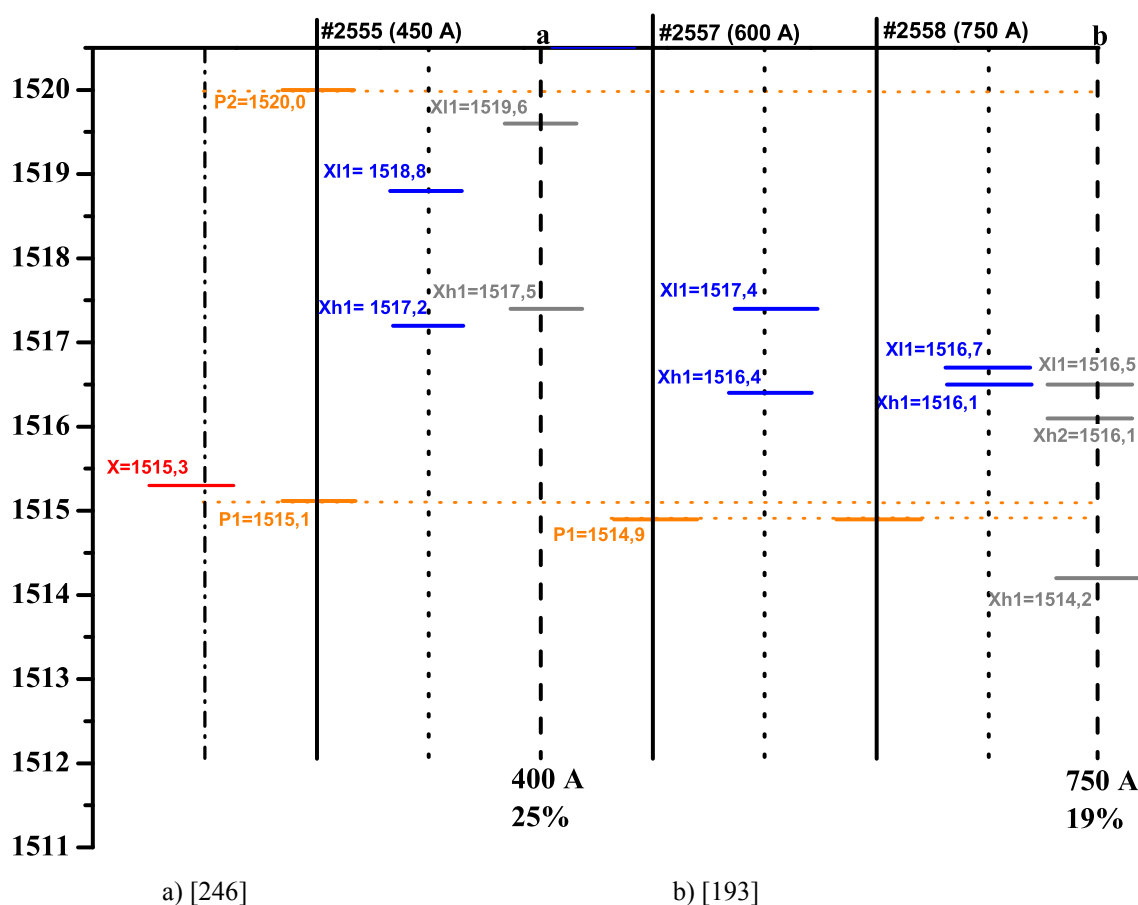
**Tabela 10** – Energia de transição inter-banda de buraco leve (e1-lh1), energias de transição excitônica de buraco pesado – n-hh e de buraco leve – n-lh) e a energia de ligação excitônica  $E_{\eta}$ , para o primeiro nível excitônico; e os dados experimentais da emissão das amostras #2554, #2555, #2557 e #2558.

<i>L<sub>z</sub> - Espessura do poço (Å) (amostra)</i>	<i>Transição</i>	<i>Energia de transição (meV) Experimental</i>	<i>Energia de transição (meV) Teórica</i>	<i>Energia de ligação (meV)</i>
300 (#2554)	e1-lh1	1530,3	1530,0	---
	n1-hh1	1517,4	1519,4	-5,7
450 (#2555)	n1-hh1	1515,1	1517,2	-5,0
	n1-lh1	1520,0	1518,8	-4,8
600 (#2557)	n1-hh1	1514,9	1516,4	-4,5
750 (#2558)	n1-hh1	1514,9	1516,1	-4,3

Para uma análise mais sistemática fizemos uma revisão bibliográfica buscando dados experimentais sobre possíveis emissões em amostras com espessura no intervalo ( $150 \text{ \AA} \leq L_z \leq 750 \text{ \AA}$ ). Na Figura 61 (amostra #2554) e Figura 62 (amostras #2555, #2557 e #2558) são mostrados dados experimentais obtidos na literatura (linhas verticais tracejadas), para poços quânticos semelhantes a cada uma das amostras estudadas neste



de alumínio de 25%, é caracterizada como tendo em 1517,6 meV uma emissão relacionada a éxcitons de buraco pesado, valor muito próximo ao obtido em nossa amostra (1517,4 meV). Além disso, os valores da energia de transição excitônica calculados pelo modelo de Mathieu et al [86] para a nossa amostra, estão em bom acordo com nossos resultados. Esses resultados nos levam a caracterizar o pico em 1517,4 meV na amostra #2554 (300 Å) (P1) como estando também relacionado a éxcitons de buraco pesado.



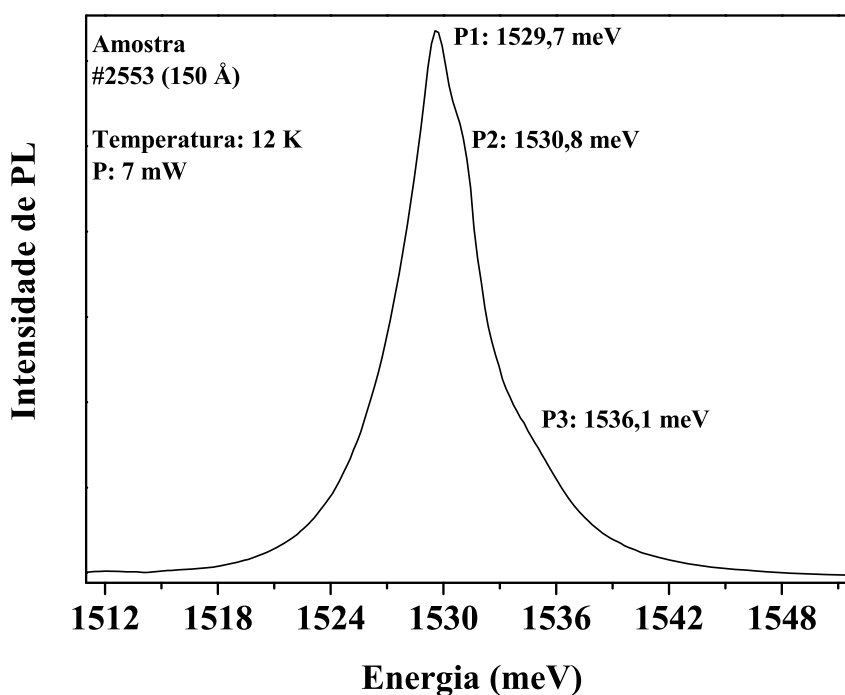
**Figura 62** – Energias de transição das amostras #2555, #2557 e #2558 (linha vertical contínua - Laranja), resultados teóricos (linha vertical pontilhada - Azul), resultados encontrados na literatura (linhas verticais tracejadas - Cinza) e o “gap” de energia do GaAs como referência (linha vertical ponto-tracejada - Vermelho).

Na Figura 62, com respeito às amostras #2555 (450 Å), #2557 (600 Å) e #2558 (750 Å) não encontramos uma grande quantidade de artigos publicados utilizando amostras com espessuras e concentração de alumínio similares. Contudo, a semelhança nos valores e no comportamento dos picos observados com o obtido para o *GaAs* “bulk” aliada ao bom acordo com os resultados teóricos, nos levam a caracterizar os picos em ~1514,9 meV

como sendo éxcitons de buraco pesado. A seguir apresentamos a análise da amostra #2553 (150 Å).

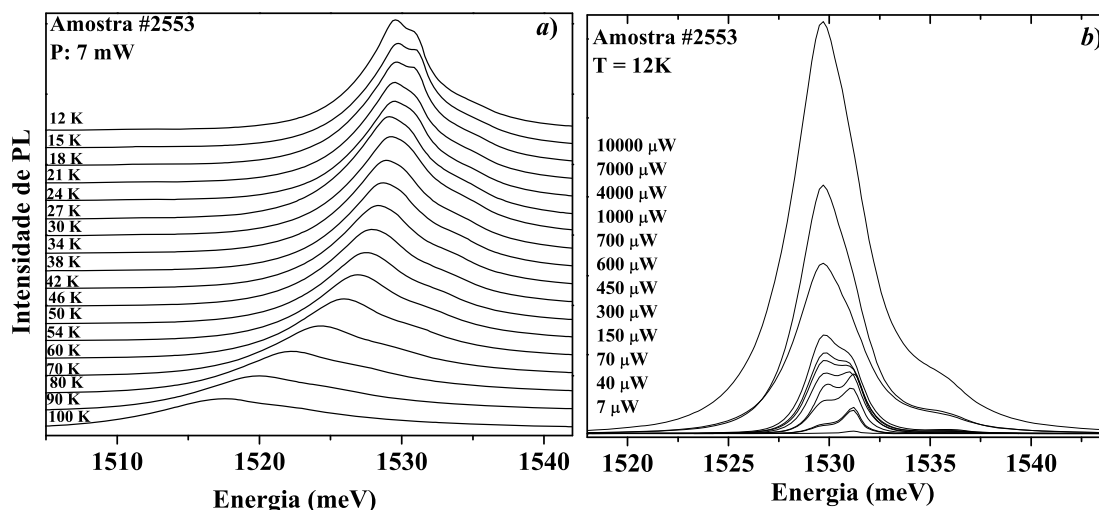
**b. Análise do espectro de fotoluminescência da amostra #2553 (150 Å)**

A presença de dois picos sobrepostos no espectro da amostra #2553 (150 Å), um em 1529,7 meV (P1) e outro em 1530,8 meV (P2) (valores de energia obtidos da deconvolução do espectro de PL), exige uma análise pormenorizada para caracterizá-los. Na Figura 63 mostramos o espectro de fotoluminescência da amostra #2553 à temperatura de 12 K e potência de excitação de 7 mW. Observam-se, além dos dois picos: P1 e P2, um pico de baixa intensidade em 1536,1 meV (P3). Os picos P1 e P2 apresentam uma diferença em energia de aproximadamente 1,1 meV e a diferença entre P1 e P3 é de 5,3 meV.



**Figura 63** – Espectro de fotoluminescência da amostra #2553 (150 Å) à temperatura de 12K e potência de excitação de 7 mW.

Na Figura 64 apresentamos os espectros de fotoluminescência da amostra #2553 em função do aumento da temperatura para a potência de excitação de 7 mW (Figura 64a) e em função da potência de excitação para a temperatura de 12 K (Figura 64b).



**Figura 64** – Espectros de fotoluminescência da amostra #2553 ( $L_z = 150 \text{ \AA}$ ); a) com a variação da temperatura para a potência de 7 mW; b) com a variação da potência a temperatura de 12 K.

