UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**PROPRIEDADES ÓTICAS DE
HETEROESTRUTURAS SEMICONDUTORAS DE
GaAs/AlGaAs**

VALTER CÉSAR MONTANHER

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Euzi Conceição Fernandes da Silva (Orientadora)

Prof. Dr. Valmir Antonio Chitta

Profa. Dra. Luísa Maria Ribeiro Scolfaro

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Sylvio Cavuto
Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

J. Carlos Fernandes da Silva
SÃO PAULO
1996

SBI-IFUSP

305M810T2663

537.622
M1764p
M
ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Montanher, Valter César

**Propriedade Óticas de Heteroestruturas Semicondutoras
de GaAs/GaAlAs. São Paulo, 1997.**

**Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica.**

**Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Profa. Dra. Euzi Conceição Fernandes da
Silva.**

**Unitermos: 1. GaAs/GaAlAs; 2. Fotoluminescência;
3. Semicondutores; 4. Heteroestruturas;
5. Poços Quânticos.**

USP/IF/SBI - 40/97

AGRADECIMENTOS

À Profa. Euzi Conceição Fernandes da Silva, pela confiança e excelente orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. José Roberto Leite, pelo apoio e a oportunidade de trabalhar junto ao Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS).

Aos Prof. Alain Quivy, Américo Tabata e Artemis M. Ceschin, pela colaboração e incentivo constantes.

Ao Prof. Marco Aurélio Lima pela confiança e incentivo.

Ao Prof. Eliermes Arraes Meneses e José Antonio Brás, pela colaboração indispensável nas experiências realizadas na UNICAMP.

Ao Paulinho e a todos os amigos e professores do LNMS pelo inestimável apoio.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Ao Físico e grande amigo Dario Sassi Thober.

Aos que, de alguma forma, colaboraram no desenvolvimento deste trabalho, e não puderam ser mencionados neste pequeno espaço.

A todos, muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho investigamos as propriedades óticas de poços quânticos de GaAs/GaAlAs, crescidos no Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) do Instituto de Física da USP com a técnica de MBE ("Molecular Beam Epitaxy"), utilizando as técnicas experimentais de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência-excitação (PLE). Analisamos duas amostras de poços quânticos não dopados crescidas sob diferentes condições experimentais e com diferentes parâmetros estruturais. As amostras têm a mesma largura nominal de poço ($L_w = 100 \text{ \AA}$) e diferem em outros parâmetros, sendo que os mais importantes destes são a largura nominal da barreira (L_b) e a interrupção do crescimento nas interfaces de GaAs/GaAlAs. A amostra #241 (#419) obtida com interrupção de crescimento (sem interrupção de crescimento) tem largura nominal da barreira $L_b = 500 \text{ \AA}$ ($L_b = 300 \text{ \AA}$).

Os espectros de fotoluminescência destas amostras, em baixas temperaturas, são bem distintos. O espectro de PL da amostra #241 apresenta largura de linha à meia altura três vezes maior que da amostra #419. A origem desta diferença de largura de linha nos espectros de PL das amostras estudadas é discutida neste trabalho com base nas condições de crescimento utilizadas. Além disso, o espectro da amostra #241 evidencia que houve incorporação de impurezas nos poços quânticos de GaAs. Através do comportamento da energia de ligação de impurezas em poços quânticos de GaAs/GaAlAs em função de sua localização dentro do poço determinamos a região onde houve a incorporação das impurezas. No espectro de PL da amostra #419 foi observada uma emissão localizada 2 meV abaixo da transição excitônica fundamental. A origem desta emissão foi analisada neste trabalho.

ABSTRACT

In this work we investigated the optical properties of GaAs/GaAlAs quantum wells grown by MBE (Molecular Beam Epitaxy) at the Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) do Instituto de Física da USP, using photoluminescence and photoluminescence-excitation techniques. Two non-intentionally doped samples grown under different experimental conditions and with different structural limit were analysed. The samples had the same nominal quantum well width ($L_w = 100 \text{ \AA}$) but different nominal barrier width (L_b) and the growth-interruption time at the interfaces. The sample #241 (#419) was grown with (without) growth-interruption at both interfaces of the quantum well and has nominal barrier width $L_b = 500 \text{ \AA}$ ($L_b = 300 \text{ \AA}$).

The low-temperature PL spectra of these samples are very distinct: the PL spectrum of the sample #241 shows a full width at half maximum (FWHM) three times larger than the FWHM of the sample #419. On the basis of the used growth conditions, the origin of this FWHM difference is discussed. Moreover, the PL spectra of the sample #241 evidenced impurity incorporation in the GaAs quantum well region. Through the behaviour of the binding energy of impurities as a function of their localisation in the QW, we determined the region where the impurities were incorporated. In the PL spectrum of sample #419, an excitonic emission, located at 2 meV below the ground state excitonic emission, was observed. The origin of this transition is discussed in this work.

SUMÁRIO

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
SUMÁRIO.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vi
1 - INTRODUÇÃO GERAL	1
2 - CRESCIMENTO EPITAXIAL POR FEIXE MOLECULAR (MBE).	
2.1 - Introdução.....	5
2.2 - Aspectos gerais da técnica.....	5
2.3 - O processo de crescimento por MBE.....	8
2.4 - O crescimento de poços quânticos de GaAs/GaAlAs.....	9
2.5 - Descrição das amostras utilizadas neste trabalho.....	11
3 - TEORIA DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE POÇOS QUÂNTICOS (QW).	
3.1 - Introdução.....	13
3.2 - Descrição do potencial de confinamento de um poço quântico de GaAs/GaAlAs.....	13
3.3 - Energias de confinamento em poços quânticos.....	17
4 - DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS EXPERIMENTAIS.	
4.1 - Introdução.....	27
4.2 - Os princípios físicos da técnica de Fotoluminescência (PL).....	29
4.2.1 - Emissões intrínsecas.....	30
4.2.2 - Emissões extrínsecas.....	33

4.3 - Descrição do arranjo experimental utilizado em uma experiência de PL.....	36
4.4 - A técnica de Fotoluminescência-Excitação (PLE).....	39
4.5 - A aplicação de PL ao estudo de poços quânticos.....	42
5 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.	
5.1 - RESULTADOS PARA A AMOSTRA (#241) COM LARGURA DA BARREIRA $L_b=500 \text{ \AA}$	47
5.1.1 - Espectros de PL em função da potência de excitação.....	47
5.1.2 - Espectros de PL em função da temperatura.....	56
5.1.3 - Análise sobre a origem da transição com energia 1,553 eV.....	60
5.2 - RESULTADOS PARA A AMOSTRA (#419) COM LARGURA DA BARREIRA $L_b=300 \text{ \AA}$	79
5.2.1 - Biéxcitons.....	81
5.2.2 - Variação de monocamada na interface.....	83
5.2.3 - Éxcitons ligados.....	88
6 - CONCLUSÕES.....	91
REFERÊNCIAS.....	93

LISTA DE TABELAS

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Parâmetros estruturais e de crescimento das amostras analisadas neste trabalho.....	12
---	-----------

TABELA 5.1. Resumo dos resultados das experiências de PL em função da potência de excitação (P_{exc}). Uma estimativa da ordem de grandeza da densidade de éxcitons fotogerados (n_{2D}^*) também é apresentada nesta tabela.....	55
--	-----------

TABELA 5.2. Energias das transições excitônicas para um poço quântico de GaAs/GaAlAs com largura nominal $L_w=100$ Å. Nesta tabela utilizamos a seguinte notação: E_{bx} = energia de ligação excitônica, E_{BB} = energia de transição banda de valência-banda de condução.....	60
---	-----------

Tabela 5.3. Estimativa da energia de ligação de impurezas aceitadoras (E_a) e doadoras (E_d) em poço quântico de GaAs/Ga _{0,7} Al _{0,3} As com largura $L_w=100$ Å.....	70
--	-----------

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 2.1** - Esquema de um equipamento MBE para o crescimento de heteroestruturas semicondutoras com e sem dopagem.....7
- FIGURA 3.1** - (a) Representação esquemática da estrutura de múltiplos poços quânticos ("MQW"). (b) Representação do perfil de potencial de um poço quântico. Os semicondutores GaAs e GaAlAs têm a mesma estrutura cristalina, e "gap" de energia diferentes.....14
- FIGURA 3.2** (a) Comportamento do $\epsilon(k)$ considerando a quantização do movimento na direção z. (b) $\epsilon(k_y)$ que é exatamente a projeção de $\epsilon(k)$ no plano $\epsilon-k_y$. (c) Densidade de estados para sistemas com quantização em uma dimensão.....20
- FIGURA 3.3** - Representação esquemática das energias de confinamento em um poço quântico de GaAlAs/GaAs/GaAlAs não intencionalmente dopado. $E_g^{GaAlAs}(3D)$ e $E_g^{GaAs}(3D)$ são, respectivamente, o "gap" para os semicondutores de GaAs e GaAlAs. E_1 , HH_1 e LH_1 são, respectivamente, a primeira energia de confinamento do elétron, do buraco pesado e do buraco leve.....26
- FIGURA 4.1** - Representação esquemática das transições óticas em poços quânticos de GaAs/GaAlAs.....32
- FIGURA 4.2** - Energia de ligação excitônica para buracos pesados (—) e buracos leves (----) em função da largura do poço, para alguns valores das alturas das barreiras para os elétrons e buracos ($x = 0,15$ e $x = 0,3$) e também para um poço com altura de barreira infinita.....34

FIGURA 4.3 - Arranjo experimental usado em uma experiência de fotoluminescência. O feixe do laser de Ar^+ é modulado para aumentar a sensibilidade do aparato utilizando a técnica de "lock-in"37

FIGURA 4.4 - Representação esquemática de uma experiência de PLE mostrando a excitação ressonante com os níveis do poço. Nesta figura representamos somente as transições banda-banda associadas aos buracos pesados.....40

FIGURA 4.5 - Arranjo experimental usado em uma experiência de fotoluminescência excitação (PLE). O feixe do laser de Ar^+ é usado para o bombeio do laser de TiSa, e este por sua vez é modulado para aumentar a sensibilidade do aparato utilizando a técnica de "lock-in".....41

FIGURA 4.6 - (a) Efeito de desordem da interface na largura de linha à meia altura de espectros de PL, quando a largura lateral dos degraus L_s é pequena, ou seja, menor que o diâmetro de Bohr do éxciton. Neste caso a largura de linha corresponde à média das flutuações da energia de confinamento experimentadas pelo éxciton. (b) Quando L_s é grande, maior que o diâmetro de Bohr do éxciton, o éxciton tem uma energia de confinamento em cada região. Estas energias correspondem às larguras de poço $L_w - a/2$, L_w , $L_w + a/2$. Consequentemente, picos discretos associados aos "diferentes éxcitons" são observados na PL.....44

FIGURA 5.1 - Espectro de PL para uma amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As com largura nominal do poço $L_w = 100 \text{ \AA}$ e da barreira $L_b = 500 \text{ \AA}$. Potência de excitação $P_{exc} = 0,1 \text{ Wcm}^{-2}$ 49

FIGURA 5.2 - Espectro de PL (ampliado na faixa de energia $1,500 \text{ eV} < E < 1,520 \text{ eV}$) para a amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As com largura nominal do poço $L_w = 100 \text{ \AA}$ e da barreira $L_b = 500 \text{ \AA}$. Potência de excitação $P_{exc} = 6 \text{ Wcm}^{-2}$ 50

FIGURA 5.3 - Espectros de PL e PLE (normalizados à unidade) para a amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As, com largura nominal do poço $L_w = 100 \text{ \AA}$ e da barreira $L_B = 500 \text{ \AA}$. A energia de detecção utilizada foi indicada por uma seta vertical na figura ($h\nu_{det} = 1,558 \text{ eV}$).....52

FIGURA 5.4 - Espectro de PL para a amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As, com largura nominal do poço $L_w = 100 \text{ \AA}$ e da barreira $L_B = 500 \text{ \AA}$, em função da potência de excitação, P_{exc}54

FIGURA 5.5 - Espectros de PL em função da temperatura para a amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As, com largura nominal do poço $L_w = 100 \text{ \AA}$ e da barreira $L_B = 500 \text{ \AA}$57

FIGURA 5.6 - Espectros de PL ($T = 2 \text{ K}$ e $T = 40 \text{ K}$) e PLE ($T = 2 \text{ K}$) para a amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As com largura nominal do poço $L_w = 100 \text{ \AA}$ e da barreira $L_B = 500 \text{ \AA}$. O espectro de PL na temperatura $T = 40 \text{ K}$ foi deslocado 3 meV no sentido de mais altas energias.....58

FIGURA 5.7 - Espectro de fotoluminescência para uma amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/GaAlAs com largura nominal $L_w = 100 \text{ \AA}$. As linhas tracejadas (curvas gaussianas) representam duas componentes do espectro de emissão (ver texto).....61

FIGURA 5.8 - Componentes da integral da intensidade da fotoluminescência em função da potência de excitação (escala logarítmica). As linhas pontilhadas são uma possível extrapolação dos dados experimentais.....62

FIGURA 5.9 - Espectros de PL para amostras de múltiplos poços quânticos de GaAs/GaAlAs dopadas na parte central do poço com : a) Be e b) Si. Nesta figura FE e BE indicam as transições do éxciton livre e do éxciton ligado à impureza, respectivamente.....64

FIGURA 5.10 - Energia de ligação do éxciton ligado à impureza de Be em função da posição da camada de dopagem dentro do poço de GaAs ($L_w = 96 \text{ \AA}$). Z_0 corresponde à distância da camada de dopagem ao centro do poço. A posição $Z_0 = 0$ ($Z_0 = 45 \text{ \AA}$) indica que a camada de dopagem localiza-se na parte central do poço (próxima à interface de GaAs/GaAlAs). Neste trabalho, a energia de ligação refere-se à diferença de energia entre as transições BE e FE.....65

FIGURA 5.11 - Energia de ligação de impurezas aceitadoras em poços quânticos de GaAs/GaAlAs, em função da largura do poço, para alguns valores da concentração de alumínio na liga de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$. a) impurezas aceitadoras localizadas na parte central do poço ("on-center acceptor"). b) impurezas aceitadoras localizadas na interface de GaAs/GaAlAs ("on-edge acceptor").....67

FIGURA 5.12 - Energia de ligação de impurezas doadoras em poços quânticos de GaAs/GaAlAs, em função da largura do poço, para alguns valores da concentração de alumínio na liga de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$. a) impurezas doadoras localizadas na parte central do poço ("on-center donor"). b) impurezas doadoras localizadas na interface de GaAs/GaAlAs. ("on-edge donor").....68

FIGURA 5.13 - Comportamento da energia de ligação de berílio em função de sua localização dentro do poço de GaAs ($L_w = 96 \text{ \AA}$). Z_0 corresponde à distância da camada dopada ao centro do poço. Os círculos (quadrados) indicam os resultados obtidos com as técnicas de PL (RRS). A curva tracejada é a previsão teórica para a energia de ligação de impurezas aceitadoras em função de sua localização.....72

FIGURA 5.14 - Energia de ligação de carbono neutro $E(A^0)$ em função da largura do poço L_w para amostras de GaAs/GaAlAs contendo um único poço (Δ) e amostras com múltiplos poços (O). A curva superior (inferior) descreve o comportamento teórico da energia de ligação de carbono neutro localizado na parte central (na interface) do poço⁽⁷²⁾.....74

FIGURA 5.15 - Comportamento da energia de ligação de impurezas aceitadoras, $E(L, Z_0)$, em função de sua localização Z_0 dentro de poços quânticos de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As com largura L , para $L=100, 50, 30$ e $15 \text{ \AA}$76

FIGURA 5.16 - Espectros de PL em função da potência de excitação para uma amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As com largura nominal do poço $L_w = 100 \text{ \AA}$ e da barreira $L_b = 300 \text{ \AA}$, crescida com interrupção de crescimento em ambas as interfaces do poço.....80

FIGURA 5.17 - Espectros de PL em função da potência de excitação para um poço quântico de GaAs/GaAlAs com largura $L_w = 142 \text{ \AA}$. Nesta figura, BIEX indica a transição biexcitônica e E_x a transição excitônica E_1-HH_1 . I_0 é a máxima potência de excitação, $I_0 = 1,0 \text{ Wcm}^{-2}$82

FIGURA 5.18 - a) Espectros de PL obtidos em três diferentes temperaturas para um amostra de GaAs/GaAlAs crescida com interrupção de crescimento em apenas uma das interfaces do poço quântico. b) Representação esquemática das interfaces do poço e do espectro de emissão esperado para esta estrutura de interface. c) Exemplificação do efeito de termalização excitônica.....84

FIGURA 5.19 - a) Espectros de PL em função da temperatura para uma amostra de GaAs/GaAlAs onde pode-se observar três emissões excitônicas associadas a três diferentes larguras de poço (L_w e $L_w \pm a/2$). b) Representação esquemática do efeito de supressão da termalização excitônica.....86

FIGURA 5.20 - Nossos resultados dos espectros de PL em função de temperatura para a amostra de GaAs/GaAlAs crescida com interrupção de crescimento nas duas interfaces.....87

FIGURA 5.21 - Espectros de PL para duas amostras de poços quânticos de GaAs/GaAlAs obtidos nas mesmas condições experimentais: a) para a amostra #241 crescida sem interrupção de crescimento nas interfaces do poço, b) para a amostra #419 crescida com interrupção de crescimento nas duas interfaces do poço.....90

CAPÍTULO 1

1 - INTRODUÇÃO GERAL

CAPÍTULO 1

1. - INTRODUÇÃO GERAL.

Este trabalho tem como objetivo auxiliar a investigação dos processos de crescimento de heteroestruturas semicondutoras (HETS), realizados no Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) do IFUSP, utilizando a técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE, "Molecular Beam Epitaxy").⁽¹⁾ Por heteroestruturas semicondutoras entendemos um material artificialmente produzido, o qual se forma pela superposição de camadas alternadas de semicondutores distintos. Estas estruturas foram originalmente propostas em 1970 por L. Esaki e R. Tsu^(2,3), com o objetivo de se promover o estudo de tunelamento ressonante, ou transmissão ressonante, no transporte eletrônico perpendicular às camadas semicondutoras.⁽³⁾ Em 1973 foi construída a primeira heteroestrutura semicondutora nos laboratórios da IBM dos Estados Unidos. A partir daí, a obtenção prática destes materiais evoluiu rapidamente com o surgimento e o aprimoramento das técnicas de crescimento de materiais semicondutores, entre as quais, a mais largamente utilizada é a técnica de MBE. Esta técnica consiste basicamente na produção de feixes de átomos ou moléculas por evaporação, os quais se depositam e se rearranjam gradativamente sobre a superfície de um cristal de alta qualidade (chamado substrato) aquecido. Todo o processo de deposição ocorre em um ambiente de ultra-alto-vácuo (da ordem de 10^{-11} Torr) e possibilita um controle bastante preciso tanto da composição do material quanto da espessura da camada a ser crescida, com resolução de um espaçamento interatômico.

