UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

"ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SUPER-REDES DE GaAs/AlAs CRESCIDAS NAS SUPERFÍCIES (100) E (n11)"

"Kellis Germano Freitas"

USP/IFSC/SBI
8-2-001300

Dissertação apresentada ao Instituto de física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção de título de Mestre em Ciências – Física Aplicada.

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Euclydes Marega Junior*

SÃO CARLOS

1999

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Freitas, Kellis Germano

Estudo das Propriedades Ópticas de Super-Redes de GaAs/AlAs Crescidas nas Superfícies (100) e (n11)/ Kellis Germano Freitas. – São Carlos,1999.
92p.

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Euclydes Marega Junior

1. Semicondutores. 2. Super-redes. 3. Fotoluminescência

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE KELLIS GERMANO FREITAS APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 11 DE NOVEMBRO DE 1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Euclydes Marega Junior/IFSC-USP

Prof. Dr. José Claudio Galzerani/UFSCar

Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes/IFSC-USP

e-mail:wladerez@if.sc.usp.br

Dedicatória

- A minha mãe, Theodósia, pelo amor e apoio.
- A minha irmã, Kleissi, por sempre ajudar e apoiar quando precisei.

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. E. Marega Jr. pelo tema e por sua ajuda.
- Ao Dr. P. P. G. Borrero pelos conhecimentos em crescimento.
- Ao Engenheiro H. Arakaki e ao Técnico C. A. de Souza pela disposição a ajudar sempre que preciso.
- Aos meus amigos e companheiros por seu apoio e colaboração.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

Lista de Figuras.....I

Lista de Tabelas.....V

Lista de Abreviaturas e Siglas.....VI

Lista de Símbolos.....VII

Resumo.....VIII

Abstract.....IX

1. INTRODUÇÃO.....1

2. CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPER-REDES SEMICONDUTORAS

2.1 INTRODUÇÃO.....4

2.2 SUPER-REDES SEMICONDUTORAS.....5

2.3 CRESCIMENTO EPITAXIAL POR FEIXE MOLECULAR.....9

2.3.1 ANÁLISE DO CRESCIMENTO *in situ* - OSCILAÇÕES RHEED.....12

2.3.2 ORIENTAÇÃO DO SUBSTRATO NO CRESCIMENTO EPITAXIAL.....17

2.4 SEMICONDUTORES DO GRUPO III-V UTILIZADOS EM SUPER-REDES.....21

3. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE SUPER-REDES SEMICONDUTORAS

3.1 INTRODUÇÃO.....24

3.2 EFEITOS DA RUGOSIDADE DA INTERFACE NAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE HETEROSESTRUTURAS SEMICONDUTORAS.....28

3.2.1 EFEITOS DE DESORDEM NA LIGA.....29

3.3 EFEITO DA TEMPERATURA NAS TRANSIÇÕES EXCITÔNICAS EM HETEROESTRUTURAS.....32

3.4 INTENSIDADE DE EMISSÃO EXCITOÔNICA DE POÇOS QUÂNTICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....33

4. MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPER-REDES SEMICONDUTORAS

4.1 CRESCIMENTO DAS SUPER-REDES DE GaAs/AlAs.....35

4.2 A TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....36

4.2.1 PRINCÍPIOS FÍSICOS DA TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....37

4.2.2 EMISSÕES INTRÍNSECAS.....39

4.2.3 EMISSÕES EXTRÍNSECAS.....41

4.2.4. ARRANJO EXPERIMENTAL.....43

4.3 A TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA DE EXCITAÇÃO (PLE)..45

5. RESULTADOS DE FOTOLUMINESCÊNCIA

5.1 HOMOGENEIDADE NO CRESCIMENTO.....47

5.2 FOTOLUMINESCÊNCIA A BAIXA TEMPERATURA.....49

5.3 ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA 58

5.3.1 INTENSIDADE INTEGRADA.....61

5.3.2 VARIAÇÃO DO PICO DE PL COM A TEMPERATURA 66

5.3.3 A FWHM EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA 77

5.4 ESTUDOS COM FOTOLUMINESCÊNCIA DE EXCITAÇÃO. 81

6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....85

6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....85

6.2 FORMAÇÃO DE MIRCROESTRUTURAS DEVIDO A FLUTUAÇÕES NAS INTERFACES.....86

6.3 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....87

7. BIBLIOGRAFIA.....89

Lista de Figuras

Figura 2.1- Representação esquemática de heteroestruturas semicondutoras composicionais.....5

Figura 2.2 – Diagrama da energia potencial de um poço quântico e de uma super-rede.....7

Figura 2.3 – Energias de confinamento e larguras das minibandas no ponto Γ[18].....8

Figura 2.4 – Diagramas esquemáticos das energias de super-redes do tipo I e tipo II....9

Figura 2.5 – Representação esquemática do processo de evaporação e deposição.....11

Figura 2.6 – Representação esquemática da geometria RHEED.....13

Figura 2.7 – Esquema mostrando a reflexão das ondas de elétrons nos planos da rede14

Figura 2.8 – Oscilações do padrão RHEED para um "bulk" de GaAs.....16

Figura 2.9 – Período de uma super-rede de $(GaAs)_6(AlAs)_6$.....17

Figura 2.10 – Representação esquemática da seção transversal do cristal de GaAs vista ao longo da direção $[0\bar{1}\bar{1}]$.....19

Figura 2.11 – Representação esquemática da geometria das ligações superficiais do GaAs para diferentes orientações.....20

Figura 2.12 – Energia do "gap" versus constante de rede para semicondutores III – V e IV à temperaturaambiente[18].....22

Figura 3.1 – Estrutura da banda de valência para uma super-rede $(GaAs)_n/(AlAs)_n$....27

Figura 3.2 – Cáculo teórico para as transições $\Gamma_1 - HH_1$ e $X_1 - HH_1$ em uma super-rede de $(GaAs)_n/(AlAs)_n$.....27

Figura 3.3 – Representação esquemática da interface de um poço quântico, considerando as flutuações de monocamadas.....28

Figura 4.1 – Estrutura das amostras de super-redes de GaAs/AlAs.....35

Figura 4.2 – Representação esquemática das transições ópticas em poços quânticos semicondutores.....39