Observa-se na Figura 64a que a intensidade do pico P1 decresce mais rapidamente que a intensidade do pico P2 com o aumento da temperatura, desaparecendo em aproximadamente 30 K, enquanto que o pico P2 é ainda visível à temperatura de 100 K. O pico P3 não é visível a baixas temperaturas, aparecendo a partir de 21 K e aumentando sua intensidade e alargando-se com o aumento da temperatura. Com o aumento da potência de excitação (ver Figura 64b) notamos que em regime de baixa potência de excitação o pico P1 é menos intenso que o pico P2. Com o aumento da potência, P1 cresce mais fortemente que P2 e em  $\sim 450 \mu\text{W}$  ocorre uma inversão em intensidade entre esses dois picos. A baixas potências de excitação o pico P3 é pouco evidente, mas cresce com o aumento da potência e a partir de  $4000 \mu\text{W}$  torna-se largo e de difícil identificação. Com relação aos picos P1 e P2 existem três distintos fenômenos físicos que podem estar relacionados: flutuação de monocamadas [249], impurezas e Éxcitons ligados [211,246] e biéxcitons [250,251].

- *Flutuação de monocamadas*

Flutuações de monocamadas levam à formação de dois ou mais mini-poços com espessuras levemente diferentes, acarretando em dois ou mais estados eletrônicos e de buracos com pequena diferença em energia entre si. No caso da amostra #2553 os picos P1 e P2 podem estar relacionados à formação de dois mini-poços. No entanto, segundo cálculos teóricos, para que tenhamos uma diferença em energia de  $\sim 1,1 \text{ meV}$  num poço como o nosso ( $150 \text{ \AA}$ ,  $x = 0,18$ ), são necessárias flutuações de aproximadamente 3 monocamadas, o que equivale a uma diferença de espessura de aproximadamente  $8,4 \text{ \AA}$ . Esse possível erro no

controle de crescimento da amostra é considerado grande para a técnica de MBE, uma técnica de crescimento de alta precisão e, portanto, esta é uma possibilidade remota e descartamos, assim, esta hipótese.

- *Éxcitons ligados*

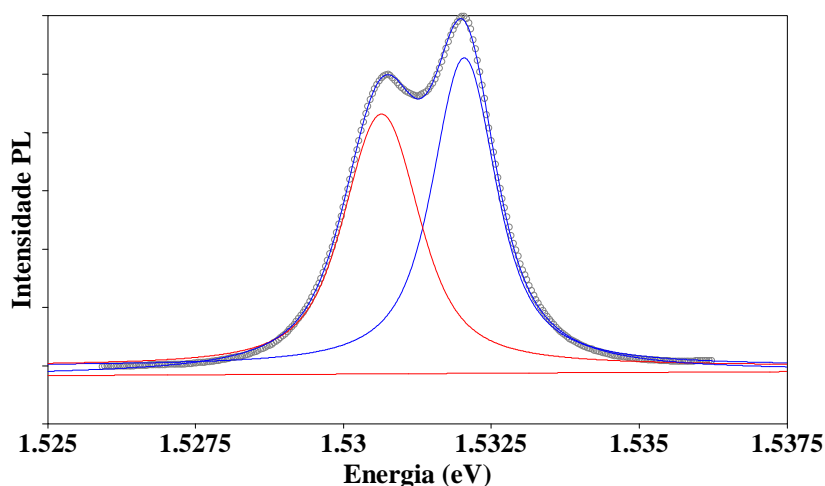
A incorporação de impurezas indesejadas em crescimento por MBE é difícil de ser evitada e, portanto, podem ocorrer transições relacionadas à éxcitons ligados, cuja intensidade é comparável ou maior que a intensidade do éxciton livre. A energia de ligação de éxcitons ligados depende de fatores como a impureza presente e sua posição no poço quântico, porém de forma geral, esta energia é maior que a energia de ligação de estruturas chamadas de biéxcitons (complexos formados por dois éxcitons – veremos estas estruturas na próxima hipótese). Segundo cálculos realizados por Kleinman et al [252] em poços quânticos de  $Al_{1-x}Ga_xAs/GaAs$ , para um poço com 171 Å de espessura a energia de ligação de biéxcitons é de aproximadamente 1 meV e de éxcitons ligados 3,5 meV. As características fundamentais de éxcitons ligados a impurezas são: *a)* a dissociação de sua ligação com o aumento da temperatura, decrescendo, portanto, a sua intensidade rapidamente; *b)* a saturação com o aumento da potência devido à menor densidade de estados com relação aos éxcitons livres [250,252,253].

Analisando a Figura 64a vemos que o comportamento do pico P1 é condizente com o de éxcitons ligados, pois este diminui em intensidade rapidamente em comparação ao pico P2. No entanto, o comportamento com o aumento da potência é diferente. Como pode ser visto na Figura 64b, o pico P1 cresce fortemente com o aumento da potência, enquanto P2 cresce menos intensamente. Vemos, então, que o comportamento do pico P1 é diferente do esperado para éxcitons ligados a impurezas, uma vez que estes deveriam saturar e estabilizar sua intensidade com o aumento da potência. Assim, esta hipótese também pode ser descartada.

- *Biéxcitons*

Biéxcitons são estruturas formadas por dois éxcitons ligados entre si, originando níveis com energia menor que a dos níveis excitônicos. Segundo a literatura, biéxcitons possuem energia de ligação em torno de 1 meV para poços com espessura de ~150 Å [250,251]. Com essa relativamente pequena energia de ligação, biéxcitons são basicamente observados em baixas temperaturas, uma vez que o aumento de  $T$  provoca a dissociação do complexo biexcitônico devido ao aumento da agitação térmica e a intensidade da transição biexcitônica tende a decrescer mais rapidamente que a da transição excitônica. Com o

aumento da potência de excitação ( $P$ ), a população de éxcitons no semiconductor cresce de forma linear, promovendo a formação de biéxcitons, os quais crescem de forma super-linear com o aumento de  $P$  [250-254]. Como podemos notar na Figura 64b com o aumento da potência o pico P1 cresce mais rapidamente que o pico P2. Essa não é uma característica de emissões relacionadas a impurezas, e julgamos que esta é uma hipótese inadequada. Para analisarmos quantitativamente o comportamento superlinear do biéxciton e linear do éxciton, realizamos a deconvolução dos espectros de fotoluminescência para cada potência de excitação para obter a intensidade integrada de cada pico. Na Figura 65 mostramos o ajuste da forma de linha dos espectros utilizando funções Voigt de área ( $G/L$ ) para uma das potências empregadas no estudo.



**Figura 65** – Deconvolução do espectro da amostra #2553 a 12 K e potência de excitação de 300  $\mu\text{W}$ .

Os dados experimentais foram plotados em um gráfico de  $I \times P$ , sendo  $I$  a intensidade integrada de fotoluminescência e  $P$  a potência de excitação, e ajustados por uma expressão do tipo (ver Figura 66):

$$I \propto P^k$$

O intervalo de valores de  $k$  pode auxiliar na interpretação da natureza das transições. Segundo a literatura [250-254] para  $k > 1$ , temos biéxciton, enquanto  $k \approx 1$ , temos éxcitons.

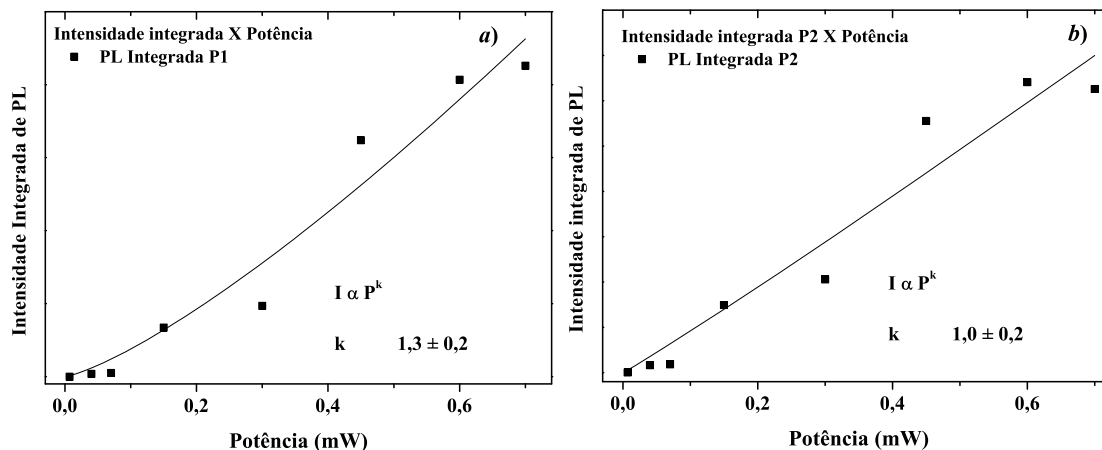


Figura 66 – Ajuste da intensidade integrada de PL em função da potência. (a) Pico P1; (b) Pico P2.

Fazendo o ajuste para os dois picos obtemos:

P1:  $k \sim 1,3$

P2:  $k \sim 1,0$

Com este resultado vemos que o pico P1 tem um comportamento superlinear com a potência, enquanto o pico P2 tem um comportamento linear. Nossos resultados para os dois picos indicam, portanto, que o pico P1 está relacionado à biéxcitons e o pico P2 à éxcitons. A seguir fazemos uma análise comparativa com valores teóricos utilizando o modelo de Mathieu et al [87].

- **Comparação com resultados teóricos e da literatura**

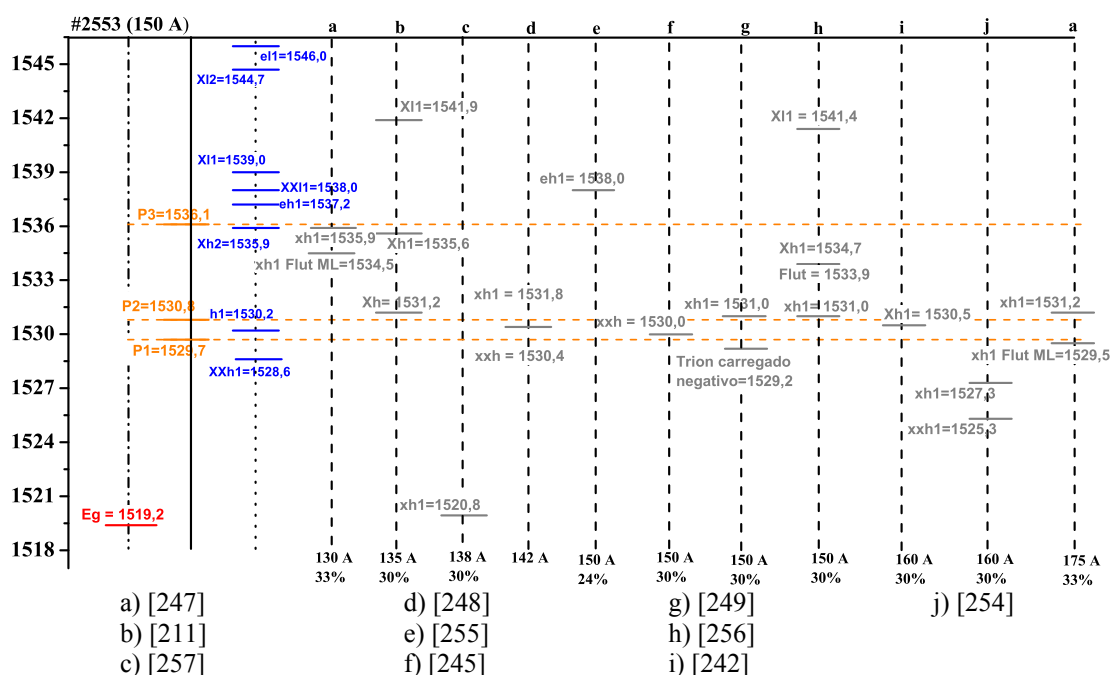
Na Tabela 11 são mostradas as energias dos picos observados na amostra #2553 e a energia das transições excitônicas e biexcitônicas de buraco leve – lh1 e pesado – hh1 para um poço quântico de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  com concentração de alumínio de 18% e largura de 150 Å, calculadas pelo modelo de Mathieu et al [87]. São mostradas também, as energias de ligação do éxciton, segundo Mathieu et al [87], e as energias de ligação do biéxciton, segundo Singh et al [255].