Heteroestruturas semicondutoras crescidas em diversas arquiteturas, formam a base de uma série de dispositivos eletrônicos, óticos e eletro-óticos.⁽⁴⁻⁶⁾ O grande desafio para a indústria da microeletrônica, por exemplo, é a fabricação de dispositivos onde os sinais elétricos possam ser transmitidos cada vez mais rapidamente. Duas formas são utilizadas para aumentar o desempenho dos dispositivos eletrônicos: a primeira consiste em torná-los cada vez menores com o propósito de encurtar as distâncias percor-

ridas pelos elétrons; a segunda consiste em aumentar a velocidade com que o elétron percorre o circuito.

Até 1978 a utilização de HETS na fabricação de dispositivos envolvendo o transporte eletrônico ficou muito limitada, devido à baixa mobilidade dos portadores obtida até então. A partir da introdução do conceito de dopagem modulada (MD, "Modulation Doped")⁽⁷⁾ este quadro alterou-se significativamente. A dopagem modulada possibilita a obtenção de um gás bi-dimensional de elétrons (2DEG, "Two Dimensional Electron Gas") de alta mobilidade confinado na(s) camada(s) de GaAs de uma HETS. Semicondutores com tais características são excelentes materiais para a construção de transistores de alta mobilidade eletrônica (HEMT, "High Electron Mobility Transistors") empregados como chaves rápidas e dispositivos para operar em altas frequências.^(5,8)

Outra classe de sistemas de grande interesse tecnológico são os semicondutores com dopagem planar,⁽⁹⁾ que também possibilita a obtenção de um gás bi-dimensional de portadores de carga confinados na direção de crescimento. Diferentemente das HETS com dopagem modulada, os sistemas com dopagem planar são obtidos utilizando-se o mesmo hospedeiro em toda a estrutura, não existindo portanto preocupação com relação às diferenças nos parâmetros efetivos de diferentes materiais, ou a obtenção de interfaces abruptas na heterojunção.

O LNMS tem como metas o crescimento de amostras para a pesquisa básica, visando a ampliação do conhecimento científico, assim como a produção de amostras para a pesquisa aplicada, visando a construção de dispositivos eletrônicos. Neste contexto, o crescimento de estruturas semicondutoras com alta densidade de portadores, alta mobilidade e boa qualidade é imprescindível. Mas, para tanto, é necessário um processo de cuidadosa calibração do sistema e otimização dos parâmetros de crescimento, além de um controle preciso do processo de dopagem, recurso amplamente utilizado em dispositivos semicondutores de alta qualidade, tais como estruturas com dopagem modulada, dopagem planar, super-redes, etc, o que num estágio mais avançado, permite a fabricação de dispositivos semicondutores aptos às necessidade da eletrônica e da optoeletrônica.

Desde a sua implantação em 1991, o LNMS tem crescido com sucesso amostras de GaAs com dopagem planar tipo n ("n-type δ -doping"). Estudos teóricos e experimentais foram realizados por pesquisadores deste laboratório e do Instituto de Física da UNICAMP em estruturas do tipo: delta isolado ("single δ -doping") e múltiplos poços delta ("multi δ -doping") de silício em GaAs.⁽¹⁰⁻¹⁴⁾ Entretanto, estruturas que têm como base poços quânticos (QW, "Quantum Wells") de GaAs não haviam sido crescidas no LNMS até recentemente. Além do grande interesse tecnológico nas estruturas de poços quânticos para a sua aplicação na fabricação de lasers semicondutores,⁽¹⁵⁾ ou sistemas com portadores de carga confinados pelo poço, elas também despertaram muito interesse no que diz respeito às suas propriedades físicas fundamentais. Estes sistemas são propícios para a realização de estudos sobre os princípios fundamentais da mecânica quântica (tunelamento, níveis de energia, etc).

Neste trabalho, utilizamos as técnicas óticas de Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência-Excitação (PLE) para caracterizar duas amostras de poços quânticos de GaAs/GaAlAs crescidas no LNMS sob diferentes condições experimentais e com diferentes parâmetros estruturais. O estado da arte no crescimento de poços quânticos nos fornece atualmente larguras de linha de fotoluminescência (FWHM, "Full Width at Half Maximun") entre 0,2 e 0,5 meV,⁽¹⁶⁾ dependendo da largura do poço. Este fato indica, principalmente, uma alta qualidade das interfaces entre as camadas que formam a estrutura semicondutora.⁽¹⁷⁾ As amostras por nós analisadas apresentaram as seguintes larguras de linha de PL: 6 meV e 3 meV. A origem desta diferença de largura de linha nos espectros de PL das amostras estudadas é discutida neste trabalho com base nas condições de crescimento utilizadas. Além disso, realizamos um estudo onde a incorporação não intencional de impurezas foi relacionada com a largura da barreira do poço quântico e a interrupção de crescimento nas interfaces ("growth interruption"). Este estudo indicou-nos caminhos para trabalhos futuros que propiciem o crescimento de amostras com melhor qualidade no LNMS.

Estruturamos a apresentação deste trabalho da seguinte forma:

- CAPÍTULO 2 - Descrevemos resumidamente o processo de crescimento epitaxial por feixe molecular (em particular, o crescimento de poços quânticos) e apresentamos as características das amostras analisadas neste trabalho.

- CAPÍTULO 3 - Descrevemos o potencial de confinamento em poços quânticos de GaAs/GaAlAs e apresentamos a formulação teórica que nos permite determinar os níveis de confinamento nestas estruturas.

- CAPÍTULO 4 - Apresentamos a descrição das técnicas experimentais de PL e PLE e discutimos as vantagens e desvantagens, de sua utilização para o estudo das propriedades de materiais semicondutores.

- CAPÍTULO 5 - Apresentamos e analisamos os resultados experimentais de PL (em função da potência de excitação e da temperatura) e PLE das amostras estudadas neste trabalho.

- CAPÍTULO 6 - Apresentamos as conclusões referentes às análises feitas no capítulo anterior.

CAPÍTULO 2

2 - CRESCIMENTO EPITAXIAL
POR FEIXE MOLECULAR
(MBE)

CAPÍTULO 2

2 - CRESCIMENTO EPITAXIAL POR FEIXE MOLECULAR (MBE).

2.1 - Introdução.

A técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE, "Molecular Beam Epitaxy") tem sido utilizada na obtenção de filmes monocristalinos de materiais semicondutores com alto grau de pureza. Diversos tipos de materiais semicondutores simples e compostos têm sido crescidos por MBE. Entre eles, podemos citar: Si⁽¹⁸⁾, Ge⁽¹⁹⁾, GaAs⁽²⁰⁾, GaAlAs⁽²¹⁾. O crescimento por MBE é uma técnica que oferece um grande controle da deposição de camadas de filmes finos, e possibilita a fabricação de uma enorme variedade de heteroestruturas semicondutoras. O sistema de MBE instalado no LNMS é uma máquina VARIAN-GEN II.

2.2 - Aspectos gerais da técnica .

Devido à baixa velocidade de crescimento ($\sim 1\mu\text{m/h}$) a técnica de MBE possibilita o controle do crescimento ao nível de monocamadas. Esta característica da técnica viabilizou o crescimento de uma infinidade de heteroestruturas semicondutoras com interfaces extremamente abruptas⁽²²⁾. Tais estruturas são produzidas pelo crescimento justaposto de materiais semicondutores diferentes que, embora possuam parâmetros de rede muito próximos, apresentam faixas proibidas de energia distintas,

dando origem à redistribuição de cargas livres no interior da amostra e à consequente reorganização do esquema de faixas.

Um outro aspecto do crescimento por MBE é o controle preciso dos níveis de dopantes intencional⁽²³⁾. Todos os semicondutores crescidos por esta técnica podem ser obtidos tanto em sua forma compensada como extrínseca. No caso de se desejar um semiconductor com atividade elétrica próxima àquela esperada para o material intrínseco, procede-se à compensação das impurezas não intencionais (incorporadas em taxas típicas de 10^{13} cm^{-3})⁽²⁴⁾ através da dopagem com espécies atômicas de comportamento elétrico oposto. No caso de amostras com comportamento extrínseco, estas podem ser obtidas pela introdução de dopantes tipo n ou p conforme o interesse do pesquisador.

Tanto a excelente qualidade das interfaces quanto o alto controle da dopagem seletiva têm determinado decisivamente os rumos da moderna tecnologia de dispositivos semicondutores. O maior domínio destes dois aspectos do crescimento epitaxial foram de fundamental importância para a viabilização de dispositivos como o transistor de alta mobilidade eletrônica (HEMT, "High Electron Mobility Transistor")⁽²⁵⁾, o transistor de efeito campo com gás bi-dimensional de elétrons (TEGFET, "Two-Dimensional Electron-Gas Field Effect Transistor")⁽²⁶⁾ e dispositivos do tipo δ -HEMT (" δ -High Electron Mobility Transistor")⁽²⁷⁾.

Para finalizar esta seção, apresentamos na FIGURA 2.1, um diagrama esquemático de um equipamento MBE usado para o crescimento de estruturas semicondutoras com e sem dopagem.

FIGURA 2.1 - Esquema de um equipamento MBE para o crescimento de heteroestruturas semicondutoras com e sem dopagem.

2.3 - O processo de crescimento por MBE.

O crescimento de cristais semicondutores por MBE⁽²⁸⁾ ocorre em uma câmara de ultra-alto-vácuo, onde os feixes de átomos ou moléculas, gerados termicamente, incidem sobre um substrato (cristal semicondutor) aquecido. Os elementos de alta pureza (Ga, In, Al, As, Si e Be, no caso do nosso sistema), colocados em células térmicas de efusão, são evaporados, gerando feixes moleculares que estão direcionados para o substrato. Devido à baixa pressão do ambiente de crescimento (10^{-7} Torr durante o crescimento e abaixo de 10^{-10} Torr com os fornos desligados), o livre caminho médio dos átomos corresponde a cerca de 50 m,⁽²⁹⁾ valor este muito maior que as dimensões da câmara. Desta forma choques entre os átomos dos feixes e elementos residuais da atmosfera são desprezíveis. A dinâmica de crescimento ocorre em duas etapas: A primeira consiste na adesão do átomo incidente à superfície do cristal; a segunda, no rearranjo dos elementos depositados através de movimentos superficiais a fim de atingir um ponto de estabilidade na rede (energia mínima). Estes processos dependem da espécie química a ser incorporada, da temperatura, e das condições superficiais do substrato. O controle e calibração destes parâmetros são fundamentais para obter-se heteroestruturas com interfaces de alta qualidade.

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

As excelentes propriedades da técnica de MBE na produção de amostras semicondutoras decorrem das características tecnológicas dos equipamentos empregados, entre as quais podemos citar⁽³⁰⁾ :

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

2-) A rígida manutenção das condições de crescimento (temperatura do substrato, vácuo da câmara de crescimento, controle preciso do fluxo dos elementos a serem incorporados, etc.);

3-) A possibilidade de monitoramento da qualidade das amostras durante o crescimento através de técnicas de caracterização "in situ", por exemplo o RHEED ("Reflection High Energy Electron Diffraction")⁽³¹⁾.

Convém mencionar que não obstante a tentativa de se diminuir a quantidade de contaminantes na câmara de crescimento, amostras de GaAs fabricadas por MBE apresentam comportamento levemente tipo p,⁽²⁴⁾ o que denuncia a incorporação não intencional de impurezas aceitadoras na rede cristalina. Acredita-se que tais impurezas sejam átomos de carbono,⁽³²⁾ provenientes do sistema de vácuo, que incorporam-se à rede do GaAs em concentrações que variam de 10^{13} a 10^{14} cm^{-3} dependendo do equipamento empregado.

2.4 - O crescimento de poços quânticos de GaAs/GaAlAs.

Diferentemente dos semicondutores elementares como Si e Ge, que possuem "gap" indireto, com pouca eficiência para aplicação em dispositivos optoeletrônicos, grande parte das ligas de materiais III-V possuem "gap" direto. Alguns dos compostos binários tais como GaAs e InP apresentam também excelentes propriedades de transporte. O GaAs, por exemplo, apresenta mobilidade eletrônica da ordem de 5 vezes maior que a do Si a 300 K e é atualmente utilizado na fabricação de dispositivos em

circuitos VLSI ("Very Large System Integrated"), sistemas de comunicação, microondas, lasers, etc. Dentre a variedade de materiais e estruturas que tem sido crescidas por MBE, estudaremos neste trabalho poços quânticos de GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs. O GaAs e a liga ternária de Ga_{1-x}Al_xAs possuem características importantes que os levaram a serem adotados como padrão de referência para estruturas crescidas por MBE.

Um dos problemas no crescimento de heteroestruturas é a diferença entre os parâmetros de rede dos semicondutores constituintes, o que pode provocar defeitos e tensões na rede, que comprometam a qualidade das interfaces. A diferença entre o parâmetro de rede do GaAs e o AlAs a 300 K é pequena, cerca de 0,13 %, sendo ainda menor para as ligas de Al_xGa_{1-x}As geralmente utilizadas em dispositivos ($0,25 \leq x \leq 0,4$). Para $x > 0,4$ o "gap" da liga de Al_xGa_{1-x}As torna-se indireto. Intercalando-se uma camada de GaAs entre duas camadas de Al_xGa_{1-x}As, que possui "gap" maior que o do GaAs, obtemos um sistema de dupla heterojunção onde ocorre uma mudança abrupta do potencial na interface. A esta estrutura denominamos poço quântico (QW, "Quantum Well"). A razão para esta denominação é que o potencial formado é análogo ao potencial quadrado de confinamento comumente estudado em livros básicos de mecânica quântica⁽³³⁾. Uma descrição das propriedades destas HETS será feita no próximo capítulo; por agora descreveremos as características de crescimentos destas heteroestruturas.

O crescimento de um QW por MBE é feita a partir de um substrato semi-isolante de GaAs usualmente com orientação cristalográfica (100), sobre o qual procede-se o crescimento de uma camada de GaAs (camada tampão). Esta camada tem por finalidade isolar as impurezas e imperfeições do substrato da região dos poços quânticos. Para reduzir ainda mais os efeitos de impurezas e rugosidades nas interfaces, costuma-se crescer uma super-rede de AlGaAs/GaAs antes da região dos poços quânticos de GaAs⁽³⁴⁾. Este último procedimento não foi adotado para o crescimento das amostras deste trabalho. Após esta fase cresce-se camadas alternadas de Al_xGa_{1-x}As e GaAs formando estruturas de múltiplos poços quânticos (MQW, "Multiple Quantum Wells"). A vantagem para a caracterização ótica de amostras com múltiplos poços quânticos, em vez

de um único poço (SQW, "Single Quantum Well"), vem do fato que o sinal da fotoluminescência devido à recombinação radiativa dos portadores foto-gerados é mais intenso em MQW do que em SQW, pois a intensidade da PL é proporcional ao número de poços. O sinal mais intenso facilita a detecção. Entretanto um maior número de poços implica em um maior número de interfaces, o que ocasiona alterações no espectro de PL por inhomogeneidade dos poços e defeitos na interface. Finalmente cresce-se uma camada de proteção de GaAs que isola da atmosfera a superfície da última barreira de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, que é muito reativa devido à presença do alumínio na liga.

A diferença entre um sistema de MQW e uma super-rede é a largura da barreira (tipicamente $>100 \text{ \AA}$ para MQW)⁽³⁵⁾. Abaixo de uma largura crítica, há interação entre as funções de onda de poços adjacentes, devido ao efeito túnel, alterando assim as faixas de energia dos portadores e ocasionando o surgimento de minibandas.

2.5 - Descrição das amostras utilizadas neste trabalho.

Neste trabalho analisamos duas amostras crescidas no LNMS: a número #241 e a número #419. Estas amostras são múltiplos poços quânticos de GaAs/GaAlAs (MQW) não intencionalmente dopadas crescidas por MBE. As amostras apresentam a mesma largura nominal de poço $L_w = 100 \text{ \AA}$ e diferem em outros parâmetros, sendo que os mais importantes destes são a largura da barreira L_b e a interrupção do crescimento nas interfaces na região dos poços, como será evidenciado no decorrer do trabalho. Adotaremos a largura da barreira como critério para identificar as amostras.

A amostra #241 é formada pela seguinte sequência: substrato semi-isolante de GaAs com orientação cristalográfica (100) seguido de uma camada de $9200 \text{ \AA}$ de GaAs ("buffer-layer") e da região dos poços quânticos. A região dos poços quânticos é formada de 10 períodos e cada período, por sua vez, é formado por uma camada de $500 \text{ \AA}$ de

$\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ seguida de 100 Å de GaAs. A amostra é finalizada com uma camada de 50 Å de GaAs. A temperatura de crescimento utilizada foi $T_c = 590^\circ\text{C}$. Não houve interrupção de crescimento nas interfaces de GaAs/GaAlAs na região dos poços quânticos ("growth interruption")

A arquitetura da #419 segue a seguinte sequência: substrato semi-isolante de GaAs com orientação cristalográfica (100) seguido de uma camada de 5000 Å de GaAs ("buffer-layer") e da região dos poços quânticos. A região dos poços quânticos é formada de 10 períodos e cada período, por sua vez, é formado por uma camada de 300 Å de $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ seguida de uma camada de 100 Å de GaAs. A amostra é finalizada com uma camada de 50 Å de GaAs. A temperatura de crescimento utilizada foi $T_c = 605^\circ\text{C}$. Foi realizada uma interrupção do crescimento, durante o intervalo de tempo de 30 s, em cada interface da região dos poços quânticos. Na TABELA 2.1 apresentamos um resumo dos principais parâmetros das amostras, que serão relevantes na análise dos resultados.

TABELA 2.1 - Parâmetros estruturais e de crescimento das amostras analisadas neste trabalho.

PARÂMETROS	AMOSTRA #241 (sem interrupção) ^(a)	AMOSTRA #419 (com interrupção) ^(a)
$L_w(\text{GaAs})^{(b)}$	100 Å	100 Å
$L_b(\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As})^{(c)}$	500 Å	300 Å
$T_c^{(d)}$	590 °C	605 °C

a) Refere-se à interrupção de crescimento nas interfaces ("growth interruption").

b) Largura nominal do poço de GaAs.

c) Largura nominal da barreira de $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$.

d) Temperatura do substrato durante o crescimento.

CAPÍTULO 3

3-TEORIA DAS PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS DE POÇOS
QUÂNTICOS

CAPÍTULO 3

3 - TEORIA DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE POÇOS QUÂNTICOS.

