ESTUDO DE INTERFACES EM POÇOS QUÂNTICOS DE GaAs/GaInP

MARCIO ROBERTO MARTINS

Dissertação apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IFSC, IQSC, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. José Brás Barreto de Oliveira

São Carlos – São Paulo
2002

USP/IFSC/SBI

ok

8-2-001479

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Martins, Marcio Roberto

"Estudo de interfaces em poços quânticos de GaAs/GaInP"/ Marcio Roberto Martins – São Carlos, 2002

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002 – páginas: 98
Área Interunidades: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Dr. José Brás Barreto de Oliveira

1.: Poços Quânticos, 2. Interfaces, 3. Semicondutores

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Ciência e Engenharia de Materiais
Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil
Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777
e-mail: wladerez@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MÁRCIO ROBERTO MARTINS, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10-12-2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Brás Barreto de Oliveira (Presidente) - UNESP

Prof. Dr. Eliermes Arraes Meneses – UNICAMP

Prof. Dr. Euclydes Marega Júnior – IFSC-USP

Dedicatória

A minha esposa Kelly, pelo amor, dedicação e compreensão, aos meus pais Irineu e Genésia, aos meus irmãos e aos pais da Kelly, pelo apoio e incentivo.

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. José Brás Barreto de Oliveira, meu orientador, pela valiosa orientação, dedicação, paciência, apoio, amizade e a confiança que em mim depositou, sem as quais esse trabalho não se realizaria.

- Ao Prof. Dr. Américo S. Tabata, pelas discussões profissionais, pelo grande apoio na realização das medidas e também pela amizade.

- Ao amigo Dr. Edson Laureto, pelas valiosas informações e discussões

- Ao Prof. Dr. Eliermes Arraes Meneses.

- Ao pessoal do laboratório CBE do IFGW-UNICAMP, pelo fornecimento de parte das amostras estudadas

- Ao pessoal do laboratório MOCVD do LNLS-Campinas, pela disponibilização de parte das amostras estudadas.

- Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, pelas importantes discussões, bem como pelo auxílio nas medidas.

- As Secretárias Wladerez e Cristiane, pela ajuda e boa vontade.

- A Secretária Augusta e o Sr. Léo do departamento de física da UNESP.

- As Secretárias da diretoria da faculdade de ciências Ana e Eunice, pela ajuda e amizade.

- Aos amigos Evandro e Viviane pela amizade e apoio.

- A todos os amigos dos laboratórios vizinhos e aos técnicos Carlos e Willians.

- A minha família pelo apoio e incentivo.

- A FAPESP pelo apoio financeiro.

- A Deus por ter muito me ajudado.

Sumário

Lista de Figuras vii

Lista de Tabelas ix

Resumo xi

Abstract xii

1. Introdução Geral. 1

2. Alguns aspectos importantes sobre a formação da interface GaInP/GaAs. 3

3. Propriedades ópticas e modelos de interpretação das rugosidades de interface. 7

3.1. Fotoluminescência e fotoluminescência de excitação em poços quânticos. 7

3.2. O efeito da temperatura nas transições excitônicas. 11

3.2.1. Energia de emissão excitônica em função da temperatura. 12

3.2.2. A largura de linha do espectro de fotoluminescência a meia altura em função da temperatura. 13

3.2.3. O modelo dos mínimos locais e absolutos. 15

3.3. A forma de linha da fotoluminescência. 18

4. Montagem experimental. **23**

5. A influência dos parâmetros de crescimento na qualidade das interfaces. **26**

5.1. Amostras crescidas por *Chemical Beam Epitaxy*. **26**

5.2. Amostras crescidas por *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*. **41**

5.2.1. Amostras com diferentes larguras de poços. 42

5.2.2. A influência da camada de GaP nas interfaces de poços de mesma largura. 46

6. Propriedades estruturais de poços quânticos GaInP/GaAs, com diferentes larguras. **53**

6.1. Análise da energia de emissão com base nas teorias de Varshni e elétrons-fônons. **56**

6.2. Análise da energia de emissão, do deslocamento de Stokes e da largura de linha a meia altura. **59**

6.3. Análise da forma de linha da fotoluminescência por meio da mecânica estatística predictiva. **65**

6.4. Discussão Geral. **70**

7. Propriedades estruturais de poços quânticos GaInP/GaAs, com diferentes camadas interfaciais. **73**

7.1. Análise da energia da energia de emissão com base nas teorias de Varshni e elétrons-fônons. **73**

7.2. Análise da energia de emissão, do deslocamento de Stokes e da largura de linha a meia altura. **75**

7.3. Análise da forma de linha da fotoluminescência por meio da mecânica estatística predictiva. 81
7.4. Discussão Geral. 87

8. Conclusões Gerais. 90

Referências Bibliográficas 93

Trabalhos apresentados em congressos. 98

Lista de Figuras

Figura-1 – Representação esquemática da recombinação banda-banda... 8

Figura-2 – Esquema representativo do processo de relaxação de portadores ... 16

Figura-3 – Esquema representativo do processo de relaxação de portadores para um ... 16

Figura-4 – Montagem experimental para as medidas de PL e PLE ... 24

Figura-5 – Esquema de crescimento de um poço quântico para as amostras crescidas ... 28

Figura-6 – Espectros de PL e PLE da amostra CBE#A ... 29

Figura-7 – Espectros de PL e PLE da amostra CBE#B ... 30

Figura-8 – Espectros de PL e PLE da amostra CBE#C ... 30

Figura-9 – Espectros de PL e PLE da amostra CBE#D ... 31

Figura-10 – Espectros de PL e PLE da amostra CBE#E ... 31

Figura-11 – Valores teóricos da variação da energia de transição E_1-HH_1 ... 35

Figura-12 – Valores teóricos da energia de transição E_1-HH_1, para um poço quântico ... 36

Figura-13 – Espectros de PL para amostra CBE#E com diferentes energias de excitação.. 40

Figura-14 – Esquema de crescimento de um poço quântico para as amostras ... 43

Figura-15 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD# 25 ... 43

Figura-16 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD# 50 ... 44

Figura-17 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD# 100 ... 44

Figura-18 – Esquema de crescimento de um poço quântico para as amostras ... 46

Figura-19 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#1 ... 47

Figura-20 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#2 ... 48

Figura-21 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#3 ... 48

Figura-22 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#4 ... 49

Figura-23 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#5 ... 49

Figura-24 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#6 ... 50

Figura-25 – Variação do *gap* do GaAs em função da temperatura ... 54

Figura-26 – Gráficos de E_{PL} em função da temperatura e respectivos ... 57

Figura-27 – Variação da energia do pico de PL em função da temperatura ... 59

Figura-28 - Variação do SS em função da temperatura para poços quânticos ... 61

Figura-29 – Variação da FWHM em função da temperatura para poços ... 62

Figura-30 – Região de altas energias dos espectros de emissão (PL) experimentais ... 66

Figura-31 – Dependência de Θ em função da temperatura para as amostras com ... 68

Figura-32 – A dependência de α em função da temperatura da medida ... 69

Figura-33 – Temperaturas críticas obtidas a partir das curvas de E_{PL} ... 71

Figura-34 – Gráficos de E_{PL} em função da temperatura ... 74

Figura-35 – Variação da E_{PL} em função da temperatura da medida para poços ... 77

Figura-36 – Dados experimentais do SS em função da temperatura, para amostras ... 78

Figura-37 – Dados experimentais da FWHM em função da temperatura para ... 79

Figura-38 – Região de altas energias dos espectros experimentais de PL e os ... 82

Figura-39 – Variação dos parâmetros Θ, FWHM, SS e $(1-\alpha)$ em função da ... 84

Figura-40 – A dependência de Θ em função da temperatura, para amostras com ... 85

Figura-41 – A dependência de α com a temperatura. As denominações das ... 86

Figura-42 – Temperaturas críticas obtidas a partir das curvas da FWHM ... 88

Lista de Tabelas

Tabela-1 – Amostras crescidas por CBE, com as respectivas sequências de crescimento e os valores dos parâmetros FWHM, SS e E_1-HH_1, obtidos das medidas de PL. 32

Tabela-2 – Valores dos parâmetros utilizados nas simulações do perfil de potencial das amostras. 34

Tabela-3 – Relação dos valores extraídos dos espectros de PL e PLE, para as amostras com diferentes larguras de poços. Os valores foram obtidos numa temperatura de aproximadamente 8K. 45

Tabela-4 – Relação dos valores extraídos dos espectros de PL e PLE, para as amostras com diferentes espessuras da camada de GaP. Os valores foram obtidos numa temperatura de aproximadamente 8K. As larguras dos poços quânticos são de 50Å. 50

Tabela-5 – Dados obtidos por meio dos ajustes da teoria elétrons-fônons, para as amostras em questão. E_{PL} é a energia da emissão obtida experimentalmente. 58

Tabela-6 – Valores dos parâmetros α e Θ provenientes dos ajustes realizados e mostrados na figura-30. 66

Tabela-7 - Dados obtidos por meio dos ajustes da teoria elétrons-fônons, para as amostras em questão. E_{PL} é a energia da emissão obtida experimentalmente. 75

Tabela-8 – Valores dos parâmetros α e Θ provenientes dos ajustes realizados e mostrados na figura-38 e os valores da FWHM e do SS obtidos no capítulo-5. 83

Resumo

No presente trabalho concentramos nossos estudos nas propriedades do sistema GaInP/GaAs, particularmente nas propriedades estruturais das interfaces e sua correlação com as propriedades ópticas. Subdividimos esta dissertação em duas partes principais, a primeira trata da investigação de amostras crescidas por CBE (*Chemical Beam Epitaxy*), onde no crescimento das interfaces variou-se diversos parâmetros, visando a melhoria do perfil das interfaces. Desse estudo concluímos que o crescimento de uma camada de GaP na primeira interface (GaAs crescido sobre GaInP) pode melhorar sua qualidade. A partir desta informação, na segunda parte, realizamos estudo para um conjunto de amostras crescidas pela técnica MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) com diferentes larguras de poços, e contendo uma monocamada de GaP na primeira interface. Os dados experimentais obtidos nesta segunda parte foram analisados à luz do modelo dos mínimos locais e absolutos e da mecânica estatística predictiva. A análise dos nossos resultados experimentais, usando os modelos teóricos, mostrou-se consistente e coerente. Ainda, por meio da mecânica estatística predicitiva ajustamos os dados experimentais de PL e obtivemos outras duas grandezas físicas, a energia cinética média dos portadores e o índice entrópico informacional, usados para indicar a qualidade das interfaces. Finalmente, observando que os modelos utilizados descreviam com sucesso os resultados experimentais, passamos a analisar um conjunto de amostras no qual mantivemos todos os demais parâmetros de crescimento fixos e variamos a espessura da camada de GaP na primeira interface. A análise mostrou excelente consistência e coerência dos resultados, permitindo confirmar a potencialidade dos modelos teóricos utilizados no tratamento dos dados experimentais e também ampliar a compreensão sobre o papel da camada de GaP na uniformização das interfaces dos poços quânticos de GaInP/GaAs.

Abstract

In the present work we concentrate our studies in the properties of the GaInP/GaAs quantum wells system, particularly in the structural properties of the interfaces and its correlation with the optic characteristics. We subdivide this work in two main parts, the first one deals with the investigation of samples grown by CBE (Chemical Beam Epitaxy), where in the growth of the interfaces diverse parameters were changed. From this study we conclude that a GaP layer localized first interface (GaAs grown on GaInP) can improve its quality. Using this information, in the second part, we studied a set of samples grown by MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) containing wells with different widths, and with a GaP monolayer in the first interface. The experimental data obtained in this second part had been analyzed on the light of the local and absolute minimums model and of the predictive statistical mechanics. The analysis of our experimental results, using the theoretical models, revealed be consistent and coherent. Still, by means of the predictive statistical mechanics we fitting the experimental data of fotoluminescence and extracted the average kinetic energy of the carriers and the informational entropic index, used to indicate the quality of the quantum well interfaces. Finally, observing that the used models provide a very well description of the experimental results, we start to analyze a set of samples in which the growth parameters are fixed except the thickness of the GaP layer at the first interface. The analysis showed the excellent coherence and consistency of the results, allowing to confirm the potentiality of the theoretical models used in the treatment of the experimental data and, also, permited to extend the understanding about the performace of the GaP layer in the improvement of the interface quality in GaInP/GaAs quantum wells.

1 – Introdução geral.

A física dos semicondutores, particularmente a física envolvida nos sistemas de poços quânticos e super-redes, constituí uma das mais ativas áreas da física da matéria condensada. O interesse desses sistema está baseado em dois aspectos principais: o tecnológico e o científico, isto é, no âmbito da física básica. Em relação ao interesse tecnológico, essa estrutura semicondutora é aplicada na elaboração de diversos dispositivos opto-eletrônicos, como diodos, transistores, fotodetetores, laser de poços quânticos, células solares, etc. Já do ponto de vista de física básica, as dimensões desses sistemas, da ordem de dezenas de Ângstrons, possibilitam a observação de diversos fenômenos físicos, não totalmente esclarecidos.

Para além dos estudos e aplicações usando os sistemas unidimensionais (fios quânticos) e zerodimesionais (pontos quânticos), destaca-se atualmente os esforços para utilizar as propriedades do *spin* na preparação de dispositivos, ou seja, trabalha-se no desenvolvimento da spintrônica [SARMA (2001)].

Neste trabalho estudamos estruturas de poços quânticos de GaInP/GaAs, as quais vem sendo investigadas nos últimos anos, mas que ainda apresentam diversas incógnitas que merecem atenção.

Além disso, há interesse neste material em razão das vantagens que ele proporciona em relação, por exemplo, ao sistema GaAlAs/GaAs e porque há pouco

conhecimento acumulado a respeito da relação entre os procedimentos de crescimento e as propriedades estruturais das interfaces dos poços quânticos.

No trabalho que realizamos, investigamos amostras de poços quânticos crescidas por CBE (*Chemical Beam Epitaxy*) e MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*). Em ambos os casos procuramos correlacionar os parâmetros de crescimento com a qualidade das interfaces, caracterizadas por meio de medidas ópticas de PL (fotoluminescência) e PLE (fotoluminescência de excitação). Dois principais aspectos foram investigados, a influência da largura dos poços quânticos e o crescimento intencional de camadas de GaP na interface, sobre as propriedades ópticas das amostras, sempre procurando destacar as características das interfaces.

Esclarecemos que para o desenvolvimento deste trabalho firmamos parceria com o grupo do laboratório CBE do IFGW-UNICAMP, o qual nos forneceram as amostras estudadas, além disso, auxiliaram-nos nas discussões e interpretações dos resultados que obtivemos. Esta dissertação foi realizada em paralelo ao trabalho de doutoramento de Edson Laureto [LAURETO(2002)], pertencente ao grupo do CBE, sob a orientação do Prof. Dr. Eliermes Arraes Meneses.

A dissertação está dividida da seguinte forma: no capítulo 2 trataremos dos principais aspectos envolvendo as interfaces GaInP/GaAs; no capitulo 3 descreveremos resumidamente as teorias que aplicaremos nas análises dos dados experimentais; a montagem experimental será mostrada no capítulo 4; no capítulo 5 investigaremos a influência das características de crescimento das amostras; no capítulo 6 aplicaremos as teorias descritas para um conjunto de amostras com diferentes larguras de poços quânticos; no capítulo 7 estenderemos a análise para amostras com mesmas larguras de poços, porém, com diferentes camadas interfaciais e, finalmente, no capítulo 8 apresentaremos uma conclusão geral do trabalho.

2 – Alguns aspectos importantes sobre a formação da interface GaInP/GaAs.

Os estudos realizados nesse trabalho concentraram-se no sistema GaInP/GaAs, principalmente pelo motivo da liga GaInP em situação de rede casada com o GaAs ter se mostrado uma interessante e viável alternativa para substituir o sistema GaAlAs/GaAs na confecção de dispositivos opto-eletrônicos, que operam em altas frequências, como diodos laser, transistores bipolares de heterojunções, fotodetetores e células solares [PASTOR(1996)]. O ternário GaInP é um fortíssimo candidato à substituição do GaAlAs, tendo em vista que ambos são semicondutores de *gap* largo, em razão de três principais características: a) ao contrário da liga GaAlAs a GaInP apresenta menor reatividade com o oxigênio; b) a velocidade de recombinação de portadores na superfície é menor na liga GaInP que na liga GaAlAs [ISHIKAWA(2001)]; c) é baixa a presença de centros profundos D-X na liga GaInP [ZIMMERMANN(1994)]. Estas duas últimas características são bastante importantes em se tratando de dispositivos de alta velocidade. Além disso, a grande descontinuidade da banda de valência constitui uma característica atrativa para o sistema GaAs/GaInP, e evidencia um suscetível controle das energias de emissão, ou seja, uma maior possibilidade de sintonização.

Por outro lado, as heterojunções formadas por GaInP e GaAs apresentam problemas do ponto de vista da cinética de crescimento que ainda não foram suficientemente estudadas, tornando difícil o controle dos parâmetros [GARCIA(1991)]. A compreensão dos processos de crescimento nesse sistema é bem menor que no sistema GaAlAs/GaAs. Pode-se dizer que a física dos fenômenos de interface em GaInP/GaAs é uma questão ainda em aberto [AURAND(2001)].

Na literatura, encontramos resultados bastante divergentes quando se trata de poços quânticos de GaInP/GaAs. Por exemplo, para poços de larguras semelhantes há diferenças de até 70 meV para a posição, em energia, do pico de emissão da transição fundamental E_1-HH_1 do poço [VANELLE(1998)]. Isto se explica pela enorme influência dos detalhes do crescimento sobre as propriedades das interfaces, como mostrou Mesrine *et al.* [MESRINE(1997)].

Dada a dificuldade de se controlar adequadamente os parâmetros de crescimento em poços de GaInP/GaAs, às vezes não se observa a emissão excitônica relacionada com os níveis confinados dos poços quânticos e o espectro de PLE não apresenta a ressonância típica dos estados excitônicos de buracos leves e buracos pesados.

Os principais fenômenos que influenciam as características dos poços quânticos de GaAs/GaInP são: o efeito memória que resulta na incorporação indesejada de elementos do grupo V (As ou P) nas interfaces, em razão da presença residual na câmara de crescimento; a segregação de In em ambas as interfaces e o intrincado mecanismo de troca As-P ao crescer GaInP sobre GaAs e a troca do P-As ao se crescer GaAs sobre GaInP [AURAND(1998)] e [FUKAI(1999)]. Outra peculiaridade da liga GaInP é que regulando a razão composicional dos elementos In e Ga, é possível obter um casamento dos parâmetros de rede com o GaAs,

minimizando assim, as tensões de compressão ou distensão surgidas na interface entre estas ligas [PASTOR(2000)].

Esses fenômenos geram uma série de problemas, como por exemplo, a formação do quaternário InGaAsP na interface, em razão da inter-mistura dos elementos, que leva a uma tensão entre esta liga e o GaAs e o deslocamento para baixas energias da emissão do poço. Também, a segregação de In resulta numa liga GaInP com menor concentração de In, favorecendo a formação de InGaAs na interface [JAHN(1996)].

Um outro fenômeno interessante a destacar, é que, quando a liga GaInP é crescida sobre GaAs, os átomos de Ga e In (grupo III) apresentam um auto-ordenamento periódico, na direção (111), de modo a formar uma estrutura de super-rede denominada do tipo CuPt. Uma conseqüência comprovada deste ordenamento é a redução do *gap* do GaInP [KWOK(1998)] e o *splitting* dos estados da banda de valência [ERNST(1995)]. Resultados obtidos em trabalhos recentes, a partir de medidas ópticas em amostras crescidas por MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), mostraram que um grande *offset* da banda de valência provoca uma assimetria no confinamento dos elétrons e buracos, esta assimetria influencia o alinhamento das bandas entre o GaAs e o GaInP, chegando inclusive a definir o tipo de alinhamento: do tipo I para liga completamente desordenada ou do tipo II para liga completamente ordenada [FROYEN (1996)]. Neste trabalho cuidaremos para usar amostras sem auto-ordenamento.

Na superfície da liga GaInP a segregação do In pode gerar uma monocamada (ML) de InP e quando exposta a uma atmosfera de P num tempo muito curto é formado o InAs, binário este que tensiona muito as interfaces [MESRINE(1997)].

O mecanismo de troca As-P, ou P-As, é bastante discutido na teoria, mas não existem resultados que expliquem qualitativamente esses fenômenos. Na primeira interface (GaAs crescido sobre o GaInP) o tempo de exposição de AsH_3, nas interrupções do crescimento sobre uma superfície de GaInP, estão relacionados com a troca As-P [LEE(1991)]. Comparando os resultados teóricos com medidas de PL, é possível determinar um percentual de troca [AURAND(1998)]. A comparação dos resultados indica que aproximadamente 3% dos átomos de P são incorporados na liga GaAs, formando GaP, isto ocorre quando do crescimento da primeira interface. Outro resultado é que a troca As-P ocorre numa extensão de no máximo 3ML [VANELLE(1998)].

3 – Propriedades ópticas e modelos de interpretação das rugosidades de interface.

3.1 – Fotoluminescência e fotoluminescência de excitação em poços quânticos.

A caracterização pela técnica de PL engloba tanto os processos radiativos intrínsecos, que são aqueles que envolvem os estados eletrônicos do material, como também os processos radiativos extrínsecos relativos a impurezas, as quais afetam a qualidade e o desempenho dos dispositivos a base de materiais semicondutores. Assim, esses espectros são equivalentes a uma impressão digital da amostra, por meio dos quais é possível obter detalhes sobre a estrutura eletrônica, a qualidade cristalina e os processos de captura e emissão de portadores fotogerados.

O experimento de PL consiste em medir a intensidade da radiação emitida pela amostra em função da sua energia. Porquanto, quando um fóton incidente sobre a amostra é absorvido, se este possuir energia maior que o limiar de absorção, gera-se um par elétron-buraco (E-H). Esse par elétron-buraco por meio do potencial Coulombiano, que faz elétrons e buracos interagirem entre si, dá origem a estados excitônicos do tipo hidrogenóides, ou seja o éxciton.

Como mencionado acima, a emissão intrínseca está associada a processos que envolvem o material semicondutor propriamente dito. Neste tipo de emissão a

energia do fóton, emitido pela recombinação, é dada pela diferença entre a energia de *gap* do material e a energia de ligação do éxciton, de acordo com a equação abaixo:

$$h\nu = E_g - E_x \qquad (1)$$

onde E_x é a energia de ligação do éxciton. Este é o caso de um semicondutor de *gap* direto, onde não há participação de fônons.

Em um semicondutor de *gap* indireto, é necessária a participação de fônons para garantir a conservação do momento. Neste caso, a energia do fóton é:

$$h\nu = E_g - E_x \pm E_p \qquad (2)$$

onde E_p é a energia do fônon envolvido e os sinais positivo e negativo indicam a emissão ou a absorção deste, respectivamente [POÇAS(2001)].

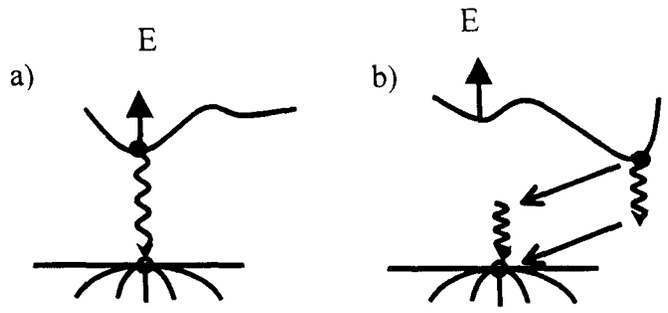

Figura-1 – Representação esquemática da recombinação banda-banda; a) para materiais de *gap* direto e b) para materiais de *gap* indireto.

No caso de um semicondutor de *gap* direto, como mostra a figura-1a, a conservação do momento é garantida nas recombinações onde os elétrons e buracos

possuem o mesmo vetor de onda **k**; já em um semicondutor de *gap* indireto, para que ocorra a conservação do momento, é necessária a participação de fônons para completar a transição, como mostra a figura-1b.

Porém, na realidade, a existência de éxcitons livres limita-se aos materiais não dopados que sejam altamente puros, e ocorrem mais facilmente a baixas temperaturas. O éxciton apresenta uma característica que é fundamental para sua identificação em um espectro de PL, a sua linha de emissão espectral é bastante estreita.

No caso da emissão extrínseca, sejam as impurezas doadoras ou aceitadoras, os éxcitons podem se ligar a elas resultando no chamado éxciton ligado. A probabilidade de recombinação do éxciton ligado é menor em relação ao éxciton livre, porém, também resulta numa estreita linha espectral. Os éxcitons podem ligar-se tanto a impurezas neutras quanto impurezas ionizadas, formando os chamados complexos excitônicos.

Os casos mais simples de éxcitons ligados podem ser representados como: (D^{o},X) éxciton ligado a um doador neutro; (A^{o},X) éxciton ligado a um aceitador neutro; (D^{+},X) éxciton ligado a um doador ionizado e (A^{-},X) éxciton ligado a um aceitador ionizado. Cada complexo excitônico possui uma condição energética diferente, ou seja, em cada recombinação a energia do fóton emitido é diferente.

Emissões associadas a éxcitons livres, ou ligados, podem ser observadas simultaneamente em um mesmo espectro de emissão de uma amostra semicondutora.

Em poços quânticos os portadores podem ser fotogerados diretamente no poço ou também na barreira, dependendo da energia da radiação incidente ser menor ou maior que o *gap* da barreira [POÇAS(2001)].

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Quando os portadores são fotogerados na barreira parte deles recombinam radiativamente ali ou sofrem processos de recombinação não-radiativa. Uma outra parte substancial de portadores são capturados pelo poço, após dissiparem energia pela emissão de fônons ópticos e/ou acústicos; uma vez no poço, relaxam, via de regra, para os estados fundamentais, ou seja, o primeiro nível de buraco pesado (HH_1) na banda de valência e o primeiro nível de elétrons (E_1) na banda de condução, após isto recombinam-se [OLIVEIRA(1996)].

Os espectros de PL, segundo Jahn *et al.*[JAHN(1996)], são constituídos por muitas linhas estreitas (micro PL) que estão relacionadas com a emissão excitônica no poço quântico. Oliveira *et al.* [OLIVEIRA(1999)] interpretaram o espectro de PL como o resultado da ação efetiva do conjunto de defeitos sobre as propriedades ópticas.

Em regimes de alta potência de excitação ou altas temperaturas é possível observar emissões relacionadas com os portadores livres (sem a formação de éxciton*s*), com os estados de buracos leves e, também, relacionadas com os estados excitados (2S) do éxciton [OLIVEIRA(1999)].

Há resultados que mostram que os éxciton*s* se formam antes da completa relaxação dos portadores, em tempos da ordem de 20ps. A energia da radiação emitida a partir da aniquilação de um éxciton será menor que o *gap* efetivo do poço quântico (diferença entre os estados E_1 e HH_1); a diferença corresponde exatamente a energia de ligação do éxciton. Nos poços quânticos o confinamento dos portadores favorece a formação dos éxciton*s*, observáveis mesmo a temperatura ambiente [CHRISTEN(1990)].

No processo de fotoluminescência de excitação (PLE), em um poço quântico a radiação é sempre detectada com a mesma energia (espectrômetro fixo) e a energia

da radiação de excitação é variada continuamente para energias maiores que a energia de detecção. Quando a energia do feixe de excitação coincide com uma transição do poço ocorre um incremento na absorção, decorrente desta condição de ressonância. Em geral, o espectro de PLE corresponde ao espectro de absorção; no entanto deve se tomar cuidado ao se fazer tal associação quando estão presentes vários canais de recombinação.

Um importante parâmetro que podemos obter, a partir da diferença entre os picos de PL e PLE, denomina-se deslocamento de Stokes (SS), e pode ser usado como uma medida da intensidade média das flutuações do potencial aleatório, o qual trata-se do potencial gerado pela aleatoriedade das dimensões (largura e profundidade) de cada rugosidade interfacial, já que a absorção medida no espectro de PLE é pouco sensível aos estados de mais baixa energia gerados nos mínimos do potencial, sendo ditada principalmente pela densidade de estados bidimensional.

3.2 – O efeito da temperatura nas transições excitônicas.

Trabalhos teóricos que tratem da dependência da estrutura de bandas com a temperatura, não são tão abundantes. Dois mecanismos principais determinam a dependência da banda de energia com a temperatura à pressão constante: a expansão térmica e a renormalização da banda de energia pela interação elétrons-fônons. O primeiro pode ser calculado pela dependência do volume da banda de energia com os valores do coeficiente de expansão térmica. Já o segundo mecanismo faz uso da distribuição estatística de Bose-Einstein, onde a energia do pico de PL decresce

proporcionalmente a fatores desta estatística e levam em consideração a emissão e absorção de fônons.