**Tabela 11** – Energia de Transição e de ligação excitônica (X) e biexcitônica (XX) no poço de 150 Å com  $x = 0,18$ , para o primeiro e segundo nível de buraco pesado (hh) e leve (lh).

<i>Transição</i>	<i>Energia de transição (meV) Experimental</i>	<i>Energia de transição (meV) Teórica</i>	<i>Energia de ligação (meV)</i>
n1-hh1(X)	1530,8	1530,2	-7,4
n2-hh1(X)		1535,9	-1,3
n1-lh1(X)	1536,1	1539,5	-6,7
n2-lh1(X)		1544,9	-1,3
n1-hh1(XX)	1529,7	1528,6	-1,6
n2-hh1(XX)		1535,6	-0,3
n1-lh1(XX)		1538,0	-1,5
n2-lh1(XX)		1544,6	-0,3

Os valores teóricos estão em muito bom acordo com a energia dos picos observados, tanto para éxcitons quanto para os biéxcitons. Na Figura 67 são mostrados os valores de energia correspondentes a poços com larguras em torno de 150 Å de alguns textos encontrados na literatura (linhas verticais tracejadas), os valores de energia da nossa amostra (#2553 – linha vertical contínua), valores teóricos (linha vertical pontilhada) e o “gap” do material *GaAs* “bulk” (linha vertical ponto-tracejada) como referência.

A boa concordância entre os resultados experimentais encontrados na literatura, os valores obtidos teoricamente pelo modelo de Mathieu et al [87] e os nossos dados experimentais, deixa evidente que os picos em 1529,7 meV e em 1530,3 meV obtidos em nossa amostra, estão relacionados à biéxcitons e éxcitons, respectivamente. Não foi encontrado na literatura resultados que coincidam com o valor de energia de P3, contudo de acordo com seu comportamento e com os valores teóricos é razoável afirmar que se trata de uma transição excitônica de buraco leve (n1-lh1).



**Figura 67** – Energias da amostra #2553 (linha vertical contínua - Laranjada), resultados teóricos (linha vertical pontilhada - Azul), resultados encontrados na literatura para poços com espessura em torno de 150 Å (linhas verticais tracejadas - Cinza) e o “gap” de energia do GaAs como referência (linha vertical ponto-tracejada - Vermelho).

Na Tabela 12 mostramos um resumo da caracterização dos picos encontrados nas cinco amostras de poços quânticos.

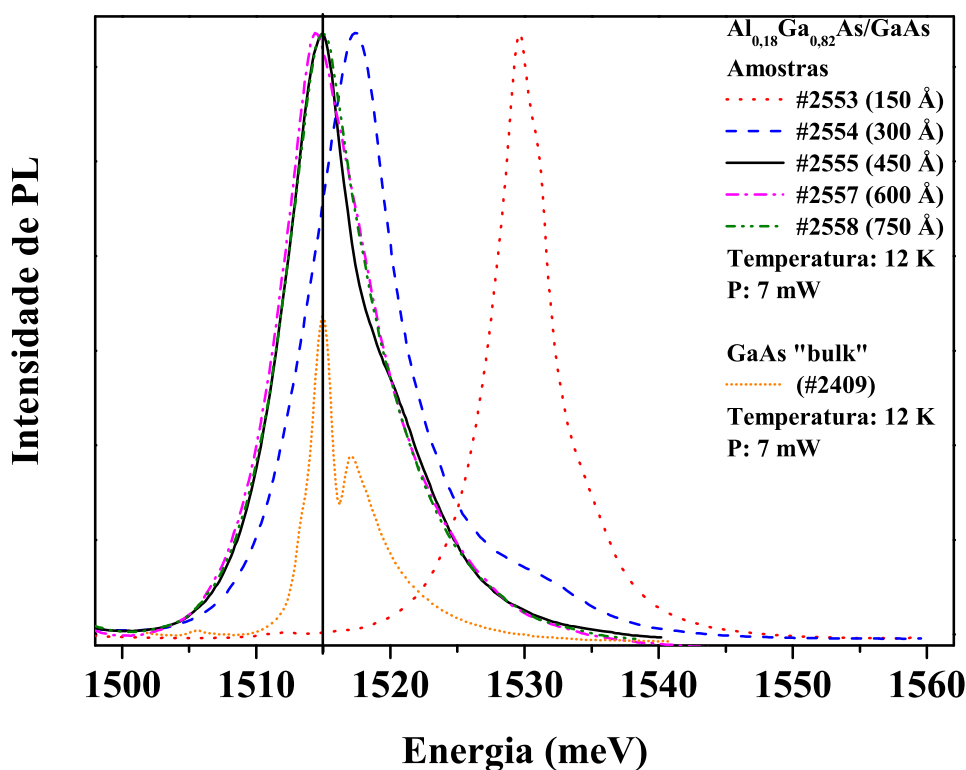
**Tabela 12** – Relação dos picos das amostras de poços quânticos e a transição óptica associada

<i>Amostra</i>	<i>Pico – Energia (meV)</i>	<i>Transição</i>	
#2553 (150 Å)	P1	1529,7	Biéxciton de buraco pesado
	P2	1530,8	Éxciton de buraco pesado
	P3	1536,1	Éxciton de buraco leve
#2554 (300 Å)	P1	1517,5	Éxciton de buraco pesado
	P2	1530,3	Éxciton de buraco leve
#2555 (450 Å)	P1	1515,1	Éxciton de buraco pesado
	P2	1520,0	Éxciton de buraco leve
#2557 (600 Å)	P1	1514,9	Éxciton de buraco pesado
#2558 (750 Å)	P1	1514,9	Éxciton de buraco pesado

Efeito de confinamento em poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$

Na Figura 68, reproduzida a seguir, é evidente o efeito de confinamento sobre a transição excitônica nos poços quânticos, pela diferença em energia entre o pico da

recombinação excitônica do *GaAs* “bulk” (amostra #2409) e o correspondente pico no poço quântico com espessura de 300 Å (amostra #2554) observado em 1517,4 meV.



**Figura 68** – Espectros de fotoluminescência a temperatura de 12 K e potência de 7 mW da amostra #2409 (*GaAs* “bulk”) e dos poços quânticos de  $\text{Al}_{0,18}\text{Ga}_{0,82}\text{As}/\text{GaAs}$  com diferentes espessuras. A linha vertical indica a posição do pico relacionado à transição excitônica da amostra #2409.

A diferença é ainda mais acentuada entre o *GaAs* “bulk” e o poço quântico com espessura de 150 Å (amostra #2553). Esses resultados revelam que o confinamento dos portadores ainda é visível nos espectros de fotoluminescência, mesmo para amostras com larguras pouco maiores que 300 Å. De acordo com a literatura, o efeito do confinamento sobre a função de onda e os níveis de energia excitônico surge quando a espessura do poço quântico é comparável ao diâmetro excitônico de Bohr ( $2r_B$ ) [71,72,74]. No caso do *GaAs* “bulk”, por exemplo, encontram-se na literatura vários valores para o diâmetro do éxciton, 300 Å [74,192], 240 Å [93] e 200 Å [71,72,193]. Para valores de  $L_z$  maiores que  $2r_B$  os efeitos de confinamento não deveriam ser mais visíveis quando comparamos a energia do pico excitônico dos poços quânticos com a do “bulk”. Porém, nossos resultados mostram que em poços quânticos de  $\text{Al}_{0,18}\text{Ga}_{0,82}\text{As}/\text{GaAs}$  somente para  $L_z = 450$  Å (ou algum valor entre 300 Å

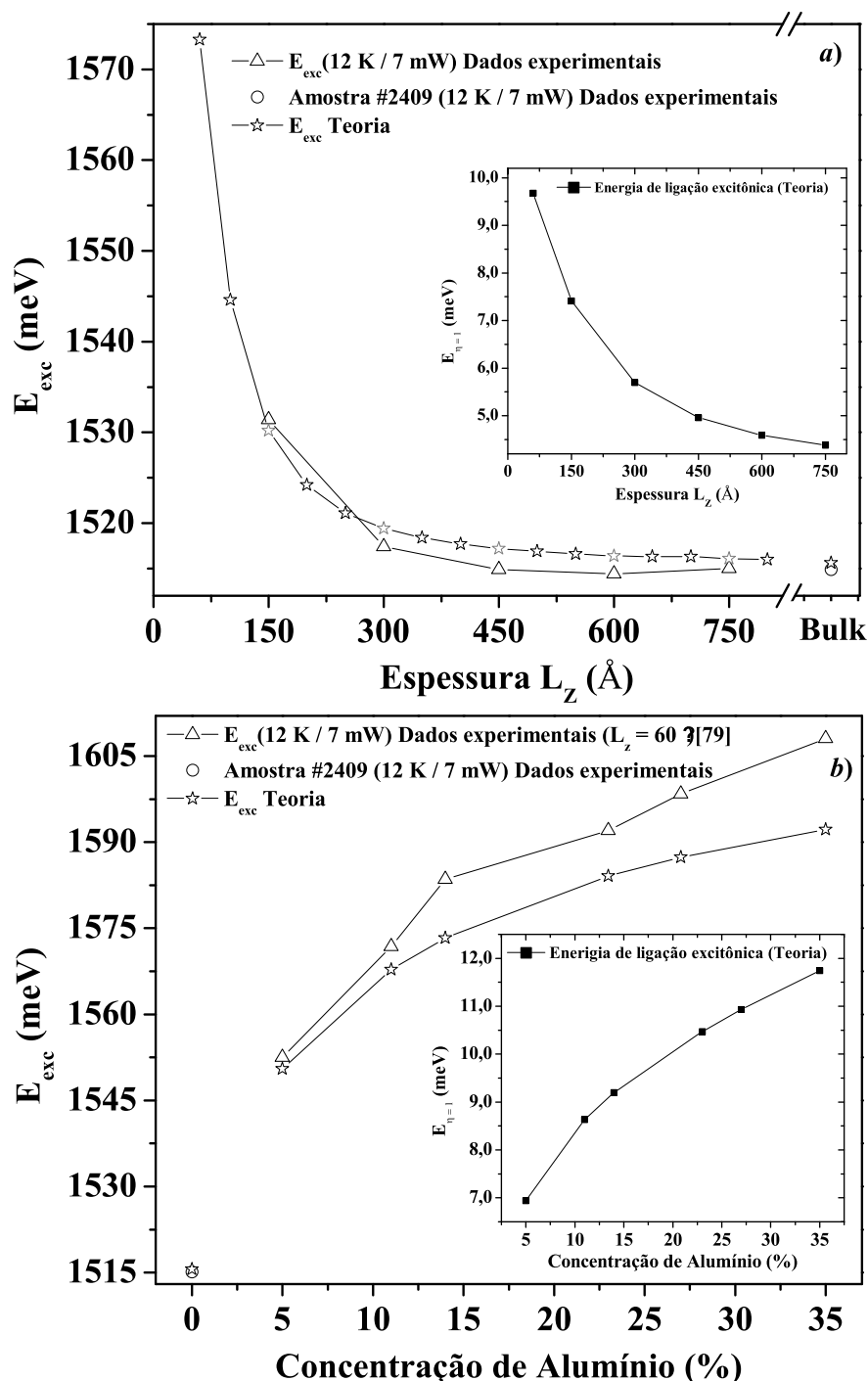
e 450 Å) o efeito do confinamento sobre a energia de recombinação excitônica torna-se imperceptível nos espectros de fotoluminescência. Em um trabalho publicado há duas décadas, Kusano et al [193] realizaram um estudo teórico e experimental em heteroestruturas de  $Al_{0,19}Ga_{0,81}As/GaAs$  com espessuras entre 750 Å e 5200 Å, por meio da análise de refletividade e fotoluminescência. Os autores verificaram que efeitos de confinamento ainda estão presentes mesmo em poços quânticos largos, pela observação de linhas discretas de luminescência em poços de 2010 Å de espessura e uma série de estruturas no espectro de refletância de amostras com espessuras de 990 Å, 2010 Å e 5200 Å, que confirmam a presença de níveis excitônicos confinados. Observaram, também, que a aplicação de campo magnético em amostras com espessuras de 990 Å e 2010 Å, provoca um comportamento dos níveis excitônicos semelhante aos efeitos do campo magnético em poços quânticos estreitos.