3.1 - Introdução.

As modernas técnicas de crescimento epitaxial tais como MBE e MOCVD⁽³⁶⁾ ("Metal-Organic Chemical Vapour Deposition") permitem a fabricação de estruturas formadas por camadas muito finas (alguns planos atômicos) de materiais semicondutores, com interfaces de elevada abrupticidade. Estas estruturas, também conhecidas como heteroestruturas semicondutoras, constituem a representação prática de um potencial unidimensional. Essencialmente, todas as propriedades especiais das heteroestruturas semicondutoras decorrem do comportamento dos portadores de carga (elétrons e buracos) em potenciais de confinamento previamente estipulados visando alguma aplicação prática.⁽³⁷⁾

Nas seções seguintes apresentaremos uma breve descrição teórica da heteroestrutura estudada neste trabalho, ou seja, um poço quântico.

3.2 - Descrição do potencial de confinamento de um poço quântico de GaAs/GaAlAs.

Um poço quântico de GaAs/GaAlAs pode ser obtido intercalando-se uma camada de GaAs (semicondutor de menor "gap") entre duas camadas de GaAlAs (semicondutor de maior "gap"). Este sistema formado por duas heterojunções está representado na FIGURA 3.1a. Quando um elétron move-se em uma heteroestrutura, sua energia potencial muda abruptamente em cada interface. Estas mudanças de potencial representadas por degraus na FIGURA 3.1b, constituem a representação do potencial de

FIGURA 3.1 - (a) Representação esquemática da estrutura de múltiplos poços quânticos ("MQW"). (b) Representação do perfil de potencial de um poço quântico. Os semicondutores GaAs e GaAlAs têm a mesma estrutura cristalina e "gap" de energia diferentes.

um poço quântico unidimensional. O esquema apresentado nesta figura é apenas uma idealização da realidade onde assume-se um crescimento bidimensional perfeito (semicondutores perfeitos, interfaces abruptas e ajuste perfeito de parâmetros de rede). De fato, uma das principais dificuldades relacionadas com o crescimento de heteroestruturas de poços quânticos (QWH, "Quantum Well Heterostructures") é justamente a obtenção de interfaces extremamente abruptas, livres de rugosidades ao nível atômico. São estas rugosidades um dos fatores determinantes da qualidade das heteroestruturas^(38,39), fator decisivo para a fabricação de dispositivos baseados em QWH⁽³⁷⁾.

A origem do potencial representado na FIGURA 3.1b pode ser explicada da seguinte forma: Os semicondutores componentes da heteroestrutura possuem diferentes larguras de faixa proibida: E_g^{GaAs} e E_g^{GaAlAs} . A diferença entre o "gap" dos dois semicondutores ("band-edge discontinuity"), $\Delta E = E_g^{GaAlAs} - E_g^{GaAs}$, é dividida em uma parte ΔE_c ("conduction-band offset") que determina a altura do degrau associado à banda de condução (BC), e outra parte ΔE_v ("valence band offset") que determina a altura do degrau associado à banda de valência (BV).

De acordo com a fórmula empírica de Dingle, a variação do gap entre os semicondutores de GaAs e $Ga_{1-x}Al_xAs$ é dada por⁽⁴⁰⁾:

$$\Delta E = 1,247x \text{ (eV)} \quad [3.1]$$

onde x corresponde à porcentagem de alumínio na liga de GaAlAs. Um fato a ser considerado é que a diferença ΔE está distribuída de forma não equitativa entre a BC e a BV.

De acordo com Miller e colaboradores⁽⁴¹⁾, por exemplo, os valores ΔE_c e ΔE_v são dados por:

$$\Delta E_c = 0,6 \Delta E \quad [3.2a]$$

$$\Delta E_v = 0,4 \Delta E \quad [3.2b]$$

onde a razão de 60% : 40% foi utilizada para descrever a descontinuidade da banda de condução e de valência, respectivamente. Desta forma, fica definido um perfil de potencial unidimensional $V_c(z)$ ($V_v(z)$) atrativo para elétrons (buracos) na região $-\frac{L_w}{2} \leq z \leq \frac{L_w}{2}$. A variação ΔE_c (ΔE_v) é denominada altura da barreira para os elétrons (buracos).

A extensão da camada de GaAs na direção de crescimento z é denominada largura do poço (L_w), enquanto a extensão de cada camada de GaAlAs é denominada largura da barreira (L_b). De acordo com as expressões [3.1] e [3.2] o potencial para elétrons na BC apresenta um poço de ~ 224 meV de profundidade, enquanto o potencial para buracos na BV apresenta um poço de ~ 150 meV de profundidade, para uma concentração de alumínio na barreira de 30% ($x = 0,3$).

O potencial que acabamos de descrever restringe o movimento dos portadores de carga (elétrons e buracos) na direção normal às interfaces (direção z), enquanto seus movimentos nas direções x e y podem ser considerados livres. O movimento das partículas na direção z é quantizado, ou seja é análogo ao problema de "uma partícula em uma caixa" em uma dimensão. Na seção seguinte apresentamos mais detalhes sobre a estrutura de bandas de um poço quântico.

3.3 - Energias de confinamento em poços quânticos.

Uma descrição simplificada da estrutura de bandas de poços quânticos pode ser feita no contexto da aproximação da massa efetiva⁽⁴²⁾, onde os portadores de carga são considerados como partículas livres, de massa efetiva m^* , movendo-se através do potencial resultante da variação espacial do "gap" dos semicondutores que formam a heteroestrutura. Com base nesta aproximação, vamos descrever inicialmente a estrutura da banda de condução. Como a energia potencial é função apenas de z , a função de onda de um elétron no poço, $\Psi(x,y,z)$, pode ser escrita como o produto de uma função de Bloch $u_k(\mathbf{r})$ (devido à periodicidade da rede), uma onda plana $\exp(ik_x x + ik_y y)$ para o movimento dos elétrons no plano xy , e a função envelope $\phi(z)$ que descreve o movimento dos elétrons confinados na direção z . A função de onda de um elétron na região do poço tem a forma⁽⁴³⁾:

$$\Psi(x,y,z) = u_k(\mathbf{r})\exp(ik_x x + ik_y y)\phi_i(z) \quad [3.3]$$

Assumindo que a massa efetiva do elétron dentro do poço seja igual à massa efetiva do elétron na barreira, a função de onda envelope $\phi_i(z)$ satisfaz a equação de Schrödinger unidimensional⁽³³⁾:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e^*} \frac{d^2}{dz^2} + V_e(z) \right\} \phi_i(z) = E_i \phi_i(z) \quad [3.4]$$

onde $V_e(z)$ é o potencial responsável pelo confinamento eletrônico na direção de crescimento,

$$V_e(z) = \begin{cases} 0 & \text{para } -\frac{L_w}{2} \leq z \leq \frac{L_w}{2} \\ \Delta E_c & \text{para } z > \frac{L_w}{2} \text{ e } z \leq -\frac{L_w}{2} \end{cases} \quad [3.5]$$

Na equação [3.4], E_i são os autovalores de energia, calculados com respeito ao fundo da primeira banda de condução do GaAs e m_e^* é a massa efetiva do elétron dentro do poço. Em geral, assume-se que m_e^* tenha o mesmo valor que a massa efetiva de um elétron no fundo da primeira banda de condução do semiconductor massivo ("bulk") de GaAs.

É importante mencionar que, como requer a mecânica quântica, a função de onda envelope $\phi_i(z)$ obedece à condição de normalização:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_i^*(z) \phi_i(z) dz = 1 \quad [3.6]$$

Os estados eletrônicos do sistema são portanto caracterizados por um índice $i=1,2,3,\dots$ associado à energia E_i (quantização na direção z), e por momento $k_{\parallel} = (k_x, k_y)$ representativo dos auto-estados de momento no plano xy . A energia total do sistema $\varepsilon_i(k_{\parallel})$ na aproximação de bandas parabólicas é, então, dada por:

$$\varepsilon_i(k_{\parallel}) = E_i + \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) (k_x^2 + k_y^2) \quad [3.7]$$

A FIGURA 3.2, mostra graficamente alguns aspectos da equação [3.7] onde k_x é totalmente equivalente a k_y . Na FIGURA 3.2b observa-se que $\varepsilon(k_y)$ é exatamente a

projeção das curvas mostradas em 3.2a sobre o plano $\epsilon-k_y$. Assim, cada valor de E_i corresponde ao fundo de um contínuo bi-dimensional chamado sub-banda.

A FIGURA 3.2-c mostra a densidade de estados em função da energia. Os degraus em $g(E)$ ocorrem a cada valor permitido de E_i na equação [3.7].

Em cada interface da heteroestrutura, a função de onda envelope e sua derivada devem ser contínuas, ou seja, devem satisfazer as seguintes condições de contorno:

$$\phi_w(\pm \frac{L_w}{2}) = \phi_b(\pm \frac{L_w}{2}) \quad [3.8a]$$

$$\frac{d\phi_w}{dz} \Big|_{z=\pm \frac{L_w}{2}} = \frac{d\phi_b}{dz} \Big|_{z=\pm \frac{L_w}{2}} \quad [3.8b]$$

onde os índices w e b designam, respectivamente, a região do poço quântico e a região das barreiras.

Estas condições de contorno são derivadas em qualquer livro texto de mecânica quântica elementar⁽³³⁾, onde assume-se a massa efetiva do elétron constante em todo o espaço. No caso de poços quânticos há uma descontinuidade abrupta da massa efetiva do elétron (buraco) nas interfaces, uma vez que a massa efetiva do portador no poço de GaAs e na barreira de AlGaAs diferem. Se quisermos levar em conta, nos cálculos, esta descontinuidade, devemos assumir como condição de contorno a expressão [3.8c] no lugar da [3.8b], ou seja:

FIGURA 3.2 (a) Comportamento de $\epsilon(k)$ considerando a quantização do movimento na direção z . (b) $\epsilon(k_y)$ que é exatamente a projeção de $\epsilon(k)$ no plano ϵ - k_y . (c) Densidade de estados para sistemas com quantização em uma dimensão.

$$\frac{1}{m_w^*} \frac{d\phi_w}{dz} \Big|_{z=\pm \frac{L_w}{2}} = \frac{1}{m_b^*} \frac{d\phi_b}{dz} \Big|_{z=\pm \frac{L_w}{2}} \quad [3.8c]$$

onde, agora, m_b^* designa a massa efetiva do elétron na barreira e m_w^* a massa efetiva do elétron no poço.

Com o potencial definido na expressão [3.5], a equação de Schrödinger [3.4] pode ser reescrita como:

$$\left\{ \frac{d^2}{dz^2} + K_1^2 \right\} \phi_i(z) = 0 \text{ para } -\frac{L_w}{2} \leq z \leq +\frac{L_w}{2} \quad [3.9a]$$

$$\left\{ \frac{d^2}{dz^2} + K_2^2 \right\} \phi_i(z) = 0 \text{ para } z \leq -\frac{L_w}{2} \text{ e } z \geq +\frac{L_w}{2} \quad [3.9b]$$

e K_1 e K_2 são definidos da seguinte forma:

$$K_1 = \left[\frac{2m_w^* E_i}{h^2} \right]^{\frac{1}{2}}; \quad [3.10a]$$

$$K_2 = \left[\frac{2m_b^* (\Delta E_c - E_i)}{h^2} \right]^{\frac{1}{2}}; \quad [3.10b]$$

As soluções das equações [3.9] são dadas por:

$$\phi_{II} = A \exp(K_2 z) \text{ para } z \leq -\frac{L_w}{2} \quad [3.11a]$$

$$\phi_{III} = C \sin(K_1 z) + D \cos(K_1 z) \text{ para } -\frac{L_w}{2} \leq z \leq +\frac{L_w}{2} \quad [3.11b]$$

$$\phi_{III} = B \exp(-K_2 z) \text{ para } z \geq +\frac{L_w}{2} \quad [3.11c]$$

Aplicando as condições de contorno [3.8a] e [3.8c], relativas à continuidade das funções de onda e de suas respectivas derivadas, ponderadas pelo inverso das respectivas massas efetivas nas interfaces do poço com a barreira, obtemos as seguintes relações a serem satisfeitas:

$$\phi_{II}\left(\frac{-L_w}{2}\right) = \phi_{III}\left(\frac{-L_w}{2}\right) \quad [3.12a]$$

$$\phi_{III}\left(\frac{L_w}{2}\right) = \phi_{III}\left(\frac{L_w}{2}\right) \quad [3.12b]$$

$$\frac{1}{m_w^*} \frac{d\phi_{III}}{dz} \Big|_{z = +\frac{L_w}{2}} = \frac{1}{m_b^*} \frac{d\phi_{III}}{dz} \Big|_{z = +\frac{L_w}{2}} \quad [3.12c]$$

$$\frac{1}{m_b^*} \frac{d\phi_{II}}{dz} \Big|_{z = -\frac{L_w}{2}} = \frac{1}{m_w^*} \frac{d\phi_{III}}{dz} \Big|_{z = -\frac{L_w}{2}} \quad [3.12d]$$

Das relações acima obtemos as seguintes expressões:

$$\frac{-K_1}{K_2} \left(\frac{m_b^*}{m_w^*} \right) = \frac{C \sin\left(\frac{K_1 L_w}{2}\right) + D \cos\left(\frac{K_1 L_w}{2}\right)}{C \cos\left(\frac{K_1 L_w}{2}\right) - D \sin\left(\frac{K_1 L_w}{2}\right)} \quad [3.13a]$$

$$\frac{-K_1}{K_2} \left(\frac{m_b^*}{m_w^*} \right) = \frac{C \sin\left(\frac{K_1 L_w}{2}\right) - D \cos\left(\frac{K_1 L_w}{2}\right)}{C \cos\left(\frac{K_1 L_w}{2}\right) + D \sin\left(\frac{K_1 L_w}{2}\right)} \quad [3.13b]$$

Igualando as expressões [3.13a] e [3.13b] obtemos que $DC=0$, o que implica em dois conjuntos de soluções: pares para $C=0$ ou ímpares para $D=0$. Desta forma obtemos duas equações transcendentais que nos permitem determinar os níveis de energia permitidos E_i :

Para as soluções pares ($C=0$),

$$\left(\frac{m_b^*}{m_w^*} \right) \frac{K_1}{K_2} = +\cotan\left(\frac{K_1 L_w}{2}\right); \quad [3.14]$$

Para as soluções ímpares ($D=0$),

$$-\left(\frac{m_b^*}{m_w^*} \right) \frac{K_1}{K_2} = \tan\left(\frac{K_1 L_w}{2}\right); \quad [3.15]$$

Substituindo K_1 e K_2 nas relações acima e rearranjando os termos obtemos as equações transcendentais em função dos parâmetros do potencial:

Para soluções pares ($i = 2, 4, 6, \dots$),

$$\tan\left(\frac{m_w^* E_i L_w^2}{2\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{m_w^* (\Delta E_c - E_i)}{m_b^* E_i} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [3.16]$$

Para soluções ímpares ($i = 1, 3, 5, \dots$),

$$\cotan\left(\frac{m_w^* E_i L_w^2}{2\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} = - \left[\frac{m_w^* (\Delta E_c - E_i)}{m_b^* E_i} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [3.17]$$

Estas equações podem ser resolvidas numericamente e nos permitem determinar as energias de confinamento na banda de condução no ponto $\Gamma(\mathbf{k}=0)$.

Para determinarmos as energias de confinamento para a banda de valência podemos utilizar as relações [3.16] e [3.17] utilizando as massas dos buracos pesados ou leves no lugar da massa do elétron, e ΔE_v no lugar de ΔE_c . Obtemos desta forma um conjunto de equações transcendentais generalizadas, que nos permitem determinar os níveis de energia de confinamento no ponto $\Gamma(\mathbf{k}=0)$ do poço quântico tanto para a BC como para a BV.

$$\cotan\left(\frac{m_w^{e,h,l} E_i^{e,h,l} L_w^2}{2\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} = - \left[\frac{m_w^{e,h,l} (\Delta E_{c,v} - E_i^{e,h,l})}{m_b^{e,h,l} E_i^{e,h,l}} \right]^{\frac{1}{2}}; \quad [3.18]$$

$$\tan\left(\frac{m_w^{e,h,l} E_i^{e,h,l} L_w^2}{2\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{m_w^{e,h,l} (\Delta E_{c,v} - E_i^{e,h,l})}{m_b^{e,h,l} E_i^{e,h,l}} \right]^{\frac{1}{2}}; \quad [3.19]$$

Nas equações [3.18] e [3.19], $E_i^{e,h,l}$, $m_w^{e,h,l}$ e $m_b^{e,h,l}$ são, respectivamente, a i -ésima energia de confinamento, e a massa efetiva do portador no poço e na barreira. Os índices **e**, **h**, e **l** são relativos aos elétrons, buracos pesados ("heavy-holes") e buracos leves ("light-holes").

As soluções das equações acima têm larga aplicação no trabalho experimental com poços quânticos, permitindo obter os valores das transições banda-banda (estas transições serão descritas em mais detalhes no CAPÍTULO 4 deste trabalho). Na FIGURA 3.3 mostramos a representação simplificada das energias de confinamento para um poço quântico de GaAs/AlGaAs não intencionalmente dopado. Como descreveremos em mais detalhes no CAPÍTULO 4, a primeira transição ótica da banda de condução para a banda de valência em poços quânticos simétricos ocorrerá pela emissão de um fóton com energia $h\nu = E_g^{GaAs} + E_i + HH_l$, e será denominada por transição E_i - HH_l . Entretanto, esta não é a transição fundamental do sistema. Se levarmos em consideração a interação Coulombiana existente entre os portadores fotogerados existirá uma transição de menor energia que a transição E_i - HH_l , a qual é denominada transição excitônica. A atração Coulombiana entre o par (e-h) atua no sentido de formar um sistema do tipo hidrogenóide, que corresponde ao verdadeiro primeiro estado excitado do sistema, ou seja, a transição fundamental. No capítulo seguinte daremos mais detalhes sobre os estados excitônicos.

FIGURA 3.3 - Representação esquemática das energias de confinamento em um poço quântico de GaAlAs/GaAs/GaAlAs não intencionalmente dopado. $E_g^{\text{GaAlAs}}(3D)$ e $E_g^{\text{GaAs}}(3D)$ são, respectivamente, o "gap" para os semicondutores de GaAs e AlGaAs. E_1 , HH_1 e LH_1 são, respectivamente, a primeira energia de confinamento do elétron, do buraco pesado e do buraco leve.

CAPÍTULO 4

4 - DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS EXPERIMENTAIS

CAPÍTULO 4

4 - DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS EXPERIMENTAIS.