Figura 4.4 – Esquema da montagem experimental utilizada em fotoluminescência...43

Figura 4.5-Representação esquemática de uma experiência de PLE mostrando a excitação ressonante com níveis do poço.....45

Figura. 4.6 – Esquema da montagem experimental utilizada em fotoluminescência de excitação.....46

Figura 5.1 – Espectro de Fotoluminescência da amostra # 4, em função da posição na amostra.....48

Figura 5.2 – PL a temperatura de 18K para amostras crescidas na direção (100).....49

Figura 5.3 – PL a temperatura de 18K para amostras crescidas na direção (311)A.....50

Figura 5.4 – PL a temperatura de 18K para amostras crescidas na direção (311)B.....50

Figura 5.5 – Gráfico mostrando as curvas teóricas Γ e X junto com os dados experimentais no plano (100).....51

Figura 5.6 – Gráfico mostrando as curvas teóricas para as transições Γ e X junto com os dados experimentais no plano (311)A.....52

Figura 5.7 – Gráfico mostrando as curvas teóricas para as transições Γ e X junto com os dados experimentais no plano (311)B.....52

Figura 5.8 - Largura a meia altura como função da periodicidade.....54

Figura 5.9 – Intensidade do sinal versus densidade de potência de excitação.....55

Figura 5.10 – PL à temperatura de 18K de super-redes 6x6 crescidas em diferentes direções na face A.....56

Figura 5.11 – PL à temperatura de 18K de super-redes 6x6 crescidas em diferentes direções na face B.....56

Figura 5.12 - Gráfico da amostra no plano (100) com periodicidade 21 x 21 em função da temperatura.....58

Figura 5.13 - Gráfico da amostra no plano (311) com periodicidade 21 x 21 em função da temperatura.....59

Figura 5.14 - Gráfico da amostra no plano (100) com periodicidade 6 x 6 em função da temperatura.....59

Figura 5.15 - Gráfico da amostra no plano (311)A com periodicidade 6 x 6 em função da temperatura.....60

Figura 5.16 - Gráfico tipo Arrhenius das amostras nos planos (100) e (311)A com periodicidade 6 x 6.....62

Figura 5.17 - Gráfico tipo Arrhenius das amostras com periodicidade 6 x 6 de face B.....63

Figura 5.18 - Gráfico tipo Arrhenius das amostras com periodicidade 6 x 6 de face A. 63

Figura 5.19 - Gráfico da energia de ativação em função da periodicidade.....65

Figura 5.20 - Gráfico da energia de quenching em função da periodicidade.....65

Figura 5.21 – Energias dos picos de emissão em função da temperatura para as amostras crescidas no plano (100).....66

Figura 5.22 – Energias dos picos de emissão em função da temperatura para as amostras crescidas no plano (311)B.....67

Figura 5.23 – Energias dos picos de emissão em função da temperatura para as amostras crescidas no plano (311)A.....67

Figura 5.24 – Comparação do dados experimentais com duas curvas teóricas para a super-rede com periodicidade 21 x 21 no plano (100).....68

Figura 5.25 – Comparação do dados experimentais com duas curvas teóricas para a super-rede com periodicidade 21 x 21 no plano (311)A.....69

Figura 5.26 – Comparação do dados experimentais com duas curvas teóricas para a super-rede com periodicidade 21 x 21 no plano (311)B.....69

Figura 5.27 – Comparação do dados experimentais com duas curvas teóricas para a super-rede com periodicidade 6 x 6 no plano (100).....70

Figura 5.28 – Comparação do dados experimentais com duas curvas teóricas para a super-rede com periodicidade 6 x 6 no plano (311)A.....70

Figura 5.29 – Curvas dos modelos propostos (eq. (5.1) e Varshini).....72

Figura 5.30 – Gráfico mostrando as curvas de varshini e de contribuição de fônons juntamente com os dados experimentais da amostra 6 x 6 no plano (211)B.....73

Figura 5.31 – Gráfico mostrando as curvas de varshini e de contribuição de fônons juntamente com os dados experimentais da amostra 6 x 6 no plano (511)B 74

Figura 5.32 – Gráfico mostrando as curvas de varshini e de contribuição de fônons juntamente com os dados experimentais da amostra 6 x 6 no plano (711)B.....74

Figura 5.33 – Gráfico mostrando as curvas de varshini e de contribuição de fônons juntamente com os dados experimentais da amostra 5 x 5 no plano (100).....75

Figura 5.34 – Gráfico mostrando as curvas de varshini e de contribuição de fônons juntamente com os dados experimentais da amostra 5 x 5 no plano (311)B.....75

Figura 5.35 – Energia do pico em função da temperatura para os dados experimentais da amostra (311)A 6 x 6 e o modelo de contribuição de fônons.....76

Figura 5.36 – Largura de linha a meia altura do pico em função da temperatura para a super-rede de periodicidade 5 x 5.....78

Figura 5.37 – FWHM em função da temperatura para a super-rede de periodicidade 6 x 6.....78

Figura 5.38 – FWHM em função da temperatura para a super-rede de periodicidade 21 x 21.....79

Figura 5.39 – Representação esquemática do potencial na interface devido à rugosidade e a ativação térmica ocasionando a localização excitônica.....80

Figura 5.40 – PL em função da temperatura para a amostra 14 x 14 (311)A.....81

Figura 5.41 - Espectro de PLE da super-rede com periodicidade 21 x 21 no plano (100) com o detector em 3 diferentes posições de energia da linha de PL.....82

Figura 5.42 – Resultado de PLE para a super-rede de periodicidade 21 x 21 no plano (311)A tomado com o detector posicionado em três diferentes pontos de energia da linha de PL.....82

Figura 5.43 – Espectros de PLE e PL para as amostras 21 x 21 no plano (100), (311)A e B.....83

Figura 6.1 – Imagem de uma super-rede de $(GaAs)_7(AlAs)_7$, obtida por microscopia eletrônica de transmissão.....88

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 – Relação das amostras estudadas.....36

Tabela 5.1 – Resumo dos resultados para amostras 6 x 6 com face B.....64

Tabela 5.2 – Resumo dos resultados para amostras 6 x 6 com face A.....64

Tabela 5.3 – Parâmetros obtidos com o modelo de contribuição de fônons para amostras com periodicidade 6 x 6 e 21 x 21. 72