Na Figura 69 apresentamos dados experimentais de fotoluminescência a temperatura de 12 K, e valores teóricos da energia de transição excitônica ( $E_{exc}$ ), em função da espessura do poço quântico (Figura 69a) e da concentração de alumínio (Figura 69b). Os dados experimentais da energia de recombinação excitônica mostrados na Figura 69a foram obtidos dos poços quânticos de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  (amostras #2553 a #2558 – triângulos vazios) e do  $GaAs$  “bulk” (amostra #2409 – círculo vazio). Na Figura 69b os dados experimentais foram obtidos de poços quânticos de  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  com 60 Å de espessura (triângulos vazios), publicados por da Silva et al [79].

Os valores teóricos da recombinação excitônica (estrela vazia) em função da largura do poço e em função da concentração de alumínio foram obtidos pela expressão:

$$E_{exc} = E_1^e + E_1^{hh} + E_g - E_\eta$$

sendo  $E_1^e$  e  $E_1^{hh}$  os níveis fundamentais de elétron e buraco pesado, respectivamente, calculados para um poço quântico finito [93],  $E_g = 1519,2$  meV [73] é o “gap” do  $GaAs$  “bulk” a baixas temperaturas e  $E_\eta$  é a energia de ligação excitônica nos poços quânticos para  $\eta = 1$ , calculada pelo método de Mathieu et al [86,87].

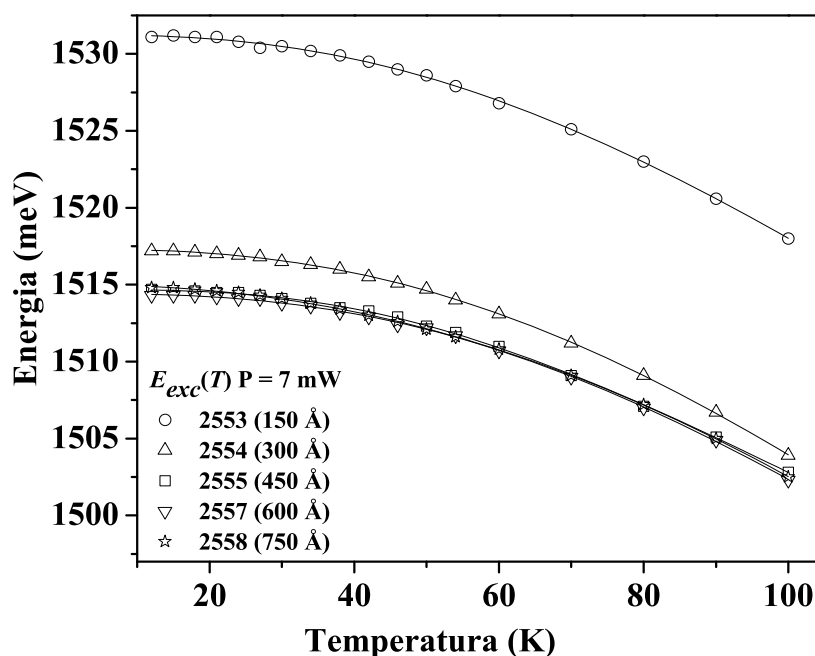


**Figura 69** – Energia de recombinação de éxciton de buraco pesado ( $E_{exc}$ ): (a) Dados extraídos dos espectros de fotoluminescência mostrados na Figura 59, (b) Dados experimentais da referência [79] ( $L_z = 60$  Å) e dados teóricos de  $E_{exc}$  (estrelas vazias) e da energia de ligação excitônica,  $E_{\eta}$ , (quadrados cheios), obtidos pelo método MLC [86,87].

A energia de transição excitônica mostra um forte decréscimo com o aumento da largura do poço no intervalo de espessura  $150 \text{ Å} \leq L_z \leq 450 \text{ Å}$ , variando de 1530,8 meV a 1515,1 meV. Para amostras com  $L_z \geq 600 \text{ Å}$ , a energia de recombinação excitônica é

praticamente constante e tem aproximadamente o mesmo valor do *GaAs* “bulk” (1514,9 meV). Esse comportamento é bem representado pelos resultados teóricos da variação da energia de recombinação excitônica com  $L_z$ . Na Figura 69b a energia de transição excitônica cresce acentuadamente devido ao aumento da concentração de alumínio na barreira e os resultados teóricos estão um pouco abaixo dos dados experimentais. A energia de ligação excitônica ( $E_\eta$ ) é mostrada em função da largura dos poços quânticos ( $L_z$ ) e da concentração de alumínio nas barreiras ( $x$ ) nas inserções da Figura 69a e da Figura 69b, respectivamente. O comportamento suave da curva da energia de recombinação excitônica e da energia de ligação excitônica em função tanto da espessura dos poços quânticos quanto da concentração de alumínio nas barreiras, não indica quais as regiões de forte e fraco confinamento, presumindo que a transição na dimensionalidade do sistema é suave. Esse resultado corrobora com o obtido por Iotti et al [74], Andreani et al [192] e Senger et al [260], em análise de vários poços quânticos de espessuras e alturas de barreiras diferentes.

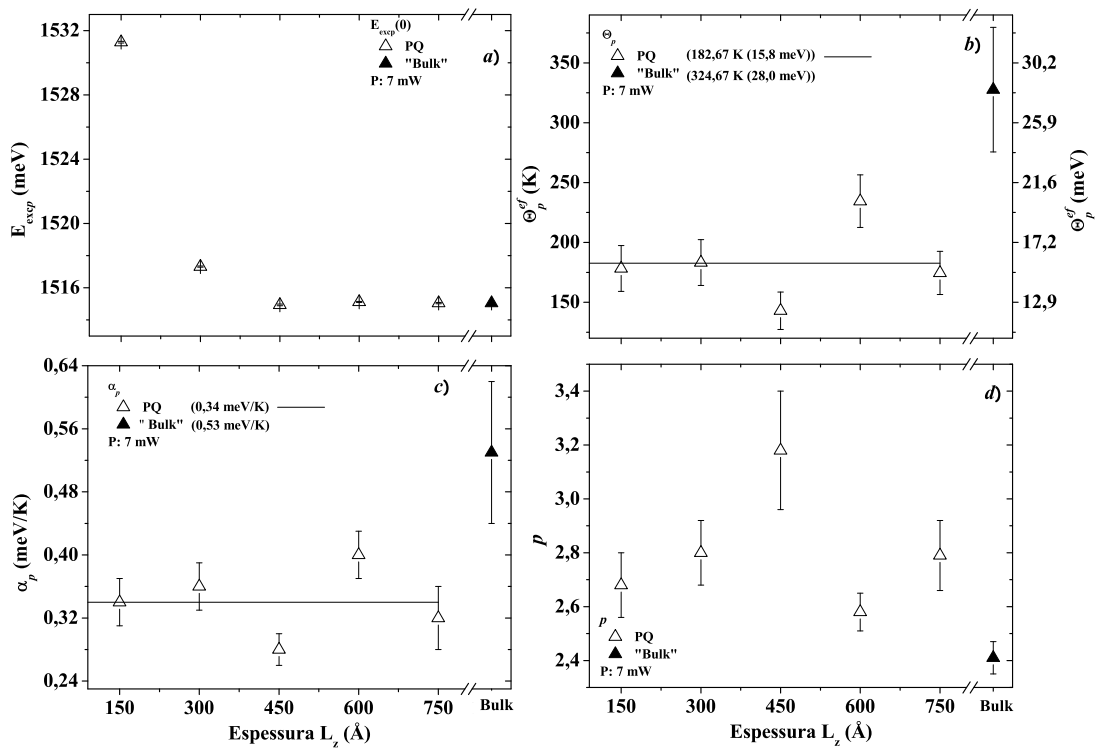
Na Figura 70 apresentamos a variação da energia de transição excitônica em função da temperatura [ $E_{exc}(T)$ ] para cada um dos poços quânticos, no intervalo de temperatura  $12\text{ K} < T < 100\text{ K}$ , e o seu ajuste pelo modelo Pässler- $p$  [31].



**Figura 70** – Dependência da energia de transição excitônica relacionado aos buracos pesados, obtidos dos espectros de PL para todas as amostras de poços quânticos analisadas. As linhas conectando os dados experimentais são os ajustes realizados com o modelo Pässler- $p$  [31] aplicado aos dados experimentais de  $E_{exc}(T)$ .

O acentuado deslocamento da curva de dependência da energia de recombinação excitônica com a temperatura da amostra com 300 Å de espessura para altas energias em comparação com as amostras com  $L_z \geq 450$  Å, mostra que o confinamento dos portadores sobre a energia de transição excitônica ainda é forte mesmo em poços com larguras maiores que o diâmetro excitônico aceito na literatura [71,72,74,192].

Na Figura 71 apresentamos os gráficos dos parâmetros de ajuste do modelo Pässler- $p$  [31], (a) energia de recombinação excitônica –  $E_{exc}(0)$ ; (b) energia média dos fônons na escala de temperatura –  $\Theta_p^{ef}$ ; (c) inclinação da curva  $E_{exc}(T)$  quando  $T \rightarrow \infty$ , [ $\alpha_p \equiv - (dE_{exc}(T)/dT)_{T \rightarrow \infty}$ ] e (d)  $p$ , em função da largura dos poços comparados com os respectivos parâmetros de ajuste da amostra de *GaAs* “bulk” (amostra #2409).



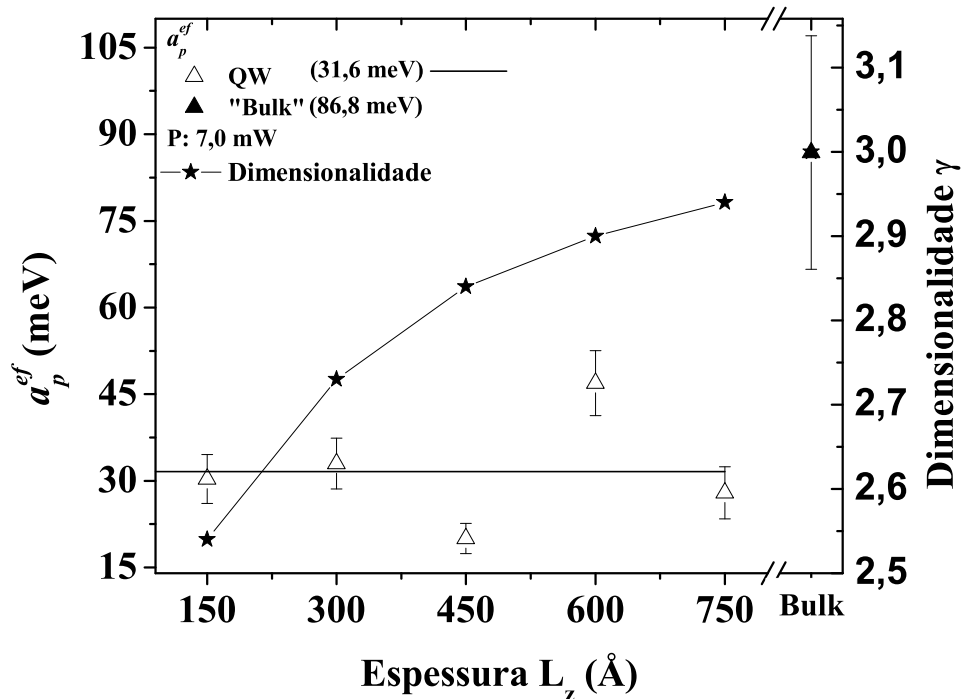
**Figura 71** – Parâmetros relacionados aos ajustes realizados pelo modelo Pässler- $p$  [31], mostrado na Figura 69, e para o GaAs “bulk”: (a) Energia de recombinação excitônica a  $T = 0$  K; (b) Energia média dos fônons na escala de temperatura; (c) curvatura de  $E_{exc}(T)$  para  $T \rightarrow \infty$ ; (d) parâmetro  $p$ .