4.1 - Introdução.

A técnica de fotoluminescência tem sido amplamente utilizada no estudo das propriedades óticas de materiais semicondutores.⁽⁴⁴⁾ Em particular, esta técnica foi amplamente utilizada para a obtenção de informações sobre a qualidade do crescimento de poços quânticos de GaAs⁽³⁸⁻³⁹⁾ assim como para o estudo das propriedades físicas fundamentais destes sistemas. Nestas estruturas, os elétrons e os buracos fotogerados por meio de excitação ótica, localizam-se na mesma região espacial (confinados pelas barreiras). Consequentemente, a superposição espacial da função de onda do elétron e do buraco é grande de forma que a probabilidade de recombinação radiativa é alta. Por este motivo medidas óticas em função da potência de excitação, em função da temperatura, ou na presença de campos elétricos ou magnéticos foram largamente utilizadas no estudo das propriedades eletrônicas e óticas destes sistemas. Um excelente artigo de revisão evidenciando a potencialidade desta técnica na investigação das propriedades eletrônicas e estruturais de poços quânticos e super-redes semicondutoras é apresentado na referência 38.

A seguir, comentaremos as vantagens e desvantagens da utilização da fotoluminescência como "ferramenta" de espectroscopia, e na seção seguinte descreveremos os princípios físicos relacionados com esta técnica.

As principais vantagens desta técnica são:

- É uma técnica não destrutiva e necessita-se de apenas uma pequena quantidade de material para a sua caracterização.

- Permite obter informações dos portadores minoritários, assim como as propriedades dos portadores majoritários.

- É uma técnica de caracterização de fácil operação e execução rápida. A complexidade do aparato experimental é proporcional à quantidade e complexidade das informações a serem obtidas.

- Não requer preparação especial da amostra.

- A técnica é sensível a impurezas presentes na amostra: podem ser detectadas mesmo em baixas concentrações.

- Fornece informações resolvidas em energia.

As desvantagens da técnica de PL são:

- É difícil obter informações quantitativas da densidade de dopantes ou de impurezas. Alguns esforços estão sendo feitos nesta direção mas os métodos propostos requerem uma análise meticulosa da forma do espectro com considerações "ad hoc".

- Apenas informações de transições radiativas podem ser obtidas. Um estudo indireto dos processos não radiativos (por exemplo relaxação por fônons), pode ser feito essencialmente a partir da eficiência quântica.

4.2 - Os princípios físicos da técnica de fotoluminescência (PL).

Um semicondutor puro na temperatura do zero absoluto é um material isolante. Nesta condição idealizada, todos os elétrons encontram-se na banda de valência e todos os estados disponíveis na banda de condução estão vazios. A aplicação de um campo elétrico externo produzirá corrente elétrica nula, já que os elétrons "congelados" na banda de valência não possuem energia suficiente para vencer o "gap" de energia entre o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução.

Entretanto, ao incidirmos luz de energia maior que esse "gap", fornecemos energia suficiente para promover um elétron de seu estado fundamental para um estado excitado disponível na banda de condução. A absorção da luz gera portanto um par elétron buraco através de transições verticais no espaço dos momentos. Durante esta etapa, o semicondutor é levado a um estado excitado: tanto o elétron na banda de condução quanto o buraco na banda de valência possuem excesso de energia em relação ao estado fundamental das respectivas bandas. Num estágio seguinte, estes portadores sofrem relaxação intrabanda por emissão de fônons óticos e acústicos (transições não radiativas): o elétron atinge o fundo da banda de condução e o buraco o topo da banda de valência. Em um estágio final, ocorre a recombinação do elétron com o buraco, através da perda do excesso de energia correspondente à largura da faixa proibida do semicondutor. A recombinação se dará verticalmente no espaço dos momentos e poderá ocorrer diretamente entre o mínimo de energia das respectivas bandas, ou precedida pela captura do portador por estados que, eventualmente, estejam presentes, por influência de impurezas e/ou defeitos. É esta radiação emitida em um processo de recombinação (denominada luminescência) que é medida em uma experiência de fotoluminescência.

As etapas que acabamos de descrever, ou seja, a absorção da luz pelo material, a relaxação dos portadores fotogerados e a recombinação radiativa destes portadores estão representadas esquematicamente na FIGURA 4.1. Descreveremos a seguir, algumas transições que estão representadas nesta figura.

4.2.1 - Emissões intrínsecas.

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

$$h\nu_1(T) = E_g^{\text{GaAs}}(T) + E_n + HH_m - E_{bx} \quad [4.1]$$

ou

$$h\nu_2(T) = E_g^{\text{GaAs}}(T) + E_n + LH_m - E_{bx} \quad [4.2]$$

onde $E_g^{\text{GaAs}}(T)$ é o "gap" do GaAs massivo dependente da temperatura,⁽⁴⁵⁾ E_n é a n-ésima energia de confinamento do elétron, HH_m é a m-ésima energia de confinamento do buraco pesado, LH_m é a m-ésima energia de confinamento do buraco leve, e E_{bx} é a energia de ligação do éxciton.

Observe que em poços quânticos, para cada sub-banda eletrônica, a interação Coulombiana envolve a produção de dois éxcitons: o éxciton de buraco pesado e o éxciton de buraco leve. A probabilidade de recombinação excitônica é consideravelmente alta quando os números quânticos de confinamento são os mesmos,

isto é quando $n = m$, onde n e m são, respectivamente, o número quântico principal para os níveis de energia de elétrons e buracos. Desta forma as transições excitônicas podem aparecer aos pares: a transição E_n -HH $_n$ e a transição E_n -LH $_n$, ou seja transições com $\Delta n = 0$. Em baixas temperaturas e baixa potência de excitação somente a recombinação excitônica E_1 -HH $_1$ pode ser observada em PL. As transições excitônicas para $n > 1$ podem ser observadas em experiências de PLE ou em experiências de PL utilizando-se altas potências de excitação⁽⁴⁶⁾.

A energia de ligação dos estados excitônicos depende dos seguintes parâmetros: a largura do poço (L_w), a massa efetiva dos elétrons e buracos (m^*), a altura da barreira para o elétron (ΔE_c), a altura da barreira para o buraco (ΔE_v), e a constante dielétrica do meio (ϵ). Para poços quânticos largos esta energia de ligação tem valor próximo à energia de ligação do éxciton em "bulk" de GaAs. Para poços estreitos, a distância média entre o elétron e o buraco é reduzida, resultando em um aumento na sua energia de ligação. Na FIGURA 4.2, mostramos a energia de ligação de éxcitons em poços quânticos de GaAs/GaAlAs em função da largura do poço, para alguns valores das alturas das barreiras para elétrons e buracos⁽⁴⁷⁾.

ii) Emissões da banda de condução para a banda de valência (BC-BV): Transições da banda de condução para a banda de valência (denominadas transições banda-banda) consistem na recombinação de um elétron da BC com um buraco na BV. Estas transições podem ser observadas, em geral, em temperaturas superiores a 100 K pois em baixas temperaturas as recombinações excitônicas são dominantes⁽⁴⁸⁾. Este processo de recombinação se dá por emissão de um fóton de energia igual à:

$$h\nu(T) = E_g^{\text{GaAs}}(T) + E_n + HH_m \quad [4.3]$$

onde $E_g^{\text{GaAs}}(T)$, E_n , e HH_m têm o mesmo significado que anteriormente. Em geral, estas transições somente podem ser observadas em experiências de PLE. Em PL estas emissões

- (A) Emissão do éxciton livre.
- (B) Emissão éxciton ligado a doador neutro (D^0 -X).
- (C) Emissão éxciton ligado a aceitador neutro (A^0 -X).
- (D) Emissão doador neutro-aceitador neutro (D^0 - A^0).
- (E) Emissão banda de condução para nível aceitador neutro (E_1 - A^0).
- (F) Emissão nível doador neutro para banda de valência (D^0 - HH_1).
- (G) Transição da banda de condução para banda valência de (E_1 - HH_1).

FIGURA 4.1 - Representação esquemática das transições óticas em poços quânticos de GaAs/GaAlAs.

podem ser observadas em altas temperaturas, quando os estados excitônicos já estão dissociados. A energia $E_g^{\text{GaAs}}(T) + E_i + HH_i$ é denominada "gap" efetivo do poço quântico e será denotada por $E_g^*(T)$.

4.2.2 - Emissões extrínsecas.

i) Emissões de éxcitons ligados (BE): Éxciton ligado é um complexo formado por um éxciton ligado a impurezas neutras ou ionizadas. Geralmente, éxcitons livres e ligados podem ser observados em um mesmo material⁽⁴⁹⁾. A identificação da emissão pode ser realizada pela energia da emissão: os estados ligados possuem energias de recombinação menores do que os éxcitons livres. Os complexos mais observados em PL são: éxciton ligado a doador neutro (D^0-X), éxciton ligado a doador ionizado (D^+-X), éxciton ligado a aceitador neutro (A^0-X), e éxciton ligado a aceitador ionizado (A^--X)⁽⁵⁰⁻⁵¹⁾. Nestes processos de recombinação ocorre a emissão de um fóton com energia:

$$h\nu = E_g^* - E_{bx} - E_{BX} \quad [4.4]$$

onde E_g^* é o "gap" efetivo do material, E_{bx} é a energia de ligação do éxciton livre, e E_{BX} é a energia de ligação do complexo excitônico.

FIGURA 4.2 - Energia de ligação excitônica para buracos pesados (—) e buracos leves (----) em função da largura do poço, para alguns valores das alturas das barreiras para os elétrons e buracos ($x = 0,15$ e $x = 0,3$) e também para um poço com altura de barreira infinita. Resultados obtidos na referência 47.

ii) Emissão banda-impureza: As emissões relacionadas com a recombinação de um elétron da banda de condução para o nível de energia de uma impureza aceitadora ou a recombinação do nível de energia de uma impureza doadora para um buraco na banda de valência são denominadas transições banda-impureza, e denotadas por:

- $(E_c - A^0)$ transição banda de condução para nível aceitador.
- $(D^0 - HH_v)$ transição do nível doador para a banda de valência.

O fóton emitido neste processo de recombinação, possui energia igual a:

$$h\nu = E_g^* - E_I \quad [4.5]$$

onde E_g^* é o "gap" efetivo do poço quântico, e E_I é a energia de ligação da impureza onde I é igual a A ou D , dependendo se a impureza é aceitadora ou doadora.

iii) Recombinação doador-aceitador ($D^0 - A^0$): A transição entre um elétron ligado a um átomo doador e um buraco ligado a um átomo aceitador é chamada recombinação doador-aceitador. O fóton emitido pela transição ótica referente a este processo tem energia igual a:

$$h\nu_{(D^0-A^0)} = E_g^* - E_D - E_A + \frac{e^2}{\epsilon r} \quad [4.6]$$

onde E_g^* tem seu significado usual, E_D e E_A são as energias de ligação das impurezas isoladas, e o último termo é a energia gasta para o emparelhamento, sendo r a distância entre o par ligado e ϵ a constante dielétrica do meio.

Convém ressaltar que a energia de ligação de éxcitons livres e a energia de ligação de impurezas doadoras ou aceitadoras em poços quânticos dependem da largura do poço e da altura da barreira. Além disso, como apresentaremos no CAPÍTULO 5 a energia de ligação de impurezas em QW depende também da localização da impureza dentro do poço ⁽⁵²⁾.

Os processos de recombinação que acabamos de descrever possuem comportamentos distintos em função de alguns parâmetros experimentais utilizados em uma experiência de fotoluminescência. Dentre estes parâmetros podemos citar: a temperatura a que o cristal está submetido, a densidade de potência da fonte de excitação que incide sobre o material, a pressão hidrostática imposta ao material, etc. Desta forma uma experiência de PL realizada com a variação de alguns destes parâmetros pode auxiliar na interpretação dos processos de recombinação do material e, conseqüentemente, na caracterização ótica do sistema em estudo.

4.3 - Descrição do arranjo experimental utilizado em uma experiência de PL.

O arranjo experimental utilizado em uma experiência de fotoluminescência pode ser resumidamente descrito como a seguir: a amostra a ser estudada é colocada dentro de um criostato com janelas óticas. O feixe de um laser (utilizado como fonte de excitação) é focalizado na amostra com o auxílio de um conjunto de lentes. A luz emitida pela amostra (fotoluminescência) é, também, recolhida por um sistema de lentes, que a introduzirá no espectrômetro, que analisa o conteúdo espectral da luminiscência da amostra. A intensidade de um comprimento de onda qualquer é detectada dentro do espectrômetro por uma fotomultiplicadora, que converte o sinal luminoso em sinal elétrico. O sinal analógico será lido por um "lock-in" e gravado por um computador.

FIGURA 4.3 - Arranjo experimental usado em uma experiência de fotoluminescência. O feixe do laser de Ar^+ é modulado para aumentar a sensibilidade do aparato utilizando a técnica de "lock-in".

Na FIGURA 4.3 mostramos o arranjo experimental que foi utilizado para as medidas de PL deste trabalho. As amostras foram colocadas em um criostato JANIS dotado de 4 janelas óticas ortogonalmente dispostas. A amostra encontra-se localizada de modo a ter a sua face voltada para a fenda de entrada do espectrômetro SPEX de dupla fenda, com 1 m de comprimento, onde é coletada a luminescência por um par de lentes biconvexas, que focaliza o feixe na fenda de entrada do espectrômetro. A rede de difração (1200 l/mm) dentro do espectrômetro é movida por um motor de passo de modo a decompor o sinal da fotoluminescência nos seus diferentes comprimentos de onda. Estes diferentes comprimentos de onda são detetados por uma fotomultiplicadora colocada na fenda de saída do espectrômetro e amplificado por um "lock-in", que processa o sinal e o envia ao microcomputador para registro. O microcomputador é usado para o controle de todo o sistema de medidas e também para o tratamento e coleta de dados.

A fonte de excitação utilizada foi um laser de Ar⁺ refrigerado a água, emitindo nas linhas de comprimento de onda de 4880 Å ou 5145 Å. Seu feixe é desviado por uma série de espelhos de forma a incidir perpendicularmente à amostra. Um filtro de banda é usado na entrada do espectrômetro para evitar que o feixe de excitação refletido seja detectado pelo espectrômetro, eliminando assim ruídos no sinal.

O criostato utilizado pode operar com temperaturas até 2 K. Ele funciona com um sistema de pré-resfriamento de LN₂ na câmara intermediária e He líquido superfluido em contato direto com a amostra, nas medidas em baixa temperatura. Para medidas de PL em função da temperatura, o arranjo conta com um controlador de temperatura que, através do aquecimento do porta amostras ou do fluxo de gás hélio, possibilita a variação da temperatura da amostra. Medidas de PL em função da potência de excitação também são possíveis utilizando-se filtros de densidade neutra.

4.4- A técnica de Fotoluminescência-Excitação (PLE).

A espectroscopia de foto-excitação (PLE), também conhecida como "pseudo-absorção" mede de forma indireta a foto-absorção de um material usando a intensidade do sinal de PL como prova indireta do coeficiente de absorção⁽⁵³⁾. Para ilustrar esta técnica tomemos um poço quântico de GaAs com suas energias de confinamento como está representado na FIGURA 4.4.

O procedimento utilizado para a realização de uma experiência de PLE é o seguinte: realiza-se inicialmente uma experiência de PL. Em regime de baixa potência de excitação, a PL estará associada à recombinação excitônica E_1 -HH₁. Em seguida, fixando a energia de detecção (com valor próximo à da transição excitônica E_1 -HH₁), medimos a intensidade do pico de PL em função da energia com a qual excitamos a amostra. Para excitação com energia inferior à da transição excitônica E_1 -HH₁, a intensidade será nula pois não há absorção e a correspondente formação de pares elétron-buraco. Sempre que a energia de excitação corresponder a uma transição permitida associada ao poço quântico, teremos um situação de ressonância, a qual se refletirá em um aumento do sinal monitorado. Portanto, em uma experiência de PLE, além da transição fundamental do sistema, as energias de transição dos estados excitados (excitônicas ou banda-banda) são também obtidas.

Na FIGURA 4.5 mostramos o arranjo experimental que foi utilizado para as medidas de PLE, que foram realizadas nos laboratórios do IFGW-UNICAMP. Para excitar a amostra utilizamos um laser de Titânio-Safira (TiSa), bombeado por um laser de Ar⁺ operando com a linha de comprimento 4880 Å, sintonizável através de um micrômetro externo, acoplado a um motor de passo microcontrolado. O sistema de detecção do sinal era formado por uma fotomultiplicadora refrigerada a LN₂, posicionada na fenda de saída do espectrômetro SPEX de fenda tripla com 1,5 m de comprimento.

FIGURA 4.4 - Representação esquemática de uma experiência de PLE mostrando a excitação ressonante com os níveis do poço. Nesta figura representamos somente as transições banda-banda associadas aos buracos pesados.

FIGURA 4.5 - Arranjo experimental usado em uma experiência de fotoluminescência excitação (PLE). O feixe do laser de Ar^+ é usado para o bombeio do laser de TiSa, e este por sua vez é modulado para aumentar a sensibilidade do aparato utilizando a técnica de "lock-in".

4.5 - A aplicação de PL ao estudo de poços quânticos.

Um grande número de informações sobre heteroestruturas semicondutoras pode ser obtido através da técnica de PL. Entre eles podemos citar:

- Informações estruturais: rugosidade das interfaces e efeitos induzidos por tensão.
- Informações sobre éxcitons: níveis de energia, massa efetiva, energias de ligação, localização de éxcitons, cinética de recombinação, difusão lateral e caracterização de éxcitons ligados a impurezas e/ou defeitos da interface.
- Efeito de muitos corpos e estrutura eletrônica de portadores livres.
- Propriedades gerais de heteroestruturas de poços quânticos relacionadas às condições de crescimento por MBE.
- Determinação da energia de ligação de impurezas e, em particular, a sua localização dentro de um poço quântico.

Além de informações sobre a estrutura eletrônica dos poços quânticos, das transições associadas à incorporação de impurezas ou de éxcitons ligados a impurezas, a PL também é útil na caracterização estrutural das HETS crescidas por MBE. Um aspecto importante no crescimento de heteroestruturas de GaAs/GaAlAs crescidas por MBE é a qualidade das heterointerfaces em escala atômica, que tem importância crucial para a aplicação destes sistemas em optoeletrônica (heterojunções lasers, fotodetetores, etc)⁽³⁷⁾.