3.2.1 – Energia de emissão excitônica em função da temperatura.

Com relação aos poços quânticos, o espectro de PL em função da temperatura apresenta características importantes para se avaliar a qualidade das interfaces. Nota-se que com o aumento da temperatura, a energia de transição excitônica para os poços quânticos desloca-se para energias mais baixas. Esse efeito é devido à diminuição da energia do *gap* do material *bulk* do poço quântico. Essa diminuição é provocada pela expansão térmica da rede e pelo aumento das oscilações dos átomos da rede em torno da posição de equilíbrio, gerando um aumento das interações elétrons-fônons [FREITAS(1999)].

A dependência da energia do *gap* em função da temperatura pode ser obtida através da equação semi-empírica proposta por Varshni [VARSHNI(1967)]. Considerando que as energias de confinamento de elétrons e buracos não são alteradas com o aumento da temperatura, a sua dependência está toda na energia do *gap* do material *bulk* do poço quântico, sendo dada pela expressão:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \qquad (3)$$

sendo $E_g(0)$ o valor da energia do *gap* a 0K; α e β são constantes que dependem do material. Para o GaAs $\alpha = 5{,}4\text{x}10^{-4}$ eV/K^2 e $\beta = 204$K [GUHA(1998)].

Para descrever o comportamento da energia do pico de PL (E_{PL}) em função da temperatura, levando em consideração a interação elétrons-fônons, adota-se o modelo desenvolvido inicialmente por Viña *et al.* [VIÑA(1984)]. A relação entre a energia de emissão e a temperatura é explicitada na Eq. (4), onde a energia decresce proporcionalmente a fatores estatísticos.

$$E_g(T) = a - b\left(1 + \frac{2}{e^{\theta_B/T} - 1}\right) \tag{4}$$

A diferença entre os parâmetros *a e b* é a energia do *gap* a 0K, isto para um material *bulk*, já para poços quânticos, interpretamos esta diferença como sendo a energia de emissão do poço quântico na temperatura de 0K. O parâmetro b representa a interação média éxciton-fônon, incluindo fônons ópticos e acústicos. θ_B pode ser entendida como a temperatura efetiva dos fônons ópticos e acústicos. Para o material GaAs *bulk* os valores para a, b e θ_B são, respectivamente, 1.571 eV, 0.057 eV e 240K.

3.2.2 – A largura de linha do espectro de fotoluminescência a meia altura em função da temperatura.

O aumento da temperatura produz um alargamento na largura de linha a meia altura (FWHM) que é decorrente das interações entre os éxcitons e os fônons. Nesta nova situação, a FWHM é dada por duas contribuições. A primeira deve-se à rugosidade das interfaces e às desordens na liga; a segunda contribuição vem do aumento da população de fônons com o aumento da temperatura.

Os fônons são caracterizados como bósons, e consequentemente obedecem à distribuição de Bose-Einsten, como citamos acima, assim o número médio de partículas num estado é dado por:

$$\langle n_w \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \tag{5}$$

sendo k_B a constante de Boltzmann. Assim, a FWHM decorrente da contribuição dos fônons é obtida pela Eq.(5), com uma constante de proporcionalidade σ_1. Então, a FWHM total é a soma das duas contribuições [MANN(1990)]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \frac{\sigma_1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \tag{6}$$

sendo σ_0 o alargamento da FWHM devido às contribuições das rugosidades das interfaces e das desordens da liga.

A baixas temperaturas, as interações entre os éxcitons e os fônons longitudinais ópticos são desprezadas, sendo que as principais interações ocorrem entre éxcitons e fônons acústicos. Entretanto, para temperaturas elevadas, a FWHM aumenta linearmente devido ao aumento da população de fônons ópticos.

3.2.3 – O modelo dos mínimos locais e absolutos.

Em trabalho teórico qualitativo Zimmermann; Runge, [ZIMMERMANN(1997)], realizaram simulações do potencial aleatório produzido pelas imperfeições da interface obtendo os espectros de PL e de PLE teóricos. Além disso, os autores simularam esses espectros em função da temperatura por meio de uma equação cinética, analisando a variação da FWHM e do SS em função da temperatura.

Ao analisar os resultados obtidos, Zimmermann: Runge observaram um inesperado comportamento anômalo. O SS que deveria tender a zero de forma monotônica passa por um máximo em uma temperatura diferente de zero. Já a FWHM passa por um vale, aproximadamente no mesmo intervalo de temperatura, contrariando o esperado de que deveria aumentar com o incremento na temperatura.

Para explicar este comportamento anômalo lançou-se mão do modelo dos mínimos locais e absolutos, o qual baseia-se na suposição que para baixas temperaturas a termalização dos portadores não é completa, em virtude das flutuações do potencial de confinamento ao longo do plano do poço. Descrevemos abaixo o processo físico envolvido neste modelo.

Os portadores, após serem excitados, tendem a relaxar para os estados de menor energia gerados pelo potencial de confinamento, via emissão de fônons. Estas relaxações devem ocorrer durante o tempo de vida dos portadores, isto é, antes da recombinação óptica. Todavia, quando a temperatura da rede é baixa o portador pode ser aprisionado por um mínimo local do potencial, e não por um mínimo absoluto referente ao estado de mais baixa energia possível, de acordo com o esperado para o

caso de termalização completa. O esquema representativo da figura-2 ilustra o mecanismo do qual estamos tratamos.

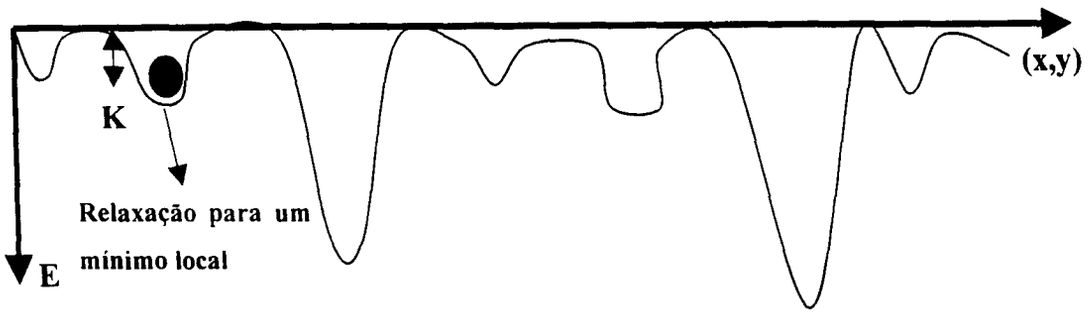

Figura-2 – Esquema representativo do processo de relaxação de portadores para um mínimo local do potencial de confinamento ao longo do plano x-y do poço quântico. KT representa a energia térmica da rede. Extraído da referência [LAURETO(2002)].

Na configuração do potencial apresentado na figura-2, existem mínimos mais profundos que aquele ao qual o portador está aprisionado. Porém, a energia do portador é ainda menor que a barreira de potencial imposta pelas vizinhanças deste mínimo local, impossibilitando, desta maneira, o relaxamento do portador para potenciais de menor energia.

Com um incremento na temperatura, é possível que com a energia adquirida o portador possa deixar o mínimo local e acabar sendo atraído por um mínimo ainda mais profundo que o anterior. A figura-3 procura mostrar isto.

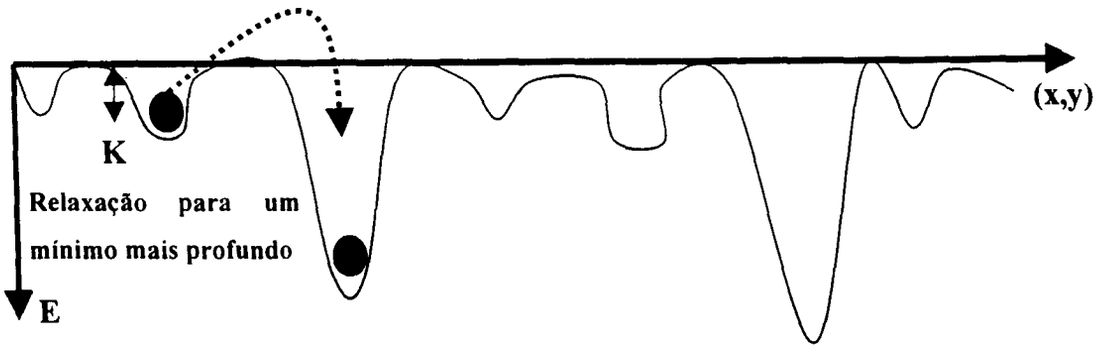

Figura-3 – Esquema representativo do processo de relaxação de portadores para um mínimo absoluto do potencial aleatório lateral. Com um incremento de KT os portadores adquirem energia suficiente para sobreporem a barreira de potencial imposta por esse mínimo local [LAURETO(2002)].

Com a recombinação óptica ocorrendo predominantemente a partir de mínimos absolutos do potencial, ocorre um deslocamento de E_{PL} para menores energias, o que faz aumentar o SS. Além disso, se a distribuição de mínimos absolutos for menos alargada que a de mínimos locais, será observado uma redução da FWHM. Este fenômeno foi observado nitidamente em várias de nossas amostras, embora tenhamos realizado nossas medidas a temperaturas acima de 8K.

Aumentando ainda mais a temperatura os portadores ganharão energia para sobreporem quaisquer mínimos, sejam eles locais ou absolutos, e a recombinação pode então ocorrer a partir de qualquer estado da densidade de estados do poço quântico. Assim, E_{PL} volta a deslocar-se para maiores energias e o SS diminui, já a FWHM por sua vez aumenta, pois agora os portadores estarão recombinando através de uma distribuição de estados muito mais ampla.

Passada esta situação, o comportamento de E_{PL} em função da temperatura devem seguir a dependência esperada, já que a energia cedida ao sistema, via temperatura, superam os efeitos de localização pelo potencial aleatório. Assim, mais anômalo será o comportamento quanto mais intensas forem as flutuações do potencial de confinamento. Este fato é bastante relevante para a análise da qualidade das interfaces.

Enfim, se a energia térmica for maior que a diferença entre os máximos e mínimos do potencial aleatório lateral, os portadores serão capazes de relaxar até os estados de mais baixa energia da estrutura. Do contrário, a termalização será incompleta e, por conseguinte, observaremos comportamentos anômalos na dependência das grandezas SS, FWHM e E_{PL} com a temperatura da amostra.

3.3 – A forma de linha da fotoluminescência.

No estudo das interfaces de poços quânticos a principal dificuldade refere-se à quantificação dos defeitos presentes, como já citamos anteriormente.

O modelo proposto por Singh; Bajaj [SINGH(1984)] e [SINGH(1985)], para descrever o espectro de PL têm sua validade por ser um dos pioneiros nesta área, no entanto, o modelo é bastante limitado no que tange a extração de informações quantitativas e qualitativas dos espectros de PL, como podemos observar no trabalho de Pastor *et al.* [PASTOR(1998)].

Assim, apesar do relativo sucesso de trabalhos como os de Singh *et al.* [SINGH(1984)], Singh; Bajaj [SINGH(1985)], Christen *et al.* [CHRISTEN(1990)], Brunner *et al.* [BRUNNER(1994)], Zimmermann; Runge [ZIMMERMANN(1994)], Aksenov *et al.* [AKSENOV(1995)], Runge *et al.* [RUNGE(1995)] e Jahn *et al.* [JAHN(1996)] em descrever os espectro de PL de poços quânticos, eles falham em prestar informações quantitativas, mesmo que relativas, que possibilitem a comparação com segurança de diferentes amostras.

Mesmo o recente trabalho de Zimmermann; Runge, [ZIMMERMANN(1997)], que descreve muito bem os efeitos anômalos carecem de resultados quantitativos.

Muito recentemente, Vasconcellos *et al.* [VASCONCELLOS(2002)] aplicaram os resultados da mecânica estatística não convencional para descrever a forma de linha do espectro de PL de poços quânticos com base num parâmetro α, denominado índice entrópico informacional, que está relacionado com as características morfológicas das interfaces e com as condições termodinâmicas de

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

não-equilíbrio presentes no sistema e, e num parâmetro Θ, que é uma medida, em Kelvin, da energia cinética média dos portadores confinados no poço.

Descreveremos a seguir a base do modelo seguindo o trabalho de Laureto, [LAURETO(2002)]. Zimmermann; Runge [ZIMMERMANN(1997)] propuseram uma descrição detalhada dos espectros óticos, e puderam determinar o SS entre o espectro de PLE e o de PL, assim como a FWHM, para diferentes temperaturas. No entanto, para contornar a dificuldade prática em aplicar o tratamento usual do formalismo de *ensemble* de Gibbs a estes sistemas fortemente correlacionados espacialmente, foram recentemente introduzidas abordagens estatísticas que são dependentes de parâmetros, que se mostraram bastante apropriadas para lidar com sistemas apresentando algum tipo de característica fractal.

Hoje em dia a mecânica estatística está fundamentada no formalismo da maximização da entropia informacional restrita (MaxEnt), melhor denominada quantidade de incerteza de informação. Isto consiste em uma reformulação básica da mecânica estatística nos moldes de uma teoria informacional no estilo de Shannon-Brillouin, originalmente para o caso de equilíbrio [GRANDY(1987)] e depois estendida a situações próximas e bem afastadas do equilíbrio [LUZZI(2000)], [LUZZI(2000a)]. Desta maneira foi introduzida a mecânica estatística predictiva [JAYNES(1986)], usando um formalismo denominado MaxEnt-NESOM (NESOM que significa Método de Operador Estatístico fora do Equilíbrio) [LUZZI(2000)] [LUZZI(2000a)].

Em circunstâncias como esta, a dificuldade é sobreposta recorrendo-se ao uso de entropias estatísticas generalizadas, chamadas entropias estruturais, isto é, outras entropias estatísticas, que são dependentes de parâmetros, as quais não sejam aquelas

convencionais de Gibbs-Jaynes-Shannon, por exemplo a teoria proposta por Kapur *et al.* [KAPUR(1992)].

Fazendo uso dos trabalhos de Laureto [LAURETO(2002)] e Vasconcellos *et al.* [VASCONCELLOS(2002)], os quais recorreram às estatísticas generalizadas construídas com o formalismo MaxEnt-NESOM e adaptaram-nas para o tipo de experimento em sistemas bem distantes do equilíbrio, estudamos a forma linha do espectro de PL para poços quânticos.

Num poço quântico os níveis energéticos dos portadores, elétrons e buracos, podem ser descritos pela equação:

$$\varepsilon_{nk_{x,y}}^{e(h)} = n^2 \frac{\hbar^2}{L_{QW}^2 m_{e(h)}} + \frac{\hbar^2 k_{x,y}^2}{2 m_{e(h)}} \tag{7}$$

onde n = 1,2, ... é o índice do nível, k é o número de onda referente ao movimento no plano (x,y) do poço, $m_{e(h)}$ são as massas efetivas dos portadores confinados, e L_{QW} é a largura do poço. A Eq. (7) corresponde a um poço de potencial com bordas perfeitamente lisas. No entanto, ao se incluir rugosidades nestas bordas, as condições de contorno a serem impostas sobre as funções de onda são espacialmente dependentes. Assim, introduz-se correlações espaciais complicadas às quais invariavelmente não se tem acesso. Diante desse problema, o tratamento convencional fica prejudicado, e então se pode tentar contornar o problema introduzindo uma estatística não convencional dependente de parâmetros.

Desta forma, para expressar o espectro de PL de poços quânticos com interfaces rugosas foi introduzindo dois parâmetros ajustáveis, como mencionamos acima, α e Θ. Os detalhes do desenvolvimento dessa abordagem teórica podem ser

encontrados na referência [VASCONCELOS(2002)] que, escolhendo um enfoque apropriado para o problema em duas dimensões, chegaram à Eq. (8) abaixo, que expressa a luminescência de poços quânticos com interfaces rugosas em termos dos parâmetros citados acima:

$$I_{PL}(\hbar\omega) = C\left[1-(1-\alpha)\frac{m_x}{m_e}\beta\,\hbar\omega\right]^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}\left[1-(1-\alpha)\frac{m_x}{m_h}\frac{\beta\,\hbar\omega}{\left(\frac{m_h}{m_e}\right)^{(\alpha-1)}}\right]^{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \tag{8}$$

onde m_x é a massa reduzida do par, $m_X^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$, e C é uma constante de proporcionalidade. O parâmetro β está relacionado com a energia média dos portadores e é dado por:

$$\beta = \frac{1}{2}\left[1+\left(\frac{m_h}{m_e}\right)^{(\alpha-1)}\right]\left(\frac{1}{\Theta K_B}\right) \tag{9}$$

É importante chamar a atenção para o fato de que a distribuição estatística dos portadores na Eq. (8) fica reduzida à forma da função distribuição de Fermi-Dirac, usual para o caso de interfaces perfeitas, quando o parâmetro α é igual a 1. Assim, dentro dessa abordagem, a forma de linha de PL de um poço quântico com interfaces ideais seria dada pela Eq. (8) com α assumindo o valor 1.

Vemos que o parâmetro α representa uma medida da qualidade das interfaces no poço quântico. Quanto mais próximo de 1 o valor de α mais abrupta a interface, melhor a sua qualidade, e quanto menor o valor de α maior o grau de imperfeição.

Até o momento os autores da referência [VASCONCELOS(2002)] realizaram o ajuste apenas para a parte de altas energias do espectro de PL.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

4 – Montagem experimental.

Na realização das medidas de PL, usamos, em geral, um laser de Ar^+ da Spectra, modelo 2017, com energia de excitação principal em $h\nu_{exc}$ = 2,51eV, e em alguns casos um laser sintonizável de Ti-Sa da Coherent, modelo 890, emitindo na faixa de 6800 – 10.000 Å. As medidas de PLE foram sempre obtidas com o laser de Ti-Sa.

No laser de Ti-Sa, o bombeio é obtido com o mesmo laser de Ar^+ e a seleção da energia da radiação é feita por um filtro bi-refringente, posicionado na cavidade do laser. O controle da orientação do filtro é executado por um motor síncrono.

As medidas foram realizadas num criostato da Janis, modelo CCS-150, de circuito fechado de He, resfriado por um compressor da Cryogenics, modelo 8200, atingindo 8,2K no extremo inferior. Em todos os casos usamos o aparato típico de lentes, espelhos e filtros. A radiação emitida pela amostra foi espalhada por um monocromador triplo T-64000 da Jobin Yvon, detectada através de um detector tipo S-20 (GaAs) da Hamamatsu, com respectivo *housing* da Photocool. O controle do monocromador nas medidas de PL, o controle do motor síncrono nas medidas de PLE e o armazenamento dos dados, foram realizados por meio de um computador tipo PC.

Além dos equipamentos já citados, nosso laboratório de Caracterização Óptica do Departamento de Física da Unesp de Bauru é composto também por um controlador de temperatura modelo 330 da LakeShore, que possibilitou por meio de aquecimento do porta-amostra, efetuarmos medidas em diversas temperaturas; um amplificador Lock-in SR 530 que utilizamos nas medidas de PLE; além do sistema de sintonização do laser.

A figura-4 mostra um esquema do aparato experimental utilizado nas medidas.

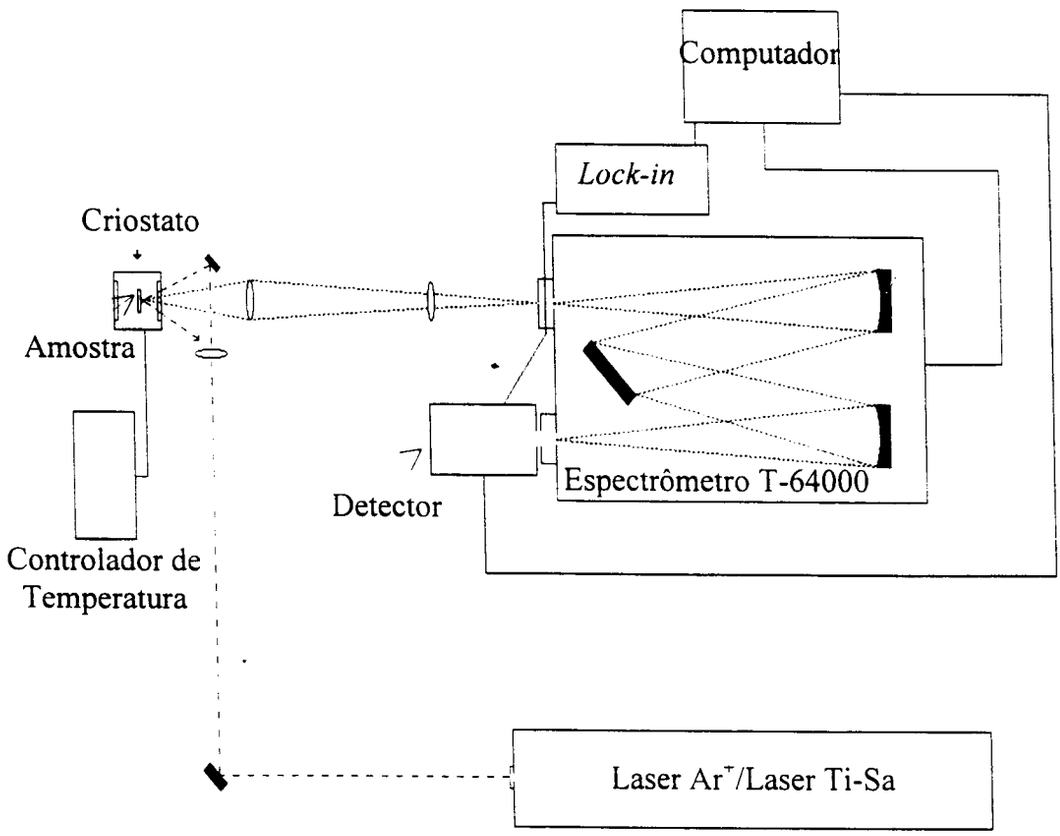

Figura-4 – Montagem experimental para as medidas de PL e PLE. Na obtenção das curvas de PL utilizamos o Laser de Ar^+, já na obtenção das curvas de PLE usamos o laser Ti-Sa bombeado pelo mesmo laser de Ar^+.

Nas medidas de PL utilizamos o Laser de Ar^+, sendo que nestas medidas os dados são enviados ao computador diretamente do detector. Já nas medidas de PLE, o sistema é o mesmo, porém, neste caso, o espectrômetro é mantido em um comprimento de onda fixo, enquanto o comprimento de onda da emissão do laser de excitação, o Ti-Sa, é variado mecanicamente pelo sistema de controle do experimento e os dados após serem amplificados pelo Lock-in são enviados ao computador. O detector que utilizamos é o de GaAs, mas em algumas medidas utilizamos um detector denominado CCD (*Charge Cupled Device*) dependendo da região de energia em que foi realizada a medida. Nas medidas o diâmetro do *spot* atingia aproximadamente 400μm.

5 – A influência dos parâmetros de crescimento na qualidade das interfaces.

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais obtidos para cinco amostras crescidas pela técnica CBE (*Chemical Beam Epitaxy*) em diferentes condições, bem como para seis amostras crescidas por MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*). Estas duas técnicas de crescimento são bastante adequadas para a deposição de materiais baseados em fósforo, pois trabalham com fontes gasosas dos elementos. Todas as amostras são constituídas de poços quânticos GaInP/GaAs, sendo que no ternário GaInP a concentração do elemento In é de aproximadamente 0.49% e do Ga 0.51%, concentração esta que propicia o casamento do parâmetro de rede com o binário GaAs. Analisaremos para estas amostras principalmente a FWHM, o SS e a E_{PL}.

5.1 – Amostras crescidas por *Chemical Beam Epitaxy* .

As amostras crescidas pela técnica CBE foram todas obtidas numa temperatura de 500°C, no Departamento de Física Aplicada do IFGW-UNICAMP. As camadas de GaInP e de GaAs possuem larguras nominais de 300Å e 50Å, respectivamente, e foram crescidas alternadamente sobre substratos de GaAs semi-

isolantes orientados na direção (100). Antes das camadas, foi crescido um *buffer* de GaAs de espessura de aproximadamente 1000Å. As camadas possuem parâmetros de rede muito bem casados, dados estes obtidos pelo grupo que cresceram as amostras, por medidas de raio-X.

Nesta parte do trabalho realizamos extensa investigação óptica em inúmeras amostras com vista a se obter emissão confinada no poço quântico. No final, selecionamos cinco amostras denominadas CBE#A, B, C, D e E. As características da interface, como por exemplo sua composição química, dependem fortemente dos processos envolvidos no crescimento, principalmente a troca As-P e a difusão de In, já mencionados no capítulo-2. Neste conjunto de amostras estudado, selecionamos amostras onde diferentes procedimentos e tempos de troca foram aplicados. Em todas as amostras as larguras dos poços são de 50Å.

Para as amostras crescidas até o momento, por esta técnica, foram conseguidos poços quânticos com linhas de emissão de larguras na faixa de 13 meV.

Na figura-5, mostramos os esquemas representativos de crescimento das amostras. A linha horizontal indica que o *shutter* dos gases TMIn (trimetil-Índio), TEGa (trietil-gálio), AsH_3 (arsina) ou PH_3 (fosfina) está aberto, ou seja, um fluxo deste gás está chegando à superfície da amostra; a ausência da linha indica que o *shutter* está fechado.

Na amostra CBE#A, a superfície da liga GaInP, primeira interface, foi submetida a uma atmosfera de P por 15s, em seguida foi crescido 3ML de GaP e na seqüência o GaP foi submetido a uma atmosfera de As por 30s; na segunda interface a superfície do GaAs foi submetida a atmosferas de As por 10s e P por 45s respectivamente. Na amostra CBE#B foi crescido 3ML de GaP na primeira interface e a segunda interface foi submetida a atmosferas de As por 10s e P por 60s.

respectivamente. A amostra CBE#C foi submetida a uma atmosfera de P por 60s na primeira interface, e na segunda interface foi exposta a atmosferas de As por 10s e P por 60s, respectivamente. O procedimento de crescimento da amostra CBE#D foi o mesmo adotado para a CBE#C, porém, a segunda interface foi exposta a uma atmosfera de As por 20s e não 10s. Por fim, na amostra CBE#E a primeira interface foi submetida a atmosferas de P por 15s e As por 30s seguidamente, já a segunda interface foi exposta a atmosferas de As por 10s e P por 45s, em seqüência.

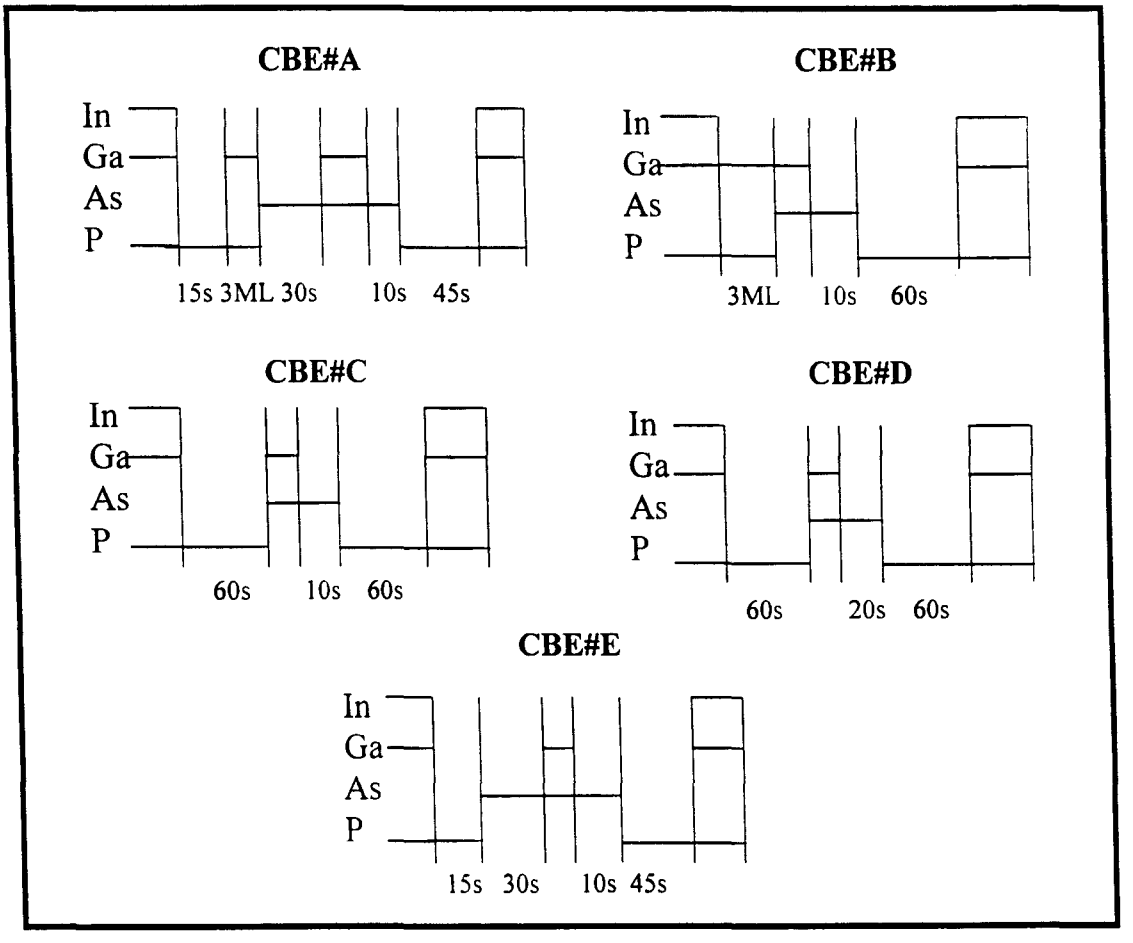

Figura-5 – Esquemas de crescimento para as amostras crescidas pela técnica CBE. Os valores abaixo dos esquemas indicam o tempo de crescimento ou a espessura em números inteiros de monocamadas (MLs), uma monocamada é igual a 2.83Å. Esclarecemos que os esquemas não estão em escala.