O comportamento de  $E_{exc}(0)$  em função de  $L_z$ , apresentado na Figura 70a, mostra a tendência de decréscimo com o aumento da largura do poço, já esperada de cálculos em poços quânticos finitos [93], com estabilização a partir de 450 Å (amostra #2555). Na

Figura 70b,  $\Theta_p^{ef}$  varia de  $\sim 140$  K ( $\sim 12,1$  meV) obtido para a amostra #2555 a  $238$  K ( $\sim 20,5$  meV) obtido para a amostra #2557 ( $600$  Å).

O valor de  $\Theta_p^{ef}$  para o *GaAs* “bulk” é de  $\sim 324,7$  K ( $\sim 28$  meV) e o valor médio de  $\Theta_p^{ef}$  dos poços quânticos, em todo o intervalo de espessura analisado, é de  $182,7$  K ( $\sim 15,8$  meV). O parâmetro  $\alpha_p$  (Figura 70c varia de  $\sim 0,26$  meV/K para a amostra #2555 ( $450$  Å) a  $0,38$  meV/K obtido para a amostra #2557 ( $600$  Å). O valor de  $\alpha_p$  para o *GaAs* “bulk” (#2409) é  $\alpha_p \approx 0,53$  meV/K e o valor médio de  $\alpha_p$  dos poços é de  $\sim 0,34$  meV/K. Na Figura 70d mostramos a variação do parâmetro  $p$  em função da largura dos poços quânticos e em comparação com o valor obtido para a amostra “bulk”. Os valores de  $p$  com relação aos poços variam de  $2,59$  (valor mínimo) obtido da amostra #2557 a  $2,82$  (valor máximo) obtido da amostra #2554 e para o “bulk”  $p \approx 2,44$ . Os valores de  $p$  tanto para os poços quânticos quanto para o “bulk” *GaAs* situam-se na região de dispersão intermediária,  $0,3 \leq \Delta \leq 0,57$ , como observado na maioria dos materiais semicondutores e heteroestruturas [32].

Na Figura 72 é apresentada a dimensionalidade do sistema ( $\gamma$ ) calculada pelo modelo MLC [85,86,87] e o parâmetro  $a_p^{ef}$ , que fornece a intensidade da interação elétron-fônon, em função da largura dos poços quânticos.



**Figura 72** – Dimensionalidade (estrelas cheias) e o parâmetro  $a_p$  que está relacionado com a intensidade da interação elétron-fônon (triângulos vazios) em função da largura dos poços quânticos.

Observa-se que  $\gamma$  varia entre 2,54 para o poço com 150 Å de espessura e 2,95 para o poço com 750 Å, tendendo a 3 no caso limite tridimensional (“bulk”). O parâmetro  $a_p$  tem valor mínimo de  $\sim 18$  meV para o poço de 450 Å e máximo de  $\sim 45$  meV para o poço de 600 Å. O valor médio de  $a_p$  para todos os poços quânticos é de  $\sim 31,6$  meV e o valor de  $a_p^{ef}$  obtido para o “bulk” *GaAs* é de  $\sim 86,8$  meV. Há uma diferença relativamente grande, de aproximadamente 55,2 meV, entre o valor de  $a_p^{ef}$  obtido para o “bulk” e o valor médio obtido para os poços. Nossos resultados indicam, portanto, que a interação elétron-fônon é aproximadamente três vezes maior no “bulk” *GaAs* que nos poços quânticos de *Al<sub>0,18</sub>Ga<sub>0,82</sub>As/GaAs*.

Na Tabela 13 apresentamos os valores dos parâmetros de ajuste do modelo Pässler-*p* [31] e a dimensionalidade para cada poço quântico e para o *GaAs* “bulk”.

**Tabela 13** – Valores dos parâmetros de ajuste de  $E_{exc}(T)$  do modelo Pässler-*p* [31] e suas respectivas incertezas, e a dimensionalidade para os poços quânticos e para o *GaAs* “bulk”.

$L_z$ (Å)	$E_{gp}(0)$ (meV)	$\Theta_p$ (K) (meV)	$\alpha_p$ (meV/K)	$p$
150	1531,3 ± 0,05	154,33 (13,3) ± 16,71	0,34 ± 0,03	2,68 ± 0,12
300	1517,3 ± 0,04	160,98 (13,9) ± 16,41	0,36 ± 0,03	2,82 ± 0,12
450	1514,9 ± 0,05	130,51 (11,2) ± 12,85	0,26 ± 0,02	3,18 ± 0,22
600	1515,1 ± 0,03	200,29 (17,3) ± 19,38	0,38 ± 0,03	2,59 ± 0,07
750	1515,0 ± 0,04	153,13 (13,2) ± 15,48	0,32 ± 0,04	2,79 ± 0,13
“bulk”	1515,0 ± 0,03	272,66 (23,8) ± 47,24	0,53 ± 0,09	2,44 ± 0,06

$L_z$ (Å)	$\Theta_p^{ef}$ (K) (meV)	$a_p^{ef}$ (meV)	$\gamma$
150	178,24 (15,3) ± 19,20	30,3 ± 4,20	2,54
300	183,22 (15,8) ± 19,13	33,0 ± 4,40	2,73
450	140,00 (12,1) ± 15,62	18,0 ± 2,60	2,84
600	238,00 (20,5) ± 21,97	45,2 ± 5,60	2,9
750	174,49 (15,0) ± 18,03	27,9 ± 4,50	2,95
média	182,70 (15,8) -----	31,6 -----	---
“bulk”	324,70 (28) ± 52,08	86,8 ± 20,2	3

$$\Theta_p^{ef} \text{ é dado pela Equação (6.1-51) e } a_p^{ef} = \alpha_p \Theta_p^{ef} / 2$$

O paralelo entre os valores da dimensionalidade  $\gamma$  e da intensidade da interação elétron-fônon,  $a_p^{ef}$ , mostra que mesmo em poços quânticos muitos largos com  $\gamma \approx 3$ , a presença de barreiras têm efeitos não desprezíveis sobre a interação elétron-fônon. Mesmo o poço de 750 Å com  $\gamma = 2,95$  apresenta característica mais fortemente bidimensional que

tridimensional se analisado à luz do efeito de confinamento sobre a interação elétron-fônon. Esse resultado vai ao encontro dos obtidos por Rudin et al [261] sobre o comportamento da meia largura a meia altura – HWHM – em função da temperatura em *GaAs* “bulk” e poços quânticos de *GaAs*. Os autores observaram que a interação elétron-fônon acústico tem valores similares para diferentes espessuras de poços quânticos e é sistematicamente menor que a obtida para o *GaAs* “bulk”.

A contribuição da interação elétron-fônon acústico para a HWHM pode ser descrita em materiais “bulk” e heteroestruturas pela expressão [261]:  $\Gamma = \Gamma(0) + dT$ , sendo que  $\Gamma(0)$  é a parte independente da temperatura e  $d$  (em  $\mu\text{eV/K}$ ) descreve a intensidade da interação elétron-fônon acústico [83,209]. Resultados experimentais da HWHM de poços quânticos de *GaAs* com varias larguras de poços, obtidos de diferentes técnicas e condições experimentais, mostram que os valores da intensidade da interação de elétrons com fônons acústicos estão na faixa de 1–3  $\mu\text{eV/K}$  [123,210,213]. Cálculos realizados por Piermarochi et al [262] fornecem valores de 1,5 – 2  $\mu\text{eV/K}$  e os realizados por Rudin et al [83], para poços com  $L_z \leq 200 \text{ \AA}$  fornecem  $d = 2 \mu\text{eV/K}$ . Em contrapartida trabalhos experimentais sobre *GaAs* “bulk” [122] resultaram em valores na faixa de 8–12  $\mu\text{eV/K}$  e cálculos teóricos de Rudin et al [261] forneceram o valor de 7,8  $\mu\text{eV/K}$ . Tanto os resultados experimentais quanto os teóricos mostram que a interação elétron-fônon acústico é menor em poços quânticos de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  comparada à encontrada para o *GaAs* “bulk”. Analisando o espalhamento éxciton-fônon acústico em poços quânticos, verifica-se que nestas estruturas a simetria é reduzida e a degenerescência da banda de valência no centro da zona de Brillouin é parcialmente levantada, aumentando a anisotropia em comparação ao material “bulk”. No caso de poços quânticos de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ , isso leva a uma sensível diminuição no acoplamento Piezoelétrico (PE), podendo, este, ser desprezado em comparação com os Potenciais de Deformação (DP). No *GaAs* “bulk”, por outro lado, o mecanismo de espalhamento dominante vem do acoplamento PE (aproximadamente 85%). Deste modo, o confinamento quântico leva a um decréscimo da interação éxciton-fônon acústico quando se passa de um sistema tridimensional (*GaAs* “bulk”) para um sistema quase-bidimensional (poços quânticos de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ) [261].

Em suma, os efeitos de confinamento afetam de forma diferente propriedades como a mobilidade eletrônica (inverso da interação elétron-fônon) e as transições ópticas. Quando analisamos os efeitos de confinamento sobre as energias de transição e de ligação em poços quânticos, fica evidente que esses efeitos têm forte influência

até larguras de poços quânticos um pouco maiores que o diâmetro excitônico no “bulk” que forma o poço. Contudo, a análise sobre os efeitos de confinamento sobre a interação de elétrons com fônons acústicos mostra que a simples presença de barreiras é o suficiente para alterar a interação elétron-fônon nos poços quânticos e a priori independe da largura dos poços. Além disso, observamos que em *GaAs* “bulk” elétrons e fônons interagem mais fortemente que em poços quânticos. Esse resultado é ainda mais interessante quando verificamos que mesmo com o aumento da dimensionalidade, a interação elétron-fônon em poços quânticos com espessura de 750 Å é afetada da mesma maneira que em poços quânticos com  $L_z = 150$  Å, mantendo-se aproximadamente três vezes menor nos poços em relação ao “bulk”.