A técnica de PL é muito sensível a desordens na interface. Apesar de não se ter uma formulação teórica plenamente aceita e comprovada, em geral se afirma que a largura à meia altura (δ) de um espectro de fotoluminescência informa sobre a qualidade do poço. É comumente aceito que quanto mais estreito o espectro de PL melhor a qualidade do poço. Este é um critério não plenamente aceito, apesar de ser amplamente utilizado. Nas palavras de Bastard⁽⁵⁴⁾:

"Correntemente caracteriza-se a qualidade de estruturas de poços quânticos pela largura δ : quando δ for menor que alguns meV, a amostra é considerada de boa qualidade. Entretanto, é importante notar que poços quânticos que exibem espectros largos podem apresentar luminescência muito intensa, o que denuncia a natureza arbitrária do critério".

Uma explicação para este critério é dada por Weisbuch e colaboradores⁽⁵⁵⁾ a qual descrevemos a seguir. Para descrevermos este modelo, apresentamos na FIGURA 4.6 poços quânticos com diferentes estruturas de interface. Na FIGURA 4.6a temos interfaces de um QW crescidas sem interrupção de crescimento. Neste caso, degraus com a espessura de uma monocamada estão presentes nas interface, de modo que a largura do poço L_w apresenta três valores diferentes: o nominal L_w , $L_w+a/2$ ou $L_w-a/2$. Na FIGURA 4.6b mostramos a situação onde o QW é crescido com interrupção de crescimento. Neste caso os comprimento dos degraus são grandes e a interface é dita suave.

Para interpretar os espectros de PL apresentados na FIGURA 4.6, Weisbuch e colaboradores assumem que os portadores de carga com massa efetiva m^* estejam confinados em um poço de potencial quadrado de largura L_w e altura de barreira infinita. Para este poço, as energias de confinamento E_n serão dadas pela equação [4.7]:

$$E_n = \frac{h^2}{8m_i^*} \left(\frac{n}{L_w} \right)^2 \quad [4.7]$$

FIGURA 4.6 - (a) Efeito de desordem da interface na largura de linha à meia altura de espectros de PL, quando a largura lateral dos degraus L_s é pequena, ou seja, menor que o diâmetro de Bohr do éxciton. Neste caso a largura de linha corresponde à média das flutuações da energia de confinamento experimentadas pelo éxciton. **(b)** Quando L_s é grande, maior que o diâmetro de Bohr do éxciton, o éxciton tem uma energia de confinamento em cada região. Estas energias correspondem às larguras de poço $L_w - a/2$, L_w , $L_w + a/2$. Consequentemente, picos discretos associados aos "diferentes éxcitons" são observados na PL.

onde $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ e m_i^* é a massa efetiva da partícula confinada, e $i = e, hh, lh$, respectivamente, para elétrons, buracos pesados e buracos leves.

Uma incerteza na largura do QW, ΔL_w , causa uma incerteza ΔE_1 no primeiro nível de energia de confinamento,

$$\Delta E_1 = \Delta L_w \frac{h^2}{4m^* L_w^3} \quad [4.8]$$

A recombinação radiativa em QW de GaAs com largura $L_w < 11$ nm é predominantemente de origem excitônica mesmo na temperatura ambiente. Assim sendo a energia do fóton emitido na recombinação do éxciton de buraco pesado ($n=1$) é dada por [4.9]:

$$h\nu = E_g^{GaAs}(T) + E_1 + HH_1 - E_{bx} \quad [4.9]$$

onde E_g^{GaAs} é a energia do "gap" do GaAs (3D), E_1 e HH_1 denotam a primeira energia de confinamento do elétron e do buraco pesado, e E_{bx} é a energia de ligação do éxciton. Desde que a energia de ligação do éxciton é da ordem de 1% do "gap" do semiconductor, em primeira aproximação, uma incerteza nesta energia pode ser negligenciada. Assumindo que a densidade dos estados excitônicos ocupados se dá no intervalo de energia descrito pela equação [4.8], a largura de linha à meia altura da luminescência associada à recombinação excitônica será dada por:

$$\Delta h\nu = \Delta L_w (\hbar^2 \pi^2 / \mu L_w^3) \quad [4.10]$$

onde μ é massa reduzida de éxciton. A expressão [4.10] indica-nos, portanto, que a largura da luminescência associada à recombinação excitônica é diretamente proporcional à variação na largura do poço quântico.

Quando as extensões laterais (L_s) das rugosidades são menores que as dimensões do éxciton, o éxciton "verá" um poço quântico com largura média⁽³⁸⁾ e a luminescência associada às recombinações excitônicas será um espectro alargado como o representado na FIGURA 4.6a.

Por outro lado, quando ocorre a formação de ilhas planas com extensão lateral maior que as dimensões do éxciton, observa-se, no espectro de emissão (PL), picos discretos correspondentes às diferentes ilhas dentro do poço. De acordo com a expressão (4.10), três níveis discretos de energia são previstos para os éxcitons no poço quântico desenhado na FIGURA 4.6b. Em baixas temperaturas, os éxcitons termalizam para o estado de mais baixa energia (correspondente ao "poço de largura $L_w = L_z + a/2$ "). Com o aumento da temperatura, os estados excitônicos associados aos "poços com larguras menores" ($L_w = L_z$ e $L_w = L_z - a/2$) são gradativamente populados. Portanto, um estudo das características da PL excitônica em função da temperatura pode ser utilizado para evidenciar as diferentes alturas dos degraus que constituem o poço quântico⁽⁵⁶⁾.

Uma análise quantitativa sobre os efeitos da estrutura das heterointerfaces em escala atômica nos espectros de fotoluminescência pode ser obtida nos trabalhos de Singh e colaboradores^(57, 58) e M. A. Herman e colaboradores⁽³⁸⁾.

A aplicação da técnica de fotoluminescência para a caracterização de interfaces pode ser encontrada nos trabalhos de Bimberg e colaboradores⁽⁵⁶⁾ e Tanaka e Sakaki⁽⁵⁹⁾, por exemplo.

CAPÍTULO 5

5 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

CAPÍTULO 5

5 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

5.1- Resultados para a amostra (#241) com largura da barreira $L_B=500$ Å.

5.1.1- Espectros de PL em função da potência de excitação.

Apresentamos inicialmente os resultados para a amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/GaAlAs com largura da barreira $L_B=500$ Å. Iniciamos a caracterização desta amostra, realizando medidas de fotoluminescência em baixa temperatura ($T=2$ K) utilizando baixas potências de excitação. Este procedimento é adequado quando pretendemos observar processos de recombinação de origem extrínseca (envolvendo impurezas doadoras ou aceitadoras, por exemplo). Em um experimento de fotoluminescência, os estados excitados de mais baixa energia apresentam alta probabilidade de recombinação radiativa mesmo que suas densidades de estados sejam muito baixas.⁽⁶⁰⁾ No entanto, fotoluminescência de origem extrínseca apresenta uma tendência à saturação à medida que aumentamos a potência de excitação. Este comportamento pode ser explicado como a seguir: Suponha que estejamos observando uma recombinação radiativa envolvendo o primeiro estado excitado de elétrons e o nível aceitador de uma dada impureza (processo de recombinação E_1 -aceitador). Se a quantidade de impurezas aceitadoras no material não é muito grande, existe uma determinada intensidade de excitação I_1 na qual todos os buracos fotogerados ocupam todos os sítios aceitadores disponíveis. Nesta condição, a luminescência é predominantemente de origem extrínseca. Aumentando-se a intensidade de excitação I_{exc} ($I_{exc} > I_1$), a intensidade do sinal da fotoluminescência associada à transição (E_1 -aceitador) não será alterada, enquanto recombinações de origem intrínseca (envolvendo éxcitons livres, por exemplo) passarão a apresentar sinais de foto-

luminescência cada vez mais intensos por possuírem densidades de estados superiores às das impurezas presentes. Assim sendo, aumentando-se a intensidade de excitação devemos observar uma diminuição progressiva da intensidade da recombinação radiativa associada com impurezas e o concomitante aumento da intensidade de recombinação radiativa das transições intrínsecas do material.

Apresentamos na FIGURA 5.1 um espectro de fotoluminescência obtido com baixa intensidade de excitação ($P_{exc} = 0,1 \text{ Wcm}^{-2}$) para a amostra em estudo. Este espectro foi obtido utilizando-se a linha de comprimento de onda $4880 \text{ \AA}$ do laser de argônio. Esta linha de $4880 \text{ \AA}$ fornece-nos uma energia de excitação, $h\nu_{exc} = 2,54 \text{ eV}$, superior à largura da faixa proibida da liga de $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}$ ($1,96 \text{ eV}$)⁽⁶¹⁾, sendo portanto adequada à análise das transições relacionadas com os poços quânticos de GaAs, bem como transições associadas com a barreira de GaAlAs.

Podemos observar na FIGURA 5.1, seis picos no espectro de PL na faixa de energia analisada ($1,480 \text{ eV} < E < 1,590 \text{ eV}$). Os quatro picos de mais baixas energias estão localizados abaixo do "gap" do GaAs que na temperatura $T=1,4\text{K}$ é de $1,5192 \text{ eV}$.⁽⁴⁵⁾ Estes picos portanto podem estar relacionados com transições associadas à "buffer layer" de GaAs. De acordo com a referência (62), podemos associar o pico com energia $1,492 \text{ eV}$ à transição da primeira banda de condução do GaAs para o nível aceitador de carbono neutro ($e\text{-C}^0$). Este tipo de transição é designado na literatura por "free-bound transition" (FB). O pico com energia $1,511 \text{ eV}$ (mais evidente na FIGURA 5.2) é uma transição envolvendo um éxciton ligado a um defeito neutro no sítio de Ga.⁽⁶²⁾ O pico com energia $1,512 \text{ eV}$ é uma transição envolvendo um éxciton ligado a um aceitador neutro (A^0, X).⁽⁶²⁾ Ainda de acordo com a referência (62), o pico com energia $1,515 \text{ eV}$ é a transição do éxciton livre em GaAs, conhecida na literatura como "free-éxciton transition" (FE). Sabendo-se que a energia de ligação do éxciton livre em GaAs (E_{bx}) é $4,2 \text{ meV}$ ⁽⁶³⁾ e somando-se esta energia à energia de recombinação do éxciton livre (E_x) obtemos a energia $1,519 \text{ eV}$ que é a largura da faixa proibida do GaAs isto é:

$$E_{gap}^{\text{GaAs}} = E_x + E_{bx} = (1,515 + 4,2 \times 10^{-3}) \text{ eV} = 1,519 \text{ eV} \quad [5.1]$$

FIGURA 5.1 - Espectro de PL para uma amostra de múltiplos poços quânticos de $\text{GaAs/Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ com largura nominal do poço $L_w = 100 \text{ \AA}$ e da barreira $L_B = 500 \text{ \AA}$. Potência de excitação $P_{\text{exc}} = 0.1 \text{ Wcm}^{-2}$.

FIGURA 5.2 - Espectro de PL (ampliado na faixa de energia $1,500 \text{ eV} < E < 1,520 \text{ eV}$) para a amostra de múltiplos poços quânticos de $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ com largura nominal do poço $L_w = 100 \text{ \AA}$ e da barreira $L_B = 500 \text{ \AA}$. Potência de excitação $P_{\text{exc}} = 6 \text{ Wcm}^{-2}$.

Passemos agora à análise dos dois picos localizados acima do "gap" do GaAs, isto é, os picos com energias 1,553 eV e 1,560 eV. Apesar de sabermos de antemão que a transição com energia 1,560 eV é a transição excitônica elétron-buraco pesado (E_1 -HH₁) associada ao poço quântico, consideramos instrutivo a apresentação de uma análise detalhada de nossos resultados. Para esta finalidade, realizamos inicialmente um espectro de PLE na temperatura de 2 K para a amostra em estudo. O espectro de PLE e um espectro de PL (normalizados à unidade), obtidos na temperatura T=2 K, são apresentados na FIGURA 5.3. A energia de detecção utilizada foi $h\nu_{\text{det}} = 1,558$ eV, indicada por uma seta vertical na figura. Podemos observar nesta figura uma separação em energia (~ 4 meV) entre o pico mais intenso da PL e a transição excitônica (E_1 -HH₁) do espectro de PLE. Esta diferença de energia, ss, denominada "Stokes shift"⁽⁶⁴⁻⁶⁵⁾ não representa uma discrepância associada às diferentes técnicas de caracterização ótica PL e PLE. Esta diferença de energia indica que a transição excitônica (E_1 -HH₁) observada em PL é um estado ligado em relação à transição (E_1 -HH₁) observada em PLE. Além disso, o "Stokes shift" observado em amostras semelhantes (mesma arquitetura e condições de crescimento) é independente da concentração de impurezas residuais indicando que o estado excitônico ligado, observado em PL, não é uma transição envolvendo impurezas doadoras ou aceitadoras. De acordo com um modelo proposto por Bastard e colaboradores⁽⁶⁵⁾ a transição excitônica (E_1 -HH₁) observada em PL estaria associada com éxcitons armadilhados em defeitos localizados nas interfaces dos poços quânticos, enquanto a transição excitônica observada em PLE é a energia de recombinação do éxciton livre ("free-exciton") associado ao poço quântico. Desta forma, a diferença de energia ss seria a energia necessária para o desarmadilhamento do éxciton ligado aos defeitos das interfaces ou seja, a sua energia de dissociação.

Podemos ainda observar na FIGURA 5.3 que a largura de linha à meia altura da transição excitônica (E_1 -HH₁) observada em PL (~ 6 meV) é notavelmente maior do que a observada em PLE (~ 3 meV), evidenciando a contribuição de diferentes estados (éxcitons livres e ligados) no processo de recombinação radiativa. Este fato pode ser explicado da seguinte forma: Se o tempo de recombinação dos éxcitons for maior que

FIGURA 5.3 - Espectros de PL e PLE (normalizados à unidade) para a amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As, com largura nominal do poço $L_w = 100 \text{ \AA}$ e da barreira $L_B = 500 \text{ \AA}$. A energia de detecção utilizada foi indicada por uma seta vertical na figura ($h\nu_{\text{det}} = 1,558 \text{ eV}$).

o tempo de armadilhamento aos defeitos, um equilíbrio dinâmico entre éxcitons livres e ligados é estabelecido. Nesta condição, o sinal da luminescência excitônica será proporcional ao número de ocupação dos estados livres e ligados, e a energia do pico de emissão excitônica será uma média das energias dos éxcitons livres e ligados. Na condição de baixas potências de excitação, a densidade de éxcitons fotogerados é da mesma ordem de grandeza que a densidade típica de defeitos nas interfaces, isto é, 10^9 cm^{-2} .⁽⁶⁶⁾ O sinal da luminescência excitônica será, então, *predominantemente* determinada pela recombinação dos estados excitônicos ligados aos defeitos da interface. Aumentando-se a intensidade de excitação, uma nova proporção entre o número de ocupação dos estados excitônicos livres e ligados é estabelecida, em virtude do limitado número de defeitos nas interfaces. Nesta condição, a luminescência excitônica será *parcialmente* devida às recombinações dos éxcitons livres e ligados. Como consequência desta nova configuração de estados, o "Stokes shift" pode ser consideravelmente reduzido por causa de uma maior participação dos éxcitons livres no processo de recombinação radiativa.

Um deslocamento do pico da luminescência para mais altas energias ("blue-shift") de $\sim 2 \text{ meV}$ foi observado em poços quânticos de GaAs/GaAlAs para potências de excitação superiores a 10 W cm^{-2} .⁽⁶⁷⁾

Realizamos medidas de PL em função da potência de excitação para a amostra em estudo. Estes espectros, apresentados na FIGURA 5.4, foram obtidos com a linha $4880 \text{ \AA}$ do laser de argônio e a potência de excitação foi variada colocando-se filtros de densidade neutra em frente da fonte de excitação. As larguras das fendas do monocromador foram mantidas fixas.

Assumindo que o tempo de vida média dos estados excitônicos seja da ordem de nanossegundos⁽⁶⁸⁾ e que cada fóton incidente na amostra crie um éxciton, podemos estimar a densidade de éxcitons fotogerados. Esta estimativa da densidade de éxcitons fotogerados, nas condições experimentais utilizadas para a obtenção dos espectros de PL, está apresentada na TABELA 5.1. Nesta tabela apresentamos também a

TABELA 5.1. Resumo dos resultados das experiências de PL em função da potência de excitação (P_{exc}). Uma estimativa da ordem de grandeza da densidade de éxcitons fotogerados (n_{2D}^x) também é apresentada nesta tabela.

P_{exc} (W/cm ²)	n_{2D}^x (cm ⁻²)	E_1-HH_1 (meV)	FWHM (meV)
0,1	10^8	1560	6
1	10^9	1560	6
3	10^9	1560	6
6	10^{10}	1561	7

largura à meia altura (FWHM, "Full Width at Half Maximum") da linha excitônica para cada potência de excitação utilizada assim como as respectivas energias dos picos da transição E_1-HH_1 .

Podemos observar na TABELA 5.1 que para potências de excitação menores que 3 Wcm⁻² a densidade de éxcitons fotogerados é menor ou da mesma ordem de grandeza que a densidade dos defeitos nas interfaces (10^9 cm⁻²). Neste intervalo de potências ($P_{exc} \leq 3$ Wcm⁻²) tanto a largura da linha quanto a energia da transição excitônica permanecem constantes. Nestas condições, o sinal de luminescência excitônica é predominantemente determinado pela recombinação de estados excitônicos ligados. No entanto, um "blue-shift" ~ 1 meV é observado quando n_{2D}^x excede a densidade de defeitos nas interfaces, de acordo com os resultados de Y.Chen e colaboradores.⁽⁶⁷⁾ Utilizando-se potências de excitação mais altas, um maior valor para o "blue-shift" poderá ser observado. O alargamento da linha de PL indica-nos uma maior participação dos éxcitons livres no processo de recombinação.

5.1.2 - Espectros de PL em função da temperatura.

Realizamos também, medidas de fotoluminescência em função de temperatura, no intervalo $2\text{ K} \leq T \leq 290\text{ K}$, para a amostra em estudo. Nestas medidas mantivemos fixas as larguras das fendas do monocromador e a potência de excitação ($P_{\text{exc}} = 10\text{ Wcm}^{-2}$). Os espectros obtidos estão apresentados na FIGURA 5.5. Observamos nestes espectros que a intensidade das linhas de emissão, observadas em baixas temperaturas, diminui à medida que aumentamos a temperatura. A transição com energia 1,553 eV pode ser observada até a temperatura $T \cong 40\text{ K}$, enquanto a transição excitônica $E_1\text{-HH}_1$ é observada ainda na temperatura $T = 290\text{ K}$.