A sequência de crescimento foi repetida cinco vezes de modo a aumentar a eficiência radiativa da amostra. Os valores indicados abaixo de cada esquema de crescimento indicam o tempo de exposição àquele elemento e ML indica monocamada, sendo que 1ML é igual a 2,83Å.

Na seqüência, apresentaremos os espectros de PL e PLE das amostras em questão. Todas as medidas foram realizadas a temperatura de aproximadamente 8K.

As figuras de 6 a 10 mostram os espectros de PL e PLE das amostras em estudo. As setas indicam as energias dos respectivos picos. A energia de detecção (Ed), tem seu valor mostrado na legenda de cada figura. Os picos da curva de PLE estão relacionados com a recombinação de elétrons e buracos pesados (E_1-HH_1) e elétrons e buracos leves (E_1-LH_1), em ordem crescente de energia.

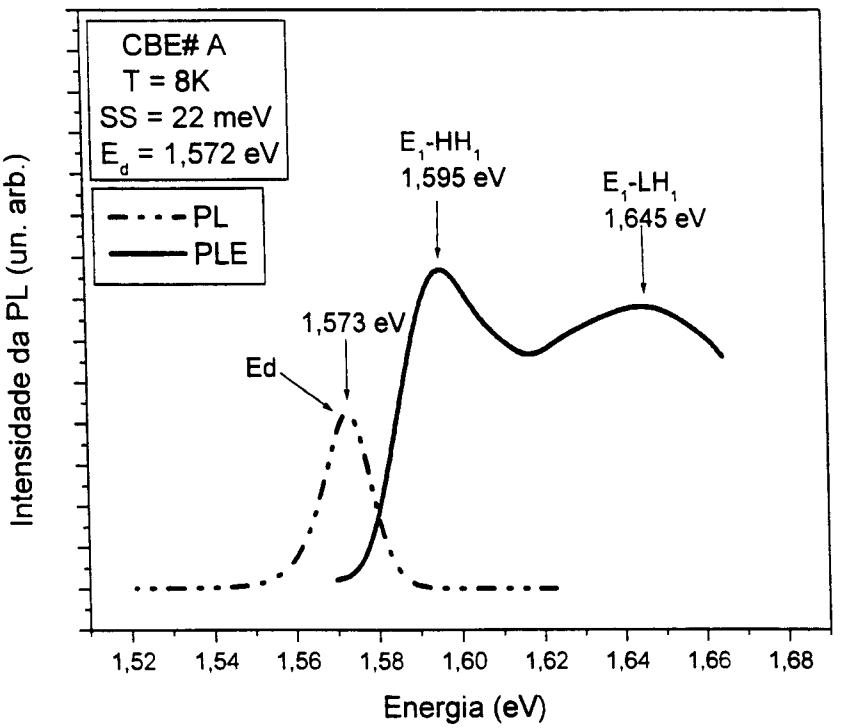

Figura-6 – Espectros de PL e PLE da amostra CBE#A. As setas indicam os valores em energia dos picos e a energia de detecção (Ed).

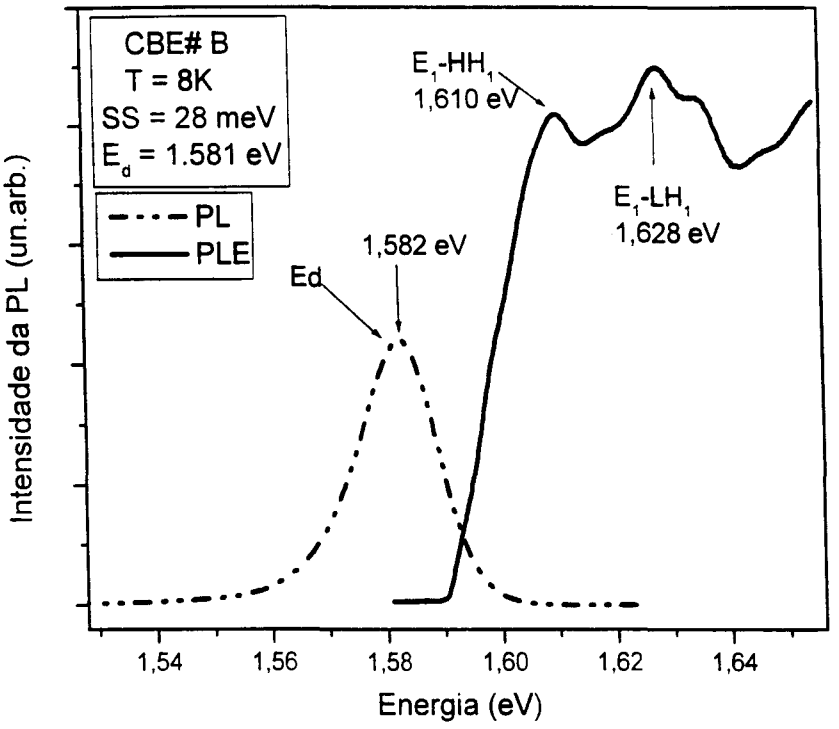

Figura-7 – Espectros de PL e PLE da amostra CBE#B. As setas indicam os valores em energia dos picos e a energia de detecção (Ed).

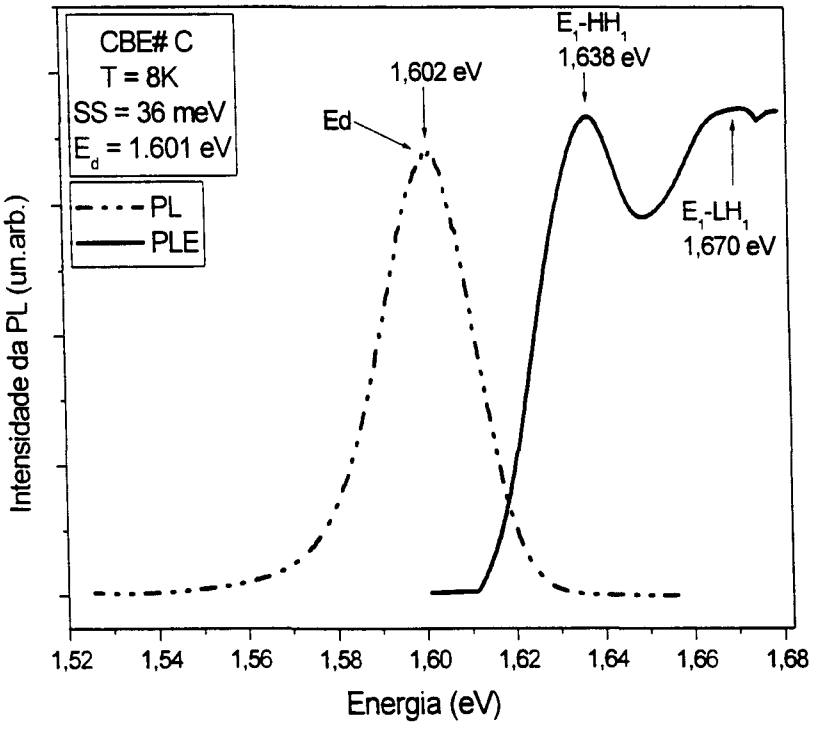

Figura-9 – Espectros de PL e PLE da amostra CBE#C. As setas indicam os valores em energia dos picos e a energia de detecção (Ed).

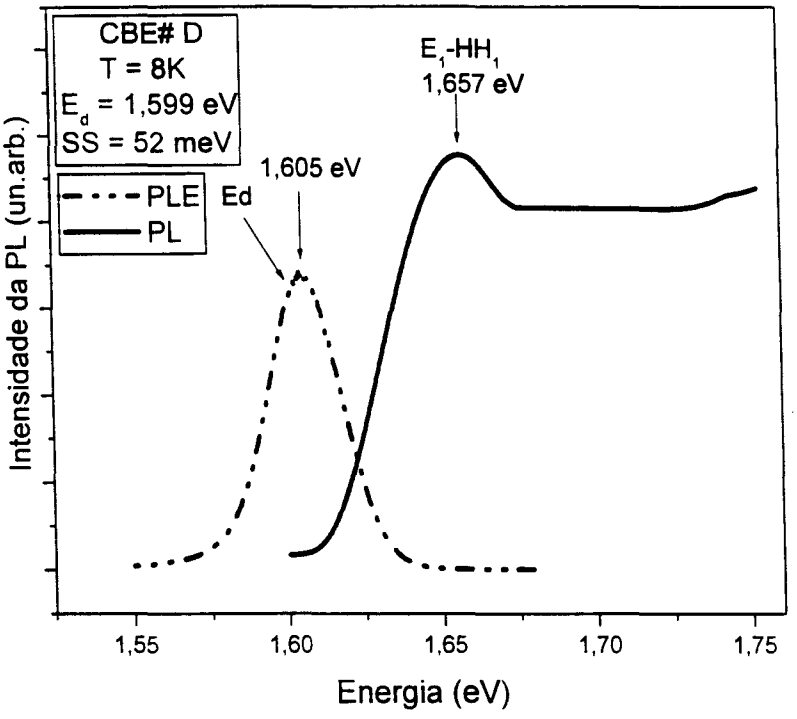

Figura-9 – Espectros de PL e PLE da amostra CBE#D. As setas indicam os valores em energia dos picos e a energia de detecção (Ed).

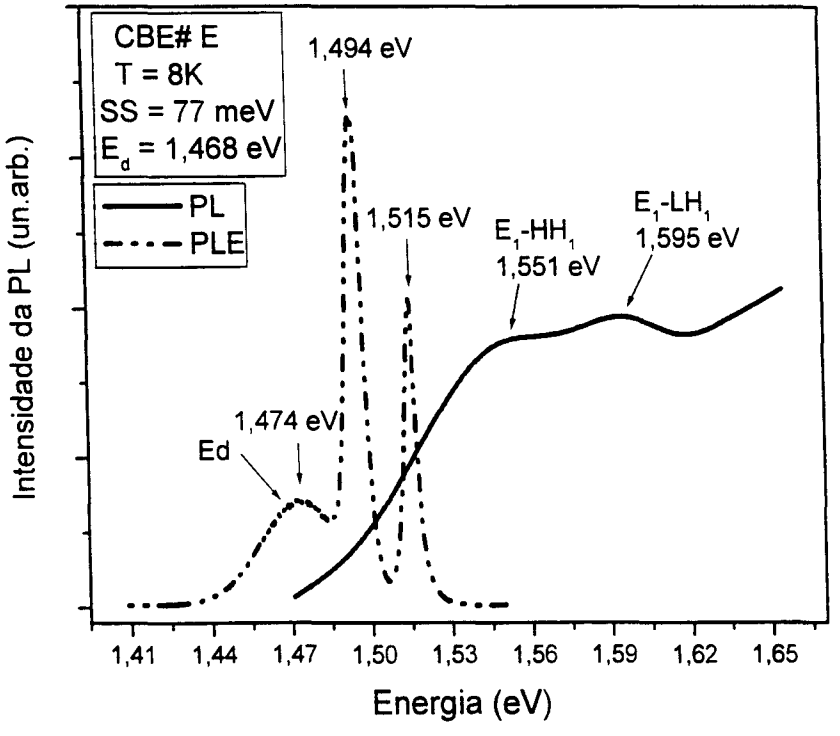

Figura-10 – Espectros de PL e PLE da amostra CBE#E. As setas indicam os valores em energia dos picos e a energia de detecção (Ed).

Os dados apresentados na tabela-1, referem-se aos resultados obtidos das medidas de PL e PLE. Mostramos ainda na tabela a sequência de crescimento das interfaces dos poços quânticos.

Tabela-1 – Amostras crescidas por CBE, com as respectivas sequências de crescimento e os valores dos parâmetros FWHM, SS e E_1-HH_1, obtidos das medidas de PL.

Amostra	Sequência de Crescimento das Interfaces	FWHM (meV)	SS (meV)	E_1-HH_1 (eV)
CBE# A	GaInP/ 15s P/ 3MLGaP / GaAs/10s As/45s P/GaInP	13	22	1,595
CBE# B	GaInP/ 3MLGaP/ GaAs/10s As/60s P/GaInP	13	28	1,610
CBE# C	GaInP/60s P/ GaAs/10s As/60s P/GaInP	25	36	1,638
CBE# D	GaInP/ 60s P/ GaAs/20s As/60s P/GaInP	27	52	1,657
CBE# E	GaInP/ 15s P/ 30s As / GaAs/10s As/5s P/GaInP	35	77	1,551

No geral, cabem algumas considerações: a) nota-se razoável dispersão entre os valores de E_{PL} como já apresentado nas referências [VANELLE (1998)], [SHARMA (2000)]; b) observa-se as ressonâncias de E_1-HH_1 e E_1-LH_1 nos espectros de PLE o que mostra que há confinamento quântico. Os melhores valores da FWHM e do SS obtidos foram obtidos para as amostras CBE#A e CBE#B, isso nos leva a concluir que estamos lidando com amostras de média qualidade; c) a presença de GaP na interface é fator de melhoria da sua qualidade; d) a amostra CBE#E apresenta a conhecida emissão de banda larga abaixo da emissão do GaAs [SHARMA (2000)], cuja natureza será discutida adiante.

Um primeiro aspecto a destacar é que as principais diferenças entre as amostras residem na primeira interface, isto é, aquela em que o GaAs é crescido sobre GaInP. Na segunda interface (GaInP crescido sobre GaAs) as condições de

crescimento são semelhantes, mudando-se apenas o tempo de exposição aos elementos P ou As. Com o objetivo de aprofundar a influência dos processos de crescimento na qualidade da interface realizamos uma série de simulações. Procuramos "gerar" diferentes tipos de interface, usando um sistema geral do tipo $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$. Os programas foram baseados nas referências [VAN DE WALLE(1986)], [LAMBERTI(1996)] e [LAMBERTI(1996a)] e adaptados para o caso que desejamos estudar. Construímos estruturas as quais pretendíamos estudar ajustando adequadamente as variáveis x e y, que são os índices de concentração dos elementos.

Nos cálculos o programa resolve numericamente a equação de Schröedinger independente do tempo obtendo para elétron, buraco leve e buraco pesado, os autovalores e as autofunções. A partir dos níveis de energia estimamos as energias de transição óptica, levando em conta a energia de ligação do éxciton, de 7 meV, obtida através de um cálculo variacional para o poço ideal.

Na simulação de cada amostra informamos ao programa os materiais que a compõem, desde o substrato até a última camada crescida. Para construir o potencial, o programa utiliza-se das energias de *gap* dos materiais e do *band-offset* entre materiais composicionalmente diferentes. Os *gaps* de ligas ternárias e quaternárias são deduzidos de interpolações entre os valores referentes aos ternários $Ga_xIn_{1-x}P$ e $In_{1-x}Ga_xAs$, obtidos da literatura. A estrutura como um todo, é suposta crescida pseudomorficamente sobre o substrato de GaAs e todos os efeitos de tensão entre as camadas descasadas com o GaAs são incluídos no cálculo do *gap*. O *band-offset* é calculado a partir de uma expressão dada na referência [VANELLE(1998)], a qual foi construída desprezando-se possíveis efeitos de ordenamento atômico no alinhamento de bandas entre o GaInP e o GaAs. As massas efetivas, as constantes de

interfaces. Os resultados obtidos a partir das simulações realizadas são mostrados nas figuras 11 e 12.

Os valores das transições ópticas obtidos dos cálculos serão comparados com os valores experimentais da tabela-1 que foram extraídos dos espectros de PLE. Os valores obtidos dos espectros de PL não são adequados para esta comparação posto que depende dos potenciais aleatórios na interface responsáveis pelo deslocamento da emissão para baixas energias.

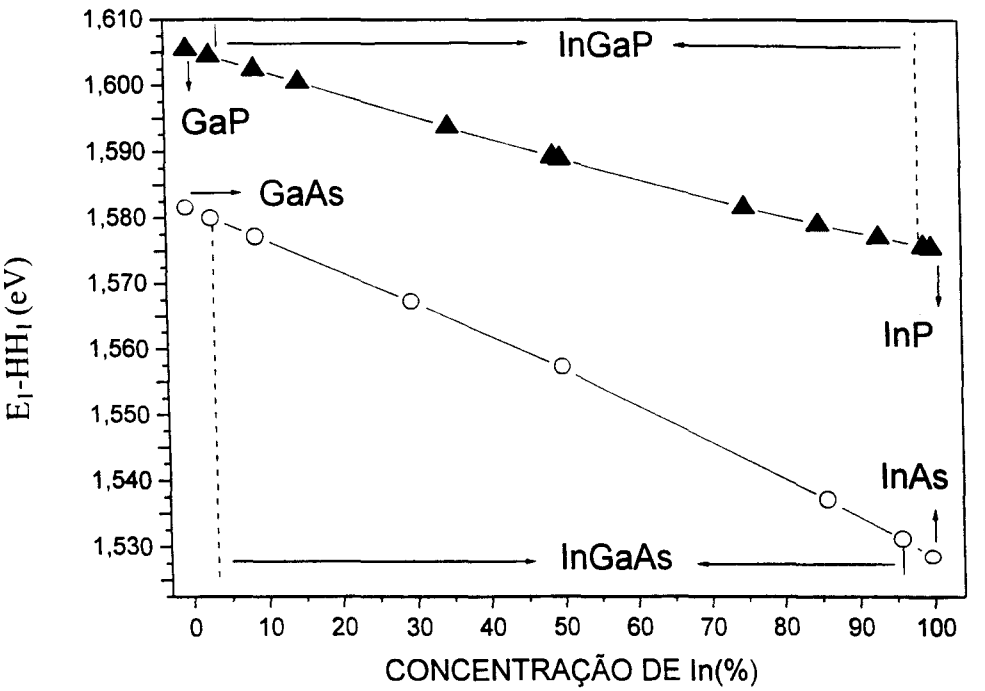

Figura-11 – Valores teóricos da variação da energia de transição E_1-HH_1, para um poço quântico de 50Å de GaInP/GaAs, considerando a difusão de In em apenas uma monocamada da primeira interface.

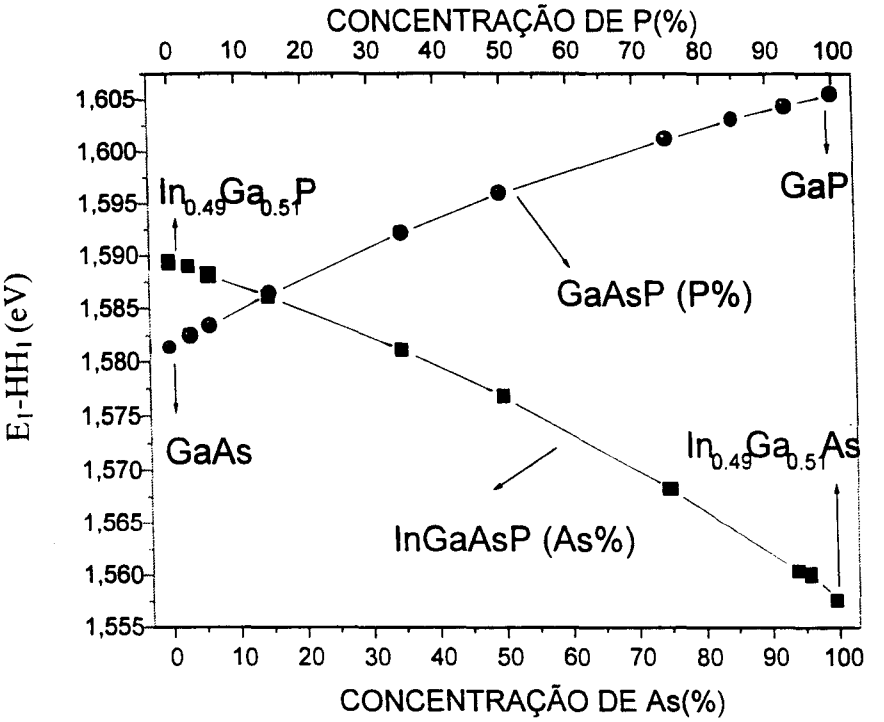

Figura-12 – Valores teóricos da energia de transição E_1-HH_1, para um poço quântico de 50Å de GaInP/GaAs, considerando a troca As-P em apenas uma monocamada da primeira interface.

Comparando agora, os valores teóricos obtidos por meio dos cálculos computacionais acima citados, com os valores experimentais de E_1-HH_1, notamos que para algumas amostras existe uma grande dispersão, quando comparados com o valor nominal para um poço quântico abrupto e ideal de GaInP/GaAs, que é da ordem de 1,589 eV, obtido através de nossos cálculos. Os valores de E_1-HH_1 das amostras CBE#A e B, são os que mais se aproximam desse valor nominal, já as amostras CBE#C e D apresentam um desvio para altas energias.

A amostra CBE#E apresentou um grande desvio para baixas energias, tendo apresentado a emissão da PL em torno de 1,474 eV, fora da região esperada para poços quânticos de GaInP/GaAs. Os valores extraídos para esta amostra serão discutidos posteriormente, com mais detalhes.

Um ponto importante a destacar, como já mencionamos anteriormente, é a segregação de In que ocorre durante o crescimento do poço quântico. Essa segregação tem duas possíveis consequências: a baixa concentração de In ($x<0.49$) nas monocamadas superficiais da liga GaInP origina uma tensão interfacial e o inverso ($x>0.49$) proporciona a formação de monocamadas superficiais do GaInP grandemente enriquecidas com In. Como já mencionamos acima, a baixa concentração de In nas camadas superficiais proporciona a formação de monocamadas interfaciais de InGaAs [MESRINE(1997)].

Após ampla revisão bibliográfica sobre os mecanismos envolvendo o elemento In, realizamos cálculos procurando simular sua incorporação; dois fenômenos foram considerados, a formação de InP e de InAs. No primeiro caso considera-se a existência inicial de GaP nas interfaces do poço que vão sendo enriquecidas com In, substituindo totalmente os átomos de As e formando InP, esse processo leva a uma diminuição da energia de E_1-HH_1 em torno de 30meV. Para esse caso os valores, representados por (▲), das energias de transição obtidas em função da concentração de In, estão mostrados na figura-11. No segundo caso, o In é incorporado ao poço quântico de GaAs levando à formação de InAs. Esse processo é mais significante causando uma grande diminuição da energia de transição E_1-HH_1, da ordem de 50meV. O valores extraídos desse cálculo são simbolizados na figura-11 por (O).

Observamos na figura-12, os valores teóricos obtidos para a energia de transição E_1-HH_1 em função do percentual de troca entre os átomos de As-P e P-As. Para o primeiro mecanismo de troca, nós simbolizamos os valores teóricos por (●), os átomos de As do poço de GaAs são substituídos pelos átomos de P isto leva, portanto, à formação de GaP na interface, causando um aumento na energia de

emissão de aproximadamente 24meV. No outro mecanismo de troca, onde os átomos de P da barreira são trocados pelos de As do poço, ocorre a formação do quaternário InGaAsP e no caso de substituição total de P por As temos a formação de InGaAs o que leva a uma diminuição da energia de transição óptica de aproximadamente 32meV. Os valores calculados são representados na figura-12 por (■).

Comparando os dados experimentais com os teóricos, para as amostras CBE#A e B, notamos na figura-12 que a formação de GaP em uma monocamada da interface eleva a energia de transição, assim sendo, idealizamos um poço quântico fictício, onde na primeira interface consideramos 3ML de GaP, a energia de transição extraída do cálculo para esse poço quântico foi de 1,601 eV, valor este que se aproxima do valor experimental tanto para amostra A quanto para a B.

Observamos também, que os valores da FWHM para as amostras CBE#A e B são iguais, ou seja 13 meV, valor este relativamente baixo para amostras desse sistema, GaInP/GaAs, crescido por CBE. Os valores do SS dessas amostras, que são da ordem de 22meV para a amostra CBE#A e 28meV para a CBE#B, são os menores valores que encontramos para esse tipo de crescimento.

A partir desta análise para as amostras CBE#A e B, e relembrando que ambas possuem 3ML de GaP na primeira interface, concluímos que o GaP pode favorecer a uniformização da interface, gerando uma melhoria em sua qualidade. Discutiremos melhor esse aspecto no estudo das amostras de MOCVD.

Continuando a análise para as demais amostras, vemos que as amostras CBE#C e D foram submetidas na primeira interface a um fluxo de fósforo por um intervalo de tempo relativamente grande, procedimento este que favorece a troca As-P na interface em questão. Tal troca propícia a formação do ternário GaAsP, nas primeiras monocamadas do poço quântico, liga esta que possuí um *gap* maior,

comparado ao nível principal do poço em questão, gerando um desvio para altas energias de transição em relação ao valor nominal. Além disso, notamos que tanto os valores da FWHM e do SS são relativamente grandes, comparados com os valores extraídos para as amostras CBE#A e B.

Quanto a amostras CBE#E, a origem desta emissão em baixa energia, vem sendo atribuída a dois principais fatores a saber: *a*) um alinhamento do tipo II das bandas, resultando em recombinação de elétrons da banda de condução do GaInP com buracos da banda de valência do GaAs [LIU(1995)] e [NITTONO(1995)] e *b*) aparecimento de camada de *gap* reduzido na região da interface [SHARMA(2000)] e [SHARMA(2000a)]. Porém, devido as condições em que nossas amostras foram crescidas descartamos totalmente a hipótese *a*.

Porém, segundo Sharma *et al.* [SHARMA(2000)], a baixa energia do espectro de PL pode ser atribuída à formação do quaternário InGaAsP na interface e esta formação depende das concentrações dos elementos e a forma de crescimento. Como podemos observar os parâmetros variados no crescimento da amostra CBE#E propicia a formação do quaternário.

No crescimento da amostra E, a superfície de GaInP foi estabilizada durante 15s com P, e então durante 30s com As, propiciando assim a incorporação dos átomos de As na liga de GaInP formando a liga quaternária InGaAsP, cujo *gap* possuí energia menor que o GaAs. Pode ocorrer que os portadores fotogerados no poço quântico relaxam para os estados de menor energia do quaternário, resultando numa emissão da ordem de 1,474eV.

Com intuito de comparação, realizamos o cálculo para um poço quântico com a formação do quaternário, como acima mencionado, na primeira interface. O valor obtido não condiz com o esperado. A partir disto realizamos o cálculo supondo a

formação do ternário InGaAs na primeira interface, e notamos que para uma monocamada de InGaAs a energia de absorção encontrada foi de 1,542 eV, valor este menor que o experimental de aproximadamente 1,551 eV. Desta maneira a comparação dos valores indicam o crescimento do quaternário, porém, com baixas concentrações de fósforo, pelo fato de que a formação de InGaAs gera uma diminuição maior na energia comparado com o InGaAsP.