## 7 CONCLUSÃO

Neste trabalho realizamos estudos sistemáticos envolvendo o “gap” de energia e a energia das transições excitônicas em função da temperatura de *GaAs* “bulk” e de poços quânticos de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$ . Inicialmente, analisamos a dependência do “gap” de energia do *GaAs* “bulk” com a temperatura empregando diferentes conjuntos de dados experimentais existentes na literatura e com o procedimento de truncamento da temperatura máxima em diferentes intervalos de temperatura. Esse procedimento permitiu uma comparação sistemática dos parâmetros de ajuste obtidos dos modelos de Viña, Pässler- $p$  e Pässler- $\rho$  em um largo intervalo de temperatura (12 K a 974 K/957 K) e uma estimativa dos valores da energia de renormalização de ponto zero –  $\Delta E(0)$  – do *GaAs*. Empregando dados experimentais obtidos para a região de altas temperaturas ( $330\text{ K} < T < 957\text{ K}$ ), analisamos, ainda, o comportamento do “gap” de energia em função da temperatura. Para esse estudo os principais resultados obtidos e contribuições são:

- i.* A revisão bibliográfica metódica sobre os diferentes modelos sugere fortemente a necessidade da incorporação dos modelos de Pässler para o ajuste de  $E_{g,exc}(T)$ , uma vez que boa parte dos trabalhos desenvolvidos ainda hoje utilizam modelos ultrapassados como o modelo de Varshni;
- ii.* Os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de Viña, Pässler- $p$  e Pässler- $\rho$  obtidos para as recombinações excitônicas em função da temperatura em poços quânticos dependem do limite superior do intervalo de temperatura -  $T_{m\acute{a}x}$ , principalmente na região  $12\text{ K} < T < 450\text{ K}$  no caso do modelo de Viña e na região  $12\text{ K} < T < 360\text{ K}$  no caso dos modelos Pässler- $p$  e Pässler- $\rho$ ;
- iii.* Os parâmetros  $a_B$ ,  $a_p$  e  $a_\rho$ , que correspondem ao valor de  $\Delta E(0)$ , para o conjunto I (conjunto II) estabilizam em 64,1 meV (72,5 meV) 65,4 meV (76,1 meV) e 67,8 meV (84 meV), respectivamente, em ajustes feitos no intervalo de temperatura  $12\text{ K} < T < 974\text{ K}$  ( $12\text{ K} < T < 957\text{ K}$ ). A escolha do limite de temperatura pode fornecer diferentes valores para os parâmetros de ajuste e conseqüentemente valores para  $\Delta E(0)$ , calculados a partir da Equação (6.1-2), incorretos. O valor de  $\Delta E(0)$  do *GaAs* “bulk” obtido da extrapolação de  $E_g(T)$  para  $T = 0\text{ K}$  é de aproximadamente 84 meV, obtido pelo modelo Pässler- $p$ . Valores obtidos por variação da massa

isotópica são aproximadamente 106,9 meV usando dados experimentais da variação do "gap" com a massa isotópica, obtidos por Garro et al [49], e 117,9 meV usando resultados teóricos da variação do "gap" com a massa isotópica;

- iv. Empregando dados experimentais do “gap” de energia do *GaAs* “bulk” obtidos por Johnson et al [59], observamos a não linearidade de  $E_g(T)$  a altas temperaturas. A variação do “gap” de energia com a temperatura na região de altas temperaturas mostra uma relativamente forte variação (~17%) com relação a um comportamento supostamente linear. De acordo com nosso entendimento essa é uma das fontes de erros na descrição de  $E_g(T)$  na região de altas temperaturas, na maioria dos trabalhos apresentados na literatura.

A seguir analisamos os efeitos de confinamento na interação elétron-fônon acústico em poços quânticos de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  com diferentes larguras de poço ( $150 \text{ \AA} < L_z < 750 \text{ \AA}$ ) comparado ao *GaAs* “bulk”. As principais conclusões que obtivemos são:

- i. O efeito de confinamento sobre os níveis de energia de elétrons e buracos em poços quânticos de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  é, ainda, evidente em espessuras um pouco maiores que o diâmetro excitônico no “bulk” *GaAs*,  $300 \text{ \AA} \leq L_z \leq 450 \text{ \AA}$ ; um pouco além do comumente citado na literatura ( $2r_B = 300 \text{ \AA}$ );
- ii. O efeito de confinamento sobre a interação elétron-fônon acústico em poços quânticos de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  independe da largura dos poços, sendo observada em poços quânticos com larguras muito além do diâmetro excitônico. A interação elétron-fônon acústico nos poços quânticos permanece constante, com valor, em média, de aproximadamente 31,6 meV, no intervalo de espessuras analisado ( $150 \text{ \AA} \leq L_z \leq 750 \text{ \AA}$ );
- iii. Nossos resultados mostram que a interação elétron-fônon acústico é em média três vezes menor nos poços quânticos de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs$  (31,6 meV) que no “bulk” *GaAs* (86,8 meV). De acordo com Rudin et al [83] essa relação é de aproximadamente cinco vezes e segundo da Silva et al [79], duas vezes menor;

*iv.* O estudo da variação do “gap” de energia em função da temperatura, utilizando para o ajuste o modelo Pässler-*p*, permite analisar o efeito de confinamento em poços quânticos.

Extensões possíveis para este trabalho são:

- i.* Elaborar e analisar um conjunto de amostras com diferentes larguras de poços empregados neste trabalho ( $L_z < 150 \text{ \AA}$ ;  $L_z > 750 \text{ \AA}$ );
- ii.* Estudar o efeito de confinamento sobre a interação elétron-fônon em outras heteroestruturas de baixa dimensionalidade como pontos quânticos (Q0D) e fios quânticos (Q1D) e fazer uma discussão comparativa entre estas heteroestruturas e poços quânticos (Q2D) e “bulk” (3D);
- iii.* Estudar os efeitos de confinamento em heteroestruturas formadas com diferentes materiais como *InGaP/GaAs*, *CdTe/ZnSe*, etc.;
- iv.* Efetuar medidas de magnetoluminescência de modo a analisar os efeitos do campo magnético no confinamento;
- v.* Analisar os efeitos de confinamento em diferentes potências de excitação e em diferentes intervalos de temperatura.

**REFERÊNCIAS**

1. VALADARES, E. C.; CURY, L. A.; HENINI, M. *Ciência Hoje*, [S.l.], v.18, n.106, p.40, 1994.
2. CAPASSO, F. *Surface Science* v.513, p.142, 1984.
3. ZORY, P. *Quantum Well Lasers*. New York: Academic, 1993.
4. HAMAKER, H. C. et al . *Applied Physics Letters*, v.47, p.76, 1985.
5. FIORY, A. T. E RAVINDRA, N. M. *Journal of Eletronic Material*, v.23, p.1043, 2003.
6. DAVIES, G. *Journal of Luminescence*, v.80, p.1-7, 1999.
7. KUDRAWIEC, R. et al . *Solid State Communications*, v.137, p.138, 2006.
8. OE, K., ASAI, H. *IEICE Transactions on Electronics*, v. E79-C, p.1751, 1996.
9. KONDOW, M. et al . *IEEE Photonics Tchnology Letters*, v.12, p.777, 2000.
10. BLUM, O. E. O.; KLEM, J. F. *IEEE Photon. Tchnol. Letters*, v.12, p.771, 2000.
11. LEE, H. J. et al . *Journal of Crystal Growth*, v.251, p.800, 2003.
12. CHOO, A. G. et al . *Materials Reseach Society Symposium Proceedings*, v.240, p.697, 1992.
13. STRODLING, R. A.; KLIPSTEIN, P. C. (Ed.). Growth and Characterisation of Semiconductors, *Adam Hilger Public*, p.135, 1991.
14. MILLER, R. C. et al . *Physical Review B*, v.32, p.8452, 1985.
15. ASPNES, D. E. *Handbook on semicondutores*. North Hallond, New York: T. S. Mass, v.2, p.109, 1980.
16. CARDONA, M. *Modulation Spectroscopy*. New York: Academic, 1969.
17. FAN, H. Y. *Physical Review*, v.82, p.900, 1951.
18. ANTONCIK, E. *Czechoslovak Journal of Physics*, v.5, p.449, 1955.
19. ALLEN, P. B.; HEINE, V. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v.9, p.2305, 1976.

20. THURMOND, C. D. *Journal of Electrochemical Society: Solid State Science and Technology*, v.122, p.1134, 1975.
21. ALLEN, P. B.; CARDONA, M. *Physical Review B*, v.23, p.1495, 1981.
22. GOPALAN, S.; LAUTENSHLAGER, P.; CARDONA, M. *Physical Review B*, v.35, p.5577, 1987.
23. MANOOGIAN, A.; WOLLEY, J. C. *Canadian Journal of Physics*, v.62, p.285, 1984.
24. VARSHNI, Y. P. *Physica (Utrecht)*, v.34, p.194, 1967.
25. MANOOGIAN, A.; LECLERC, A. *Physica Status Solidi (b)*, v.92, p.K23, 1979.
26. VIÑA, L., LOGOTHETIDIS, S.; CARDONA, M. *Physical Review B*, v.30, p.1979, 1984.
27. PÄSSLER, R.; OELGART, G. *Journal of Applied Physics*, v.82, p.2611, 1997.
28. PÄSSLER, R. *Physica Status Solidi(b)*, v.193, p.135, 1996.
29. PÄSSLER, R. *Solid State Electronics*, v.39, p.1311, 1996.
30. LAUTENSCHLAGER, P., GARRIGA, M.; CARDONA, M. *Physical Review B*, v.36, p.4813, 1987.
31. PÄSSLER, R. *Physica Status Solidi (b)*, v.200, p.155, 1997.
32. PÄSSLER, R. *Journal of Applied Physics*, v.88, p.2570, 2000.
33. PÄSSLER, R. *Physical Review B*, v.66, p.085201, 2002.
34. YOON, S. F. et al . *Journal of Applied Physics*, v.78, p.1812, 1995.
35. OLSTHOORN, S. M. et al . *Journal of Applied Physics*, v.73, p.7798, 1993.
36. TEMKIN, H. et al . *Journal of Applied Physics*, v.52, p.1574, 1981.
37. CHUA, S. J.; RAMAM, A. *Journal of Applied Physics* , v.80, p.4604, 1996.
38. LEROUX, M. et al . *Journal of Applied Physics*, v.86, p.3721, 1999.
39. LOURENÇO, S. A. et al . *European Physical Journal B*, v.21, p.11, 2001.
40. GRENOUILLET, L. et al . *Applied Physics Letters*,. v.76, p.2241, 2000.

41. SUN, B. Q. et al . *Applied Physics Letters*, v.77, p.4148, 2000.
42. SHIRAKATA, S., KONDOW, M.; KITATANI, T. *Applied Physics Letters*, v.79, p.54, 2001.
43. MOZUME, T.; KASAI, J. *Journal of Applied Physics*, v.95, p.1050, 2004.
44. O'DONNELL, K. P.; CHEN, X. *Applied Physics Letters*, v.58, p.2924, 1991.
45. PÄSSLER, R. *Journal of Applied Physics*, v.83, p.3356, 1998.
46. LAUTENSCHLAGER, P. et al . *Physical Review B*, v.35, p.9174, 1987.
47. LOURENÇO, S. A. et al . *Superlattices and Microstructures*, v.29, p.225, 2001.
48. CARDONA, M.; THEWALT, M. L. W. *Review Modern Physics*, v.77, p.1173, 2005.
49. GARRO, N. et al . *Physical Review B*, v.54, p.4732, 1996.
50. RÖNNOW, D., LASTRAS-MATÍNEZ, L. F.; CARDONA, M. *European Physical Journal B*, v.5, p.29, 1998.
51. PARKS, C. et al . *Physical Review B*, v.49, p.14244, 1994.
52. CARDONA, M. *Physica Status Solidi (a)*, v.188, p.1209, 2001.
53. PÄSSLER, R. *Physica Status Solidi (b)*, v.216, p.975, 1999.
54. PÄSSLER, R. *Journal of Applied Physics*, v.90, p.3956, 2001.
55. PANISH, M. B.; CASEY, H. C. Jr. *Journal of Applied Physics*, v.40, p.163, 1969.
56. SHEN, H. et al . *Applied Physics Letters*, v.53, p.1080, 1988.
57. BLUDAU, W., ONTON, A.; HEINKE, W. *Journal of Applied Physics*, v.45, p.1846, 1974.
58. MEYER, T. A. et al . *Solid State Communications.*, v.126, p.119, 2003.
59. JOHNSON, S. R.; TIEDJE, T. *Journal of Applied Physics*, v.78, p.5609, 1995.
60. FILIPOWICZ, J., GHEZZ, C.; TARRICONE, L. *Solid State Communications*, v.74, p.533, 1990.