Considerando-se apenas a redução do "gap" do GaAs em função da temperatura (GaAs gap shrinkage)⁽⁴⁵⁾, um deslocamento do pico da transição excitônica para energias mais baixas é esperado quando aumentamos a temperatura. Entretanto, este não é o comportamento observado em nossos resultados. O pico da transição excitônica desloca-se no sentido de mais altas energias no intervalo de temperatura $2\text{ K} \leq T \leq 30\text{ K}$; para $T > 30\text{ K}$, este pico passa a deslocar-se em sentido contrário, isto é, no sentido de mais baixas energias. Este comportamento em função da temperatura é esperado, admitindo-se, como anteriormente, que o espectro de PL reflete a participação de éxcitons livres e éxcitons ligados a defeitos da interface no processo de recombinação radiativa. Em baixa temperatura, o espectro de PL é predominantemente determinado pela recombinação de éxcitons ligados a defeitos da interface (estado excitônico de mais baixa energia). Em temperaturas suficientemente altas, fornecemos a energia necessária para o desarmadilhamento (dissociação térmica) dos éxcitons ligados aos defeitos. Desta forma, o espectro de PL passa a refletir a energia de recombinação dos éxcitons livres, a mesma observada no espectro de PLE. O comportamento que acabamos de descrever é bem ilustrado na FIGURA 5.6, onde apresentamos dois espectros de PL (normalizados) obtidos nas temperaturas $T = 2\text{ K}$ e $T = 40\text{ K}$ e o espectro de PLE obtido na temperatura $T = 2\text{ K}$. Deslocamos de 3 meV (no sentido de mais altas energias) todo o espectro de PL obtido na temperatura $T = 40\text{ K}$. Este deslocamento, corresponde à redução do gap do GaAs,

FIGURA 5.5 - Espectros de PL em função da temperatura para a amostra de múltiplos poços quânticos de $\text{GaAs/Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$, com largura nominal do poço $L_w = 100 \text{ \AA}$ e da barreira $L_b = 500 \text{ \AA}$.

FIGURA 5.6 - Espectros de PL ($T = 2\text{ K}$ e $T = 40\text{ K}$) e PLE ($T = 2\text{ K}$) para a amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/Ga_{0.7}Al_{0.3}As com largura nominal do poço $L_w = 100\text{ Å}$ e da barreira $L_b = 500\text{ Å}$. O espectro de PL na temperatura $T = 40\text{ K}$ foi deslocado 3 meV no sentido de mais altas energias.

nesta temperatura⁽⁴⁵⁾, foi feito para compararmos os espectros de PL ($T = 40$ K) e PLE ($T = 2$ K). Nossos resultados em função de temperatura evidenciam também um acentuado estreitamento da largura de linha à meia altura da transição E_1 -HH₁ observada em PL, no intervalo $2 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$, devido à dissociação térmica dos éxcitons armadilhados. No intervalo $30 \text{ K} \leq T \leq 70 \text{ K}$, nenhuma alteração significativa foi observada tanto na forma quanto na largura deste pico, ficando evidente o caráter intrínseco desta emissão, isto é, apenas recombinação de éxcitons livres. Para $T > 70 \text{ K}$, um alargamento dos espectros foi observado. Altas temperaturas aumentam a população de fônons no cristal e consequentemente a probabilidade de espalhamento de éxcitons por fônons (principalmente fônons longitudinais óticos)⁽⁶⁹⁾, processo este responsável pelo alargamento térmico dos espectros de PL.

Do que foi exposto, gostaríamos de salientar que a determinação experimental da energia de ligação do éxciton livre (isto é a energia necessária para rompermos a interação Coulombiana elétron-buraco) pode ser obtida através de espectros de PLE em função de campo magnético⁽⁷⁰⁾, e que os valores teóricos usualmente encontrados na literatura referem-se à energia de ligação do éxciton livre e não do éxciton armadilhado na interface. Esta observação pode, a princípio, parecer redundante mas será importante para a análise dos resultados que ainda serão apresentados neste trabalho.

A transição com energia 1,578 eV observada no espectro de PLE da FIGURA 5.6 é a transição excitônica elétron-buraco leve (E_1 -LH₁). Na Tabela 5.2, apresentamos um resumo das energias das transições excitônicas observadas em nossos espectros de PL e PLE.

TABELA 5.2. Energias das transições excitônicas para um poço quântico de GaAs/GaAlAs com largura nominal $L_w=100$ Å. Nesta tabela utilizamos a seguinte notação: E_{bx} = energia de ligação excitônica, E_{BB} = energia de transição banda de valência-banda de condução.

TRANSIÇÃO	E_x (meV) ^a	E_{bx} (meV) ^b	E_{BB} (meV) ^c
E_1 -HH ₁ (FE)	1564	10,2	1574
E_1 -LH ₁ (FE)	1578	12,7	1591

a) Espectros de PL e PLE deste trabalho.

b) Energias de ligação excitônicas obtidas na ref.71.

c) $E_{BB} = E_x + E_{bx}$

5.1.3 - Análise sobre a origem da transição com energia 1,553 eV.

Passemos agora à análise da transição com energia 1,553 eV, observada nos espectros de PL (FIGURA 5.1). Para evidenciar a contribuição desta emissão na intensidade do sinal de PL, ajustamos duas curvas gaussianas (uma representando a transição excitônica E_1 -HH₁, outra representando a transição em estudo) que bem reproduzissem o espectro experimental no intervalo de energia $1,520 \text{ eV} < E < 1,590 \text{ eV}$. A título de ilustração, o ajuste obtido para a potência de excitação $P_{exc} = 1 \text{ Wcm}^{-2}$ é apresentado na FIGURA 5.7.

A área subentendida em cada uma das curvas gaussianas (componentes da integral da intensidade do sinal de fotoluminescência) em função da potência de excitação é apresentada na FIGURA 5.8. Observamos nesta figura que a integral do sinal de PL varia linearmente em função de P_{exc} para a transição excitônica, apresentando uma tendência à saturação para a transição com energia 1,553 eV. Este tipo de comportamento ("tendência a saturação") sugere a participação de impurezas no processo de recombinação associado à transição de energia 1,553 eV. É importante salientar que a transição em estudo é associada com impurezas (doadoras ou aceitadoras) no poço de GaAs, podendo estar localizadas, por exemplo, na parte central ou nas interfaces do poço assim como distribuídas uniformemente em toda a sua extensão. Com o intuito de melhor

FIGURA 5.7 - Espectro de fotoluminescência para uma amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/GaAlAs com largura nominal $L_w = 100 \text{ \AA}$. As linhas tracejadas (curvas gaussianas) representam duas componentes do espectro de emissão (ver texto).

FIGURA 5.8 - Componentes da integral da intensidade da fotoluminescência em função da potência de excitação (escala logarítmica). As linhas pontilhadas são uma possível extrapolação dos dados experimentais.

descrever esta transição associada com impurezas, mostraremos a seguir alguns dados teóricos e experimentais que serão relevantes na interpretação de nossos resultados. As principais observações obtidas nestes trabalhos serão numeradas, em sequência, visando facilitar a comparação com nossos resultados.

1- P.O. Holtz e colaboradores⁽⁴⁹⁾ analisaram com as técnicas de PL e PLE amostras de múltiplos poços quânticos de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As intencionalmente dopadas com Si ou Be. Neste trabalho tanto a largura dos poços quanto a concentração e a posição dos dopantes foram variadas. Em todas as amostras analisadas, transições excitônicas ligadas a impurezas (BE) foram observadas. Dois espectros típicos de PL deste trabalho estão mostrados na FIGURA 5.9. Estes autores estudaram, para as amostras dopadas com Be, o comportamento da energia de ligação do BE (definida como a diferença de energia entre as transições FE e BE) em função da posição da camada de dopante Z_0 . Os resultados obtidos estão mostrados na FIGURA 5.10. Observamos nesta figura que o máximo valor da energia de ligação do BE é ~ 4 meV quando a camada de dopagem localiza-se na parte central do poço, atingindo um valor mínimo quando a camada de dopagem localiza-se próxima à interface de GaAs/GaAlAs. Os autores deste trabalho não apresentaram um estudo semelhante para as amostras dopadas com Si. No entanto, podemos inferir da FIGURA 5.9 uma energia de ligação do BE de ~ 3 meV para uma amostra dopada com Si na parte central do poço (largura da região dopada igual a $20 \text{ \AA}$ e concentração de Si igual a $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

Apesar de sabermos que a energia de ligação do BE depende do tipo de impureza (Be, C, Si, etc), da largura do poço (L_w) e da posição da camada de dopagem (Z_0), os resultados apresentados (e encontrados na literatura) mostram que esta energia é da ordem de alguns meV tanto para impurezas aceitadoras como doadoras em poços quânticos de GaAs. Como já dissemos, esta energia atinge seu valor máximo para impurezas localizadas na parte central do poço (~ 4 meV para impurezas de Be em poços quânticos de GaAs).

A transição que estamos analisando (pico com energia $1,553 \text{ eV}$ na FIGURA 5.7) situa-se 7 meV abaixo da transição excitônica ($1,560 \text{ eV}$). Este valor de energia

FIGURA 5.9 - Espectros de PL para amostras de múltiplos poços quânticos de GaAs/GaAlAs dopadas na parte central do poço com : a) Be e b) Si. Nesta figura FE e BE indicam as transições do éxciton livre e do éxciton ligado à impureza, respectivamente. Estes resultados foram extraídos da referência 49.

FIGURA 5.10 - Energia de ligação do éxciton ligado à impureza de Be em função da posição da camada de dopagem dentro do poço de GaAs ($L_w = 96 \text{ \AA}$). Z_0 corresponde à distância da camada de dopagem ao centro do poço. A posição $Z_0 = 0$ ($Z_0 = 45 \text{ \AA}$) indica que a camada de dopagem localiza-se na parte central do poço (próxima à interface de GaAs/GaAlAs). Neste trabalho, a energia de ligação refere-se à diferença de energia entre as transições BE e FE. Estes resultados foram extraídos da referência 49.

é consideravelmente alto para que possamos atribuir esta transição a um éxciton ligado a impureza. No trabalho de Holtz e colaboradores, nenhuma menção é feita sobre o "Stokes shift" observado entre os espectros de PL e PLE. Se as amostras analisadas por estes pesquisadores apresentarem "Stokes shift" bem pequenos (~ 1 meV) então as transições excitônicas observadas nos espectros de PL podem ser consideradas do tipo FE. Se assim for, de acordo com a TABELA 5.2 de nosso trabalho, a transição com energia 1,553 eV estaria localizada aproximadamente 10 meV abaixo da transição do éxciton livre, o que reforça ainda mais a proposição que a transição em estudo não é do tipo BE.

Excluída a possibilidade de uma transição do tipo BE, passamos a investigar agora a possibilidade que a transição com energia 1,553 eV seja do tipo FB, ou seja, uma transição envolvendo um elétron na banda de condução e um buraco ligado a uma impureza aceitadora (E_1-A^0), ou ainda uma transição de um nível de impureza doadora para a banda de valência (D^0-HH_1).

O comportamento da energia de ligação de impurezas doadoras ou aceitadoras rasas em função da posição da impureza dentro do poço e outros parâmetros foi extensivamente investigado nos últimos anos^(49, 72-81). No que se segue, apresentaremos alguns cálculos teóricos sobre a energia de ligação de impurezas em poços quânticos de GaAs que nos auxiliarão a identificar o tipo de transição associada ao pico com energia 1,553 eV.

2- Luiz E. Oliveira⁽⁵²⁾ utilizando um procedimento variacional no contexto da aproximação da massa efetiva calculou a energia de ligação de impurezas (aceitadoras ou doadoras) em poços quânticos de GaAs/GaAlAs em função da largura L_w do poço. Duas situações foram analisadas: impurezas localizadas na parte central do poço ("on-center impurities") ou localizadas nas interfaces de GaAs/GaAlAs ("on-edge impurities"). Os resultados destes cálculos estão apresentados nas FIGURAS 5.11 e 5.12. A energia de ligação da impureza, $E(L, Z_i)$, localizada na posição Z_i com relação à origem situada no centro do poço ($Z=0$) foi definida como:

$$E(L, Z_i) = E(E_1 - HH_1) - \epsilon(L, Z_i) \quad [5.2]$$

FIGURA 5.11 - Energia de ligação de impurezas aceitadoras em poços quânticos de GaAs/GaAlAs, em função da largura do poço, para alguns valores da concentração de alumínio na liga de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$. a) impurezas aceitadoras localizadas na parte central do poço ("on-center acceptor"). b) impurezas aceitadoras localizadas na interface de GaAs/GaAlAs ("on-edge acceptor"). Resultados extraídos da referência 52.

FIGURA 5.12 - Energia de ligação de impurezas doadoras em poços quânticos de GaAs/GaAlAs, em função da largura do poço, para alguns valores da concentração de alumínio na liga de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$. a) impurezas doadoras localizadas na parte central do poço ("on-center donor"). b) impurezas doadoras localizadas na interface de GaAs/GaAlAs ("on-edge donor"). Estes resultados foram extraídos da referência 52.

onde $E(E_1-HH_1)$ é a energia de recombinação de um elétron livre do fundo da primeira sub-banda de condução para o topo da primeira sub-banda de valência, isto é, a energia da transição banda de condução-banda de valência E_1-HH_1 , e $\epsilon(L, Z_i)$ corresponde à energia do estado fundamental da impureza.

Para impurezas aceitadoras, $E(L, Z_i)$ é a energia necessária para arrancar um elétron do topo da primeira sub-banda de valência e colocá-lo no estado fundamental da impureza neutra. Assim sendo, a expressão [5.2] pode ser interpretada como:

$$E(L, Z_i) = E(E_1 - HH_1) - E(E_1, A^0) \quad [5.3]$$

onde $E(E_1-HH_1)$ tem o mesmo significado que anteriormente e $E(E_1-A^0)$ é a energia de transição de um elétron livre do fundo da primeira sub-banda de condução para o estado fundamental da impureza neutra.

Para impureza doadoras, a energia de ligação $E(L, Z_i)$ é a energia necessária para tirar um elétron do estado fundamental da impureza doadora neutra e colocá-lo no fundo da primeira sub-banda de condução. Assim sendo, a expressão [5.2] pode ser interpretada da seguinte forma:

$$E(L, Z_i) = E(E_1-HH_1) - E(D^0-HH_1) \quad [5.4]$$

onde $E(E_1-HH_1)$ tem o mesmo significado que anteriormente e $E(D^0-HH_1)$ é a energia de transição do estado fundamental da impureza doadora neutra para o topo da primeira sub-banda de valência (sub-banda de buracos pesados). Para a largura de poço de 100 Å, estimamos através das FIGURAS 5.11 e 5.12, a energia de ligação de impurezas aceitadoras

Tabela 5.3. Estimativa da energia de ligação de impurezas aceitadoras (E_a) e doadoras (E_d) em poço quântico de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As com largura $L_w = 100$ Å.

Localização da Impureza	E_a (meV)	E_d (meV)
"on - center"	35	12
"on - edge"	15	7

e doadoras neutras em um poço de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As. Os resultados desta estimativa estão resumidos na TABELA 5.3.

O pico com energia 1,553 eV, situa-se 21 meV [(1574 - 1553) meV] abaixo da transição banda de condução-banda de valência E_1 -HH₁ (Tabela 5.2 deste trabalho). Desta forma, podemos excluir a possibilidade que esta transição (1,553 eV) seja do tipo (D⁰-HH₁), ou seja, associada com impurezas doadoras. Entretanto, de acordo com os resultados experimentais de P.O. Holtz e colaboradores⁽⁴⁹⁾ que apresentaremos em seguida, o valor de 21 meV pode ser associado à energia de ligação de impurezas aceitadoras localizadas no poço de GaAs.

3- P.O. Holtz e colaboradores⁽⁴⁹⁾ também analisaram o comportamento da energia de ligação da impureza aceitadora de Be, em função da posição da camada dopada, em amostras de múltiplos poços quânticos de GaAs/GaAlAs. Um conjunto de cinco amostras foi analisado. Em cada amostra do conjunto, a dopagem com berílio foi realizada em uma diferente posição dentro do poço; a largura da camada dopada corresponde a aproximadamente 8,5 Å (3 monocamadas de GaAs dopadas com Be). Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 5.13, para um poço quântico de largura $L_w = 96$ Å. Nesta figura, os círculos indicam os resultados experimentais obtidos com a técnica de PL e os quadrados indicam os resultados obtidos com a técnica de espalhamento Raman ressonante (RRS, "Resonant Raman Scattering"). A curva tracejada é a previsão teórica de Masselink e colaboradores⁽⁷⁷⁾ para a energia de ligação de impurezas aceitadoras em função de sua localização dentro do poço.

Podemos observar na FIGURA 5.13 que o cálculo teórico subestima os valores da energia de ligação quando a camada dopada é deslocada em direção às interfaces do poço. Os valores 22 meV (PL), 24 meV (RRS) e 17 meV (cálculo teórico) são estimativas (obtidas na FIGURA 5.13) para a energia de ligação de berílio localizado próximo às interfaces ($Z_0 = 45 \text{ \AA}$).

Baseados nestes resultados, identificamos a transição com energia 1,553 eV e energia de ligação igual a 21 meV como uma transição envolvendo um elétron da primeira sub-banda de condução para uma impureza aceitadora localizada próxima à interface do poço, ($E_1 - A^0$).

A amostra que estamos analisando é não dopada mas a transição que acabamos de identificar envolve impureza localizada próxima à interface do poço. Assim sendo, apresentaremos em seguida, alguns resultados que nos auxiliarão a elucidar a presença destas impurezas em uma posição especial de nossa amostra.

4- R.C. Miller e colaboradores⁽⁷⁶⁾ analisaram luminescência de origem extrínseca em poços quânticos de GaAs/GaAlAs, não intencionalmente dopados. As amostras estudadas continham estruturas de múltiplos poços quânticos (MQW, "Multiple Quantum Wells") ou um único poço quântico (SQW, "Single Quantum Well"). Neste trabalho, a energia de ligação da impureza aceitadora rasa $E(A^0)$, supostamente carbono, em função da largura do poço foi determinada. Estes resultados estão apresentados na FIGURA 5.14. Nesta figura, os círculos indicam os resultados obtidos para amostras de **múltiplos** poços quânticos, enquanto os triângulos indicam os resultados para amostras contendo um **único** poço quântico; a curva superior (inferior) descreve o comportamento teórico da energia de ligação do carbono neutro localizado na parte central (interface) do poço em função da largura do poço.⁽⁷²⁾ Os autores deste trabalho observaram que para amostras de múltiplos poços quânticos o comportamento de $E(A^0)$ indica que as impurezas estariam localizadas preferencialmente na parte central do poço ou homoganeamente distribuídas em toda a sua extensão. Entretanto, para amostras com um único poço, o

FIGURA 5.13 - Comportamento da energia de ligação de berílio em função de sua localização dentro do poço de GaAs ($L_w = 96 \text{ \AA}$). Z_0 corresponde à distância da camada dopada ao centro do poço. Os círculos (quadrados) indicam os resultados obtidos com as técnicas de PL (RRS). A curva tracejada é a previsão teórica para a energia de ligação de impurezas aceitadoras em função de sua localização, de acordo com a referência 77.

comportamento da energia de ligação indicava a presença de uma suposta camada dopada com carbono e sua localização dentro do poço aparentemente dependia da largura do poço. Os resultados indicavam também que para SQW largos ($L_w \geq 150 \text{ \AA}$) a camada dopada estava localizada próxima às interfaces, enquanto para SQW estreitos ($L_w \sim 50 \text{ \AA}$) a energia de ligação indicava que a suposta camada dopada estaria localizada no centro do poço.