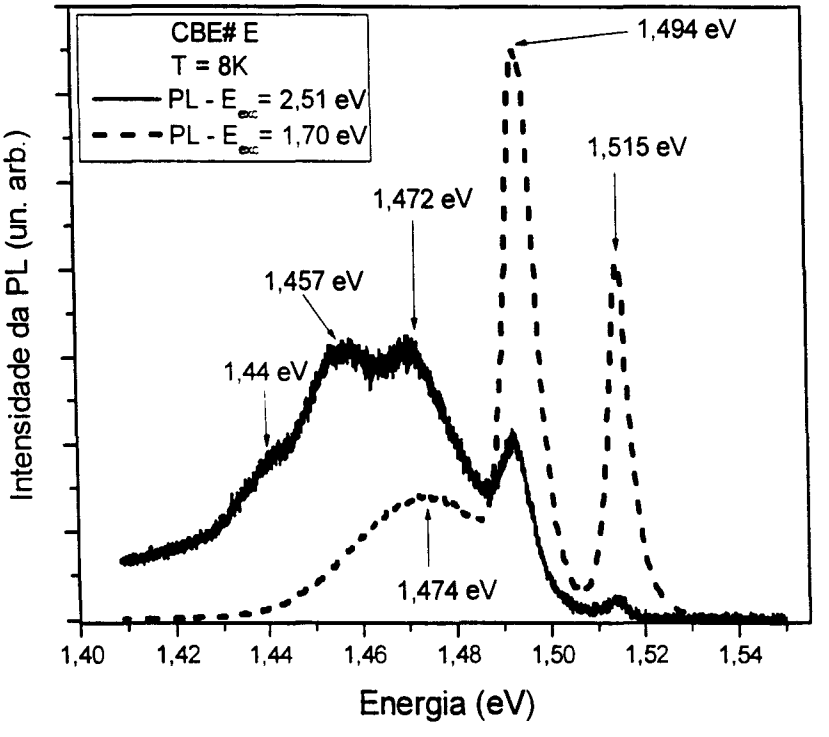

Figura-13 – Espectros de PL para amostra CBE#E com diferentes energias de excitação, mostrado na legenda. Os picos posicionados em 1,494 e 1,515 eV, são respectivamente devido ao carbono e ao substrato de GaAs.

Assim, de acordo com os resultados de PL e PLE, a energia de emissão desta amostra abaixo do *gap* GaAs, e a energia de absorção em aproximadamente 1.55 eV, provavelmente indicam que a estrutura de bandas desta amostra não têm o perfil de um poço quântico.

Para complementarmos o estudo, realizamos medidas de PL na amostra CBE#E excitando-a com diferentes energias e obtivemos o resultado mostrado na figura-13.

De acordo com a figura-13, notamos que ao realizarmos a medida de PL com uma energia de excitação acima do *gap* da barreira de GaInP, que é da ordem de 1,97eV, observamos dois novos picos não visualizados quando a energia de excitação é menor que o *gap* da barreira, caso da curva pontilhada, além disso há um evidente aumento da intensidade relativa da emissão de banda larga. Este resultado permite-nos uma conclusão razoavelmente clara, a de que esta emissão de banda larga e baixa energia advém de uma liga que está associada à camada de GaInP, possivelmente o quaternário InGaAsP.

5.2 – Amostras crescidas por *Metal Organic Chemical Vapor Deposition.*

As amostras de MOCVD foram crescidas no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Sincrotron). A temperatura de crescimento foi de 580 °C, na qual são minimizados os efeitos de ordenamento atômico no GaInP [ERNST(1996)]. Neste estudo, amostras com diferentes características foram crescidas, onde, variou-se a espessura do poço quântico de GaAs, obtendo amostras com poços de 25, 50 e 100Å, e barreira de GaInP de 250Å. Essas espessuras foram comprovadas por medidas de HRDRX (*High-Resolution X-Ray Diffraction*). Além destas, um outro conjunto de amostras com mesma largura de poço foi crescido, onde variou-se a espessura de uma fina camada de GaP depositada na primeira interface. Em todas as amostras, para melhoria da eficiência óptica, a sequência de crescimento do poço foi repetida dez vezes, reproduzindo-se identicamente cada poço quântico.

Essa técnica de crescimento possibilita a formação de heteroestruturas de melhor qualidade [OMNES(1991)]. No entanto, também há pouca informação sobre os processo de formação das interfaces [SHARMA(2000)].

5.2.1 – Amostras com diferentes larguras de poços.

Para esse estudo separamos três amostras com larguras de poços quânticos de 25, 50 e 100Å. As três amostras possuem 1ML de GaP na primeira interface. Quanto a forma de crescimento, é semelhante ao apresentado na seção 5.1 para as amostras crescidas por CBE.

Na figura-14 apresentaremos o esquema de crescimento para estas três amostras, onde a largura do poço é indicada pelo número da amostra, por exemplo para a amostra MOCVD#25 a espessura do poço é de 25Å.

Após a figura-14, apresentaremos as medidas de PL e PLE das amostras em questão, que foram todas realizadas a temperatura de 8K. Os picos do espectro de PLE são referentes à absorção E_1-HH_1 e E_1-LH_1.

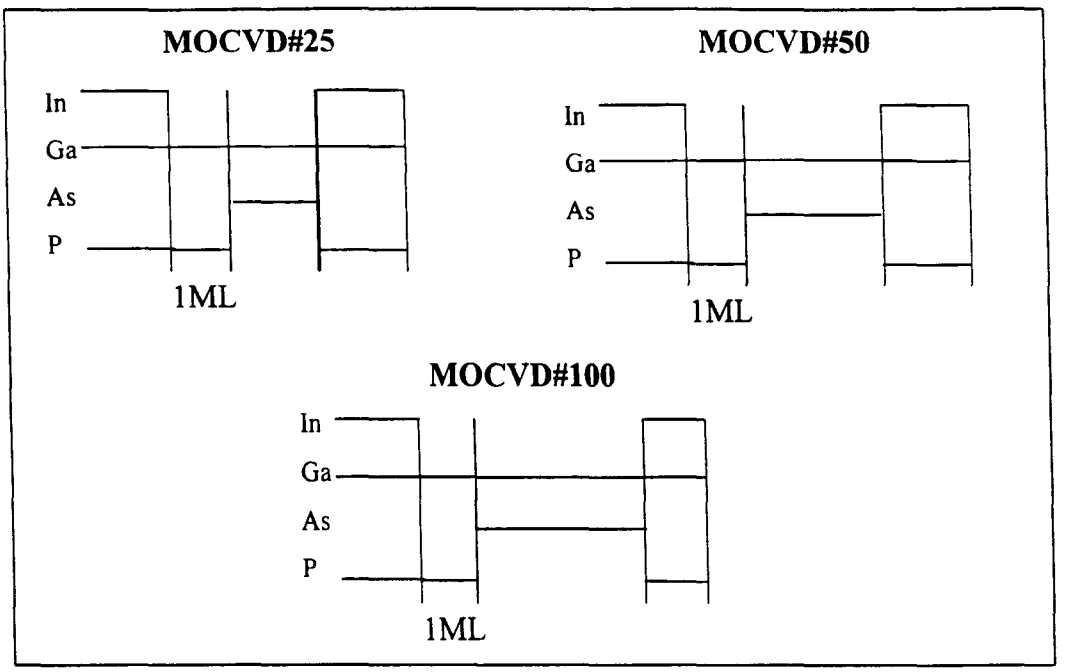

Figura-14 – Esquema de crescimento de um poço quântico para as amostras, com diferentes larguras de poços, crescidas pela técnica de MOCVD. Nos esquemas mostramos a espessura da camada de GaP. Os esquemas não estão em escala.

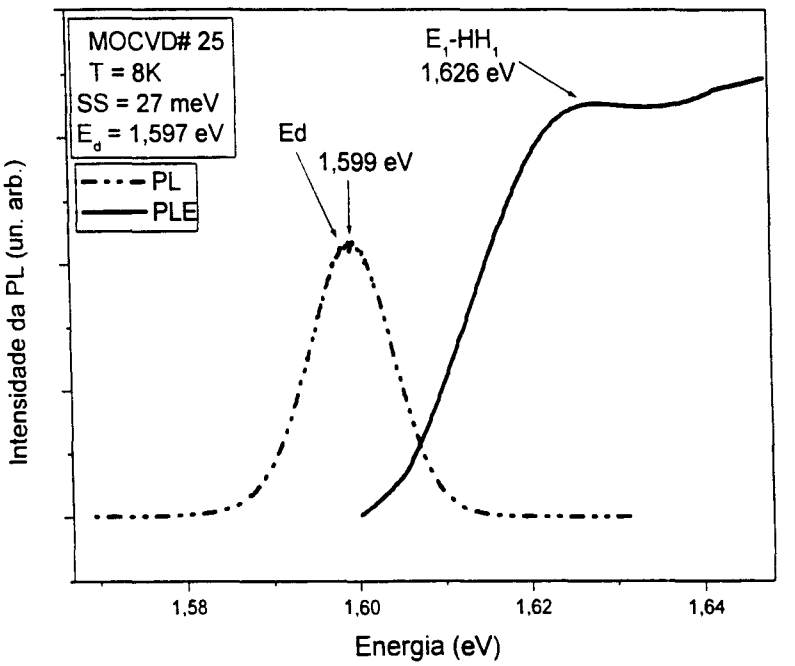

Figura-15 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD# 25. As setas indicam os valores em energia dos picos e a energia de detecção (Ed).

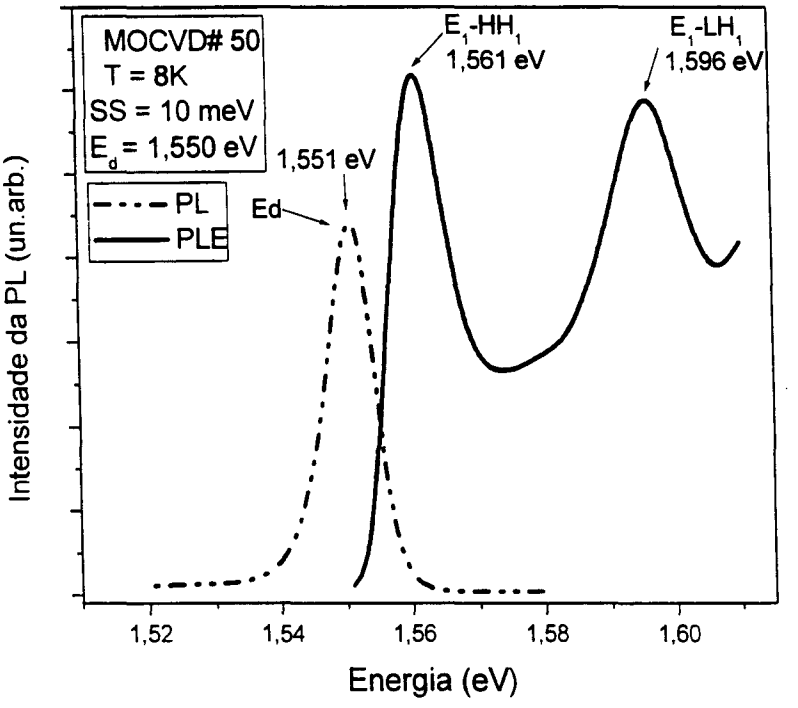

Figura-16 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#50. As setas indicam os valores em energia dos picos e a energia de detecção (Ed).

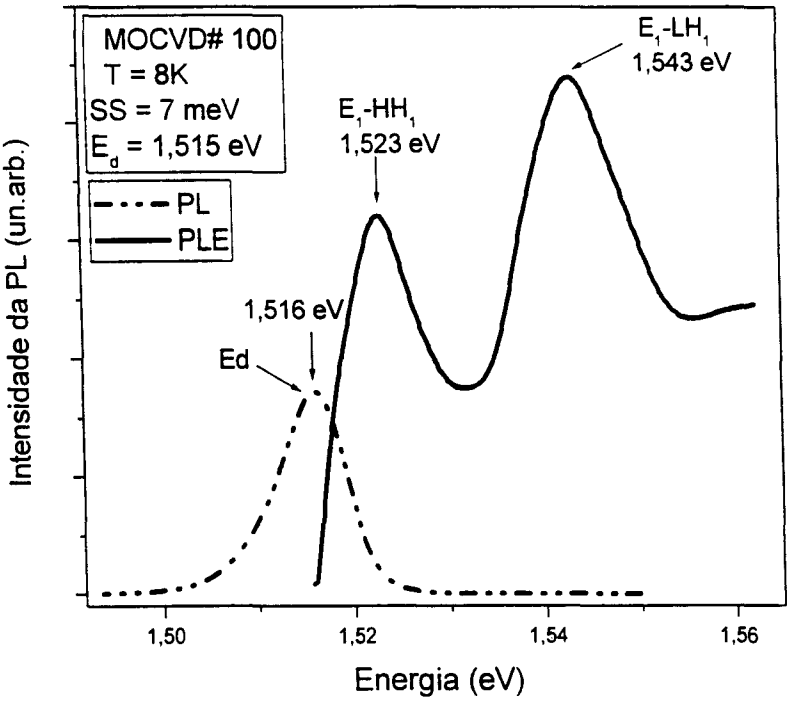

Figura-17 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#100. As setas indicam os valores em energia dos picos e a energia de detecção (Ed).

Nas figuras 15, 16 e 17, mostramos tanto os picos de PL como os de PLE. Em duas das amostras com poços mais largos, notamos nos espectros de PLE a ressonância óptica tanto para E_1-HH_1 como para E_1-LH_1, enquanto que para a amostra MOCVD#25 apenas observamos a ressonância da transição E_1-HH_1, devido a limitação do laser Ti-Sa, já que o intervalo em energia entre o pico referente ao E_1-HH_1 e ao E_1-LH_1 aumenta muito com a diminuição da largura.

Os dados apresentados na tabela-3, referem-se aos resultados obtidos das medidas de PL e PLE, apresentados acima.

Tabela-3 – Relação dos valores extraídos dos espectros de PL e PLE para as amostras com diferentes larguras de poços. Os valores foram obtidos numa temperatura de aproximadamente 8K.

Amostras	Largura do Poço Quântico (Å)	FWHM (meV)	SS (meV)	E_1->HH_1 (eV)
MOCVD#25	25	11	27	1,626
MOCVD#50	50	8	10	1,561
MOCVD#100	100	6,5	7	1,523

Analisando os resultados dos espectros ópticos obtidos para as amostras em questão, notamos que a energia de absorção E_1-HH_1 é inversamente proporcional a largura do poço, como era esperado. Observamos ainda, que para poços mais largos tanto a FWHM como o SS são menores, isto vem ao encontro de nossas expectativas, pois quanto maior a largura do poço menor é a interação da função de onda dos portadores com a flutuação do potencial na interface, tendo em vista que as características das interfaces são semelhantes, pois nas três amostras foi crescida apenas 1ML de GaP, na primeira interface.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

A análise dos espectros de PL apresentados nesta seção será retomada posteriormente onde aplicaremos a teoria da mecânica estatística predictiva, mencionada no capítulo-3.

5.2.2 – A influência da camada de GaP nas interfaces de poços de mesma largura.

Dentre as amostras analisadas destacamos seis, todas com 50Å de largura de poço. Apresentaremos a seguir um esquema dos procedimentos de crescimento.

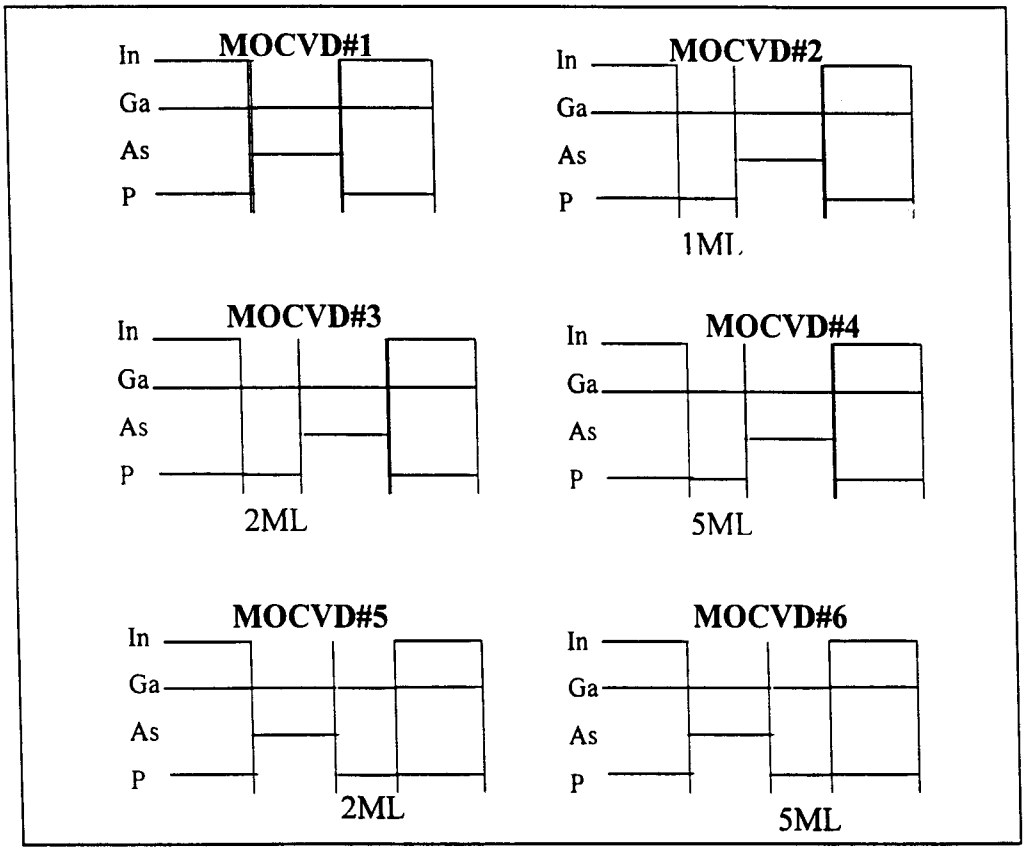

Figura-18 – Esquema de crescimento de um poço quântico para as amostras, com mesma largura de poços, crescidas pela técnica de MOCVD. Nos esquemas, os quais não estão em escala, mostramos a espessura da camada de GaP.

Nessas amostras, variou-se o tempo e a interface onde foi crescido o binário GaP. O esquema da forma de deposição é semelhante ao apresentado na seção 5.1 para as amostras crescidas por CBE.

De acordo com a sequência de crescimento a amostra MOCVD#1 não possui GaP em nenhuma das interfaces; a amostra MOCVD#2 possui apenas 1ML de GaP na primeira interface; a amostra MOCVD#3 possui 2ML de GaP na primeira interface; a amostra MOCVD#4 possui uma espessa camada de 5ML de GaP na primeira interface; na amostra MOCVD#5 cresceu-se 2ML de GaP na segunda interface (GaInP crescido sobre o GaAs); e na amostra MOCVD#6 foi crescido 5ML de GaP na segunda interface.

Os espectros de PL e PLE das amostras em questão são mostrados na sequência; todas as medidas foram realizadas a temperatura de aproximadamente 8K, em condições idênticas às já apresentadas.

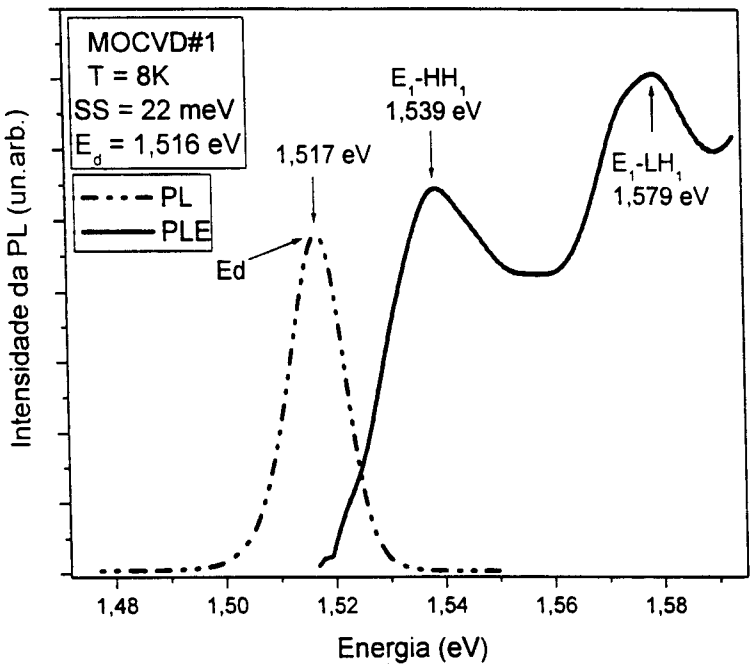

Figura-19 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#1, a qual não possui GaP. As setas indicam os valores em energia dos picos e a energia de detecção (Ed).

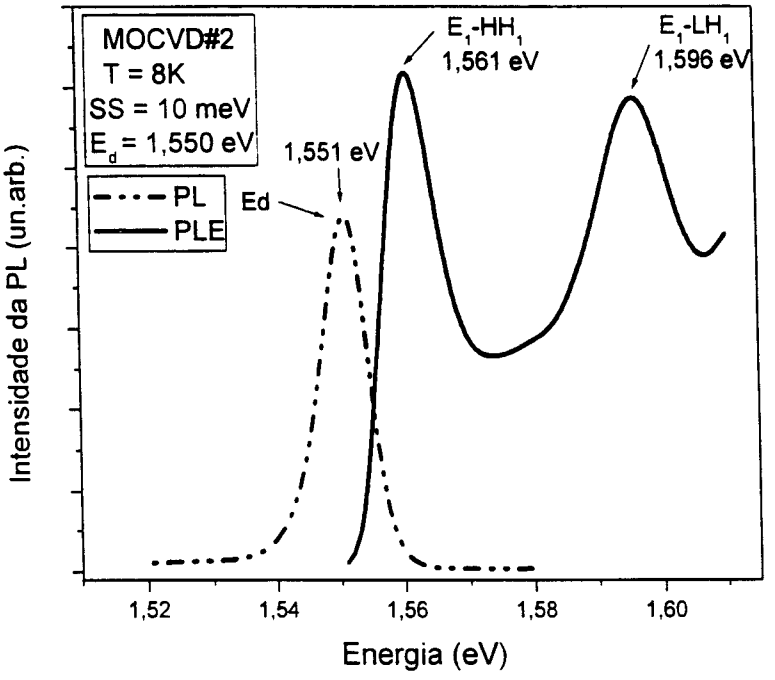

Figura-20 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#2. Ed é a energia de detecção. As setas indicam os valores em energia dos picos. Nesta amostra cresceu-se 1ML de GaP na primeira interface.

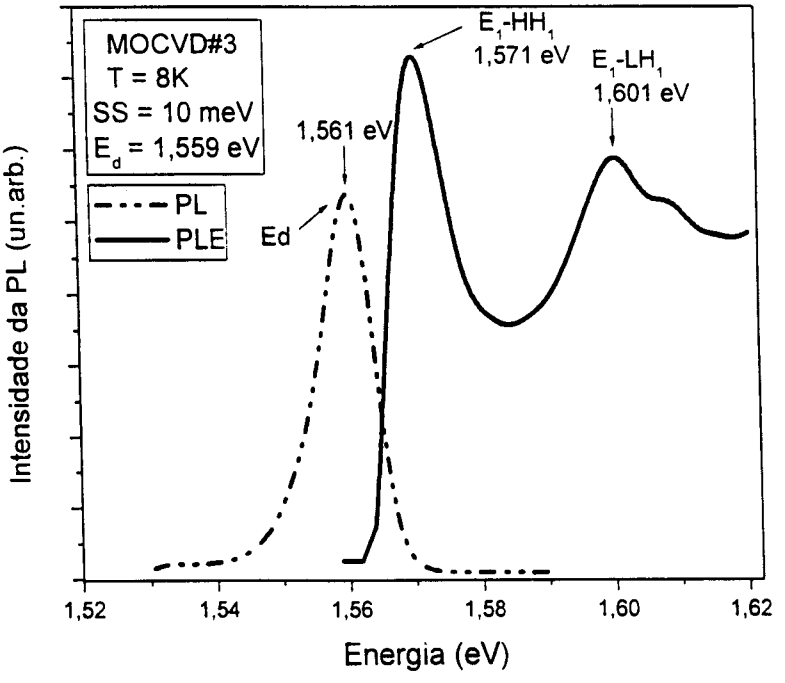

Figura-21 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#3. As setas indicam os valores em energia dos picos e a energia de detecção (Ed). Nesta amostra cresceu-se 2ML de GaP na primeira interface.

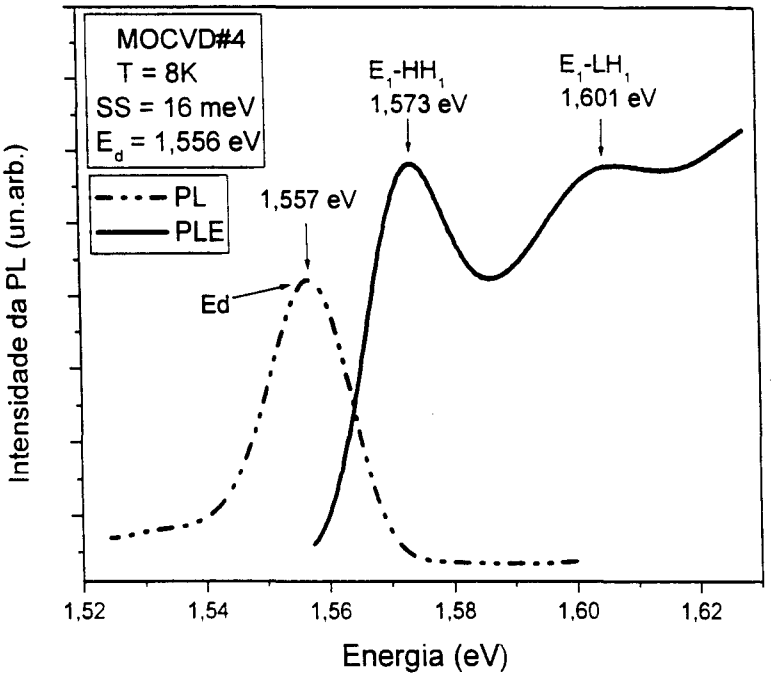

Figura-22 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#4. As setas indicam os valores em energia dos picos e a energia de detecção (Ed). Nesta amostra cresceu-se 5ML de GaP na primeira interface.

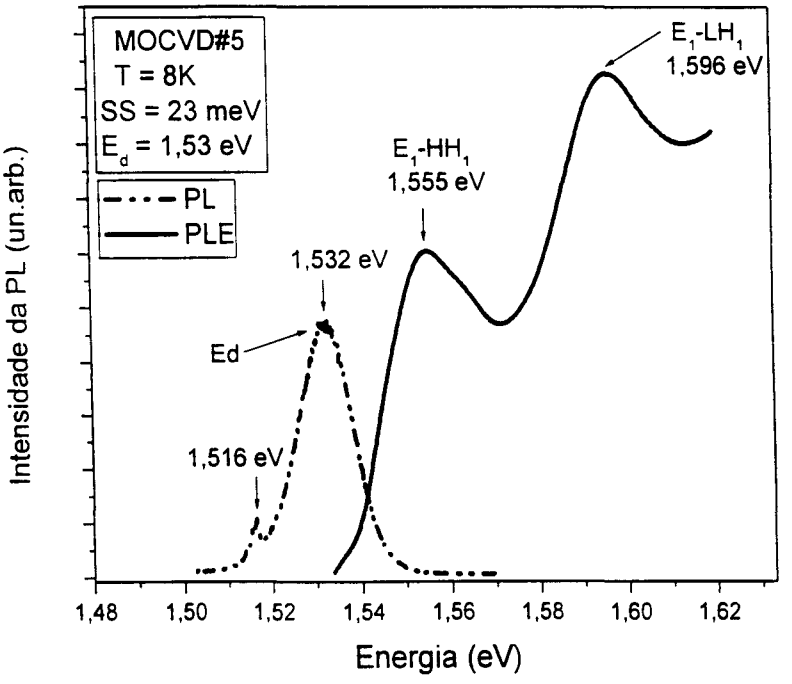

Figura-23 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#5. As setas indicam os valores em energia dos picos e a energia de detecção (Ed). O pico em 1.516eV se refere ao substrato de GaAs. Nesta amostra foi crescido 2ML de GaP na segunda interface.