Tabela 5.4 – Parâmetros obtidos com o modelo de contribuição de fônons para amostras com periodicidade 6 x 6 e 5 x 5.....76

Lista de Abreviaturas e Siglas

MBE – Epitaxia por feixe molecular, "Molecular Bean Epitaxy"

PL – Fotoluminescência, "Photoluminescence"

PLE – Fotoluminescência de excitação, "Excitation Photoluminescence"

FWHM – Largura de linha, "full width at half-maximum"

ML – Monocamada, "monolayer"

QDs – Pontos quânticos, "quantum dots"

QW – Poço quantico, "poço quântico"

RHEED – Difração de elétrons de alta energia, "Reflection high-energy electron difraction"

UAV – Ultra-alto vácuo

Lista de Símbolos

a_0 – Parâmetro de rede

d – Distância interplanar

E_A – Energia de ativação

E_g – Energia do "gap"

E_Q – Energia de amortecimento

$\vec{g}$ - Vetor da rede recíproca

m* - Massa efetiva

ϑ - Ângulo de Laue

λ - Comprimento de onda

μ - Massa reduzida

(N11) – planos com alto índice Miller

HH – Banda buracos pesados

LH – Banda buracos leves

E_g* - "gap" óptico

K – Vetor de onda

k – Vetor momento

L_w – Largura do poço

R_{exc} – Raio do éxciton

T – Temperatura

θ_B – Temperatura do fônon acústico

RESUMO

O objetivo principal deste projeto foi o estudo das propriedades ópticas de estruturas semicondutoras do tipo super-redes, formadas a partir da heteroestrutura de GaAs/AlAs, crescida através da técnica de Epitaxia por Feixe Molecular.

No trabalho apresentamos estudos feitos em super-redes do tipo $(GaAs)_n/(AlAs)_n$, crescidas em substratos semi-isolantes e orientados nas direções (100) e (n11) com n=1,2,3,5,7 e nas polaridades A e B. Para cada periodicidade (n x n), as estruturas foram crescidas simultaneamente num mesmo porta amostra e sob as mesmas condições.

As amostras foram estudadas através das técnicas de fotoluminescência a baixa temperatura e em função da temperatura. São apresentados também resultados preliminares de um estudo feito com a técnica de fotoluminescência de excitação. A técnica de difração de elétrons de alta energia foi utilizada durante o crescimento epitaxial para aferição da periodicidade da estrutura. A eficiência quântica, a posição do pico de luminescência estão fortemente correlacionados com a direção de crescimento. As medidas de fotoluminescência em função da temperatura mostram também um decréscimo anômalo da largura de linha.

A partir dos resultados ópticos foi proposta a formação de microestruturas de mais baixa diemnsionalidade nos poços, formadas por flutuações nas interfaces (microrugosidades), e originárias do modo de crescimento adotado (sem interrupção nas interfaces). O comportamento óptico observado é semelhante ao de estruturas de mais baixa dimensionalidade (pontos quânticos). Este efeito é acentuado nas direções (311) e (211), devido à própria morfologia da superfície.

ABSTRACT

The main objective of this work was the study of the optical properties of semiconductors superlattices, formed by the $(GaAs)_n/(AlAs)_n$ heterostructure, and grown by technique of Molecular Beam Epitaxy.

In the work, we presented studies in $(GaAs)_n/(AlAs)_n$ superlattices, grown on semi-insulating substrates oriented in planes (100) and (n11) with n=1, 2, 3, 5, 7 and in the polarities A and B. For each periodicity (n x n), the structures were simultaneously grown in a same sample holder, and under the same conditions.

The samples were studied by the photoluminescence techniques at low temperature and in function of the temperature. Preliminares results of a study done with the technique of excitation photoluminescence are also presented. The technique of high energy eletron difraction was used during the epitaxial growth for the monitoring of the periodicity of the structure. The quantum efficiency and the positions of the luminescence peak are strongly correlated with the growth direction. The photoluminescence measures in function of the temperature also show an anomalous decrease in linewidth.

The analyses of the optical results shown the possibility of low dimension microstructures formation in the wells, due to the interfaces fluctuations, and related with the growth mode (without interruption at the interface). The observed optical behavior is similar to the observed in the structures of lower dimensionality (quantum dots). This effect is accentuated in the plans (311) and (211), due to the morphology of the surface.

Capítulo 1
Introdução

Durante os anos 90, o estudo de heteroestruturas a base de GaAs crescidas em substratos na direção [311] através de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE), tem atraído muita atenção devido à dependência de suas propriedades ópticas e elétricas com a orientação, características tais, não encontradas em estruturas similares e crescidas sobre substratos na direção (100). Dentre estas propriedades podemos destacar: a anisotropia[1,2] óptica, e alta mobilidade de buracos[3,4]. Também foi verificado que a dopagem do tipo p pode ser obtida usando o silício como dopante, a partir de filmes crescidos em substratos (311)A[5,6], criando a possibilidade da obtenção de um dispositivo opto-eletrônico totalmente dopado com Silício.

Notzel e colaboradores[1,7] verificaram a possibilidade da síntese direta de heteroestruturas de GaAs/AlAs com interfaces rugosas sobre substratos de GaAs na direção [311]A crescidas por MBE. A rugosidade na superfície foi atribuída à alta energia associada à superfície na direção [311]A[1]. Baseado em um estudo usando somente fotoluminescência em função da temperatura (PL), Xu e colaboradores[8] verificaram que esta rugosidade pode resultar na localização excitônica contrariando o verificado por Notzel e colaboradores[1]. Hsu e colaboradores[9] verificaram, com base em suas observações da interface através de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) que a ocorrência de rugosidade na interface não é intrínseca à [311]A e sim devido a deficiência de arsênio durante o processo de crescimento, fato este bem conhecido em crescimento pela técnica de MBE. Os mesmos autores[10] (usando difração de raio-X de alta resolução (XRD)) mais tarde mostraram que uma qualidade cristalina similar podia ser obtida em super-redes de GaAs/AlAs crescidas em substratos de GaAs nas direções [100] e [311]. Um estudo realizado por Wassemeier e colaboradores[11] no crescimento in situ de GaAs na direção [311]A,

utilizando-se de microscopia de tunelamento (STM) revelou também ser a superfície (311)A lisa. Tal verificação[11] sugeriu que o proposto por Notzel e colaboradores[1] é energeticamente desfavorável. Estas evidências presentes na literatura sugerem que o estudo das propriedades ópticas e elétricas de estruturas semicondutoras obtidas em superfícies (311) é ainda uma área com muitos pontos em aberto.