61. CHEMLA, D. S. et al . *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v.QE-20, p.265, 1984.
62. KANGARLU, A. et al . *Physical Review B*, v.37, p.1035, 1988.
63. BIMBERG, D. et al . *Journal of Luminescence*, v.30, p.562, 1985.
64. GHEZZI, C. et al . *Physica Status Solidi (b)*, v.152, p.101, 1989.
65. SELCI, S. et al . *Applied Surface Science.*, v.55, p.637, 1992.
66. DER-YUH, L., CHI-FENG, L.; YING-SHENG, H. *Journal of Applied Physics*, v.35, p.3576, 1996.
67. HUANG, Y.S. et al . *Journal of Applied Physics*, v.70, p.7537, 1991.
68. CHEN, Y. et al . *Nuovo Cimento.* v.10, p.847, 1988.
69. KUMAR, R., PRABHU, S.S.; VERGURLEKAR, A.S. *Physica Scripta.* v.56, p.308, 1997.
70. ZHAO, Y. G. et al . *Journal of Applied Physics*, v.76, p.5921, 1994.
71. WEISBUCH, C. Applications of Multiquantum Wells: Selective Doping and Superlattices. *Semiconductors and Semimetals.* [ed] R. K. Willardson; A. C. Beer. s.l.: Academic Press, 1987.
72. SHINOZUKA, Y.; MATSUURA, M. *Physical Review B*, v.28, p.4878, 1998.
73. PAVESI, L.; GUZI, M. *Journal of Applied Physics*, v.75, p.4779, 1994.
74. IOTTI, R. C.; ANDREANI, L. C. *Physical Review B*, v.56, p.3922, 1997.
75. ZHU, X. T. et al . *Applied Physics Letters*, v.60, p.2141, 1992.
76. TSUCHIYA, T. *Physical Review B*, v.48, p.4599, 1993.
77. POZELA, J., JUCIENE, V.; POZELA, K. *IEEE Computer Society*, p.90, ISBN: 0-8186-7321-4, 1995.
78. VASILÉVSKII, I. S. et al . *Russian Microelectronics*, v.34, p.78, 2005.
79. SILVA, M. A. T. et al . *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.20, p.255246, 2008.
80. POZELA, J. et al . *Journal of Applied Physics*, v.81, p.1775, 1997.

81. WANG, X. F. et al . *Journal of Applied Physics*, v.85, p.6598, 1999.
82. POZELA, J., POZELA, K.; JUCIENE, V. *Semiconductors*, v.34, p.1011, 2000.
83. RUDIN, S.; REINECKE, T. L. *Physical Review B*, v.65, p.121311, 2002.
84. LEFEBVRE, P.; MATHIEU, H. *Physical Review B*, v.52, p.5756, 1995.
85. HE, XING-FEI. *Physical Review B*, v.43, p.2063, 1991.
86. MATHIEU, H., LEFEBVRE, P.; CHRISTOL, P. *Physical Review B*, v.46, p.4092, 1992.
87. MATHIEU, H., LEFEBVRE, P.; CHRISTOL, P. *Journal of Applied Physics*, v.72, p.300, 1992.
88. ADACHI, S. *Journal of Applied Physics*, v.53, p.5683, 1982.
89. BLAKEMORE, J. S. *Journal of Applied Physics*, v.53, p.R123, 1982.
90. CHUU, D. S.; LOU, Y. C. *Physical Review B*, v.43, p.14504, 1991.
91. SING, J. “*Physics of semiconductors and their heterostructures*”. [ed.] A. T. Brown. s.l. : McGraw Hill, p.167, 1993.
92. ANDREANI, L. C.; PASQUARELLO, A. *Physical Review B*, v.42, p.8928, 1990.
93. BAJAJ, K. K. *Materials Science and Engineering R.*, v.34, p.59-120, 2001.
94. WEISBUCH, C.; VINTE, B. *Quantum Semiconductor Structures – Fundamentals and Applications*. s.l. : Academic Press, 1991.
95. GILLES, M.A., BAILEI, P. T.; HILL, D. E. *Physical Review*, v.174, p.898, 1968.
96. STILLINGER, FRANK H. *Journal of Mathematical Physics*, v.18, p.1224, 1977 .
97. ZOLLNER, S., GOPALAN, S.; CARDONA, M. *Solidi State Communications*, v.77, p.485, 1991.
98. HANG, Z. et al . *Physical Review B*, v.44, p.10546, 1991.
99. WALTER, J. P. et al . *Physical Review Letters*, v.24, p.102, 1970.
100. LOURENÇO, S. A. et al . *Brazilian Journal of Physics*, v.34, p.517, 2004.

101. LAUTENSCHLAGER, P., ALLEN, P. B.; CARDONA, M. *Physical Review B*, v.31, p.2163, 1985.
102. LAUTENSCHLAGER, P., ALLEN, P. B.; CARDONA, M. *Physical Review B*, v.33, p.5501, 1986.
103. ALLEN, P. B.; CARDONA, M. *Physical Review B*, v.27, p.4760, 1983.
104. YU, S. C.; BROOKS, H. *Não publicado. Consultar referência [21]*
105. LÁREZ, C.; RINCÓN, C. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.58, p.1111, 1997.
106. WAUGH, J. L. T.; DOLLING, G. *Physical Review*, v.132, p.2410, 1963.
107. FENG, Z. C. et al . *Physical Review B*, v.47, p.13466, 1993.
108. MOLINARI, E et al . *Physical Review B*, v.45, p.4280, 1992.
109. KIM, K.; SPITZER, W. G. *Journal of Applied Physics*, v.50, p.4362, 1979.
110. JUSSERAND, B.; SAPRIEL, J. *Physical Review B*, v.24, p.7194, 1981.
111. ILEGEMS, M.; PEARSON, G. L. *Physical Review B*, v.1, p.1576, 1970.
112. MONEMAR, B. *Physical Review B*, v.8, p.5711, 1973.
113. ADACHI, S. *Journal of Applied Physics*, v.58, p.R1, 1985.
114. BASTARD, G. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Les Ulis : Les Editions de Physique, 1989.
115. SHEN, W. Z. *Applied Physics Letters*, v.79, p.1285, 2001.
116. KASH, J. A., Jha, S. S.; Tsang, J. C. *Physical Review Letters*, v.58, p.1869, 1987.
117. SUN, K. W. et al . *Solid State Communications*, v.115, p.563, 2000.
118. LEE, H. C., SUN, K. W.; LEE, C. P. *Journal of Applied Physics*, v.92, p.268, 2002.
119. HUANG, K.; ZHU, B. *Physical Review B*, v.38, p.13377, 1988.
120. TREN, K. T. et al . *Physical Review Letters*, v.67, p.2557, 1991.

121. NASH, K. *Physical Review B*, v.46, p.7723, 1992.
122. RUDIN, S.; REINECKE, T. L. *Phys. Rev B*, v.41, p.7713, 1990.
123. BARONI, S., GIRONCOLI, S.; GIANNOZZI, P. *Physical Review Letters*, v.65, p.84, 1990.
124. CARDONA, M., MEYER, T. A.; THEWALT, M. L. W. *Physical Review Letters*, v.92, p.196403-1, 2004.
125. CARDONA, M. Pisa : Scuola Normale Superiore, 2001. Ann. Scuola Norm. Sup. Pisa Cl. Sci. v.4 Volume in honour of Franco Bassani, p.25.
126. ETCHEGOIN, P., KIRCHER, J.; CARDONA, M. *Physical Review B*, v.47, p.10292, 1993.
127. RÖNNOW, D. et al . *J. Opt. Soc. Am. A.*, v.16, p.568, 1999.
128. LASTRAS-MARTÍNEZ, A., BANDERAS-NAVARRO, R. E.; LASTRAS-MARTÍNEZ, L.F. *Thin Solid Films*. v.373, p.207, 2000.
129. ALIBERT, C. et al . *Nuovo Cimento*. v.39, p.427, 1977.
130. CARDONA, M.; GRIMSDITCH, M. H.; OLEGO, D. *Light Scattering in Solids*, [ed.] L. Birman and H.Z. Cummins. Nova York: Plenum Publ. Co., p.249, 1979.
131. ZHANG, J. M. et al . *Physical Review B*, v.57, p.9716, 1998.
132. GÖBEL, A. et al . *Physical Review B*, v.57, p.15183, 1998.
133. SERRANO, J. et al . *Physical Review B*, v.65, 12, p.125110, 2002.
134. The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK. *WebElements: The Periodic Table*. Disponível em: <<http://www.webelements.com>>. Acesso em: 09 jul. 2009.
135. DEBYE, P. *Ann. Phys.*, v.22, p.180, 1907.
136. ALLALI, M. El et al . *Physical Review B*, v.48, p.4398, 1993.
137. BEVINGTON, P. R. *Data Reduction and Error Analysis of the Physical Science*. New York : McGraw – Hill, 1968.
138. VASILEFF, H. D. *Physical Review B*, v.105, p.441, 1957.

139. ADAMS, E. N. *Physical Review*, v.107, p.671, 1957.
140. GRILLI, E. et al . *Phys Rev. B*, v.45, p.1638, 1992.
141. FERNÁNDEZ, M. et al . *Physical Review B*, v.55, p.7660, 1997.
142. TRAN, T. K. et al . *Journal of Applied Physics*, v.81, p.2803, 1997.
143. VEKILOV, Y. K.; RUSAKOV, A. P. *Sov. Phys. Solid State.*, v.13, p.956, 1972.
144. OELGART, G. et al . *Journal of Applied Physics*, v.74, p.2742, 1993.
145. GUZZI, M.; STAEHLI, J. L. *Physics of DX-Centers in III-V-Ternary Compounds*. [ed.] J. C. Bourgoin. s.l. : Trans Tech, Aedermannsdorf.
146. LOGOTHETIDIS, S., CARDONA, M.; GARRIGA, M. *Physical Review B*, v.43, p.11950, 1991.
147. ALEX, V., FINKBEMER, S.; WEBER, J. *Journal of Applied Physics*, v.79, p.6943, 1996.
148. SANCHEZ-ALMAZAN, F. G. et al . *Journal of Applied Physics* v.79, p.7713, 1996.
149. MALIKOVA, L. et al . *Solid State Communications*, v.103, p.273, 1997.
150. CODY, G. D. *Semiconductors and Semimetals*. v.21B, 1967.
151. BATTERMAN, B. W.; CHIPMAN, D. R. *Phys. Rev.*, v.127, p.690, 1962.
152. CLARK, C. D., DEAN, P. J.; HARRIS, P. V. *Proc. R. Soc. A.*, v.277, p.312, 1964.
153. NIMTZ, G.; SLICHT, B. *Springer Tracts in Modern Physics*. Berlin: Springer, v.98, 1983.
154. LANDOLT-BÖRNSTEIN. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. [ed.] O. Madelung; G.Nimtz. Berlin : Springer, 1983, v.17f.
155. KEFFER, C., HAJES, T. M.; BIENESTOCK, A. *Physical Review Letters*, v.21, p.1676, 1968.
156. SEILER, D. G. et al . *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, v.216, p.59, 1991.
157. YOSHIMURA, S. et al . *Jpn. Journal of Applied Physics Part I.*, v.34, p.1459, 1995.

158. COLLINS, A. T. et al . *Physical Review Letters*, v.65, p.891, 1990.
159. LÜERBEN, D., BLEHER, R.; KALT, H. *Physical Review B*, v.61, p.15812, 2000.
160. PÄSSLER, R. *Physica Status Solidi (b)*, v.236, p.710, 2003.
161. GIANNOZZI, P. et al . *Physical Review B*, v.43, p.7231, 1991.
162. DAVYDOV, V. Yu. et al . *Physical Review B*, v.58, p.12899, 1998.
163. ORTNER, G. et al . *Physical Review B*, v.72, p.085328, 2005.
164. NIPKO, J. C.; LOONG, C. –K. *Physical Review B*, v.57, p.10550, 1988.
165. NIPKO, J. C. et al . *Applied Physics Letters*, v.73, p.34, 1998.
166. NERNST, W.; LINDEMANN, F. *Z. Elektrochem.* v.17, p.817, 1911.
167. NERNST, W. *The Theory of the solid state*. Londres : University of London Press, p.43-66, 1914.
168. LIAN, H. J. et al . *Physical Review B*, v.73, p.233202, 2006.
169. XU, C. H. et al . *Physical Review B*, v.43, p.5024, 1991.
170. SOMA, T., SATOH, J.; MATSUO, H. *Solid State Communications*, v.42, p.889, 1982.
171. BIERNACKI, S.; SCHEFFLER, M. *Physical Review Letters*, v.63, p.290, 1989.
172. LESZCZYNSKI, M. et al . *Journal of Applied Physics*, v.82, p.4678, 1997.
173. LION, K. G. et al . *Journal of Applied Physics*, v.48, p.865, 1977.
174. DOLLING, G.; COWLEY, R. A. *Proceedings of the Physical Society of London*, v.88, p.463, 1966.
175. IBACH, H. *Physica Status Solidi*, v.31, p.625, 1969.
176. NOVIKOVA, S. I.; ABRIKHOSOV, N. Kh. *Soviet Physics-Solid State*, v.5, p.1558, 1963.
177. SPARKS, P. W.; SWENSON, C. A. *Physical Review* v.163, p.779, 1967.
178. GIBBONS, D. F. *Physical Review*, v.112, p.136, 1958.