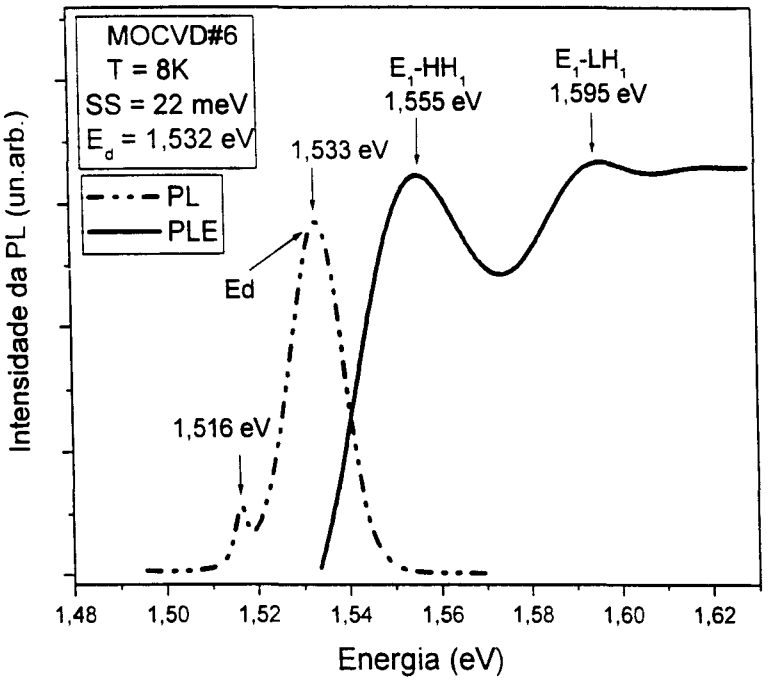

Figura-24 – Espectros de PL e PLE da amostra MOCVD#6. As setas indicam os valores em energia dos picos e a energia de detecção (Ed). O pico em 1.516 refere-se ao substrato de GaAs. Nesta amostra cresceu-se 5ML de GaP na segunda interface.

Os dados apresentados na tabela-4, referem-se aos resultados obtidos das medidas de PL e PLE, mostrados nas figuras 19 a 24. Também apresentamos a sequência de crescimento do poço quântico.

Tabela-4 – Relação dos valores extraídos dos espectros de PL e PLE, para as amostras com diferentes espessuras da camada de GaP. Os valores foram obtidos numa temperatura de aproximadamente 8K. As larguras dos poços quânticos são de 50Å.

Amostras	**Sequência de crescimento do Poço Quântico**	**FWHM (meV)**	**SS (meV)**	**E_1-HH_1 (eV)**
MOCVD#1	GaInP/ GaAs/ GaInP	11	22	1,539
MOCVD#2	GaInP/ 1ML/ GaAs/ GaInP	8	10	1,561
MOCVD#3	GaInP/ 2ML/ GaAs/ GaInP	8	10	1,571
MOCVD#4	GaInP/ 5ML/ GaAs/ GaInP	12	16	1,573
MOCVD#5	GaInP/ GaAs/ 2ML/ GaInP	14	23	1,555
MOCVD#6	GaInP/ GaAs/ 5ML/ GaInP	13	22	1,555

Analisando os resultados dos espectros ópticos obtidos para as amostras de MOCVD em questão, verificamos que as energias de absorção estão todas abaixo do cálculo realizado para um poço quântico ideal, cujo valor é de 1,589 eV.

Por outro lado, a dispersão entre as energias de absorção dessas amostras é da ordem de 35 meV, menor em relação às crescidas por CBE.

Como já mencionamos anteriormente estas amostras possuem diferentes camadas de GaP nas interfaces, exceto a amostra MOCVD#1. Esse binário, GaP, quando inserido na primeira interface produz um aumento na energia de transição aproximando-a do valor nominal. Ao mesmo tempo ocorre uma melhoria nas larguras de linha tanto da PL como da PLE, além de diminuir consideravelmente o SS, caso das amostras MOCVD#2 e 3. Já a amostra MOCVD#4, com 5ML de GaP na primeira interface, não apresentou boas propriedades ópticas, isso está relacionado com a espessa camada de GaP, que pode gerar tensões interfaciais, discutiremos isto com maior detalhes no capítulo-7.

Quanto às amostras com GaP na segunda interface e aquela que não possui GaP, observamos que as três possuem valores próximos tanto para a FWHM como para o SS. Já a energia de transição óptica da amostra MOCVD#1 é menor em relação as demais, isto mostra que o GaP crescido tanto na primeira quanto na segunda interface eleva esta energia.

Essa análise indica que realmente a primeira interface é a mais crítica. e que a segunda pouco altera as características ópticas das amostras, como também já observamos para as amostras de CBE e como explicitado em outras publicações [VANELLE (1998)] e [SHARMA (2000a)].

Por fim, juntando os resultados já obtidos para as amostras de CBE e agora para as amostras de MOCVD, fica evidente que a inserção de GaP é um artifício que

minimiza os efeitos da segregação de In, comuns em crescimentos de heteroestruturas envolvendo compostos com esse elemento [MURAKI(1992)].

Outrossim, amostras como as MOCVD#2 e 3, possuem baixos valores para o SS e para a FWHM que são equivalentes aos melhores resultados reportados na literatura para poços quânticos do sistema GaInP/GaAs, independentemente do método de crescimento [PASTOR(1998)].

Diante dos bons resultados obtidos para as amostras crescidas por MOCVD, e principalmente pelo fato de que no crescimento destas amostras um único parâmetro foi variado para diferenciá-las, optamos por analisa-las com mais detalhes devido a obtenção de resultados mais seguros e coerentes. Assim, nos próximos capítulos continuaremos analisando as amostras com diferentes larguras de poços e também aquelas com diferentes espessuras da camada de GaP na primeira interface, para tanto tomaremos por base as teorias descritas no capítulo-3, ou seja, o modelo dos mínimos locais e absolutos e a mecânica estatística predictiva.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

6 – Propriedades estruturais de poços quânticos GaInP/GaAs, com diferentes larguras.

Neste capítulo vamos aprofundar o estudo da influência da largura dos poços quânticos sobre as propriedades ópticas das amostras. O estudo será feito com base nas teorias de Varshni, elétrons-fônons e na mecânica estatística predictiva não convencional, como também no modelo dos mínimos locais e absolutos, todos descritos no capítulo-3. Esta nossa análise terá também o propósito de verificar a aplicabilidade dos modelos teóricos.

Apresentamos em seguida uma discussão mais detalhada a respeito dos parâmetros ópticos que extrairemos das medidas, os quais são: E_{PL}, SS e a FWHM, considerando a variação destes com a temperatura.

Para o GaAs *bulk* a energia de emissão sofre um deslocamento para baixas energias conforme a temperatura se eleva [LAUTESCHLAGER(1987)]. Esta variação é mostrada na figura-25.

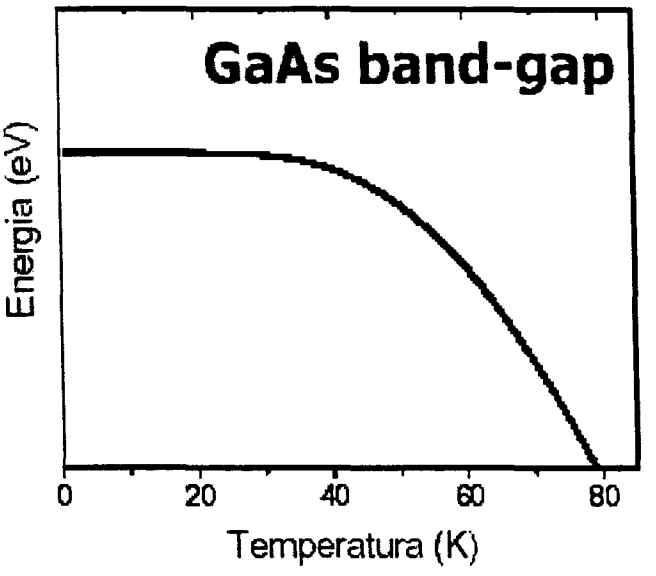

Figura-25 – Variação do *gap* do GaAs em função da temperatura, figura extraída da referência [LAUTESCHLAGER(1987)].

Nas estruturas formadas por poços quânticos o *gap* do material é redefinido em termos dos níveis de energia no poço, sendo que a princípio essa reorganização na formação dos níveis energéticos não deveria alterar seu comportamento com um incremento térmico. Assim sendo, seria esperado que o comportamento de um poço quântico formado pela liga GaAs, deveria ter a mesma característica do GaAs *bulk*. Porém, as interfaces dos poços quânticos, as quais não são idealmente abruptas, numa escala atômica, influenciam muito as recombinações excitônicas. como veremos nas seções seguintes e, principalmente, no capítulo-7.

O SS, como já foi citado anteriormente, é uma medida direta do grau das imperfeições interfaciais, que são geradas pela relaxação dos portadores, antes da recombinação radiativa, para estados de baixa energia confinados nos mínimos de potencial do poço quântico, resultando num deslocamento do pico de PL para energias menores que a absorção óptica. Essa grandeza, quando a amostra é submetida a incrementos de temperatura, diminui e tende a zero. Uma interpretação

pioneira para esse fenômeno foi proposta por Delalande *et al.* [DELALANDE(1985)], que considera inicialmente que o espectro de PL reflete uma maior participação dos éxcitons ligados a defeitos interfaciais e/ou estruturais. Assim, a medida que a temperatura da amostra aumenta, os éxcitons vão se desarmadilhando, de acordo com a energia dos potenciais que os "prendem" e, portanto, o espectro de PL passa a ser resultado da recombinação dos éxcitons livres. Esse fenômeno gera um aumento na energia de emissão e por conseguinte, uma diminuição no SS.

No entanto, essa interpretação supõe apenas duas condições, ou o éxciton está ligado a defeitos ou está livre. Por isso, esta interpretação é superficial demais para descrever os fenômenos físicos envolvendo o comportamento do SS em função da temperatura, pois é necessário, além de considerar a dependência da relaxação dos portadores com as rugosidades interfaciais, considerar também a influência do incremento térmico na relaxação dos portadores.

A FWHM, quando extraída em baixas temperaturas, normalmente reflete a distribuição dos mínimos de energia do potencial aleatório, visto que a luminescência é a recombinação radiativa dos portadores que relaxam para esses mínimos. Com o aumento da temperatura, esperaríamos que essa grandeza aumentasse monotonicamente, no entanto os resultados mostram divergências. Assim, para estudarmos os processos de termalização dos portadores confinados nos poços quânticos, que têm sido um ponto de investigação relevante em se tratando de interfaces rugosas, lançaremos mão das teorias e modelo citados anteriormente.

Esclarecemos que adotamos para todas as figuras deste capítulo, exceto na figura-33, que os triângulos (▲) representarão a amostra MOCVD#25, os circulos

cheios (●) a amostra MOCVD#50 e os quadrados cheios (■) a amostra MOCVD#100.

6.1 – Análise da energia de emissão com base nas teorias de Varshni e elétrons-fônons.

Para analisar o comportamento da E_{PL} com a temperatura, destacaremos as amostras MOCVD#25 e MOCVD#50, que possuem poços com larguras de 25 e 50Å, respectivamente, e foram crescidas, ambas com uma monocamada de GaP na primeira interface.

Na figura-26 são mostrados os gráficos de E_{PL} em função da temperatura para as amostras MOCVD#25 (26a) e MOCVD#50 (26b), e os respectivos ajustes teóricos feitos pelas teorias de Varshni (curva tracejada) e elétrons-fônons (curva cheia). Na figura 26a observamos nitidamente a presença do efeito anômalo.

Nos ajustes realizados pela teoria de Varshni, Eq. (3), utilizamos para α e β os mesmos valores da liga GaAs, ou seja, 5,4 x 10^{-4} eV/K e 204K, respectivamente. Estes parâmetros foram mantidos fixos e a energia do *gap*, Eg(0), variou livremente.

Já nos ajustes realizados pela teoria de elétrons-fônons, descrita pela Eq. (4), deixamos variar *a*, *b* e θ_B livremente. Devemos lembrar que a diferença entre *a* e *b* é interpretada como o valor da energia de emissão do poço quântico a 0K (zero Kelvin) e θ_B é a temperatura efetiva dos fônons ópticos e acústicos.

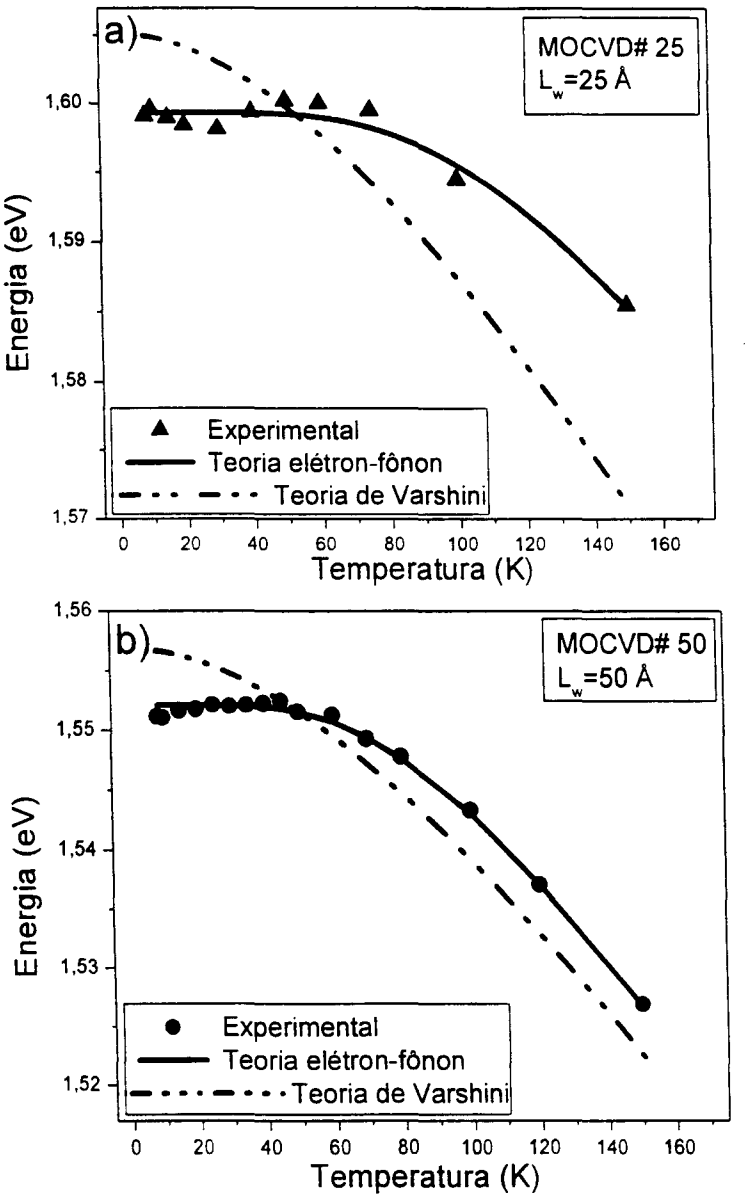

Figura-26 – Gráficos da E_{PL} em função da temperatura e respectivos ajustes teóricos.

Como esperado, a teoria de Varshni não descreve os resultados experimentais, isto porque o comportamento da E_{PL} em função da temperatura da amostra para os poços quânticos é bem diferente do que ocorre para o GaAs.

Na tabela-5 apresentamos os valores obtidos a partir dos ajustes realizados pela teoria elétrons-fônons.

Tabela-5 – Dados obtidos por meio dos ajustes da teoria elétrons-fônons, para as amostras em questão. E_{PL} é a energia da emissão obtida experimentalmente.

Amostras	θ_B **(K)**	***a*** **(eV)**	***b*** **(eV)**	***a-b*** **(eV)**	E_{PL} **(eV)**
MOCVD#25	373	1,6766	0,0773	1,5993	1,5997
MOCVD#50	277	1,6196	0,0670	1,5520	1,5515

Como observamos na figura-26, nenhuma das teorias ora aplicadas descrevem o efeito anômalo, visualizado principalmente no comportamento da amostra MOCVD#25, onde a influência dos defeitos interfaciais é maior, trataremos posteriormente deste assunto com mais detalhes. Entretanto, a teoria de elétron-fonôns mostrou-se mais adequada para descrever o comportamento dos dados experimentais, principalmente na região de altas temperaturas, coerentemente com o fato de que a influência dos fônons é maior para as altas temperaturas.

Para explicar o efeito anômalo, que ocorre em baixas temperaturas, utilizaremos o modelo teórico proposto por Zimmermann e Runge [ZIMMERMANN(1997)], chamado por nós de modelo dos mínimos locais e absolutos.

6.2 – Análise da energia de emissão, do deslocamento de Stokes e da largura de linha a meia altura.

Nesta seção trataremos do comportamento da E_{PL}, do SS e da FWHM, todos em função da temperatura e considerando as diferentes larguras dos poços quânticos (L_W).

Na figura-27 estão expressos os valores de E_{PL} em função da temperatura para as três amostras do conjunto, com diferentes larguras de poços: de 25Å (a), 50Å (b) e de 100Å (c).

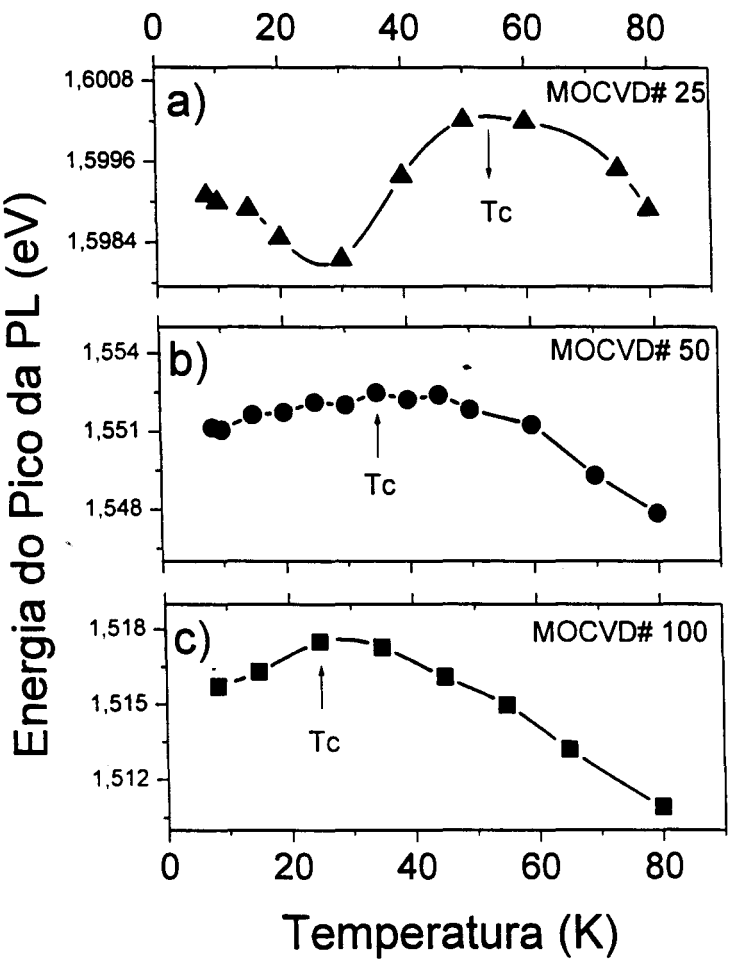

Figura-27 – Variação da energia do pico de PL em função da temperatura para poços quânticos de diferentes larguras. A linha que liga os pontos serve apenas de guia para os olhos. Tc é a temperatura crítica a partir da qual o efeito anômalo deixa de existir.

Denominaremos de temperatura crítica (Tc) a temperatura acima da qual a energia de emissão assume o comportamento típico. Estaremos identificando uma temperatura crítica associada ao comportamento de todas as grandezas físicas investigadas.

Os pontos em forma de quadrados (figura-27c) representam a variação dos dados experimentais de E_{PL} em função da temperatura para a amostra com L_W igual a 100Å. Nota-se que até aproximadamente 25K o valor de E_{PL} aumenta com o incremento da temperatura; para temperaturas maiores que Tc, E_{PL} assume comportamento aproximadamente igual ao que ocorre com o *gap* do GaAs, decrescendo monotonicamente.

Os pontos em forma de círculos (figura-27b) representam a variação dos dados experimentais de E_{PL} em função da temperatura para a amostra MOCVD#50. Verifica-se para esta amostra um comportamento diferente em relação à anterior; a variação da energia de emissão adquire comportamento monotônico apenas para temperaturas superiores a Tc que igual a 35K.

A característica da curva para a amostra com L_W igual a 25Å apresenta o efeito anômalo mais evidente que a anterior. Aparece um vale muito bem definido em aproximadamente 30K. Para esta amostra, a energia E_{PL} adquire comportamento idêntico ao do GaAs *bulk* apenas para temperaturas da ordem de 55K.

Na figura-28 são apresentados os dados experimentais para o SS para as amostras com poços de larguras de 100Å (quadrados), 50Å (círculos) e 25Å (triângulos).

A variação do SS em função da temperatura para a amostra MOCVD#100, apresenta um comportamento monotônico a partir de 20K aproximadamente. Para as amostras com poços de 50 e 25Å, os valores do SS apresentam uma pequena

tendência ascendente a medida que a temperatura aumenta. e logo, diminuem. Assim, podemos dizer que a partir de um determinado valor de temperatura, o comportamento do SS em função da temperatura da rede torna-se monotônico.

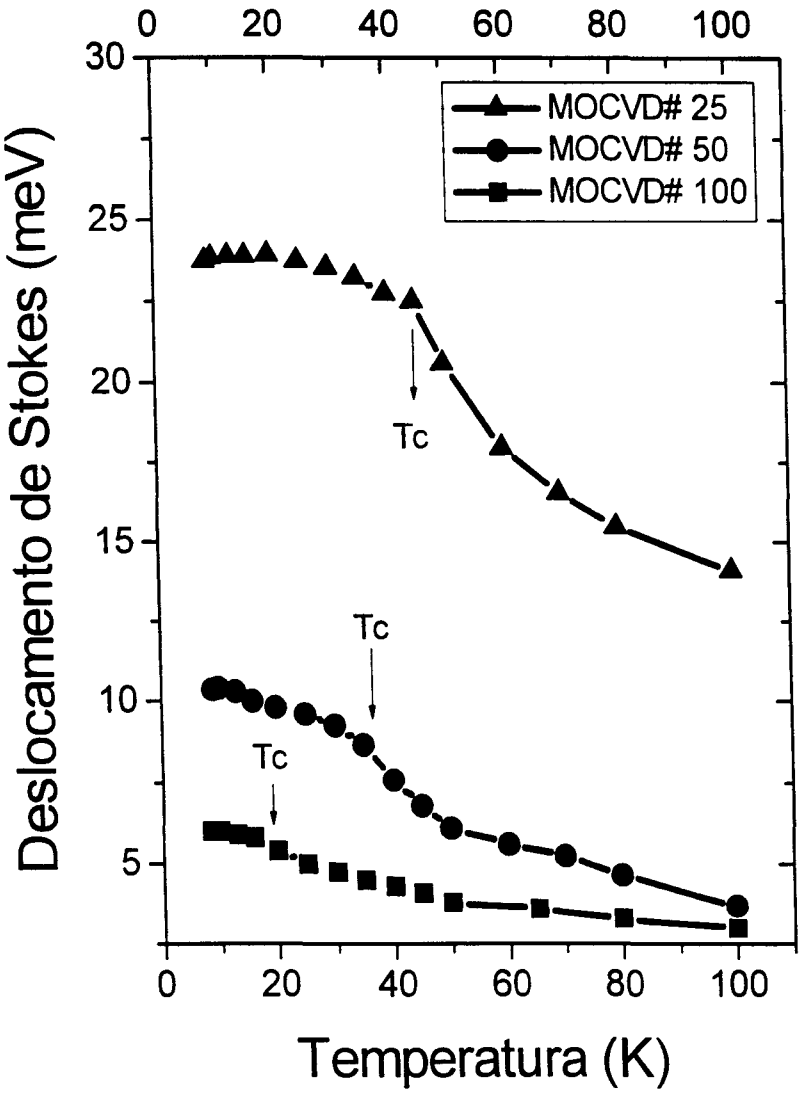

Figura-28 - Variação do SS em função da temperatura para poços quânticos GaInP/GaAs com diferentes larguras. A linha que liga os pontos serve apenas de guia para os olhos.

Observamos que o SS para as três amostras apresenta um comportamento diferente do que se espera, que é a queda monotônica para todo o intervalo de temperatura. Para todas as amostras o SS mantém-se aproximadamente constante até certa temperatura. decaindo suavemente depois desta temperatura crítica.

Esta temperatura crítica é maior conforme diminui a largura do poço. tendo aproximadamente os seguintes valores: 20, 35 e 50K, para as amostras com larguras de poços de 100, 50 e 25Å, respectivamente.

Esses resultados mostram que o comportamento do SS é semelhante ao observado na análise da E_{PL}, como de fato se espera.

Por fim, mostramos na figura-29, as variações dos dados experimentais da FWHM em função da temperatura.

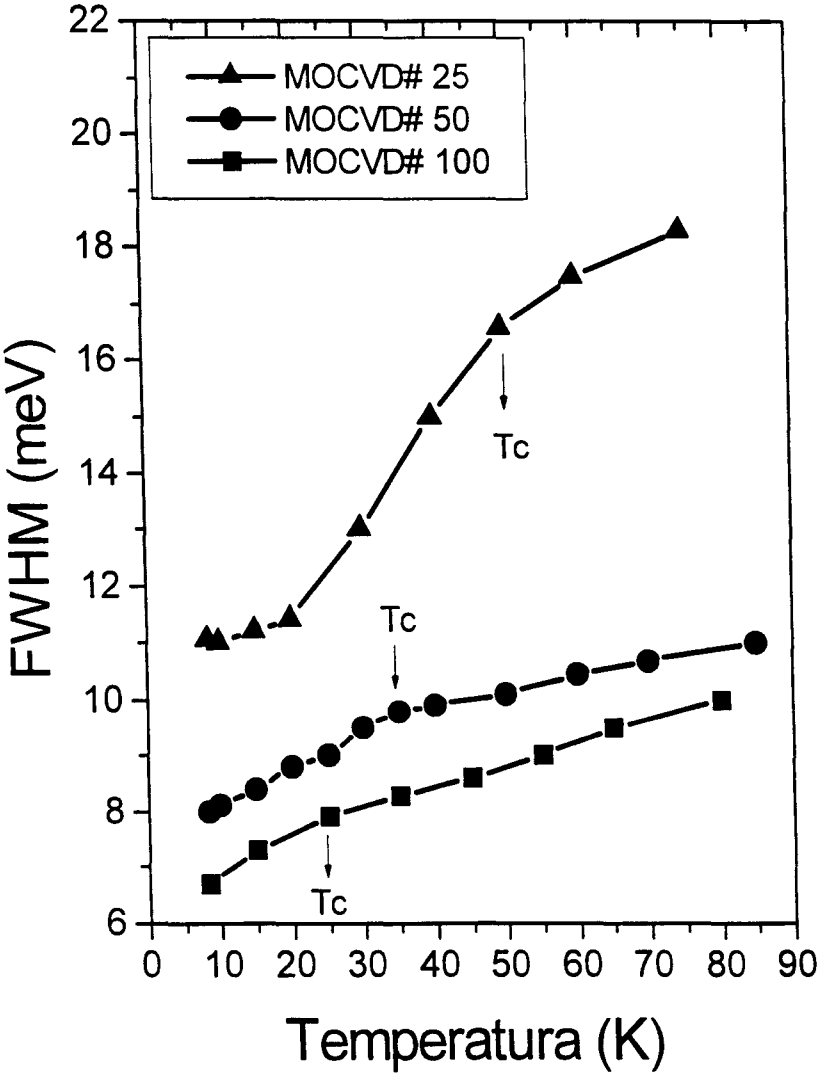

Figura-29 – Variação da FWHM em função da temperatura, para poços quânticos GaInP/GaAs. A linha que liga os pontos serve apenas de guia.

A princípio, podemos observar na figura-29 que os comportamentos da FWHM em função da temperatura para as amostras MOCVD#100 e #50 são suaves. Já o mesmo comportamento para a amostra MOCVD#25, mostra-se nitidamente anômalo. De acordo com essas análises, notamos que a medida que o poço quântico se estreita, mais nítido se torna o comportamento anômalo, e também, maior é a temperatura para qual a anomalia deixa de existir.

Analisando no geral os parâmetros E_{PL}, SS e FWHM, observamos que os comportamentos em função da temperatura são semelhantes, sendo que, para poços quânticos mais estreitos as anomalias são mais evidentes, enquanto que para poços mais largos é maior a monotonicidade dos comportamentos.

Esses comportamentos podem ser explicados da seguinte maneira; conforme a largura do poço quântico diminuí a função de onda dos portadores interagem mais com os potenciais de defeitos, aumentando a influência destes sobre as propriedades excitônicas da amostra.

Para a amostra com largura de poço igual a 25Å, observamos mais nitidamente o efeito anômalo nas curvas da E_{PL} e da FWHM. No caso do SS ele também está presente, porém, é menos nítido.