Com relação ao material AlAs, sua estrutura é particularmente interessante, devido a uma série de razões. Primeiro sua estrutura de banda é muito similar à do silício, no entanto o mínimo da banda de condução do AlAs está no ponto X da zona de Brillouim, 84,5% abaixo em energia do que o ponto Γ. Isto pode levar à comparação de dispositivos a base de silício do tipo metal-óxido-semicondutor, com heteroestruturas deste material, devido a similaridade na estrutura de bandas. Além do que, as propriedades de AlAs estão correlacionadas às propriedades do $Al_xGa_{1-x}As$.

Dependendo da espessura da camada de GaAs numa estrutura com AlAs, dois tipos de recombinação de portadores foto-excitados são possíveis. Para camadas de GaAs com uma espessura da ordem de 35Å, a recombinação do par elétron-buraco acontece na própria região do GaAs. Este tipo de recombinação é do tipo I. Já para camadas de GaAs menores que 35Å, o mínimo da banda de condução do GaAs (ponto Γ) tem uma energia maior que a do vale X do AlAs, fazendo com que os elétrons foto-excitados relaxem para a região do AlAs, ocorrendo posteriormente a recombinação, do tipo II, sendo que os tempos de vida destas transições são várias ordens de magnitude maiores que as do tipo I[63]. Se o material do poço na estrutura for substituído pela liga ternária de $Al_xGa_{1-x}As$ com $x \sim 0.4$, sempre teremos a recombinação do tipo II, fato ainda estudado com relação as características desta estrutura (largura do poço e concentração de Alumínio).

Com relação ao crescimento das super-redes de GaAs/AlAs, a orientação cristalográfica do substrato tem também um papel muito importante na epitaxia por feixe molecular (MBE). Quando compostos III – V são crescidos em substratos III – V por MBE, a orientação do substrato influencia consideravelmente no processo de incorporação dos dopantes intencionais como o Silício e não intencionais como o Carbono, bem como na formação da interface. A qualidade da interface é um fator importante, uma vez que uma interface real possui rugosidades, afetando assim as energias de confinamento do éxciton. O aferimento da qualidade

das heteroestruturas bem como das interfaces pode ser feito de um modo não quantitativo através da técnica de fotoluminescência, técnica essa muito sensível também a impurezas e defeitos. Porém a análise dos resultados requer a formulação de algumas hipóteses que necessariamente necessitam de uma comprovação através de outras técnicas de caracterização estrutural.

Através das considerações realizadas anteriormente, o trabalho realizado teve como objetivo caracterizar super-redes de GaAs/AlAs através de técnicas de fotoluminescência. O trabalho foi elaborado em seis capítulos e apresentados na seguinte ordem:

- No capítulo 2 tratamos das noções básicas de super-redes crescidas por MBE e da influência da orientação do substrato no crescimento epitaxial de heteroestruturas.
- No capítulo 3 descrevemos as principais propriedades de super-redes semicondutoras responsáveis pelos espectros por nós obtidos, bem como os efeitos da temperatura e rugosidade na largura de linha dos espectros.
- Nos capítulos 4 e 5 mostramos e descrevemos os métodos utilizados para a caracterização das super-redes de GaAl/AlAs, bem como os resultados relacionados com as caracterizações feitas através da técnica de fotoluminescência.
- Finalmente no capítulo 6 tecemos as conclusões baseadas nos resultados experimentais, bem como a proposição de trabalhos que podem ser desenvolvidos e são decorrentes do trabalho por nós realizado.

Capítulo 2
Crescimento e Caracterização de Super-redes Semicondutoras

O objetivo deste capítulo é introduzir alguns conceitos relacionados com as características básicas de heteroestruturas semicondutoras, do tipo super-redes, e crescimento epitaxial através da técnica de epitaxia por feixes moleculares, necessários ao longo do desenvolvimento do nosso trabalho. É feito também um estudo da técnica de caracterização RHEED (difração de elétrons de alta energia), utilizada por nós como parâmetro de caracterização do período das super-redes estudadas. As propriedades do substrato (orientação) para o crescimento também são discutidas neste capítulo.

2.1 – Introdução

Para fabricar estruturas semicondutoras especialmente dimensionadas, e cujo crescimento é controlado em escala atômica, tecnologias sofisticadas de crescimento epitaxial foram e estão sendo desenvolvidas. O avanço destas tecnologias nos permitem obter heteroestruturas semicondutoras ultra-finas com camadas que chegam a espessuras atômicas. Um dos mais representativos métodos epitaxiais desenvolvidos é a epitaxia por feixe molecular MBE (molecular beam epitaxy), na qual Cho e Arthur[13] foram pioneiros. A epitaxia representa um método de crescimento de camadas de material cristalino a partir de um substrato de mesma estrutura. Após a inovação da tecnologia de MBE, uma grande variedade de tecnologias de crescimento e novos métodos de crescimento estão sendo propostos e aplicados a materiais com aplicações específicas. Esta área da ciência dos materiais ainda está se expandindo e avançando rapidamente, e grandes esforços estão sendo feitos para melhorar e otimizar o controle do crescimento destas estruturas. Muitos

aspectos interessantes desta área de pesquisa foram desenvolvidos posteriormente, mas suas idéias básicas podem ser encontradas nos trabalhos de Göbel e Ploog[14], Parker[15], e Ploog e Döhler[16].