Os autores deste trabalho forneceram a seguinte interpretação para seus resultados: Para SQW, a camada dopada (com largura de algumas dezenas de angstroms) estaria sempre localizada nas proximidades da interface de AlGaAs/GaAs. No entanto, a energia de ligação para poços estreitos caracterizava a presença de impurezas no centro do poço pois a camada dopada ocupava quase toda a extensão do poço. Para poços quânticos largos, a energia de ligação indicava a presença de impurezas localizadas nas proximidades da interface pois a camada dopada estaria suficientemente distante da parte central do poço.

Ainda de acordo com estes autores, mesmo em MQW, a camada dopada com carbono estaria presente, mas localizada na interface de GaAlAs/GaAs apenas do primeiro poço da estrutura. Desta forma, a luminescência de origem extrínseca associada com este primeiro poço seria mascarada pela luminescência dos demais poços da estrutura. Os autores deste trabalho comentam ainda que esta interpretação para os resultados dos MQW é válida se a largura da primeira barreira (isto é, a barreira de GaAlAs que antecede o primeiro poço da estrutura) for maior que $200 \text{ \AA}$.

Miller e colaboradores ainda neste trabalho discutiram a origem desta camada de impurezas. De acordo com estes autores, durante o crescimento da primeira barreira, carbono ficaria flutuando nas proximidades da interface de GaAlAs/vácuo devido à sua baixa solubilidade nesta liga tértaria⁽⁸²⁾. Interrompendo-se o fluxo de alumínio para iniciar-se o crescimento do poço, carbono, acumulado na câmara de crescimento, seria progressivamente depositado em uma camada de GaAs próxima à interface de

FIGURA 5.14 - Energia de ligação de carbono neutro $E(A^0)$ em função da largura do poço L_w para amostras de GaAs/GaAlAs contendo um único poço (Δ) e amostras com múltiplos poços (O). A curva superior (inferior) descreve o comportamento teórico da energia de ligação de carbono neutro localizado na parte central (na interface) do poço⁽⁷²⁾. Os resultados experimentais desta figura foram obtidos na referência 76.

GaAlAs/GaAs. Prosseguindo o crescimento da estrutura, carbono seria incorporado no restante do poço mas em uma menor taxa. Assim sendo, a camada dopada perto da primeira interface de GaAlAs/GaAs apresentaria uma densidade volumétrica de impurezas maior que no restante do poço. Uma vez crescido o GaAs do primeiro poço, inicia-se o crescimento da segunda barreira de GaAlAs. A 2^a interface do poço, isto é, a interface de GaAs/GaAlAs não apresentaria em suas proximidades uma camada mais fortemente dopada com carbono, uma vez que esta impureza foi incorporada ao GaAs durante todo o crescimento do poço. Terminado o crescimento da 2^a barreira, inicia-se o crescimento do 2^o poço no caso de MQW. Os demais poços da estrutura estariam isentos da camada dopada apresentando carbono homogeneamente distribuído em toda a sua extensão.

Apresentaremos em seguida, resultados teóricos que auxiliam a compreensão dos resultados experimentais que acabamos de apresentar.

5- A densidade de estados de impurezas por unidade de energia de ligação, $g_L(E)$, é dada por^(72, 83) :

$$g_L(E) = \frac{2}{L} \left| \frac{dZ_0}{dE} \right| \quad [5.5]$$

onde $E=E(L, Z_0)$ é a função que descreve o comportamento da energia de ligação da impureza em função de sua localização Z_0 dentro de um poço de largura L .

Vamos utilizar a expressão [5.5] para analisar o comportamento de $g_L(E)$, baseados nos resultados teóricos de Masselink e colaboradores⁽⁸³⁾ apresentados na FIGURA 5.15 de nosso trabalho.

FIGURA 5.15 - Comportamento da energia de ligação de impurezas aceitadoras, $E(L, Z_0)$, em função de sua localização Z_0 dentro de poços quânticos de GaAs/Ga_{0.7}Al_{0.3}As com largura L , para $L=100, 50, 30$ e $15 \text{ \AA}$. Resultados obtidos na referência 83.

Podemos observar nesta figura que $\frac{dE}{dZ_0} = 0$ para $Z_0 = 0$ (impurezas localizadas no centro do poço) e $g_L(E) \rightarrow \infty$, independentemente da largura do poço. Para poços estreitos (por exemplo, $L = 15 \text{ \AA}$), $g_L(E)$ tem dois máximos adicionais em $Z_0 = \pm \frac{L}{2}$.

Com base nestes resultados, passamos a analisar qualitativamente os resultados experimentais de Miller e colaboradores, supondo a existência da camada dopada com carbono.

Para SQW suficientemente estreitos, como a camada dopada ocupa quase toda a extensão do poço e a densidade de estados de impureza é alta nas posições $Z_0 = 0$ e $Z_0 = \pm \frac{L}{2}$, luminescência de origem extrínseca associada a impurezas aceitadoras localizadas tanto nas proximidades das interfaces quanto no centro do poço pode ser observada. De fato, ambas as luminescências foram simultaneamente observadas em um poço quântico com largura $L = 50 \text{ \AA}$ (como pode ser notado na FIGURA 5.14) assim como em um poço quântico com largura $L = 20 \text{ \AA}$.⁽⁷⁶⁾

Para SQW suficientemente largos, apesar da densidade de estados de impurezas (buracos) ser extremamente alta na posição $Z_0 = 0$, os estados estão apenas parcialmente ocupados devido à baixa concentração de impurezas na parte central do poço. Entretanto, apesar da baixa densidade de estados de impurezas nas proximidades das interfaces, os estados estão ocupados em consequência da maior concentração de impurezas nesta região. Desta forma, a luminescência de origem extrínseca será associada à recombinação de elétrons da primeira sub-banda com impurezas aceitadoras de carbono localizadas nas proximidades da interface.

Para MQW largos, embora as impurezas aceitadoras residuais estejam distribuídas em toda a extensão dos poços quânticos, a luminescência de origem extrínseca será predominantemente associada à impurezas localizadas no centro do poço devido à alta densidade de estados de impurezas nesta região. Para MQW estreitos teremos luminescência de origem extrínseca associada a impurezas localizadas tanto nas proximidades das interfaces quanto nas proximidades do centro do poço, devido à alta densidade de

estados de impurezas tanto na posição $Z_0 = 0$ quanto $Z_0 = \pm \frac{L}{2}$, como pode ser observado na FIGURA 5.14 para a estrutura de MQW com largura do poço $L = 50 \text{ \AA}$.

Como já dissemos, a largura das barreiras em nossa amostra é $L_b = 500 \text{ \AA}$, valor este que justifica a presença de uma camada de GaAs dopada com carbono nas proximidades de *todas* as interfaces de GaAlAs/GaAs da estrutura de MQW. Diferentemente dos resultados de Miller e colaboradores⁽⁷⁶⁾ onde possivelmente apenas o primeiro poço da estrutura de MQW apresentava a suposta camada dopada com carbono, a amostra por nós analisada possui esta camada em todas as interfaces de GaAlAs/GaAs. Assim sendo, a energia de ligação da transição com energia 1,553 eV deve reproduzir os resultados de Miller e colaboradores para SQW com largura do poço $L_w \equiv 100 \text{ \AA}$. De fato, nosso resultado reproduz os valores obtidos para SQW como podemos avaliar na FIGURA 5.14.

Ainda baseados nos resultados de P.O.Holtz e colaboradores⁽⁴⁹⁾ (descrito no item 3 de nosso trabalho) concluímos que o pico com energia 1,553 eV está associado com a recombinação de elétrons da primeira sub-banda com impurezas aceitadoras localizadas nas proximidades das interfaces de GaAlAs/GaAs, ou seja, uma transição do tipo $(E_1 - C_i^0)$, onde o índice i designa a localização da impureza próxima à interface.

5.2 - Resultados para a amostra (#419) com largura da barreira $L_b=300 \text{ \AA}$.

Apresentaremos nesta seção os resultados obtidos para a segunda amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/GaAlAs não intencionalmente dopados, analisada neste trabalho. A discussão principal abordará a natureza de um pico, observado no espectro de luminescência, com energia menor que o pico correspondente à transição fundamental do poço, ou seja, a transição do primeiro nível de elétron, E_1 , para o primeiro nível de buraco pesado, HH_1 .

Iniciamos a caracterização desta amostra realizando medidas de fotoluminescência em função da potência de excitação, na temperatura $T = 2 \text{ K}$. Apresentamos na FIGURA 5.16, os espectros obtidos utilizando-se a linha de comprimento $5145 \text{ \AA}$ ($2,41 \text{ eV}$) do laser de argônio. A potência de excitação foi variada colocando-se filtros de densidade neutra em frente da fonte de excitação.

Com baixas potências de excitação, podemos observar claramente que o espectro de PL no intervalo de energia $1,550 \text{ eV} \leq E \leq 1,565 \text{ eV}$ é composto de duas transições, sendo que a diferença de energia entre elas é de 2 meV . Observamos também que aumentando-se a potência de excitação a transição com menor energia diminui de intensidade em relação à transição de maior energia. Associamos o pico com maior energia à transição excitônica E_1-HH_1 . Chamaremos os picos de menor e maior energia de picos B e A, respectivamente. Nos referiremos ao pico A como o pico do éxciton livre (FE). Não realizamos medidas de PLE para esta amostra para procedermos a uma análise sobre estados excitônicos ligados a defeitos na interface, como fizemos anteriormente para a amostra estudada no item 5.1 deste trabalho. Entretanto, pretendemos agora identificar a transição com menor energia, situada 2 meV abaixo da transição excitônica E_1-HH_1 . Esta pequena diferença de energia entre as duas transições, observadas na FIGURA 5.16, indica algumas possibilidades para a origem da transição de menor energia: transição de bi-éxcitons (BIEX), transição de éxciton ligado a impureza (BE), inhomogeneidade da largura do poço com variação de uma monocamada. Apresentaremos a seguir alguns

FIGURA 5.16 - Espectros de PL em função da potência de excitação para uma amostra de múltiplos poços quânticos de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As com largura nominal do poço $L_w = 100 \text{ \AA}$ e da barreira $L_B = 300 \text{ \AA}$, crescida com interrupção de crescimento em ambas as interfaces do poço.

argumentos que nos permitem relacionar o referido pico com éxcitons ligados e descartar as outras possibilidades.

5.2.1 - Biéxcitons

Evidências de luminescência associada a biéxcitons em poços quânticos foram apresentadas na literatura por Miller e colaboradores⁽⁸⁴⁾, Charbonneau e colaboradores⁽⁸⁵⁾, Cingolani e colaboradores⁽⁸⁶⁾, por exemplo. Nestes trabalhos, a luminescência biéxcitônica aparece como um pico estreito situado logo abaixo da transição excitônica E_1 -HH₁. A energia de ligação do biéxciton, E_b^{BIEX} , varia de 1,5 meV a 0,06 meV para poços quânticos de GaAs/GaAlAs com largura do poço variando no intervalo $50 \text{ \AA} \leq L_w \leq 300 \text{ \AA}$ ⁽⁸⁷⁾. Apesar da transição BIEX localizar-se na mesma região espectral que a transição BE, dificultando à primeira vista a interpretação dos dados experimentais, estas duas transições apresentam diferentes comportamentos em função da potência de excitação. A transição biéxcitônica tem sua intensidade aumentada em relação à transição E_1 -HH₁ em função do aumento da potência de excitação⁽⁸⁵⁾. O comportamento de biéxcitons em função da potência de excitação, pode ser observado nos resultados de Charbonneau, apresentamos na FIGURA 5.17. A explicação para este comportamento é a seguinte: aumentando-se a potência de excitação, aumenta-se também o número de éxcitons fotogerados e, conseqüentemente, a probabilidade de formação de moléculas excitônicas, ou seja, biéxcitons.

Baseados no que acabamos de expor, podemos excluir a possibilidade que a transição com energia 1,555 eV seja associada a biéxcitons. Como pode ser observado na FIGURA 5.16, a transição com energia 1,555 eV torna-se menos intensa quando aumentamos a potência de excitação, diferentemente dos resultados de Charbonneau e colaboradores apresentados na FIGURA 5.17.

FIGURA 5.17 - Espectros de PL em função da potência de excitação para um poço quântico de GaAs/GaAlAs com largura $L_w = 142 \text{ \AA}$. Nesta figura, BIEX indica a transição biexcitônica e E_x a transição excitônica $E_1\text{-}HH_1$. I_0 é a máxima potência de excitação, $I_0 = 1,0 \text{ W/cm}^2$. Resultados extraídos da referência 85.

5.2.2 - Variação de monocamada na interface

Como já comentamos na seção 4.5, a presença de ilhas planas e extensas nas interfaces de GaAs/GaAlAs do poço quântico leva ao aparecimento de diferentes picos nos espectros de emissão (PL) e excitação (PLE), decorrentes da presença de diferentes potenciais de confinamento. A seguir, apresentaremos alguns resultados de J. Christen⁽⁸⁸⁾ sob o comportamento de éxcitons em função da temperatura da rede, para amostras de poços quânticos com variação de monocamada nas interfaces.

Na FIGURA 5.18a apresentamos espectros de PL obtidos em três diferentes temperaturas para uma amostra de poço quântico de GaAs/GaAlAs, crescida com interrupção de crescimento em apenas **uma** das interfaces do poço. Nesta condição de crescimento, a interface que foi crescida com interrupção apresenta ilhas largas e extensas sendo que a outra interface é formada por microrugosidades como é exemplificado na FIGURA 5.18b. Desta forma, apenas 2 picos discretos no espectro de PL são esperados para as recombinações de éxciton livre.

Podemos observar na FIGURA 5.18a no espectro obtido na temperatura $T = 110$ K, duas emissões excitônicas muito bem definidas, associadas às "**duas diferentes larguras de poço**" em um mesmo poço de GaAs/GaAlAs. Podemos observar também que diminuindo a temperatura, a intensidade da luminescência excitônica de maior energia decresce, desaparecendo na temperatura $T = 1,5$ K. De acordo com o modelo proposto por J.Christen, o aumento da intensidade da transição excitônica de menor energia em função do aumento da temperatura é apenas um "efeito de termalização", representado esquematicamente na FIGURA 5.18c. De acordo com este modelo, se a extensão lateral do éxciton (d_B) for menor do que a extensão lateral das ilhas (d_I), que por sua vez for menor do que o comprimento de difusão excitônica (l_D), os éxcitons fotogerados migram lateralmente para as regiões de mais baixa energia, isto é, para as áreas com maiores larguras do poço. Assim sendo, em $T = 0$ K apenas a transição excitônica de menor energia é populada. Portanto, o efeito de termalização deve ocorrer apenas quando $d_B < d_I < l_D$.

FIGURA 5.18 - a) Espectros de PL obtidos em três diferentes temperaturas para um amostra de GaAs/GaAlAs crescida com interrupção de crescimento em apenas uma das interfaces do poço quântico. b) Representação esquemática das interfaces do poço e do espectro de emissão esperado para esta estrutura de interface. c) Exemplificação do efeito de termalização excitônica. Estes dados e figuras foram obtidos na referência 88.

Entretanto, se as dimensões laterais das ilhas forem maiores do que o comprimento de difusão excitônica ($d_l > l_D$) o efeito de termalização pode ser completamente inibido. Na FIGURA 5.19 apresentamos espectros de PL em função da temperatura para uma amostra de GaAs/GaAlAs onde o efeito de termalização foi suprimido. No espectro de PL na temperatura $T = 2$ K pode-se observar três emissões excitônicas associadas com três diferentes larguras de poço (L_w e $L_w \pm a/2$). Pode-se ainda observar nesta figura, que a intensidade relativa destas emissões é praticamente constante em função da temperatura. De acordo com o autor deste trabalho, para esta amostra $l_D \sim 1 \mu m$ e portanto $d_l > 1 \mu m$. Portanto, a observação da inibição do efeito de termalização excitônica pode fornecer evidências de "ilhas gigantes" nas interfaces ("giant interface islands").

Na FIGURA 5.20, apresentamos nossos resultados em função da temperatura para a amostra em estudo. Podemos observar nesta figura que a intensidade da transição de menor energia (pico B) decresce com o aumento da temperatura tornando-se indiscernível para temperaturas de aproximadamente 30 K. Este comportamento em função da temperatura indica a ausência de ilhas gigantes nas interfaces e/ou a ausência do efeito de termalização excitônica.

Entretanto, apenas baseados neste comportamento em função da temperatura, não podemos excluir a presença de ilhas extensas em nossa amostra, como explicaremos a seguir.

O raio de Bohr efetivo bidimensional é dado por:⁽⁸⁹⁾

$$a_{2D}^* = \frac{2\pi \hbar^2 K \epsilon_0}{\mu e^2} \quad [5.6]$$

FIGURA 5.19 - a) Espectros de PL em função da temperatura para uma amostra de GaAs/GaAlAs onde pode-se observar três emissões excitônicas associadas a três diferentes larguras de poço (L_w e $L_w \pm a/2$). b) Representação esquemática do efeito de supressão da termalização excitônica. Resultados extraídos da referência 88.

FIGURA 5.20 - Nossos resultados dos espectros de PL em função de temperatura para a amostra de GaAs/GaAlAs crescida com interrupção de crescimento nas duas interfaces.

onde $\mu^{-1} = (m_e^*)^{-1} + (m_{hh}^*)^{-1}$. Utilizando $k = 13.18^{(90)}$, $m_e^* = 0.067 m_0^{(91)}$ e $m_{hh} = 0.34 m_0^{(92)}$, obtemos $a_{2D} = 62 \text{ \AA}$ e consequentemente $d_n = (2a_{2D}^*) = 124 \text{ \AA}$. Desta forma, a amostra analisada pode apresentar ilhas extensas com dimensões maiores do que a extensão lateral do éxciton, ($d_l > 124 \text{ \AA}$), em diferentes concentrações (n^0 de ilhas por unidade de área) condição esta em que poder-se-ia não observar o efeito de termalização excitônica em diferentes concentrações. A diminuição da intensidade do pico B (mais baixa energia) em função do aumento da temperatura pode ser devida à baixa densidade de ilhas associadas com esta emissão excitônica (maior valor de L_w , menor valor de I_D). Com o aumento da temperatura, os éxcitons são termicamente excitados passando para o estado de maior energia, isto é, para os poços com menores valores de L_w e maiores valores de I_D . A hipótese de termos uma baixa concentração de ilhas para os poços de maior largura também é consistente com os espectros de PL em função da potência de excitação, onde se observa uma saturação da emissão do pico B em função do aumento da potência de excitação.