179. BAGOT, D., GRANGER, R.; ROLLAND, S. *Physica Status Solidi (b)*, v.177, p.295, 1993.
180. MANOOGIAN, A.; WOLLEY, J. C. *Canadian Journal of Physics*, v.62, p.285, 1984.
181. ASHCROFT, N.W.; MERMIN, N.D. *Solid State Physics*. Philadelphia : W. B. Saunders, 1976.
182. BIERNACKI, S., SCHERZ, U.; MEYER, B. K. *Physical Review B*, v.49, p.4501, 1994.
183. MALIKOVA, L. et al . *Physical Review B*, v.54, p.1819, 1996.
184. CHEN, K. L. et al . *Journal of Applied Physics*, v.78, p.4035, 1995.
185. LOURENÇO, S. A. et al . *Journal of Applied Physics*, v.89, p.6159, 2001.
186. WALTER, J. P. et al . *Physical Review Letters*, v.24, p.102, 1970.
187. HENNEL, A. M. *Physica Status Solidi (a)*, v.8, p.k111, 1971.
188. LIVESCU, G. *IEEE J. Quantum Electron.*, v.24, p.2677, 1988.
189. MILLER, D. A. B. et al . *Applied Physics Letters*, v.41, p.679, 1982.
190. LIU, H. W. et al . *Applied Physics Letters*, v.54, p.2082, 1989.
191. BASTARD, G.; BRUM, J. A.; FERREIRA, R. *Solid State Physics*. [ed.] H. Ehrenreich; Turnbull. New York : Academic, 1991.
192. ANDREANI, L. C. et al . *Physica E.*, v.2, p.151, 1998.
193. KUZANO, J.; BAUER, G. E. W.; AOYAGI, Y. *Journal of Applied Physics*, v.75, p.289, 1994.
194. MILLER, R. C. et al . *Physical Review B*, v.24, p.1134, 1981.
195. WEISBUCH, C. et al . *Solid State Communications*, v.38, p.7091, 1981.
196. SIARKOS, A.; RUNGE, E.; ZIMMERMANN, R. *Physical Review B*, v.61, p.10854, 2000.
197. GOURGON, C.; DANG, Le Si; MARIETTE, H. *Journal of Crystal Growth*, v.159, p.537, 1996.

198. TRIQUES, A. L. C.; BRUM, J. A. *Physical Review B*, v.56, p.2094, 1997.
199. FRITZE, M. et al . *Physical Review Letters*, v.76, p.106, 1996.
200. CINGOLANI, R.; RINALDI, R. *Rivista del Nuovo Cimento*. v.16, p.9, 1993.
201. EFROS, A. L.; EFROS, A. L. *Soviet Physics of Semiconductors [Fiz. Tekh. Poluprovodn]*, v.16, p.772, 1982.
202. BRUS, L. E. *Journal of Chemical Physics.*, v.80, p.4403, 1984.
203. BÁNYAI, L.; KOCH, S. W. *Semiconductor Quantum Dots (World Scientific)*. Singapura : [s.n.], 1993.
204. MERBACH, D. et al . *Physical Review B*, v.58, p.10709, 1998.
205. MILLER, D. A. B.; CHEMLA, D. S.; SCHMITT-RINK, S. *Physical Review B*, v.33, p.6976, 1986.
206. CHEN, R. B.; LU, Yan-Ten. *Solidi State Communications*, v.114, p.117, 2000.
207. RIDLEY, B. K. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v.15, p.5899-5917, 1982.
208. RIDLEY, B. K. *Physical Review B*, v.39, p.5282, 1989.
209. RUDIN, S.; REINECKE, T. L. *Physical Review B*, v.66, p.085314, 2002.
210. SRINIVAS, S. et al . *Physical Review B*, v.46, p.10193, 1992.
211. SCHULTEIS, L. et al . *Physical Review B*, v.34, p.9027, 1986.
212. GAMMON, D. et al . *Physical Review B*, v.51, p.16785, 1995.
213. BORRI, P. et al . *Physical Review B*, v.59, p.2215, 1999.
214. GANZHA, A. V. et al . *Semiconductors*, v.32, p.245, 1998.
215. WANG, R.; JIANG, D. *Journal of Applied Physics*, v.72, p.3826, 1992.
216. KUZMENKO, R. et al . *Physics of the Solid State*, v.39, p.1900, 1997.
217. BOSIO, C. et al . *Physical Review B*, v.38, p.3263, 1988.

218. MANTOVANI, E. *Estudo das Propriedades Ópticas da Super-Rede InGaAs/InGaAlAs:Si Através da Técnica de Fotoluminescência*. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
219. POÇAS, L. C. et al . *Journal of Applied Physics*, v.97, p.103518, 2005.
220. EKEMBERG, U. *Physical Review B*, v.40, p.7714, 1989.
221. BRAUN, M.; RÖSSLER, U. *Journal of Physics C*, v.18, p.3365, 1985.
222. BALDERESCHI, A.; LIPARI, N. O. *Physical Review B*, v.3, p.439, 1971.
223. CEZAR, D. F. *Cálculo e determinação experimental da energia de ligação excitônica em poços quânticos simples e duplos de AlGaAs/GaAs*. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
224. ARTHUR, J.R. *Journal of Applied Physics*, v.39, p.4032, 1968.
225. CHO, A.Y. *Journal of Applied Physics*, v.41, p.2780, 1970.
226. HERMAN, M.A.; SITTER, H. *Molecular Beam Epitaxy*. Berlin: Springer-Verlag, p.314, 1989.
227. NEOVE, J. H. et al . *Applied Physics*, v.A34, p.179, 1984.
228. DINGLE, R. et al . *Applied Physics Letters*, v.40, p.507, 1978.
229. NEAVE, J. H.; JOYCE, B. A. *Journal of Crystal Growth*, v.44, p.357, 1978.
230. LIMA, A. P. *Crescimento e caracterização de semicondutores crescidos por MBE*. 1994. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
231. SPERANDIO, A. L. *Crescimento Hepitaxial por Feixe Molecular de Camadas para Aplicação em Dispositivos*. 1997. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
232. CHEMLA, D. S. *Physics Today*, v.38, p.35, 1985.
233. MARTINI, S. et al . *Journal of Applied Physics*, v.90, p.2280, 2001.
234. Silva, M. A. T. *Comunicação interna*.
235. CINGOLANI, R.; Ploog, K. *Advanced Physics*, v.40, p.535, 1991.

236. DUARTE, J. L. et al . Condensed matter and materials physic. *Physical Review B*, v.77, p.165322, 2008.
237. WANG, Y. J. et al . *Applied Physics Letters*, v.88, p.041903, 2006.
238. YE, J. D. et al . *Applied Physics Letters*, v.86, p.192111, 2005.
239. NAGAI, T., INAGAKI, T. J.; KANEMITSU, Y. *Applied Physics Letters*, v.84, p.1284, 2004.
240. GHOSH, S. *Physical Review B*, v.62, p.8053, 2000.
241. PÄSSLER, R. et al . *Journal of Applied Physics*, v.86, p.4403, 1999.
242. OLGUÍN, D., CARDONA, M.; CANTARERO, A. *Solid State Communications*. v.122, p.575, 2002.
243. BEAUDOIN, M. et al . *Applied Physics Letters*, v.70, p.3540, 1997.
244. MILLER, R. C. *Physical Review B*, v.25, p.3871, 1982.
245. MASSELINK, W. T. *Physical Review B*, v.32, p.8027, 1985.
246. REYNOLDS, D. C. *Journal of Applied Physics*, v.67, p.439, 1990.
247. REYNOLDS, D. C. *Physical Review B*, v.40, p.3340, 1989.
248. YU, P. W. *Solid State Communications*., v.54, p.159, 1985.
249. GOPAL, A. Venu. *Journal of Applied Physics*, v.87, p.1858, 2000.
250. CHARBONNEAU, S. *Physical Review B*, v.38, p.3583, 1988.
251. RUDRA, A. *Journal of Crystal Growth*., v.272, p.615, 2004.
252. KLEINMAN, D. A. *Physical Review B*, v.28, p.871, 1983.
253. YAREMENKO, N. G. et al . *Doklady Physics*, v.51, p.403, 2006.
254. GOURLEY, P. L.; WOLFE, J. P. *Physical Review B*, v.20, p.3319, 1979.
255. SINGH, J. *Physical Review B*, v.53, p.15909, 1996.
256. BIRKEDAL, D. *Physical Review Letters*, v.76, p.672, 1996.

257. OHE, M. *Microeletronic Enginnering*, v. 51-52, p.135, 2000.
258. PELUCCHI, E. *Journal of Applied Physics*, v.99, p.093515, 2006.
259. HOLTZ, P. O. *Physical Review B*, v.40, p.12338, 1989.
260. SENGER, R. T.; BAJAJ, K. K. *Physica Status Solidi (b)*, v.241, p.1896, 2004.
261. RUDIN, S., REINECKE, T. L.; SEGALL, B. *Physical Review B*, v.42, p.11218, 1990.
262. PIEMAROCCHI, C. et al . *Physical Review B*, v.53, p.15834, 1996.

**ANEXOS**

**ANEXO A**

## Artigos Publicados Relacionados à Tese

MORAIS, R. R. O.; DIAS, I. F. L.; DUARTE, J. L.; LOURENÇO, S. A.; LAURETO, SILVA, E. C. F.; QUIVY, A. A. Comparison of some theoretical models for fittings of the temperature dependence of the fundamental energy gap in GaAs. *Brazillian Journal of Physics*, v. 40, p. 15-21, 2010.

MORAIS, R. R. O.; DIAS, I. F. L.; DA SILVA, M. A. T.; CEZAR, D. F.; LOURENÇO, S. A.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.; DA SILVA, E. C. F.; QUIVY, A. A. Effects of confinement on the electron-phonon interaction in  $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}/\text{GaAs}$  quantum wells. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, p. 155601, 2009.

SILVA, M. A. T.; MORAIS, R. R. O.; DIAS, I. F. L.; LOURENÇO, S. A.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.; QUIVY, A. A.; SILVA, E. C. F. The effect of confinement on the temperature dependence of the excitonic transition energy in  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  quantum wells. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, p. 255246, 2008.

**ANEXO B**

## Participação em Eventos

MORAIS, Rômulo Ronan Oliveira de; DIAS, Ivan Frederico Lupiano; DUARTE, José Leonil; LOURENÇO, Sidney Alves; LAURETO, Edson; DA SILVA, Euzi Conceição; QUIVY, Allain A. *Estudo dos modelos de ajuste da variação do “gap” com a temperatura em GaAs “bulk”*. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA., 31. Águas de Lindóia – SP, 2008.

LOPES, Elder Mantovani; DUARTE, José Leonil; DIAS, Ivan Frederico Lupiano; POÇAS, Luiz Carlos; LAURETO, Edson; MORAIS, Rômulo Ronan Oliveira de; LAMAS, Tomás Erikson; QUIVY, Alain André. Photoluminescence Investigation of the Potential Fluctuation in AlGaAs/GaAs Coupled Double Quantum Wells. 13<sup>th</sup> BWSP – Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 2007, São Paulo - SP.