2.2-Super-Redes Semicondutoras

Qualquer arranjo periódico de camadas semicondutoras pode ser considerada uma super-rede. Se um grande número de poços forem eventualmente espaçados através de barreiras largas, os estados eletrônicos devem ser essencialmente aqueles apresentados em poços quânticos isolados, e nós podemos nos referir a esta estrutura como uma estrutura de múltiplos poços quânticos (MQW). Se as barreiras entre as camadas forem suficientemente finas (como no acoplamento entre poços quânticos), os estados eletrônicos serão substancialmente diferentes; de fato teremos "minibandas" de estados, tal qual como dizemos "bandas" de estados quando nos

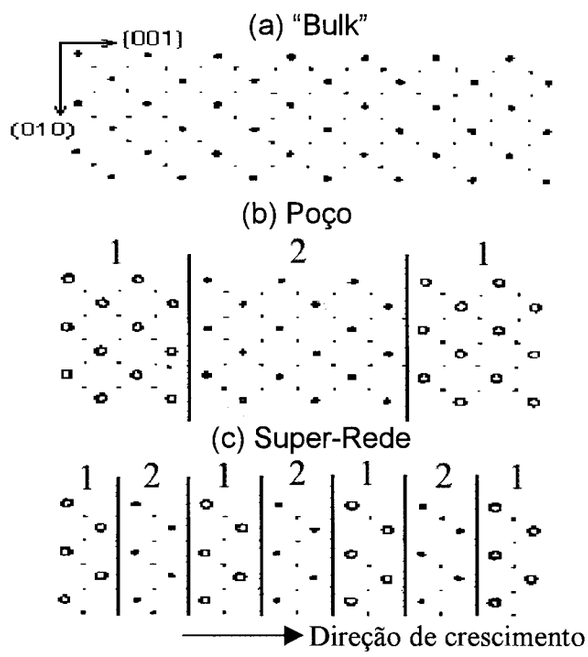

Figura 2.1– (a) Estrutura atômica de um bulk semicondutor, (b) um poço quântico, (c) e uma super-rede com estrutura cristalina zinc-blende.

referimos a uma rede regular de átomos ou moléculas. O potencial periódico pode ser introduzido por dopagem ou modulação composicional, isto é, há dois tipos básicos de super-redes, i) super-redes dopadas; ii) super-redes composicionais (no nosso trabalho utilizamos apenas o segundo caso). Na fig 2.1 são apresentados exemplos de heteroestruturas semicondutoras, obtidas a partir de modulação composicional, partindo-se de uma estrutura volumétrica de compostos binários.

Para um semicondutor binário, a célula unitária é formada por dois elementos, no caso de uma super-rede, a "célula-unitária" da "rede" é redefinida como sendo um período da estrutura.

Desde que nosso interesse é por compostos semicondutores dos grupos III-V, os pontos menores e sem preenchimento na figura 2.1 podem ser considerados como elementos de menor gap, no caso GaAs, enquanto que os pontos maiores correspondem a aqueles de maior gap, por exemplo AlAs. Estas heteroestruturas constituem poços quânticos com camadas do elemento de menor gap (E_g^W) com uma espessura total L_z, e as barreiras, que são camadas do elemento de maior gap (E_g^B) com largura total L_B. Embora a periodicidade artificial está ausente em (b), a espessura L_z do poço é muito fina, o que resulta em efeitos de confinamento.

O diagrama de energia potencial de um poço quântico e uma super-rede estão mostrados esquematicamente na figura 2.2. A diferença dos "gaps" (E_g^B - E_g^W) entre os poços e as barreiras é dividida dentro das bandas de condução e de valência, ΔE_C e ΔE_V, respectivamente. Para o material GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$, por exemplo, a relação da distância da banda de condução $Q_C = \Delta E_c / \left(E^B{}_g - E^W{}_g\right)$[50] de 0,6 ~ 0,7 é aceito, mas há ainda argumentos sobre o valor preciso até mesmo para tal poço. No caso de um poço isolado (a), estados confinados nas sub-bandas E_1, E_2, etc, são formados devido aos efeitos de confinamento, e localizados na região do poço. A função de onda envoltória da super-rede, porém, é delocalizada e se estende por todos os poços, isto devido aos estados confinados serem degenerados em energia e poderem se acoplar através das barreiras pelo "overlap" da função de onda.

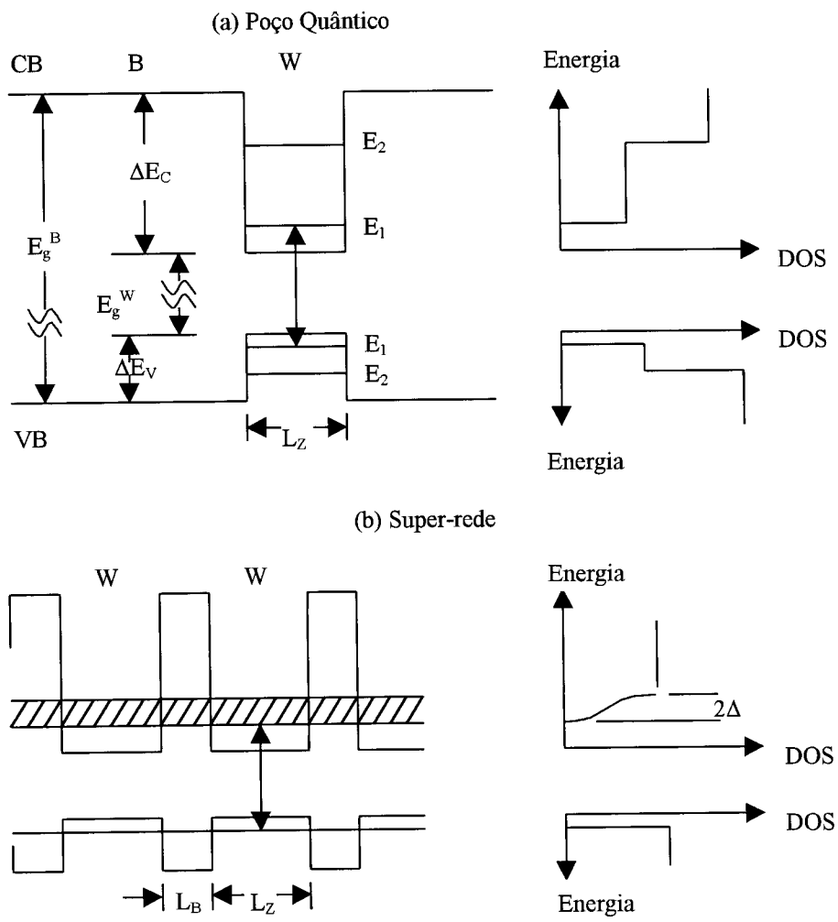

Figura 2.2 – Diagrama de energia potencial e da sub-banda de um poço quântico (a) e de uma super-rede (b). 2Δ significa a largura da mini-banda formada a partir do acoplamento de estados. (será visto com mais detalhes no próximo capítulo)