Devemos lembrar que o SS depende diretamente dos valores de E_{PL}, pois, a diferença entre E_{PL} e a energia de absorção é o SS, o qual nos dá uma medida da influência dos defeitos de interface.

Para avaliar essa questão da influência dos defeitos de interface sobre as propriedades ópticas, tomaremos a amostra com L_W = 25Å onde o efeito anômalo é mais evidente.

Como já citamos no capítulo-3, o modelo dos mínimos locais e absolutos explica que os portadores após foto-excitados, em baixas temperaturas, relaxam

inicialmente para os mínimos locais. Após isso, quando a amostra sofre um incremento na temperatura, esses portadores recebem energia térmica suficiente para se desprenderem desses potenciais locais e podem ser capturados por potenciais energeticamente mais profundos, o qual chamamos de mínimos absolutos. Esse fenômeno gera um decaimento no comportamento da E_{PL} em função da temperatura, consequentemente um aumento do SS; se a distribuição desses mínimos absolutos for menos alargada que a dos mínimos locais observaremos também uma diminuição na FWHM.

Assim, analisando o comportamento dos parâmetros ópticos em função da temperatura para a amostra MOCVD#25, notamos que no intervalo de temperatura do gráfico onde a E_{PL} decai está ocorrendo uma migração dos portadores para os mínimos absolutos, como também observamos uma tendência de queda na FWHM.

Aumentando-se a temperatura a partir de 30K aproximadamente, os portadores, em razão de ativação térmica, passam a popular tanto os mínimos locais quanto os mínimos absolutos provocando, no intervalo de 30K a 60K aproximadamente, a coexistência de emissões relacionadas com portadores relaxados tanto para os mínimos locais quanto para os mínimos absolutos. O efeito disto é um drástico aumento na FWHM.

Dando continuidade nas análises apresentaremos na sequência o estudo que realizamos por meio da mecânica estatística predictiva, descrita no capitulo-3, para estas mesmas amostras em questão.

6.3 – Análise da forma de linha da fotoluminescência por meio da mecânica estatística predictiva.

Nesta seção analisaremos a forma de linha da PL utilizando a mecânica estatística não-convencional proposta no capítulo-3. Em primeiro lugar, como já discutimos anteriormente, o estudo das interfaces em poços quânticos GaInP/GaAs é extremamente complicado pelo fato de que é quase impossível descrever a real estrutura que as compõe, impossibilitando assim a determinação das condições de contorno da função de onda que descreve o sistema. Por esse motivo a nossa ferramenta de estudo nesta parte do trabalho será a mecânica estatística predictiva que procura compensar a ausência de conhecimento sobre a morfologia interfacial através de distribuições de probabilidades diferentes das canônicas usuais.

Para realizarmos os ajustes nas curvas da PL tomaremos a Eq. (8), que relaciona as incógnitas as quais não temos acesso, com os parâmetros indicadores da qualidade das interfaces, isto é, α, denominado índice entrópico de informação. e Θ, a medida em Kelvin da energia cinética média dos portadores confinados no poço quântico, como já citamos anteriormente.

Na realização dos ajustes, α e Θ variaram livremente, e tomamos a parte de altas energia dos espectros de PL obtidos a 8K. Na figura-30, a seguir, são mostrados os dados experimentais de PL (símbolos geométricos) e os respectivos ajustes teóricos (curva contínua).

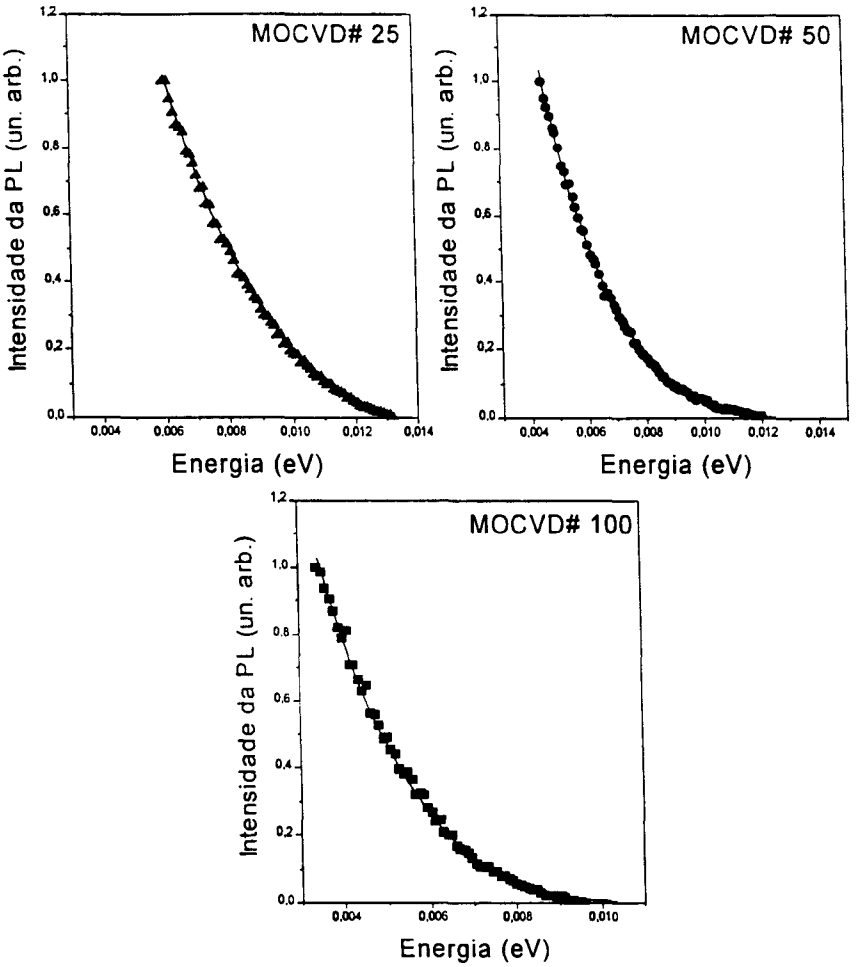

Figura-30 – Região de altas energias dos espectros de PL experimentais e os respectivos ajustes obtidos pela teoria da mecânica estatística predictiva (curva contínua).

Os valores de α e Θ obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais estão expressos na tabela-6.

Tabela-6 – Valores dos parâmetros α e Θ provenientes dos ajustes realizados e mostrados na figura-30.

Amostras	**α**	**Θ (K)**
MOCVD#100	0,733	23
MOCVD#50	0,712	31
MOCVD#25	0,661	40

De acordo com a teoria proposta no capítulo-3 [LAURETO(2002)], o parâmetro α é o indicador da qualidade das interfaces, sendo que quanto mais

próximo de 1 melhor a interface. Assim, de acordo com nossos dados notamos que α é proporcional à largura do poço, resultado este esperado, pois, para poços mais largos, menor é a penetração da função de onda dos portadores nas barreiras, por conseguinte menor será a interação destes portadores com as imperfeições das interfaces.

Os resultados dos ajustes também mostram que Θ é maior que o valor da temperatura da rede e aumenta conforme a largura do poço diminui. Isto indica que os portadores na eminência de recombinarem ainda possuem uma determinada energia cinética, ou seja, a termalização é incompleta, porquanto, os portadores recombinam-se antes de entrarem em equilíbrio térmico com a rede em razão das flutuações dos potenciais de confinamento.

O aumento de Θ, conforme a largura do poço diminui está relacionado com a maior influência dos potenciais de defeitos nos poços mais estreitos, como já discutimos anteriormente.

Na figura-31 mostramos a variação de Θ em função da temperatura. Para a realização deste gráfico tomamos os espectros de PL para diversas temperaturas e os ajustamos através da Eq. (8).

Esclarecemos que as temperaturas para as quais realizamos os ajustes. foram as possíveis, pois, no caso da amostra com L_W igual a 100Å temos o surgimento do pico do GaAs próximo ao pico de emissão do poço, que prejudicou a realização dos ajustes. Já para as amostras MOCVD#25 e 50, o que impossibilitou-nos de realizarmos os ajustes para temperaturas maiores, foi o surgimento do pico de emissão referente a recombinação dos elétrons para o nível de buracos leves, superposto ao pico de emissão referente ao nível de buracos pesados.

Esta figura-31 apresenta um comportamento interessante. Notamos que para todas as amostras o valor de Θ aumenta com a temperatura da rede igualando-se a ela a uma certa temperatura crítica que é de aproximadamente 27, 40 e 75K para as amostras com larguras de poços iguais a 100, 50 e 25Å respectivamente.

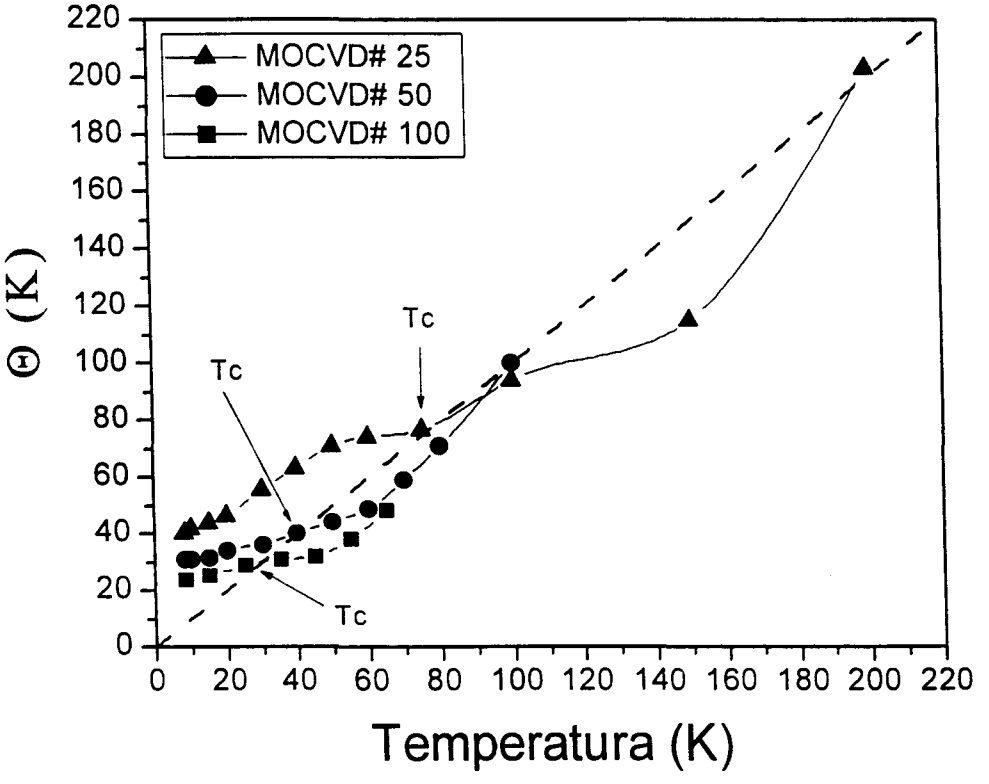

Figura-31 – Dependência de Θ em função da temperatura para as amostras com diferentes larguras de poços quânticos. A linha tracejada trata-se da reta identidade, que corta o gráfico simetricamente, em T = Θ.

Para as medidas realizadas em temperaturas superiores a Tc, vemos que Θ e T aumentam juntos, com valores aproximadamente coincidentes.

Este importante resultado explica-se pelo fato que para T superiores a Tc os portadores não estão mais sujeitos à ação dos potenciais de defeitos das interfaces, sendo que, então, a energia cinética média, obtida em Kelvin, deve igualar-se à temperatura da rede.

Um detalhe a comentar é que para algumas temperaturas Θ assume valores inferiores a T , contrariando o esperado. Atribuímos este resultado à necessidade de refinamentos na teoria utilizada e incertezas nos valores de Θ obtidos a partir dos ajustes.

Na figura-32, abaixo, mostramos os valores de α em função da temperatura para as mesmas amostras.

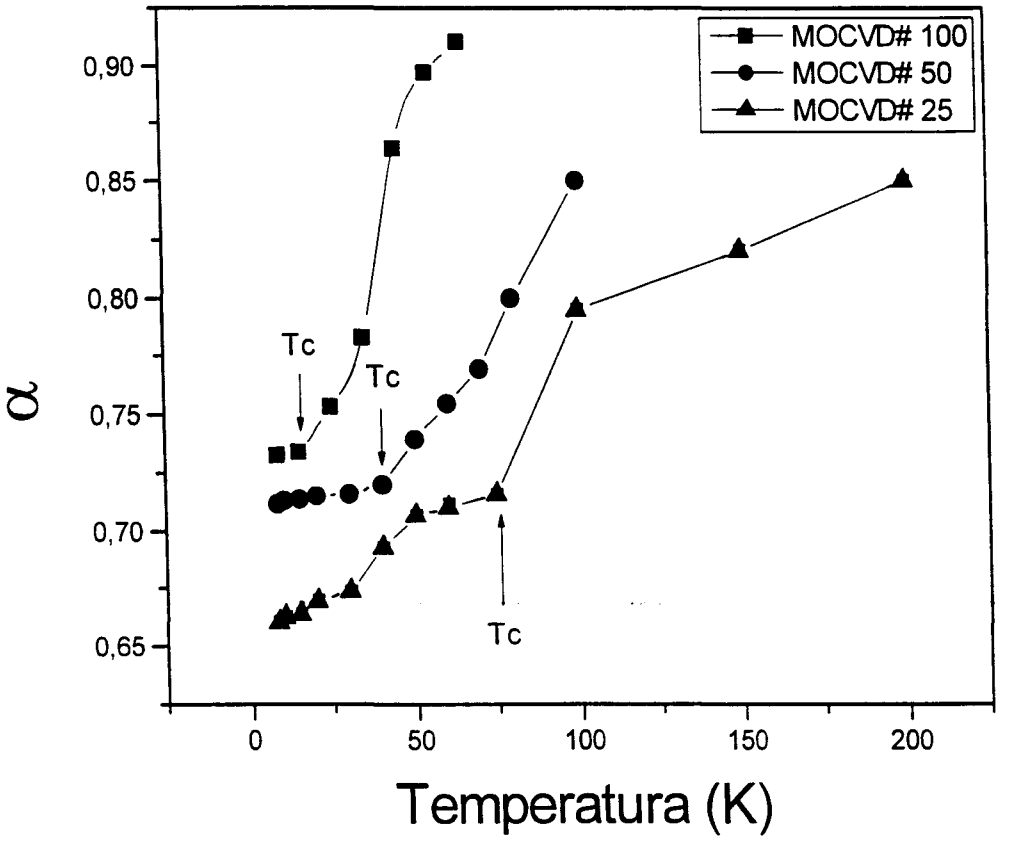

Figura-32 – A dependência de α em função da temperatura da medida. Os diferentes símbolos geométricos representam os valores obtidos para as amostras.

Observamos que α aumenta com a temperatura para todas as amostras. O aspecto principal do comportamento da curva α x T é uma inflexão que ocorre a temperaturas de aproximadamente 20, 40 e 75K para as amostras com larguras de

poços 100, 50 e 25Å. respectivamente. Esse fenômeno assim como no caso de Θ, decorre do desarmadilhamento dos portadores dos defeitos de interface.

Em resumo, temos explicitado tanto no comportamento de Θ como de α com a temperatura as diferenças que ocorrem na interação dos portadores com os potenciais de defeitos na interface para diferentes larguras de poços, como também foi observado nas análises de E_{PL}, SS e FWHM.

6.4 – Discussão Geral.

Nesta seção apresentamos uma síntese das discussões e análises realizadas nas seções anteriores.

Neste capítulo procuramos investigar a influência da estrutura física das interfaces dos poços quânticos para amostras com diferentes larguras de poços; para tanto investigamos o comportamento de cinco diferentes grandezas físicas: a energia de emissão, E_{PL}; o deslocamento de Stokes, SS; a largura de linha a meia altura, FWHM; a energia cinética média dos portadores, Θ e o índice entrópico informacional, α. As duas últimas grandezas foram determinadas a partir de ajustes teóricos dos dados experimentais de PL, realizados a partir da mecânica estatística predictiva.

Nossos resultados experimentais mostram claramente a presença de um efeito anômalo no comportamento de E_{PL}, SS e FWHM com a variação da temperatura. Os resultados são qualitativamente bem explicados pelo modelo dos mínimos locais e absolutos, proposto por Zimmermann e Runge [ZIMMERMANN(1997)]. Também, a investigação baseada na mecânica estatística predictiva mostrou-se bem sucedida,

sendo que o comportamento das grandezas Θ e α extraídos dos ajustes teóricos, é coerente com a análise baseada no outro modelo.

Em todas as análises, ou seja, para as cinco grandezas investigadas, pudemos identificar um temperatura crítica associada a uma evidente inflexão no comportamento das curvas. Nosso estudo aponta que Tc é a temperatura acima da qual os portadores são desarmadilhados dos defeitos de interface.

Com o objetivo de explicitar um comportamento geral para todas as grandezas investigadas plotamos na figura-33 as temperaturas críticas extraídas de cada uma das cinco grandezas analisadas em função da temperatura da rede. O gráfico mostra Tc em função da largura dos poços quânticos.

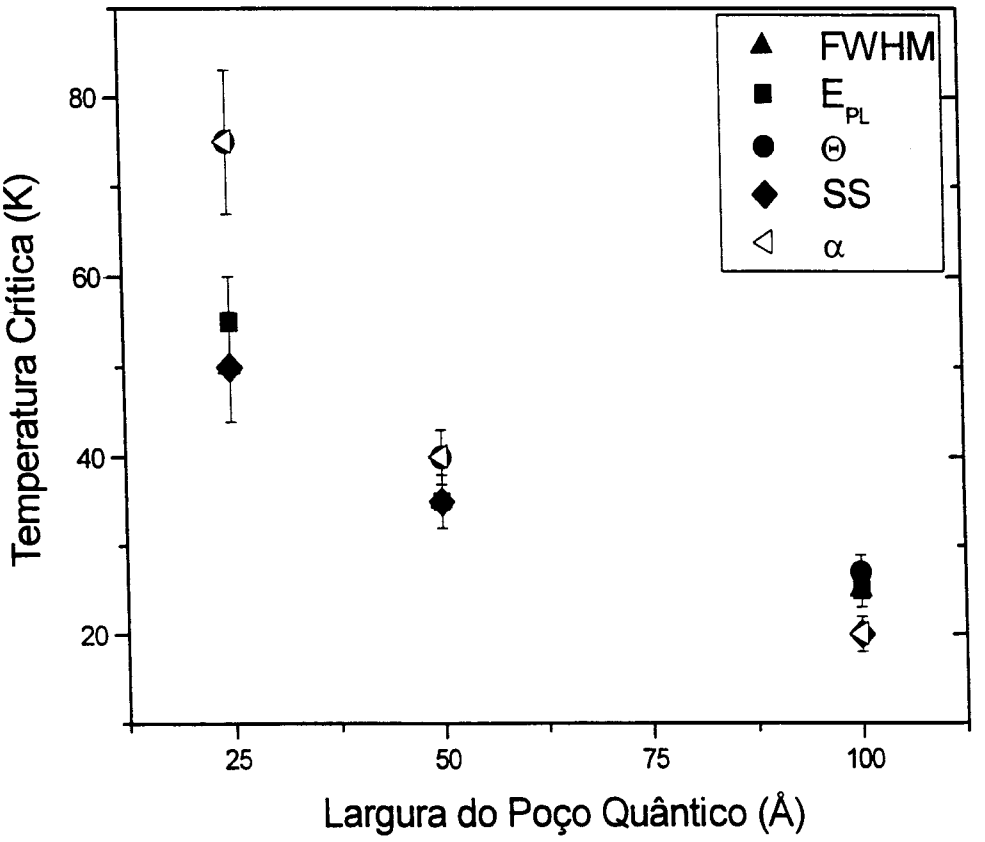

Figura-33 – Temperaturas críticas obtidas a partir das curvas de E_{PL}(quadrados cheios), da FWHM (triângulos cheios), do SS (diamantes cheios), de α (triângulos vazios) e de Θ (círculos cheios) em função da temperatura de medida, todas em função da largura do poço quântico.

O resultado que aparece na figura-33 mostra de maneira inequívoca uma grande coerência dos valores obtidos. A tendência de Tc aumentar para os poços mais estreitos é demonstrada muito claramente, efeito este que decorre em razão da maior influência dos defeitos de interface sobre os portadores.

Além disso, observamos que quanto menor a largura do poço quântico as anomalias são mais intensas. Como mencionamos anteriormente, embora parte das amostras tenha largura de poços diferentes, as condições de crescimento foram idênticas. Assim, como já se esperava tanto a largura do poço quanto as rugosidades interfaciais influenciam na recombinação excitônica. Nos poços quânticos mais estreitos as funções de onda excitônicas adentram mais na região das interfaces, tornando mais intensa a interação entre os portadores ai confinados e os potenciais gerados pelas rugosidades interfaciais.

Tendo em vista a ótima concordância dos resultados, no próximo capítulo investigaremos um conjunto de amostras de mesmas larguras de poços e com diferentes camadas interfaciais, à luz dos mesmos modelos que utilizamos nas análises realizadas neste capítulo.

7 – Propriedades estruturais de poços quânticos GaInP/GaAs, com diferentes camadas interfaciais.

Neste capítulo trataremos de amostras de mesmas larguras de poços quânticos, porém, com diferentes camadas de GaP crescidas na primeira interface (GaAs crescido sobre GaInP). Desenvolveremos o estudo em tela recorrendo às teorias apresentadas no capítulo-3, da mesma forma que fizemos no capítulo-6. Nas análises a serem feitas neste capítulo recorreremos a discussões já efetuadas no capítulo anterior, dado que as mesmas grandezas físicas estão sendo investigadas.

7.1 – Análise da energia de emissão com base nas teorias de Varshni e elétrons-fônons.

Discutiremos neste item a E_{PL} em função da temperatura da amostra, levando em consideração as teorias de Varshni, [VARSHNI(1967)] e elétrons-fônons [VIÑA(1984)]. Para proceder com nossa análise, tomaremos os dados experimentais das amostras MOCVD#1, figura-34a e MOCVD#2, figura-34b. Ambas as amostras contém poços quânticos de 50Å sendo que na amostra MOCVD#1 não há nenhuma camada de GaP adicional, enquanto na amostra MOCVD#2 foi crescida uma camada de 1ML na primeira interface.

Os dados experimentais da amostra MOCVD#1 mostram claramente a presença do efeito anômalo em temperaturas inferiores a 60K. Nas seções seguintes iremos discutir a presença deste efeito em associação com as condições de crescimento da amostra. Em ambas as figuras são apresentados os ajustes teóricos obtidos pela teoria de Varshni (curva tracejada) e pela teoria elétrons-fônons (curva cheia), os quais foram efetuados de acordo com o mesmo procedimento adotado na seção 6.1.

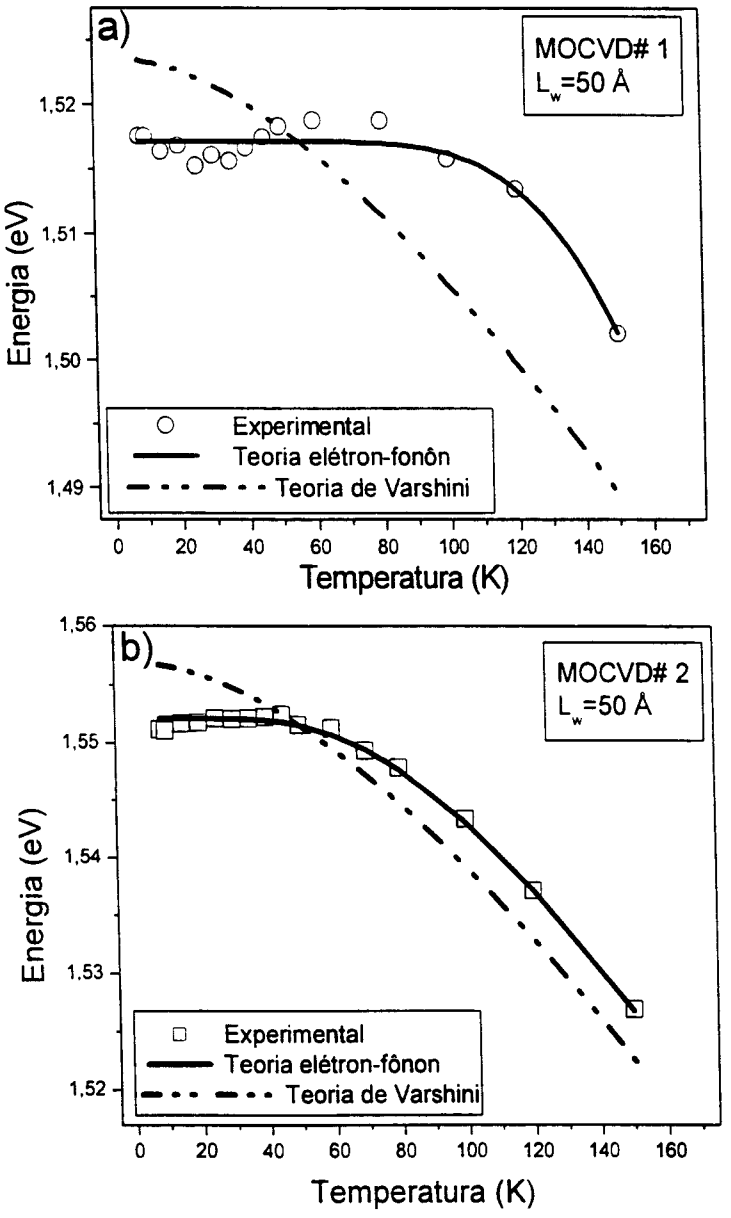

Figura-34 – Gráficos de E_{PL} em função da temperatura e respectivos ajustes teóricos.

Na figura-34, notamos claramente a diferença no comportamento de E_{PL} entre a amostra que possui GaP e aquela que não possui. O comportamento anômalo apresentado pela amostra MOCVD#1 é nítido, e não é descrito por nenhuma das duas teorias em questão, Varshni e elétrons-fônons. Entretanto, a teoria de elétrons-fônons é a que mostrou-se mais adequada para descrever o comportamento dos dados experimentais, principalmente na região de altas temperaturas, como já apontado antes.

Na tabela-7 apresentamos os valores obtidos dos ajustes realizados pela teoria elétrons-fônons.

Tabela-7 - Dados obtidos por meio dos ajustes da teoria elétrons-fônons, para as amostras em questão. E_{PL} é a energia da emissão obtida experimentalmente.

Amostras	θ_B **(K)**	$a - b$ **(eV)**	a **(eV)**	B **(eV)**	E_{PL} **(eV)**
MOCVD#1	678	1,5170	2,1780	0,6610	1,5180
MOCVD#2	277	1,5520	1,6196	0,0670	1,5515

O evidente efeito anômalo apresentado na figura-34a está relacionado com a ausência do binário GaP, o qual pode atuar na uniformização da interface. Posteriormente trataremos deste assunto com mais detalhes.

7.2 – Análise da energia de emissão, do deslocamento de Stokes e da largura de linha a meia altura.

Na presente seção estudaremos o comportamento da E_{PL}, da FWHM e do SS, todos em função da temperatura para os poços quânticos de mesma largura,

L_W=50Å, e diferentes espessuras da liga GaP na primeira interface. Do conjunto de amostras crescidas por MOCVD e estudadas no capítulo-5 selecionamos as seguintes MOCVD#1, 2, 3 e 4, para a realização da presente investigação. Esclarecemos que padronizamos as figuras deste capítulo de forma que os círculos vazios (O) sempre representarão a amostra MOCVD#1, os quadrados vazios (□) a amostra MOCVD#2, os círculos cheios (●) estarão representando a amostra MOCVD#3 e os triângulos (▲) representarão a amostra MOCVD#4.

Na figura-35 são mostrados os gráficos da variação da E_{PL} em função da temperatura. Notamos uma grande semelhança no comportamento das amostras MOCVD#2 e 3 que possuem, respectivamente, 1 e 2ML de GaP na primeira interface.

Já para as amostras MOCVD#1 e 4, o comportamento de E_{PL} em função da temperatura apresenta o comportamento anômalo, sendo que ele é mais acentuado para a amostra MOCVD#1 que não contém GaP na interface.

Aqui, também, identificamos diferentes temperaturas críticas de acordo com a qualidade da interface. Os valores de Tc são aproximadamente de 30 e 35K para as amostras MOCVD#2 e 3 respectivamente; 50K para a amostra MOCVD#4 e 70K para a amostra MOCVD#1.