Desta forma, as medidas de PL em função da potência de excitação e da temperatura podem ser compatibilizadas com a interpretação de variação de monocamada indicando ainda que a amostra possui ilhas extensas com dimensões maiores do que $124 \text{ \AA}$ e menores do que $1 \mu\text{m}$. É importante salientar que uma medida de PLE poderia ser muito mais conclusiva a respeito da origem desta emissão (pico B). Éxcitons associados a flutuações de monocamadas podem ser detetados em uma única medida de PLE.

5.2.3 - Éxcitons ligados

O comportamento do pico B em função da potência de excitação e da temperatura também dá origem a uma outra interpretação para a origem desta emissão. As medidas de PL em função da potência de excitação mostram que o pico B diminui de intensidade quando aumentamos a potência de excitação. Este comportamento é típico das transições óticas relacionadas aos éxcitons ligados e deve-se à saturação proveniente do número reduzido de centros espalhadores (impurezas e/ou defeitos), que dão origem ao éxciton ligado. A diminuição da intensidade do pico B em função da temperatura pode indicar também um processo de ativação térmica, quebra da ligação do éxciton ligado e o centro espalhador.

Para finalizar, gostaríamos de salientar que um estudo detalhado do comportamento desta emissão excitônica em função da energia de excitação, poderá fornecer subsídios para se determinar a natureza do éxciton ligado, isto é, se está ligado a impurezas dentro do poço, defeitos na barreira ou defeitos nas interfaces.⁽⁹²⁾

Apresentamos na FIGURA 5.21 os espectros de PL das duas amostras analisadas neste trabalho. Estes espectros foram obtidos utilizando-se a mesma potência de excitação ($P_{exc} = 2 \text{ mW}$) e a mesma temperatura ($T = 2 \text{ K}$). É interessante observar que enquanto a largura de linha à meia altura da emissão excitônica da amostra #241 é de aproximadamente 6 meV, a da transição excitônica da amostra #419 é de apenas 1 meV (valor estimado pela deconvolução do espectro de PL).

FIGURA 5.21 - Espectros de PL para duas amostras de poços quânticos de GaAs/GaAlAs obtidos nas mesmas condições experimentais: a) para a amostra #241 crescida sem interrupção de crescimento nas interfaces do poço, b) para a amostra #419 crescida com interrupção de crescimento nas duas interfaces do poço.

CAPÍTULO 6

6 - CONCLUSÕES

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Neste trabalho investigamos as propriedades óticas de um sistema de múltiplos poços quânticos de GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As, onde as amostras foram crescidas com a técnica de MBE no Laboratório de Novos Materiais Semicondutores do IFUSP. Foram estudadas duas amostras não intencionalmente dopadas (a amostra #241 e a amostra #419). As técnicas experimentais utilizadas para a caracterização foram a PL e a PLE.

Na primeira parte do trabalho, investigamos a origem de uma emissão observada 7 meV abaixo da transição excitônica fundamental do poço quântico (transição excitônica E₁-HH₁). Nossa análise indicou que esta emissão está associada com a recombinação de elétrons da primeira sub-banda com impurezas aceitadoras de carbono localizadas nas proximidades das interfaces de GaAlAs/GaAs. A localização desta camada de dopagem próxima às interfaces é devido à baixa solubilidade de carbono na liga de GaAlAs. Além da baixa solubilidade de carbono em GaAlAs, a origem desta camada é devido também à larga espessura da barreira desta amostra. O procedimento usual utilizado para o crescimento destas estruturas é o crescimento de uma super-rede de GaAs/GaAlAs antes do crescimento da região dos poços quânticos. Esta super-rede armadilharia em cada interface de GaAs/GaAlAs, carbono acumulado na câmara de crescimento. Desta forma, a região dos poços estaria isenta de uma forte contaminação.

Na segunda parte de nosso trabalho, analisamos a amostra #419. A origem da transição localizada 1,6 meV abaixo da transição excitônica fundamental foi analisada com base em medidas de PL em função da temperatura e da potência de excitação. Nossa análise indicou que esta transição pode estar associada a flutuação de monocamada ou um éxciton ligado.

Para concluir queremos comentar que é procedimento usual do LMNS a abertura da máquina de MBE pelo menos uma vez por ano, para sua manutenção. A amostra #241 foi crescida depois de um longo período de utilização da máquina de MBE para a produção de diversas heteroestruturas semicondutoras. A amostra #419 foi crescida após uma abertura da máquina para sua manutenção, isto é, esta amostra foi crescida sob excelentes condições de crescimento. Este fato muito influenciou na qualidade das duas amostra analisadas. Enquanto a luminescência da amostra #241 apresentou um largura de linha à meia altura de aproximadamente 6 meV, a amostra #419 apresentou largura de linha à meia altura de apenas 2 meV, sendo que a cada emissão excitônica podemos associar uma FWHM de apenas 1 meV, indicando a excelente qualidade desta amostra.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- 1 - "The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy" edited by E.H.C. Parker, Plenum Publishing Corporation. (1985).
- 2 - L.Esaki, and R.Tsu, IBM J. Res. Dev., 14, 61 (1970).
- 3 - L.L.Chang, L.Esaki, W.E.Howard, and R.Ludeke
J.Vac.Sci.Technol. 10, 11 (1973).
- 4 - D.S.Chemla and D.A.B.Miller, J. Opt. Soc. Am. B2, 1155 (1985).
- 5 - M. Abe, T.Mimura, K.Nishiuchi, A.Shibatani, M.Kobayashi and T.Misugi in
"Fundamental Properties of III-V Semiconductor Two-Dimensional Quantized Structures: The Basis for Optical and Electronic Device Applications",
Semiconductors and Semimetals, vol 24, 249 (1987).
- 6 - W.T.Tsang in "Fundamental Properties of III-V Semiconductor Two Dimensional Quantized Structures: The Basis for Optical and Electronic Device Applications",
Semiconductors and Semimetals, vol 24, 397 (1987).
- 7 - R.Dingle, H.L.Störmer, A.C.Gossard and W.Wiegmann, Appl. Phys. Lett. 37,
805 (1978).
- 8 - L.F.Eastman. Phys. Today (Outubro/1986) 77, 185, (1985),
Edited by E.H.C. Parker, Plenum Publishing Corporation.

- 9- E. F. Schubert in "Delta-Doping of Semiconductors: Eletronic, Optical, and Structural Properties of Materials and Devices", Semiconductors and Semimetals, 40, 1 (1994).
- 10 - L.M.R.Scolfaro, C.A.C. Mendonça, E.A.Meneses, J.M.V. Martins, and J.R.Leite, Int. J. Quant. Chem. S24, 447 (1990).
- 11 - S.M.Shibli, L.M.R.Scolfaro, J.R.Leite, C.A.C. Mendonça, F.Plentz, and E.A.Meneses, Appl. Phys. Lett. 60, 2895 (1992).
- 12 - S.M.Shibli, A.B.Henriques, C.A.C.Mendonça, L.M.R.Scolfaro, E.A.Meneses, E.C.F. da Silva, and J.R.Leite, J. Crystal Growth, 127, 700 (1993).
- 13 - L.M.R.Scolfaro, D. Beliaev, R. Enderlein, and J.R.Leite Phys. Rev. B50, 8699 (1994).
- 14- L.M.R. Scolfaro, J.R.Leite, C.A.C. Mendonça, D.Beliaev, S.M.Shibli, E.C.F. da Silva, and E.A. Meneses Mat. Sci. Forum, 143-147, 669 (1994).
- 15 - Roberto Cingolani and Klaus Ploog, Advances in Physics, 40, 507 (1982).
- 16 - K.Ploog, A.Fisher, Appl. Phys. A52, 135 (1991).
- 17 - Gerald Bastard in "Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures", ed. Les Éditions de Physique, p.293 (1988).
- 18 - Y.Shiroki, Prog.Cryst.Growth&Charact. 12, 45 (1986).

- 19 - J. Aarts, A.J.Hoeven, and P.K.Larsen, J.Vac.Sci.Technol. A6, 607 (1988).
- 20 - M.A.Herman, and H.Sitter in
"Molecular Beam Epitaxy", Springer-Verlag, Berlin, p.301 (1989).
- 21 - M.G.Spencer, T.A.Kennedy, and R.Magno, J.Vac.Sci.Technol. B6, 647 (1988).
- 22 - M.A.Herman, and H.Sitter in
"Molecular Beam Epitaxy", Springer-Verlag, Berlin, p.314 (1989).
- 23 - M.A.Herman, and H.Sitter in
"Molecular Beam Epitaxy", Springer-Verlag, Berlin, p.258 (1989).
- 24 - R.Dingle, C.Weisbuch, H.L.Stomer, H.Morkoç, and A.Y.Cho,
Appl.Phys.Lett. 40, 507 (1982).
- 25 - T.Mimura, S.Hiyamizu, T.Fujii, and K.Nambu,
Jpn. J. Appl. Phys. 19, L225 (1980).
- 26 - N.T.Linh in "Semiconductors and Semimetals", ed. by R.Dingle, Academic Press,
San Diego, vol. 24, p.203 (1987).
- 27 - E.F.Schubert, J.E.Cunningham, W.T.Tsang, and G.L.Timp,
Appl. Phys. Lett. 51, 1170 (1987).
- 28 - C.Weisbuch in "Semiconductors and Semimetals", ed. by R.Dingle, Academic
Press, San Diego, vol. 24, p.1 (1987).
- 29 - M.A.Herman, and H.Sitter in
"Molecular Beam Epitaxy". Springer-Verlag. Berlin, p.36 (1989).

- 30 - M.A.Herman, and H.Sitter in
"Molecular Beam Epitaxy", Springer-Verlag, Berlin, p.29 (1989).
- 31 - J.H.Neave, B.A.Joyce, P.J.Dobson, and N.Norton,
Appl.Phys. A31, 1 (1983)
Appl.Phys. A34, 179 (1984).
- 32 - J.H.Neave, and B.A. Joyce,
J.Cryst.Growth, 44, 357 (1978).
- 33 - L.D.Landau and E.M.Lifshitz in
"Quantum Mechanics", Pergamon Press Ltd. p.50 (1977).
- 34 - P.M.Petroff, R.C.Miller, A.C.Gossard, and W.Wiegmann,
Appl.Phys.Lett. 44, 217 (1984).
- 35 - G. Bastard in "Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures",
ed. Les Éditions de Physique, p.97 (1988).
- 36 - J.B.Mullin, S.J.C.Irvine, R.H.Moss, P.N.Robson, and D.R.Wight in
"Metalorganic Vapour Phase Epitaxy", North-Holland, Amsterdam (1984).
- 37 - "Applications of Multiquantum Wells, Selective Doping and Superlattices" in
Semiconductors and Semimetals, ed. by R.K.Willardson and A.C.Beer,
Academic Press (1987).
- 38 - M.A.Herman, D.Bimberg, and J.Christen, J.Appl.Phys. 70, R1 (1991).
- 39 - "Semiconductors, Interfaces and Microstructures", edited by Zhe Chuan Feng,
World Scientific Publishing Co. Ltd. (1992).

- 40 - R.Dingle, R.A.Logan and J.R.Arthur in
"Gallium Arsenide and Related Compounds", IOP Conf. Proc. 33A, p.210 (1976).
- 41 - R.C.Miller, D.A.Kleinman and, A.C.Gossard, Phys.Rev. B29, 7085 (1984).
- 42 - W. Kohn, Solid State Physics, vol. 5, 257 (1957).
- 43 - G.A.M.Hurkx, and W.van Haeringen, J.Phys. C18, 5617 (1985).
- 44 - Jacques I. Pankove in "Optical Processes in Semiconductors", Dover Publications Inc., New York (1971).
- 45 - E. Grilli, M. Guzzi, R. Zamboni, and L. Pavesi, Phys. Rev. B45, 1638 (1992).
- 46 - J. C. Maan, M. Potemski, K. Ploog, and G. Weimann, Springer Series in Solid-State Sciences, 97, 285 (1990).
- 47 - R.L.Greene, and K.K.Bajaj,
Solid State Commun. 45, 831 (1983).
- 48 - Roberto Cingolani, and Klaus Ploog, Advances in Physics, 40, 558 (1991).
- 49 - P.O.Holtz, B.Monemar, M. Sundaram, J.L.Merz, and A.C.Gossard,
Physica Scripta T39, 188 (1991).
- 50 - P.J.Pearah, J.Klem, C.K.Peng, T.Henderson, W.T.Masselink, H.Morkoç, and
D.C.Reynolds, Appl.Phys.Lett. 47, 166 (1985).
- 51 - X.Liu, A.Petrou, B.D.McCombe, J.Ralston, and G.Wicks,
Phys.Rev. B38, 8522 (1988).

- 52 - Luiz E. Oliveira, Phys. Rev. B38, 10641 (1988).
- 53 - G. Bastard in "Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures",
ed. Les Éditions de Physique, p.275 (1988).
- 54 - G. Bastard in "Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures",
ed. Les Éditions de Physique, p.293 (1988).
- 55 - C. Weisbuch, R.Dingle, a.C.Gossard and W.Wiegmann,
Solid State Commun. 38, 709 (1981).
- 56 - D. Bimberg, D.Mars, J.N.Miller, R.Bauer and D.Oertel,
J. Vac. Sci. Technol. B4, 1014 (1986).
- 57 - J. Singh, K.K.Bajaj, and S.Chaudhari, Appl. Phys. Lett., 44, 805 (1984).
- 58 - J. Singh, K.K.Bajaj, Appl. Phys. Lett., 44, 1075 (1984).
- 59 - M. Tanaka and H. Sakaki, J. Cryst. Growth, 81, 153 (1987).
- 60 - G.Bastard in "Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures",
ed. by Les Éditions de Physique, p.272 (1988).
- 61 - T.F.Kuech, D.J.Wolford, R.Potemski, J.A.Bradley, K.H.Kelleher, D.Yan,
J.P.Farrel, P.M.S.Lesser, and F.H.Pollak, Appl. Phys.Lett. 51, 505 (1987).
- 62 - M Ilegems in
"Molecular Beam Epitaxy" ed. by E.H.C.Parker, p.98 (1985)

- 63 - D.D.Sell
Phys.Rev. B6, 3750 (1972).

- 64 - G.Bastard in "Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures",
ed. by Les Éditions de Physique, p.290 (1988).

- 65 - G.Bastard, C.Delalande, M.H.Meynadier, P.M.Frijlink, and M.Voos,
Phys.Rev. B29, 7042 (1984).

- 66 - P.M.Petroff, A.C.Gossard, W.Wiegmann, and S.Savage,
J.Cryst.Growth, 44, 5 (1978).

- 67 - Y.Chen, R.Cingolani, J.Massies, G.Neu, F.Turco, and J.C.Garcia,
Il Nuovo Cimento, 10, 1093 (1988).

- 68 - M.Jaros in
"Physics and Applications of Semiconductor Microstructures", Series on
Semiconductor Science and Technology, Clarendon Press-Oxford, p.90 (1989).

- 69 - Y.Chen, R.Cingolani, L.C.Andreani, F.Bassani, and J.Massies,
Il Nuovo Cimento, 10, 847 (1988).

- 70 - J.C.Maan, G.Belle. A.Fasolino, M.Altarelli, and K.Ploog,
Phys. Rev. B30, 2253 (1984).

- 71 - G. Oelgart, M. Proctor, D. Martin, F. Morrier-Genaud, F. -K. Reinhard,
B. Orschel, L. C. Andreani, and R. Rhan, Phys. Rev. B 49, 10456 (1994)

- 72 - G.Bastard, Phys.Rev. B24, 4714 (1981)

- 73 - R.C.Miller, A.C.Gossard, W.T.Tsang and O.Munteanu,
Phys.Rev. B25, 3871 (1982)
- 74 - C. Mailhiot, Y-C.Chang, and T.C.MacGill
Phys.Rev. B26, 4449 (1982).
- 75 - R.L.Greene, and K.K.Bajaj, Solid State Commun. 45, 825 (1983).
- 76 - R.C.Miller, A.C.Gossard, and W.T.Tsang, Physica 117&118 B, 714 (1983).
- 77 - W.T.Masselink, Y.-C.Chang, and H.Morkoç,
Phys. Rev. B28, 7373 (1983),
Phys. Rev. B32, 5190 (1985).
- 78 - M.H.Meynadier, J.A.Brum, C.Delalande, M.Voos, F.Alexandre, and J.L.Liévin,
J.Appl.Phys.58, 4307 (1985).
- 79 - L.E.Oliveira, and L.M.Falikov, Phys.Rev. B34, 8676 (1986).
- 80 - L.E.Oliveira, and J.López-Gondar, Phys.Rev. B41, 3719 (1990).
- 81 - L.E.Oliveira, and G.D.Mahan, Phys.Rev. B47, 2406 (1993).
- 82 - P.M.Petroff, R.C.Miller, A.C.Gossard, and W.Wiegmann,
Appl. Phys. Lett. 44, 217 (1984).
- 83 - W.T.Masselink, Yia-Ghung, and H.Morkoç,
J.Vac.Sci.Technol. B2, 376 (1984).
- 84 - R.C.Miller, D.A.Kleinman, A.C.Gossard, and O.Montenau,
Phys.Rev. B25, 6545, (1982).

- 85 - S.Charbonneau, T.Steiner, M.L.W.Thewalt, E.S.Koteles, J.Y.Chi, and B.Eلمان, Phys. Rev. B38, 3583 (1988).
- 86 - R.Cingolani, Y.Chen, and K.Ploog, Phys.Rev. B38, 13578 (1988).
- 87 - R.Cingolani, and Klaus Ploog, Advances In Physics, 40, 576 (1991).
- 88 - J. Christen, Festkorperprobleme 30, 240 (1990).
- 89 - S. Das Sarma, R. Jalabert and S. -R. Eric Yang, Phys. Rev. B41, 8288 (1990).
- 90 - S. Adachi, J. Appl. Phys. 53, 8775 (1982).
- 91 - S. Schmitt-Rink, C. Ell and H.Haug, Phys. Rev. B33, 1183 (1986).
- 92 - J. Brás Barreto de Oliveira, Tese de doutoramento apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP (junho de 1996).