Os resultados de cálculos teóricos para a estrutura de bandas para elétrons e buracos pesados em uma super-rede de GaAs/AlAs estão mostrados na figura 2.3[18]. A largura pode ser dimensionada apropriadamente selecionando a espessura dos poços L_Z e das barreiras L_B assim como o "offset" das bandas. Comparando-se a mini-banda de elétrons, com a de buracos pesados, a largura da mini-banda de buracos pesados é muito mais estreita devido a sua massa efetiva ser muito maior que a do elétron. É importante notar que a largura da mini-banda pode ser ajustada através do valor de L_B.

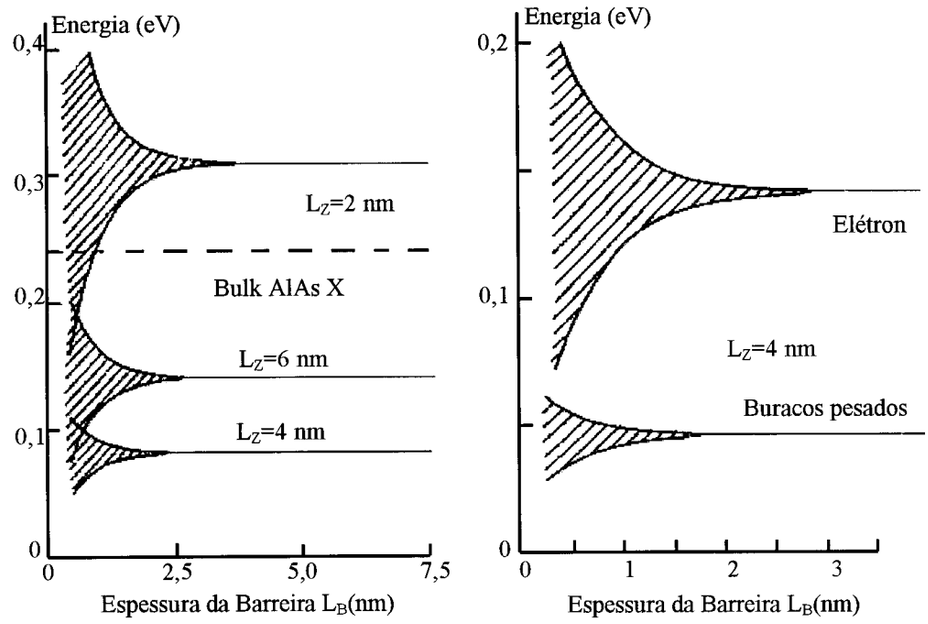

Figura 2.3[18] – Energias de confinamento e larguras das mini-bandas no ponto Γ para (a) elétrons e (b) elétrons e buracos em super redes de GaAs/AlAs.

De acordo com a classificação de Esaki[19], as estruturas de mini-banda em super-redes são divididas em dois tipos, chamados I e II como ilustra a figura 2.4. Para o tipo I o fundo da sub-banda de condução e o topo da sub-banda de valência estão posicionados na mesma camada semicondutora. Um conjunto típico de super-redes é a estrutura $Al_xGa_{1-x}As$-GaAs (com $x < 0,4$). Entre as estruturas do tipo II, representadas na figura 2.4, as bandas de condução e de valência, representadas em ambos os espaços, real e recíproco, apresentam elétrons e buracos confinados em camadas diferentes. A evidência óptica para o tipo II foi observada inicialmente por Dawson e colaboradores[20]. No sistema $Al_xGa_{1-x}As$-GaAs, a transição entre o cruzamento os mínimos direto e indireto, Γ e X respectivamente, é feito com adição de alumínio nos poços ou pelo estreitamento da largura dos poços.

As super-redes binárias de GaAs/AlAs são interessantes, porque ambos os tipos I e II podem ser estudados com o mesmo conjunto de materiais, bastando-se mudar a espessura dos poços e das camadas da barreira. Para esta

particular estrutura $(GaAs)_n$-$(AlAs)_n$ a transição do tipo II para o tipo I ocorre por volta de n=12 monocamadas (L_Z=L_B=3,5nm).

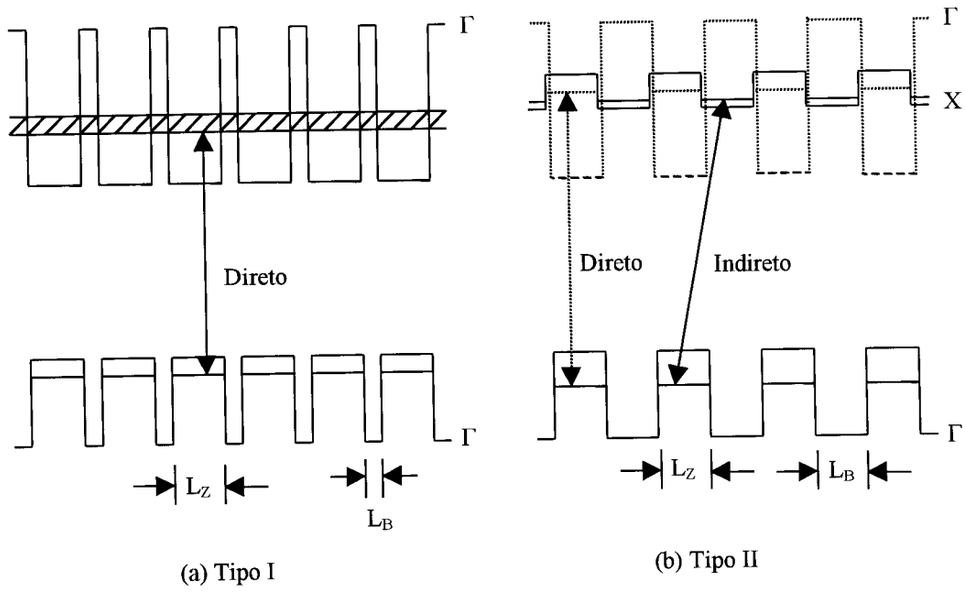

Figura 2.4 – Diagramas esquemáticos da energia de super-redes do tipo I (a) e tipo II (b).