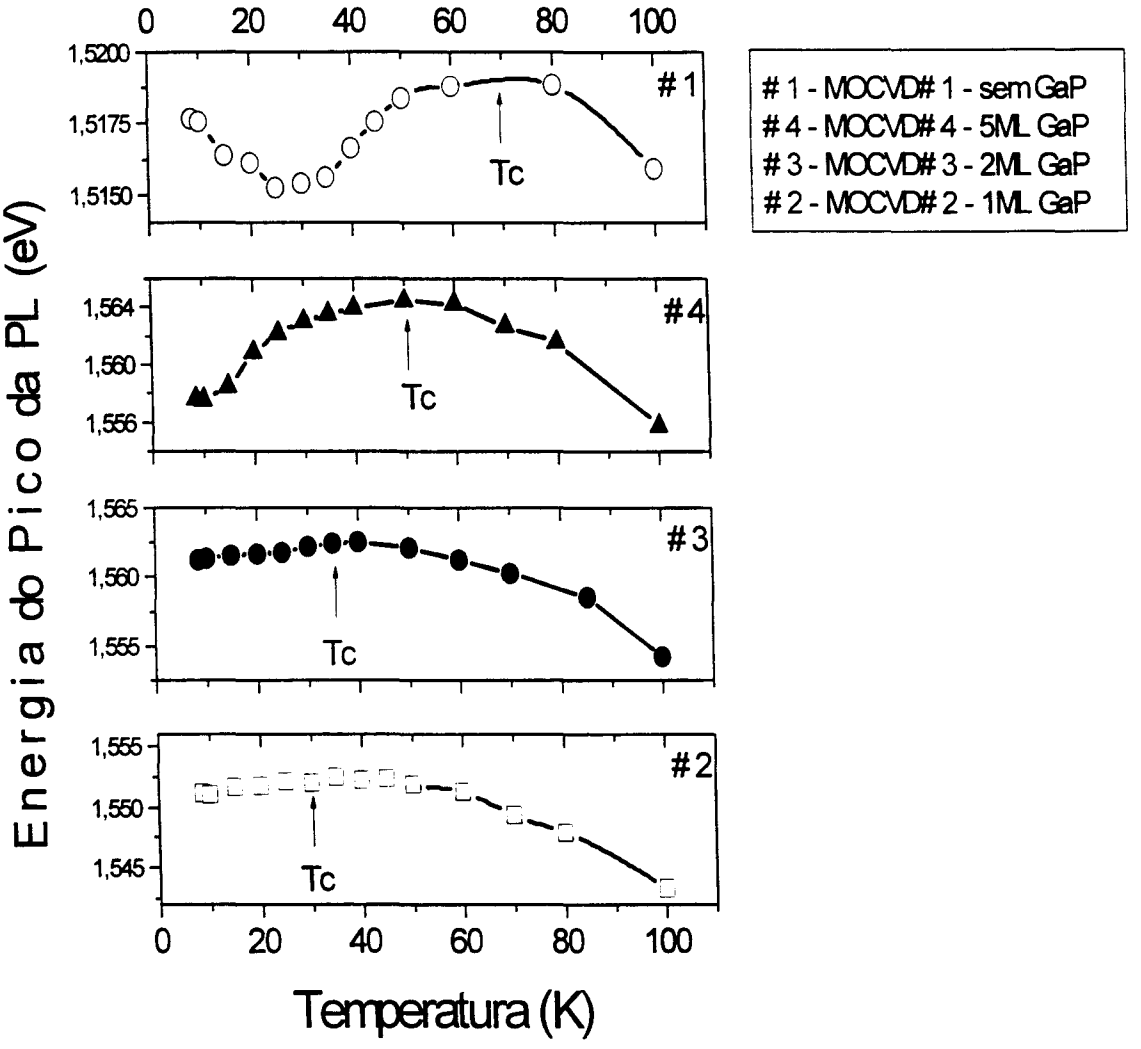

Figura-35 – Variação da E_{PL} em função da temperatura da medida para poços quânticos GaInP/GaAs, de L_W = 50Å. A linha que liga os pontos serve apenas de guia.

Na sequência apresentamos a figura-36, que mostra a variação do SS em função da temperatura.

O comportamento do SS em função da temperatura para as amostras MOCVD#2 e MOCVD#3 sofre um ligeiro aumento com o acréscimo da temperatura, ocorrendo uma queda monotônica para temperaturas superiores a Tc.

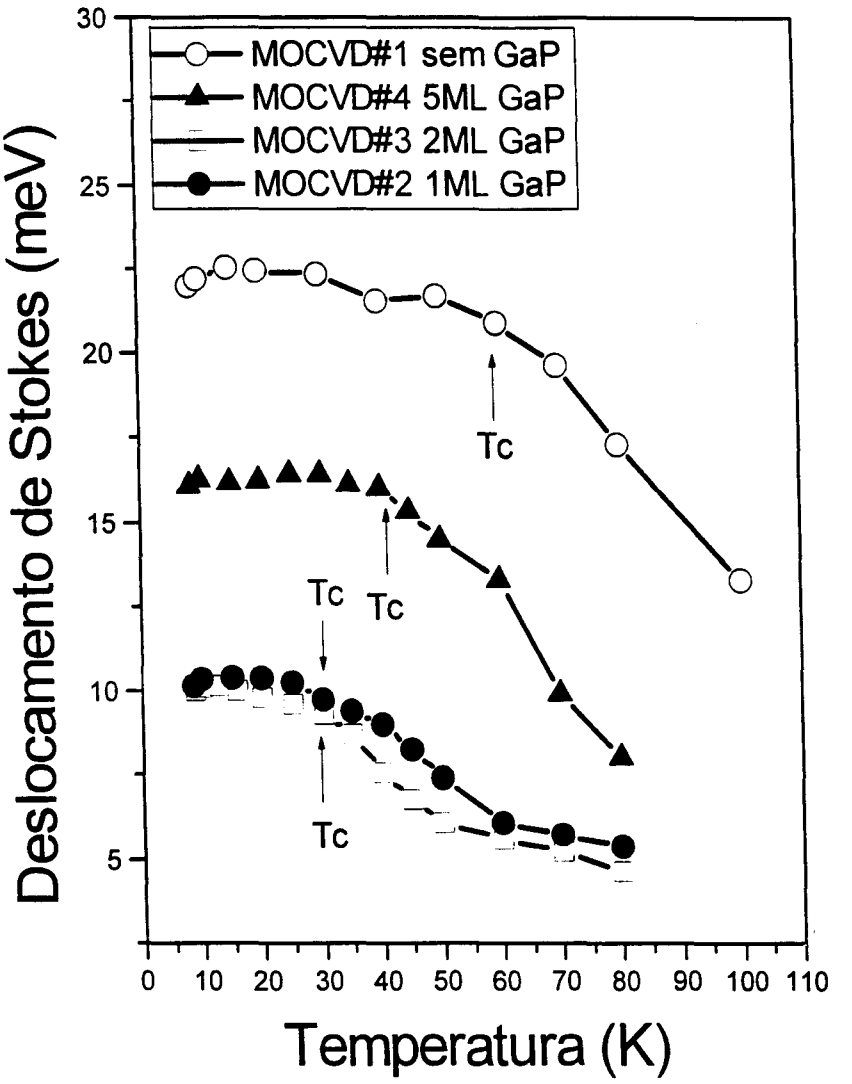

Figura-36 – Dados experimentais do SS em função da temperatura, para amostras crescidas por MOCVD com diferentes camadas de GaP na interface. A linha que liga os pontos serve apenas de guia para os olhos.

As amostras MOCVD#1, sem GaP, e a MOCVD#4, com 5ML de GaP, apresentam valores maiores para o SS, a temperatura de 8K, em relação às demais amostras, e ainda exibem um diferenciado comportamento para o SS em função da temperatura. Tal comportamento mostra-se anômalo devido aos defeitos interfaciais, cuja presença é maior nestas duas amostras considerando suas características de crescimento.

Novamente, os dados experimentais do SS em função da temperatura mostram que a partir de uma temperatura crítica esta grandeza adquire o comportamento monotônico esperado. A temperatura crítica é maior quanto pior a qualidade das interfaces das amostras, como verificamos na análise da E_{PL}.

Os valores de Tc extraídos da curva SS x T, são respectivamente 60, 30, 30 e 40K, para as amostras sem GaP, com 1ML, 2ML e 5ML GaP na primeira interface.

Mostramos, agora, na figura-37 a variação da FWHM em função da temperatura.

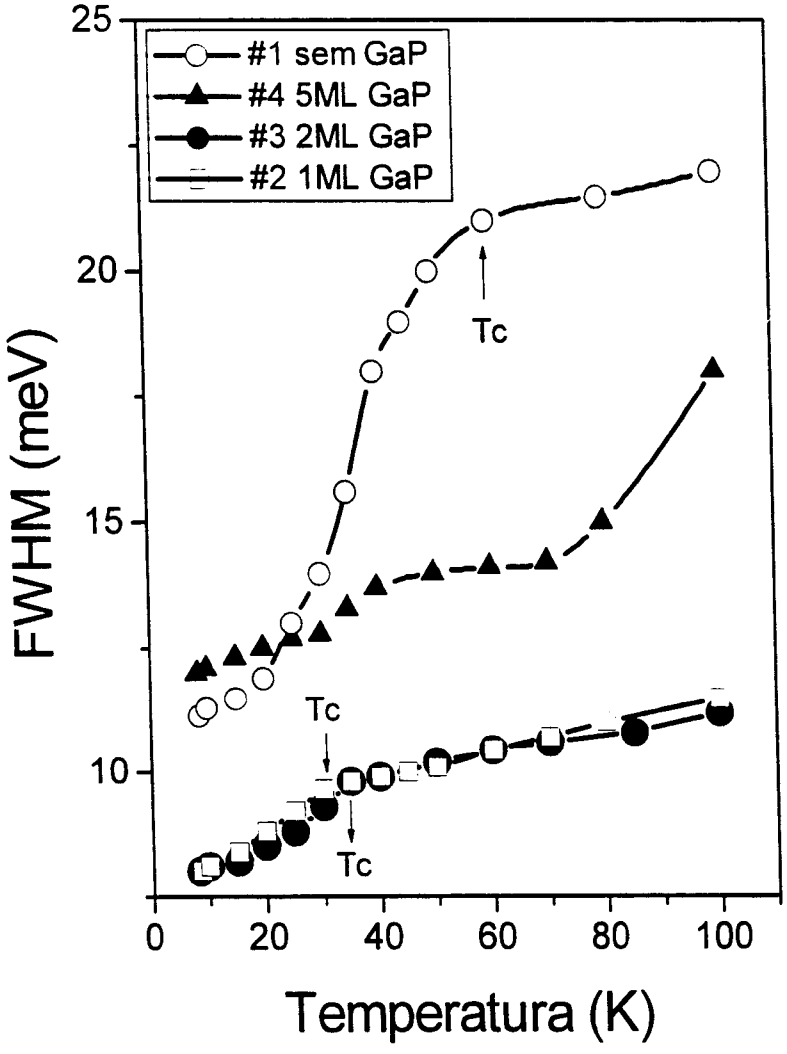

Figura-37 – Dados experimentais da FWHM em função da temperatura. A linha que liga os pontos serve apenas de guia para os olhos.

Notamos, na figura-37, que o comportamento da FWHM para as amostras MOCVD#2 e 3, que possuem 1 e 2ML de GaP na primeira interface, são semelhantes, sendo que, para ambas as amostras ocorrem alterações no comportamento de FWHM às temperaturas de aproximadamente 30 e 35K respectivamente.

Para a amostra MOCVD#1, que não possui GaP na interface, o comportamento da FWHM é muito parecido com àquele observado para a amostra com largura do poço quântico igual a 25Å, mostrado na figura-29. A presença do comportamento anômalo é evidente e notamos um drástico aumento na largura de linha para temperaturas entre 20 e 60K.

De novo notamos aqui uma semelhança com o comportamento da E_{PL} em função da temperatura. O rápido aumento da FWHM deve estar relacionado com a influência simultânea dos defeitos associados a mínimos locais e mínimos absolutos.

Há coerência neste resultado, considerando-se que esta amostra MOCVD#1, que não possui GaP na interface, é a que apresenta interface de pior qualidade. Colocando de outra maneira, nesta amostra há maior presença de defeitos, e a distribuição destes é mais dispersa.

O valor da temperatura crítica obtido para a amostra MOCVD#1 é de aproximadamente 60K.

A curva da FWHM x T para a amostra MOCVD#4, com 5ML de GaP na interface, merece ser tratada em destaque. O comportamento da curva neste caso difere razoavelmente das outras, não sendo possível extrair um valor para Tc. muito embora podemos afirmar que ocorre também para esta amostra o efeito anômalo. Temos entendido que, provavelmente, o comportamento diferenciado observado para

esta amostra têm relação com as tensões de rede presentes na interface em razão da excessiva espessura da camada de GaP.

No geral, destacamos que aqui, também, o comportamento das grandezas E_{PL}, SS e FWHM em função da temperatura são semelhantes, ou seja, nas amostras com 1 e 2ML de GaP na primeira interface, ocorrem variações mais monótonas, enquanto que para a amostra que não possui GaP e aquela com 5ML de GaP, os comportamentos anômalos são explicitamente visualizados.

Podemos afirmar que as diferenças observadas nas medidas das diferentes amostras estão relacionadas com a presença de rugosidades nas interfaces que é diferente para cada amostra analisada. Outras possíveis influências como a de aglomerados com flutuações na concentração atômica, presentes na liga, produzem efeitos menos intensos [PASTOR(1998)].

Na sequência apresentaremos o estudo que realizamos por meio da mecânica estatística predictiva, descrita no capitulo-3, para as quatro amostras em estudo nesse capítulo.

7.3 – Análise da forma de linha da fotoluminescência por meio da mecânica estatística predictiva.

No desenvolvimento deste estudo realizamos os ajustes por meio da Eq.(8), apresentada no capítulo-3, para as amostras MOCVD#1, 2, 3 e 4, com L_W = 50Å. Na realização dos ajustes utilizamos novamente apenas a parte de altas energias dos espectros de PL obtidos à temperatura de 8K e os procedimentos foram os mesmos que efetuamos no capítulo anterior, ou seja α e Θ variaram livremente. Os resultados são mostrados na figura-38.

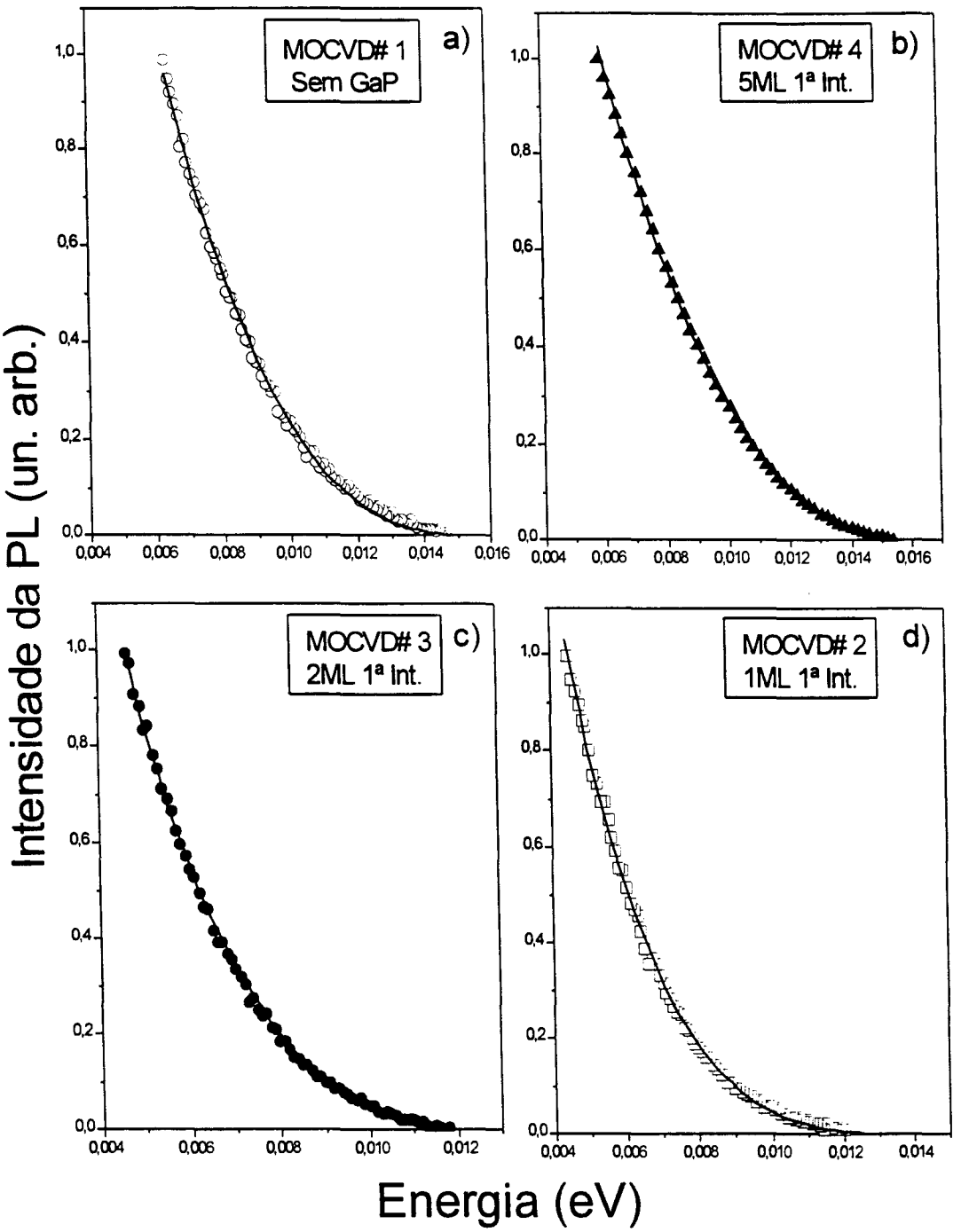

Figura-38 – Região de altas energias dos espectros experimentais de PL e os respectivos ajustes (curva contínua), obtidos por meio da mecânica estatística predictiva.

Na tabela-8, apresentamos os valores de α e Θ obtidos a partir dos ajustes em questão, e também os valores da FWHM e do SS extraídos anteriormente Todos os valores foram obtidos para a temperatura de 8K.

Tabela-8 – Valores dos parâmetros α e Θ provenientes dos ajustes realizados e mostrados na figura-38, e os valores da FWHM e do SS obtidos no capítulo-5.

Amostras	Espessura da camada de GaP (ML)	α	Θ (K)	FWHM (meV)	SS (meV)
MOCVD#1	0	0,653	38	11	22
MOCVD#2	1	0,712	31	8	10
MOCVD#3	2	0,701	32	8	10
MOCVD#4	5	0,670	44	12	16

Neste caso em que as larguras dos poços são idênticas e portanto a interação da função de onda excitônica com os potenciais de defeitos se dá de maneira idêntica para todas as amostras, o parâmetro α será um bom indicador da qualidade das interfaces em cada uma delas.

Notamos na tabela-8 que para as amostras MOCVD#2 e 3, que possuem 1ML e 2ML de GaP na primeira interface, respectivamente, são as que possuem interfaces de melhor qualidade, segundo os valores obtidos para α, coerentemente com os resultados já indicados no capítulo-5. Quanto às outras duas amostras, MOCVD#1 e 4, vemos que os valores obtidos para α indicam que as interfaces são de qualidade inferior. Este fato está relacionado com a ausência de GaP na amostra MOCVD#1 e, possivelmente, à camada de GaP excessivamente espessa, para a amostra MOCVD#4, como já indicamos antes.

Por meio dos ajustes, também obtivemos os valores de Θ, que já foi obtido e discutido no capítulo-6 para amostras com diferentes larguras de poços.

Os dados da tabela-8 mostram que para as amostras MOCVD#2 e 3 os valores obtidos para Θ são relativamente menores, comparados aos das amostras MOCVD#1 e 4.

Aqui o comportamento de α e Θ são coerentes como no caso dos dados obtidos para poços de diferentes larguras. Quanto maior o valor de α menor o valor de Θ, ou seja, a energia cinética média na recombinação é menor quanto melhor a qualidade da interface, aumentando para interfaces mais rugosas.

Os dados apresentados nesta seção são também importantes para confirmar os resultados anteriores, da FWHM e do SS, no tocante à qualidade das interfaces, correlacionadas com as condições de crescimento.

Com o objetivo de se ter uma visão global dos resultados, apresentamos na figura-39 os gráficos de Θ(a), FWHM(b), SS(c) e 1-α(d) em função da espessura da camada de GaP.

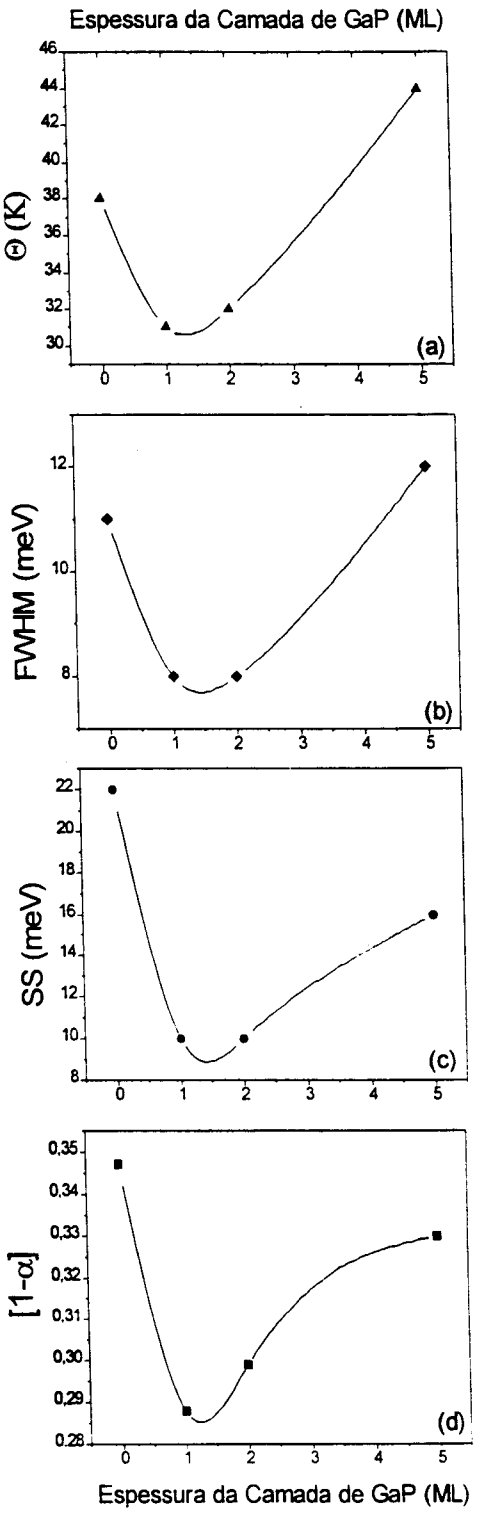

Figura-39 – Variação dos parâmetros Θ, FWHM, SS e (1-α) em função da espessura da camada de GaP. A linha que liga os pontos serve apenas de guia para os olhos.

Como Θ, FWHM e SS aumentam de maneira inversamente proporcional à qualidade da interface, estamos plotando 1-α, ao invés de α, pois é 1-α que deve variar inversamente proporcional à qualidade da interface.

Mais uma vez apontamos a coerência dos nossos resultados. Os dados obtidos para as quatro grandezas físicas mostram que a qualidade das interfaces melhoram com a presença das camadas de GaP com 1ML e 2ML, em relação a interface que não possui nenhuma camada de GaP, e que a presença da camada de GaP com espessura de 5ML leva a uma piora na qualidade da interface

Na figura-40, abaixo, plotamos os valores de Θ em função da temperatura, obtidos a partir dos ajustes teóricos para as amostras com diferentes camadas de GaP na interface, em estudo nesse capitulo.

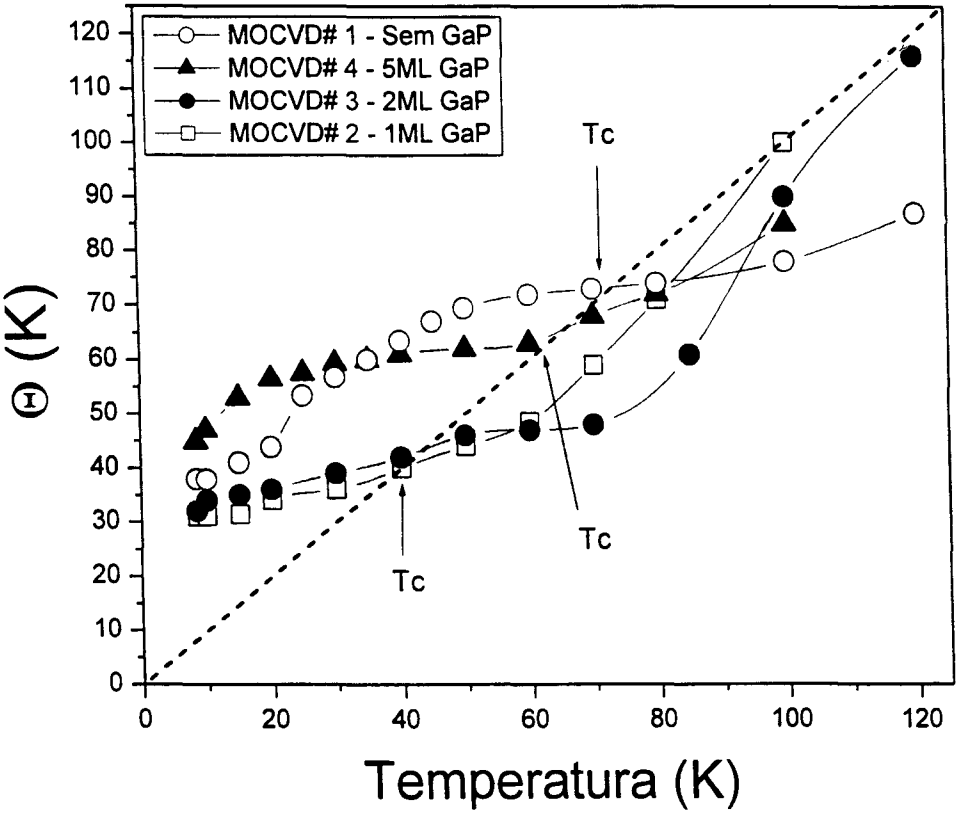

Figura-40 – A dependência de Θ em função da temperatura, para as amostras com larguras de poços iguais. A linha tracejada trata-se da reta identidade, que corta o gráfico simetricamente, onde T = Θ.

Novamente vemos que o comportamento para as amostras MOCVD#2 e 3 são semelhantes. As temperaturas críticas, ou seja $\Theta = T$, obtidas são 40, 40, 60 e 70K aproximadamente, para as amostras com 1, 2, 5ML de GaP e sem GaP, respectivamente. Nesta figura observamos a tendência da temperatura da rede e Θ igualarem-se para medidas em T superiores a Tc.

O comportamento geral de Θ em função da temperatura observado na figura-40 é semelhante ao observado para as amostras com diferentes larguras de poços, visualizado na figura-31, capítulo-6.

Mostramos na figura-41 o comportamento de α em função da temperatura, para as amostras em questão.