2.3 – Crescimento Epitaxial por Feixe Molecular

A fabricação controlada de camadas de semicondutores de alta perfeição cristalina requer a aplicação de técnicas de crescimento epitaxial, isto é, crescimento de camadas orientadas sobre a superfície bem ordenada do cristal anfitrião (substrato). O ordenamento da célula unitária na camada que está sendo crescida é pré-determinado pela estrutura do cristal "anfitrião"(dito substrato). Técnicas de crescimento epitaxial tem sido refinadas intensivamente durante os últimos 20 anos, especialmente para materiais semicondutores do grupo III-V, as quais estão sendo intensivamente utilizados na fabricação de dispositivos opto-eletrônicos e dispositivos eletrônicos para utilização em alta freqüência. Dependendo das especificações científicas e tecnológicas, é utilizado um dos três métodos de epitaxia: de fase vapor, líquida ou de feixes moleculares.

EESC-USP

Epitaxia por feixes moleculares (MBE) é um método para fabricação de camadas cristalinas extremamente finas de semicondutores e metais, assim como também de estruturas artificiais formadas por camadas através de feixes moleculares ou atômicos[21,22]. As vantagens específicas, dessa técnica sofisticada, baseiam-se em que sólidos formados por camadas podem ser crescidos com precisão até o nível atômico. Camadas atômicas diferentes de um material podem ser manipuladas uma a uma. A figura 2.5 mostra esquematicamente o princípio básico da epitaxia por feixes moleculares para semicondutores dos grupos III-V GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}As$ e $In_xAl_{1-x}As$. O processo de crescimento é baseado na reação térmica de feixes moleculares não ionizados dos elementos constituintes, com um substrato de GaAs orientado, por exemplo, na direção [100]. Este substrato é aquecido a uma temperatura típica de 500-600 ^{O}C. Para esse intervalo de temperatura as espécies que estão chegando dos feixes moleculares podem reagir umas com as outras, e os átomos podem migrar suficientemente rápido para seus sítios na rede, minimizando assim a formação de defeitos. Os feixes moleculares são gerados pela evaporação dos elementos Gálio (Ga), Alumínio (Al), Índio (In) e Arsênio (As) em células de efusão. Os sistemas permitem ligar e desligar os feixes dentro de frações de segundo. Os feixes moleculares são diretamente direcionados ao substrato. Desse modo, estruturas refinadas formadas por camadas com variação de composição e/ou dopagem, podem ser depositadas sem nenhuma distorção do crescimento cristalino. As propriedades elétricas e ópticas (macroscópicas) da estrutura podem ser modificadas simplesmente por meio da escolha da composição e espessura correta das camadas.

Os conceitos básicos do processo de crescimento por MBE foram desenvolvidos primeiramente em meados dos anos 50 nos laboratórios *da Siemens Research* em Erlangen. Utilizando o método das três temperaturas, Günther[23] foi capaz de preparar as primeiras camadas estequiométricas de semicondutores III-V, InAs, InSb, GaAs sobre substratos de vidro.

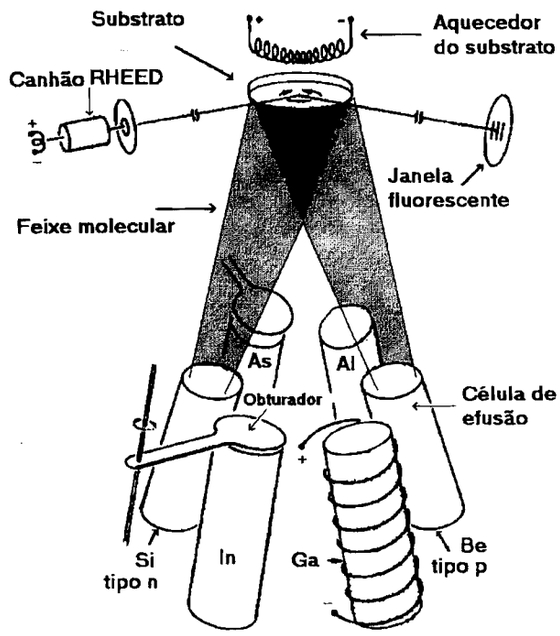

Figura 2.5 – Representação esquemática do processo de evaporação e deposição durante a epitaxia por feixe molecular dos compostos III-V.

A dificuldade específica para conseguir a estequiometria era que os elementos constituintes dos compostos III-V tem pressões de vapor muito diferentes, assim estes compostos mostravam uma decomposição considerável na sua temperatura de evaporação (evaporação incongruente). As primeiras camadas crescidas por Günther eram policristalinas, devido ao fato que foram depositadas sobre substratos amorfos. Além disso, as condições de vácuo de 10^{-3} Pa na câmara de reação, disponível à 40 anos, não eram adequadas para assegurar pureza razoável das camadas. A epitaxia por feixe molecular de camadas cristalinas de semicondutores surgiu aproximadamente 10 anos depois (em meados dos anos sessenta), quando Arthur[24] e Cho[25] no laboratório da *Bell* estudaram os aspectos fundamentais da interação de átomos de Ga e moléculas de As com substratos cristalinos de GaAs sob condições de ultra alto vácuo (UAV) (pressão base 10^{-9}Pa).

A propriedade característica da epitaxia por feixe molecular é sua baixa velocidade de crescimento, de aproximadamente um plano cristalino ou uma monocamada (isto é uma camada completa de Ga mais uma camada completa de As na superfície (100)) por segundo (~0,283 nm/s). A conseqüência importante dessa propriedade é que camadas monocristalinas podem ser crescidas átomo por átomo de

forma lisa, e em nível atômico. Assim, uma alta perfeição cristalina é atingida também para camadas extremamente finas.