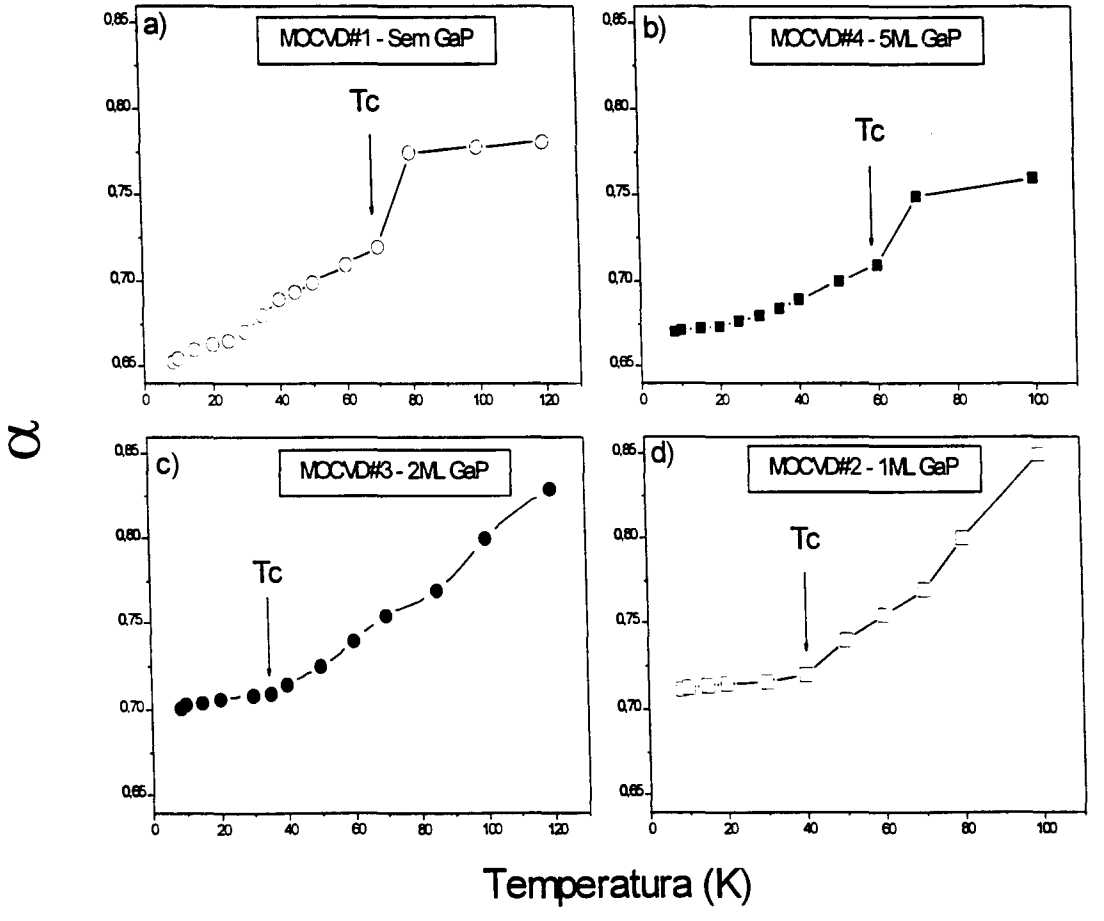

Figura-41 – A dependência de α com a temperatura. As denominações das amostras estão nas legendas dos gráficos. A linha que liga os pontos serve apenas de guia para os olhos.

Essa figura foi separada em quatro gráficos para facilitar a visualização. O eixo que expressa os valores de α estão ajustados no mesmo intervalo.

Novamente, como discutimos no capítulo-6, os principais dados a serem extraídos do comportamento de α em função da temperatura para as amostras em estudo, são os valores das temperaturas críticas, Tc, os quais são iguais a 70, 35, 40 e 60K, para as amostras sem GaP, 1ML, 2ML e 5ML de GaP, respectivamente.

Os valores de Tc aqui, também, estão relacionados com o desarmadilhamento dos portadores. Assim, vemos que a qualidade das interfaces das amostras com 1 e 2ML de GaP são melhores, e por isso Tc é menor se comparada aos valores obtidos para as outras duas amostras.

No geral, vemos que crescimento de uma camada de GaP produz diferenças tanto no comportamento de Θ como de α em função da temperatura, da mesma forma que observamos nas investigações de E_{PL}, SS e FWHM.

7.4 – Discussão Geral.

Nesta seção apresentaremos de forma resumida tudo o que discutimos no capítulo-7, onde investigamos um conjunto de amostras com diferentes camadas interfaciais de GaP.

O ponto principal e diferencial desta análise é que neste capítulo estudamos com mais detalhes a influência da interface nas características ópticas das amostras, pelo fato de tratarmos de amostras com interfaces intencionalmente preparadas com características diferentes.

Também aqui, nossos resultados mostraram-se coerentes, pois, as anomalias apresentadas no comportamento das grandezas E_{PL}, SS e FWHM em função da

temperatura, que são explicados pelo modelo dos mínimos locais e absolutos, proposto por Zimmermann e Runge [ZIMMERMANN(1997)], relacionam-se coerentemente com as grandezas obtidas a partir da mecânica estatística predictiva, ou seja, Θ e α.

De forma similar ao realizado no capítulo-6, extraímos as temperaturas críticas a partir dos dados obtidos para cada uma das cinco grandezas física e as plotamos em função da espessura da camada de GaP na primeira interface. Na figura-42 apresentamos os resultados.

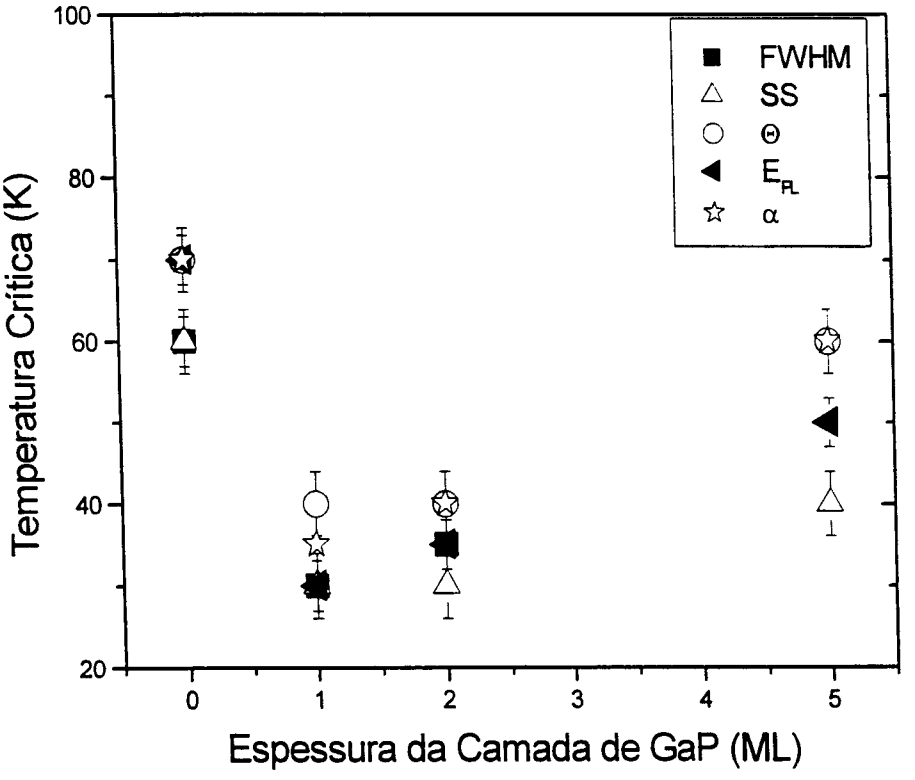

Figura-42 – Temperaturas críticas obtidas a partir das curvas da FWHM (triângulos cheios), da E_{PL}(quadrados cheios), do SS (diamantes cheios), de α (triângulos vazios) e de Θ (círculos cheios), todas em função da espessura da camada de GaP na primeira interface.

Observamos na figura-42 que para as amostras com 1 e 2ML de GaP na primeira interface os valores da Tc são menores, o que significa uma melhor qualidade da interface.

Tal melhora ocorre, pois, o binário GaP crescido na primeira interface age como uma barreira para a difusão dos átomos de In que vão do GaInP para o GaAs, como também previne a interação dos átomos de As com a barreira de potencial (GaInP), dificultando a troca As-P na barreira. Esta ação realizada pelo GaP gera uma uniformização na interface, tendo em vista, que a segregação de In provoca distorções na interface. Também, prevenindo a troca As-P, a probabilidade de formação de camadas indesejáveis como o InGaAsP é menor. Com isso também explicamos porque a amostra que não possui camada de GaP na interface é de inferior qualidade, refletindo nas medidas ópticas [SHARMA(2000)], [KUDELA(2000)].

Em relação ao excesso de GaP, os autores das referências [BENSAOULA(2000)], [RUSAKOVA(2000)] mostraram que existe um percentual para a diferença de parâmetros de rede que definem qual a espessura crítica, ou seja, a largura máxima da camada que se pode crescer sem produzir tensões entre as ligas. Quando esse percentual está entre 3-6% o valor dessa espessura crítica cai para poucos Angstrôns. Assim, para a interface GaP/GaAs, que possui uma diferença de parâmetros de rede maior de 3%, essa camada deve ser razoavelmente fina. Portanto, na amostra MOCVD#4, com 5ML de GaP, provavelmente essa espessura provocou o aparecimento de tensões interfaciais, as quais pioraram as características ópticas dessa amostra, como vimos em nossos resultados.

8 – Conclusões Gerais.

No geral, a presente dissertação esteve fundamentada na investigação das interfaces em poços quânticos formados pela liga GaInP/GaAs. As amostras que aqui investigamos foram crescidas por duas eficazes técnicas de deposição, CBE e MOCVD. A caracterização das amostras foram realizadas principalmente pelas técnicas de espectroscopia óptica de PL e PLE.

Na análise das amostras crescidas por CBE tivemos por objetivo estudar, principalmente, o efeito da variação dos parâmetros de crescimento sobre as interfaces; para tanto extraímos os dados de E_{PL}, SS e FWHM. Ainda, nesse estudo fizemos uso de um programa computacional que simula os perfis de potencial do poço quântico, o que possibilitou uma comparação com nossos resultados experimentais. Esta comparação, aliada à análise dos parâmetros de crescimento permitiu-nos sugerir a formação de ligas interfaciais como o InGaAsP e InGaAs. Por fim, o resultado desta análise indicou-nos que o crescimento de uma camada de GaP na primeira interface pode melhorar substancialmente a qualidade das interfaces.

Semelhantemente às investigações realizadas para as amostras crescidas por CBE, efetuamos estudo das amostras crescidas por MOCVD. Desse estudo verificamos que a qualidade destas amostras é muito superior as crescidas por CBE. Por este fato, dividimos as diversas amostras crescidas por MOCVD em dois conjuntos, ou seja, amostras com diferentes larguras de poços e amostras com

larguras de poços iguais, porém, com camadas de GaP de diferentes espessuras crescidas na primeira interface.

Em ambos os conjuntos realizamos medidas de PL e PLE em função da temperatura da medida, e observamos que os comportamentos de E_{PL}, SS e FWHM em função da temperatura mostraram-se anômalos até uma determinada temperatura crítica, tornando-se monotônico a partir desta. Para explicarmos esse fenômeno tomamos por base o modelo do mínimos locais e absolutos, o qual assume que a termalização do portadores confinados nos poços quânticos é incompleta. Além desse modelo, aplicamos também, na análise de nossos dados experimentais a mecânica estatística predictiva, teoria esta que descreve a forma de linha do espectro de PL por meio de distribuições de probabilidades, as quais nos isentam de conhecer a real morfologia das interfaces. Dos ajustes com base nessa teoria extraímos dois parâmetros relacionados com a qualidade das interfaces, α e Θ, onde o primeiro indica numericamente a qualidade da interface e o outro a energia cinética média dos portadores devido ao potencial aleatório interfacial.

Após investigados os comportamentos de E_{PL}, SS, FWHM, α e Θ para as amostras com diferentes larguras de poços, pelas teorias acima, notamos que para os poços estreitos as anomalias eram mais evidentes, como também as temperaturas críticas eram maiores, isto pode ser explicado pelo fato de que nos poços estreitos a função de onda dos portadores adentram mais na barreira de potencial, gerando uma maior interação dos portadores com as rugosidades interfaciais. As temperaturas críticas extraídas das curvas das grandezas acima, em função da temperatura, mostraram-se coerentes entre si, com valores próximos, e aumentam a medida que o poço se estreita.

Na investigação das amostras com larguras de poços iguais e diferentes camadas de GaP na interface, observamos que tanto os valores extraídos para as cinco grandezas físicas na temperatura de 8K, bem como os valores das temperaturas críticas, apresentaram um comportamento aproximadamente parabólico em função da espessura da camada de GaP. A investigação permitiu-nos concluir que uma fina camada de GaP crescida na primeira interface melhora a qualidade da interface, enquanto que uma camada com espessura excessiva pode provocar tensões interfaciais, provocando degradação da mesma.

Resumidamente, podemos afirmar que nosso resultados experimentais mostraram-se consistentes e puderam ser coerentemente explicados pelo modelo dos mínimos locais e absolutos e pela mecânica estatística predictiva.

Também foi possível verificar que o crescimento de uma camada de GaP na interface, com espessura apropriada, melhora a qualidade desta.

Podemos afirmar que nosso trabalho vem contribuir com o grau de entendimento e compreensão dos processo envolvidos na formação dos poços quânticos de GaInP/GaAs.

Referências Bibliográficas.

[AKSENOV(1995)] – AKSENOV, A.; KUSANO, J.; AYOGI, Y.; SUGANO, T.; YASUDA, T. and SEGAWA, Y., Effect of a magnetic field on the excitonic luminescence line shape in a quantum well. *Phys. Rev. B*, v.51, n.7, p.4278-84, 1995.

[AURAND(1998)] –AURAND, A.; LEYMARIE, J.; VASSON, A.; VASSON, A.M.; MESRINE, M.; DEPARIS, C.; LEROUX, M., Photoluminescence studies of As-P exchange in GaAs/$GaInP_2$ quantum wells grown by chemical beam epitaxy. *Thin Solid Films*, v.336, p.358-61, 1998.

[AURAND(2001)] –AURAND, A.; LEYMARIE, J.; VASSON, A.; MESRINE, M.; MASSIES, J. and LEROUX, M., Investigation of the P-As substitution at GaAs/$Ga_{0.51}In_{0.49}P$ interfaces by photoluminescence under pressure. *J. Appl. Phys.*, v.89, n.7, p.3775-82, 2001.

[BENSAOULA(2000)] –BENSAOULA, A.H.; RUSAKOVA, I. and BENSAOULA, A., Stress analysis in strain compensated arsenide/phosphide superlattices grown by chemical beam epitaxy. Part 1. *Microelectronics Journal*, v.31, p.311-22, 2000.

[BRUNER(1994)] – BRUNER, K.; ABSTREITER, G.; BÖHM, G.; TRAKLE, G. and WEIMANN, G., Sharp-line photoluminescence of excitons localized at GaAs/AlGaAs quantum well inhomogeneities. *Appl. Phys. Lett.*, v.64, n.24, p.3320-2, 1994.

[CHRISTEN(1990)] – CHRISTEN J. and BIMBERG, D., Line shapes of intersubband and excitonic recombination in quantum wells: Influence of final-state interaction, statistical broadening, and momentum conservation. *Phys. Rev.*, v.42, n.11, p.7213-9, 1990.

[DELALANDE(1985)] – DELALANDE, C.; WILKINSON, M. H. and VOOS, M., Effect of temperature on exciton trapping on interface defects in GaAs quantum wells. *Phys. Rev. B*, v.31, n.4, p.2497-8, 1985.

[ERNST(1995)] – ERNST, P.; GENG, C.; SCHOLZ, F.; SCHWEIZER, H.; ZHANG, Y. and MASCARENHAS, A., Band-gap reduction and valence-band splitting of ordered $GaInP_2$. *Appl. Phys. Lett.*, v.67, n.16, p.2347-9, 1995.

[ERNST(1996)] – ERNST, P.; GENG, C.; SCHOLZ F. and SCHWEIZER, H., Ordering in $GaInP_2$ studied by optical spectroscopy. *Phys. Stat. Sol.*, v.193, n.1, p.213-29, 1996.

[FREITAS(1999)] – FREITAS, KELLIS GERMANO, Estudo das propriedades ópticas de super-redes de GaAs/AlAs crescidas nas superfícies (100) e (n11). São Carlos, 1999. 92p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[FROYEN(1996)] – FROYEN, S.; ZUNGER, A. and MASCARENHAS, A., Polarization fields and band offsets in GaInP/GaAs and ordered/disordered GaInP superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, v.68, n.20, p.2852-4, 1996.

[FUKAI(1999)] – FUKAI, K.Y.; HYUGA, F.; NITTONO, T.; WATANABE K. and SUGAHARA, H., Improvement of InGaP/GaAs heterointerface qualitu by controlling AsH_3 flow conditions. *J. Vac. Sci. Techn.B.*, v.17, n.6, p.2524-9, 1999.

[GARCIA(1991)] – GARCIA, J.C.; MAUREL, P.; BOVE, P.; HIRTZ J.P. and BARSKI, A., Chemical beam epitaxu growth of $GaAs/Ga_{0.5}In_{0.5}P$ heterostructures growth kinetics, electrical and optical properties. *J. Crystal Growth,* v.111, p.578-83, 1991.

[GRANDY(1987)] – GRANDY, W.T., *Funfations of Statistical Mecanics,* v. 1 e 2 (Kluwer - Reidel, Dordrecht), 1987.

[GUHA(1988)] – GUHA, S.; CAI, Q.; CHANDRASEKHAR, M.; CHANDRASEKHAR, H.R.; KIM, H.; ALVARENGA, A.D.; VOGELGESANG, R.; RAMDAS A.K. and MELLOCH, M.R., Photoluminescence of short-period GaAs/AlAs superlattices: A hydrostatic pressure and temperature study. *Phys. Rev. B*, v.58, n.11, p.7222-8, 1988.

[ISHIKAWA(2001)] – ISHIKAWA, F.; HIRAMA, A. and HASEGAWA, H, Bulk and interface deep levels in InGaP/GaAs heterostructures grown by tertiarybutylphosphine-based gas source molecular beam epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* v.40, p.2769-74, 2001.

[JAHN(1996)] – JAHN, U.; KWOK, S.H.; RAMSTEINER, M.; HEY, R.; GRAHN, T. and RUNGE, E., Exciton localization, photoluminescence spectra, and interface roughness in thin quantum wells. *Phys. Rev. B,* v.54, n.4, p.2733-8, 1996.

[JAYNES(1986)] – JAYNES, E.T., Frontiers of nonequilibrium statistical physics, G.T. Moore e M.O. Scully, editores (Plenum, New York), 1986.

[KAPUR(1992)] – KAPUR, J.N. and KESAVAN, H.K., Entropy optimization principles and applications (Academic, San Diego), 1992.

[KUDELA(2000)] – KUDELA R.; KUCERA M.; OLEJNIKOVA B.; ELIAS P.; HASENOHRL S. and NOVAK J., Formation of interfaces in InGaP/GaAs/InGaP quantum wells. *J. Crystal Growth*, v.212, p. 21-8, 2000.

[KWOK(1998)] – KWOK, S.H.; YU, P.Y.; ZEMAN, J.; JULLIAN, S.; MARTINEZ, G. and UCHIDA, K., Optical studies of GaInP(ordered)/GaAs and GaInP(ordered)/GaP/GaAs heterostructures. *J. Appl. Phys.*, v.84, n.5, p. 2846-54, 1998.

[LAMBERTI(1996)] – LAMBERTI, C., Interface simulation of strained and non-abrupt III-V quantum wells. Part 1: band profile calculation. *Comp. Phys. Commun.*, v.93, p.53-81, 1996.

[LAMBERTI(1996a)] – LAMBERTI, C., Interface simulation of strained and non-abrupt III-V quantum wells. Part 2: energy level calculation versus experimental data. *Comp. Phys. Commun.*, v.93, p.82-119, 1996.

[LAURETO(2002)] – LAURETO, Edson. *Influência das interfaces sobre as propriedades ópticas de poços quânticos de GaInP/GaAs.* Campinas, 2002. 75p. Tese (Doutorado). Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade de Campinas.

[LAUTENSCHLAGER(1987)] – LAUTENSCHLAGER, P.; GARRIGA, M.; LOGOTHEITIDIS, S. and CARDONA, M., Interband critical points of GaAs and their temperature dependence. *Phys. Rev. B*, v.35, n.17, p.9174-89, 1987.

[LEE(1991)] – LEE, H. Y.; HAFICH, M. J.; ROBINSON, G. Y.; MAHALINGAM, K. and OTSUKA, N., Improved InGaP/GaAs heterointerfaces during gas-source MBE growth. *J. Crystal Growth,* v.111, p.525-8, 1991.

[LIU(1995)] – LIU, Q.; DERKSEN, S.; LINDER, A.; SCHEFFER, F.; PROST, W. and TEGUDE, F. J., Evidence of type-II band alignment at the ordered GaInP to GaAs heterointerface. *J. Appl. Phys.*, v.77, n.3, p.1154-8, 1995.

[LUZZI(2000)] – LUZZI, R.; VASCONCELLOS, A.R. and RAMOS, J.G., A nonequilibrium statistical ensemble formalism MaxEnt-NESON: Basic concepts, construcion, aplication, open questions and criticisms. *Int. J. Mod. Phys. B.*, v.14, n.28, p. 3189-3264, 2000.

[LUZZI(2000a)] – LUZZI, R.; VASCONCELLOS, A.R. and RAMOS, J.G., Statistical foundations of irreversible thermodynamics (Teubner-Bertellsmann-Springer), 2000.

[MAAN(1990)] – MAAN, J. C.; POTEMSKI, M.; PLOOG, K. and WEIMANN, G., *Springer Series in Solid State Sciences*, v.97, p.285, 1990.

[MESRINE(1997)] – MESRINE, M.; MESSIES, J.; VANELLE, E.; GRANDJEAN, N. and DEPARIS, C., Photoluminescence energy and interface chemistry of GaInP/GaAs quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, v.71, n.24, p.3552-4, 1997.

[MURAKI(1992)] – MURAKI, K.; FUKATSU, S.; SHIRAKI, Y. and ITO, R., Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, v.61. n.5, p.5579, 1992.

[NITTONO(1995)] – NITTONO, T.; SUGITANI, S. and HYUGA, F., Photoluminescence characterization of InGaP/GaAs heterostructures grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*,v.78, n.9, p.5387-90, 1995.

[OLIVEIRA(1996)] – OLIVEIRA, José Brás Barreto. *Propriedades ópticas de éxcitons e aceitadores de Be confinados em múltiplos poços quânticos de*

GaAs/$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$. Campinas, 1996. 95p. Tese (Doutorado) – IFGW (Instituto de Física Gleb Wataghin), Universidade de Campinas.

[OLIVEIRA(1999)] – OLIVEIRA, J. B. B.; MENESES, E. A. and SILVA, E. C. F., Magneto-optical studies of the correlation between interface microroughness parameters and the photoluminescence line shape in GaAs/$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ quantum wells. *Phys. Rev. B*, v.60, n.3, p.1519-22, 1999.

[OMNES(1991)] – OMNES, F. and RAZEGHI, M., Optical investigations of GaAs-GaInP quantum wells and superlattices grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, v.59, n.9, p.1034-6, 1991.

[PASTOR(1996)] – PASTOR, J. M.; GONZÁLES, L. and ROSSIGNOL, P., Optical study of good quality InGaP/GaAs quantum wells: Influence of the indium content around the lattice-matched composition. *Appl. Phys. Lett.*, v.68, n.15, p.2111-3, 1996.

[PASTOR(1998)] – PASTOR, J. M.; GONZÁLES, L.; ARAGON, G.; GUENAUD, C.; DELEPORTE, E. and ROSSIGNOL, P., Correlation between optical properties and barrier composition in $In_xGa_{1-x}P$/GaAs quantum wells. *J. Appl. Phys.*, v.84, n.12, p.6832-40, 1998.

[PASTOR(2000)] – PASTOR, J. M.; CAMACHO, J.; RUDAMAS, C.; CANTARERO, A.; GONZALES, L. and SYASSEN, K., Band alignments in $In_xGa_{1-x}P$/GaAs heterostructures investigated by pressure experiments. *Phys. Stat. Sol.*, v.178, p.571-6, 2000.

[POÇAS(2001)] – POÇAS, Luiz Carlos. *Estudo da interface entre a camada epitaxial de $Al_{0.48}In_{0.52}As$:Si fortemente dopada e o substrato de InP(Fe) por espectroscopia óptica.* Londrina, 2001. 91p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Londrina.

[RUNGE(1995)] – RUNGE, E.; SCHULZGEN, A.; HENNEBERGER, F. and ZIMMERMANN, R., Relaxation kinetics and photoluminescence lineshape of excitons in II – VI semiconductor quantum wells. *Phys. Stat. Sol. B*, v.188, p.547-55, 1995.

[RUSAKOVA(2000)] – RUSAKOVA, I.; BENSAOULA, A.H.; FARTASSI A. and BENSAOULA, A., Stress analysis in strain compensated arsenide/phosphide superlattices grown by chemical beam epitaxy. Part 2. *Microelectronics Journal*, v.31, p.323-31, 2000.

[SARMA(2001)] – SARMA, S. D., A new class of device based on electron spin, rather than on charge, may yield the next generation of microelectronics. *Amer. Scient.* v.89, p.516-523, 2001.

[SHARMA(2000)] – SHARMA,T.K.; GOKHALE, M.R. and ARORA, B.M.. Long-wavelength photolumiscence from InGaP/GaAs heterointerfaces grown by metal organic vapour-phase epitaxy. *J. Crystal Growth*, v.213, p.241-9, 2000.

[SHARMA(2000a)] – SHARMA,T.K.; ARORA, B.M.; GOKHALE, M.R. and RAJGOPALAN, S., Characterization of InGaP/GaAs heterointerfaces grown by metal organic vapour phase epitaxy. *J. Crystal Growth*, v.221, p.509-14, 2000

[SINGH(1984)] – SINGH, J. and BAJAJ, K. K., Theory of photoluminescence line shape due to interfacial quality in quantum well structures. *App. Phys. Lett.*, v.44, n.8, p.805-7, 1984.

[SINGH(1985)] – SINGH, J. and BAJAJ, K. K., Role of interface roughness and alloy disorder in photoluminescence in quantum-well structures. *J. Appl. Phys.*, v.57, n.12, p.5433-7, 1985.

[VAN DE WALLE(1986)] – VAN DE WALLE, C.G. and MARTIN, R. M., Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system. *Phys. Rev. B*, v.34, n.8, p.5621-34, 1986.

[VANELLE(1998)]– VANELLE, E.; MESRINE, M.; GRANDJEAN, N.; DEPARIS, C. and MASSIES, J., Interface effects on the photolumiscence of GaAs/GaInP quantum wells. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.37, p.15-22, 1998.

[VARSHNI(1967)] – VARSHNI, Y.P., Temperature dependence of energy *gap* in semiconductors. *Physica*, v.34, p.149, 1967.

[VASCONCELLOS(2002)] – VACONCELLOS, A.R.; LAURETO, E.; MENESES, E.A. and LUZZI, R., Luminescence in quantum wells with fractal-like structures. Submetido para publicação na *Phys Rev. B.*

[VIÑA(1984)] – VIÑA, L.; LOGOTHETIDIS, S. and CARDONA, M., Temperature dependence of the dielectric function of germanium. *Phys. Rev. B*, v.30, n.4, p.1979-91, 1984.

[ZIMMERMANN(1994)] – ZIMMERMANN, R. and RUNGE, E., Exciton lineshape in semiconductor quantum structures with interface roughness. *J. Lumin.*, v.60-1, p.320-23, 1994.

[ZIMMERMANN(1997)] – ZIMMERMANN, R. and RUNGE, E., Excitons in narrow quantum wells: disorder localization and luminescence kinetics. *Phys. Stat. Sol.*, v.164, p.511-6, 1997.

Trabalhos apresentados em congressos.

MARTINS, M. R., OLIVEIRA, J. B. B., LAURETO, E., MENESES, E. A., CARVALHO, M. M. G., BETTINI, J.
Análise de Interfaces em poços Quânticos GaInP/GaAs:
V Simpósio em Ciência e Enegenharia de Materiais, 2002, São Carlos.
Anais SICEM 2002. , 2002. v.1. p.05 - 06

MARTINS, M. R., GAZOTO, A. L., OLIVEIRA, J. B. B., TABATA, A., LAURETO, E., BETTINI, J., MENEZES, E. A., CARVALHO, M. M. G.
Análise do Espectro de PL em Função da Temperatura e Estudo do Stoke Shift de Poços Quânticos Crescidos por CBE In: XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002, Caxambu - MG.
Anais do Livro de Resumo do XXV ENFMC. , 2002. v.1. p.477 - 477

MARTINS, M. R., GAZOTO, A. L., OLIVEIRA, J. B. B., LAURETO, E., MENESES, E. A., CARVALHO, M. M. G., BETTINI, J.
Caracterização Óptica das Interfaces de Heteroestruturas de GaAs/InGaP In: IV Simpósio em Ciência e Enegenharia de Materiais, 2001, São Carlos.
Anais SICEM 2001. , 2001. v.1. p.17 - 18

MARTINS, M. R., GAZOTO, A. L., OLIVEIRA, J. B. B., LAURETO, E., BETTINI, J., MENEZES, E. A., CARVALHO, M. M. G.
Investigação de Interfaces em Poços Quânticos de GaAs/InGaP crescidas por CBE In: XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2001, São Lourenço - MG.
Anais do Livro de Resumos do XXIV ENFMC. , 2001. v.1. p.355 - 356