As características mais importantes que a técnica de MBE oferece podem ser reunidas resumidamente da seguinte forma:

(i) Monocristais puros – crescimento em UAV e alta pureza dos fluxos dos feixes.

(ii) Formação de estruturas finas com mudanças estruturais abruptas nas interfaces, a temperaturas de crescimento relativamente baixas, impedindo interdifusão.

(iii) Camadas ultra-finas de espessura controlada – controle preciso dos fluxos dos feixes e velocidades de crescimento relativamente baixas.

(iv) Superfícies lisas para heteroepitaxia – mecanismo de crescimento fora do equilíbrio e baixa velocidade de crescimento.

(v) Superfície e condições de reação desejada – facilidade de análise *in situ*.

2.3.1 – Análise do Crescimento *in situ* - Oscilações RHEED

A disposição experimental de MBE é única entre os métodos de preparação de finas camadas epitaxiais, no sentido que torna possível o estudo do processo de crescimento *in situ*. Em particular a difração de elétrons de alta energia por reflexão (RHEED) permite medir diretamente as estruturas da superfície do substrato e da camada epitaxial já crescida. Esta técnica possibilita também a observação da dinâmica do crescimento por MBE. A geometria de espalhamento para a frente é apropriada para MBE devido ao fato que o feixe de elétrons incide de forma rasante (figura 2.6), ao passo que os feixes moleculares chegam quase normais ao substrato. Desta forma a técnica de RHEED pode ser denominada de uma técnica de análise superficial.

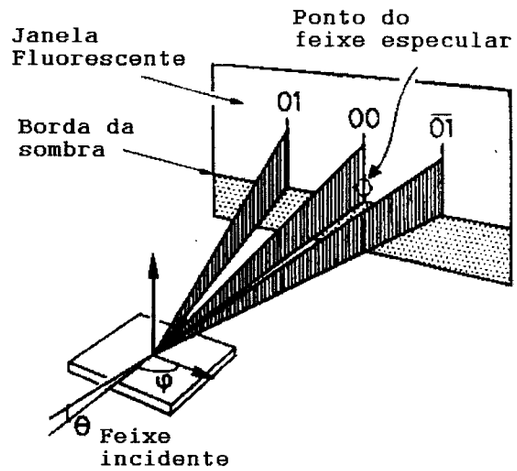

Figura 2.6 – Representação esquemática da geometria RHEED.

A geometria experimental do RHEED está ilustrada na figura 2.6. Elétrons com energia entre 5-40 keV incidem sobre o substrato com um ângulo oblíquo variável ($1^{\circ} \leq \theta \leq 5^{\circ}$). A difração do feixe primário de chegada conduz ao aparecimento de padrões de linhas de intensidade modulada, normal à borda da sombra. Esta difração está superposta a um fundo bastante uniforme o qual é uma conseqüência dos elétrons espalhados inelasticamente.

Levando-se em conta a energia dos elétrons, o comprimento de onda de De Broglie está no intervalo de ~ 0,17-0,06 Å e a penetração do feixe na superfície é pouca, ficando restrita às camadas mais externas.

A maioria dos aspectos geométricos do padrão de difração podem ser interpretados com base num modelo de espalhamento de penetração limitado, isto é, um modelo que é cinético no sentido da difração. Uma análise detalhada da intensidade do feixe difratado, particularmente a forma na qual ela muda com o ângulo incidente (θ na figura 2.6), poderia em princípio permitir uma determinação exata da estrutura completa da célula unitária superficial. No entanto, tem sido demonstrado por muitos experimentos que o feixe incidente penetra mais profundo no sólido e consequentemente, fortes efeitos de espalhamentos múltiplos dominam o processo de difração (efeito dinâmico no sentido da difração). Estes processos dinâmicos transferem intensidade espalhada entre os feixes, isto é, entre o feixe de ordem fracionária e o feixe especular, ou entre as ressonâncias superficiais e o feixe

especular. Isto significa que deve-se ter cuidado quando se interpreta a intensidade e a largura aparente das características difratadas.

O modelo mais simples para entender a interferência de elétrons é aquele no qual o cristal é formado como uma família de planos[26]. Eles são definidos por uma distância interplanar d e são estendidos através dos átomos da rede (vide fig 2.7). Os planos também refletem as ondas de elétrons como se fossem espelhos planos. A diferença de caminho tem que ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ para obter máximos de difração. Isto leva à equação de Bragg:

$$2d\operatorname{sen}\theta = n\lambda \tag{2.1}$$

como relação fundamental para ângulos de difração possíveis (ângulos de Laue) $\vartheta=2\theta$ entre a direção do feixe de elétrons incidente $\vec{k}_0$. O ângulo θ é chamado de ângulo de Bragg e o inteiro n denota a ordem da difração.

As direções dos feixes $\vec{k}_0$ e $\vec{k}_1$ podem ser consideradas como os vetores de ondas, assim $k = k_0 = 1/\lambda$. Fazendo uso do conceito de rede recíproca, a equação de Bragg (equação(2.2)) pode ser transformada na equação de Laue:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g} \tag{2.2}$$

em que $\vec{g}$ é um vetor arbitrário da rede recíproca.

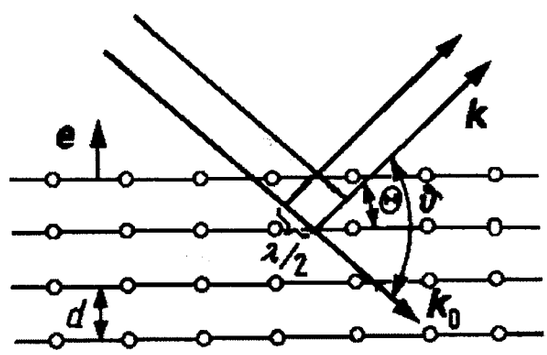

Figura 2.7 – Reflexão das ondas de elétrons nos planos da rede.

Essa equação vetorial é equivalente as três condições escalares que representam o cristal tridimensional.

Reduzindo a simetria translacional da rede para duas (ou uma dimensão), isto é, a difração de planos ou fios, respectivamente, só tem que ser satisfeitas duas (ou uma condição escalar) da equação de Laue (equação 2.2).

Qualquer redução de simetria da periodicidade do cristal conduz a modificações na sua rede recíproca. Por exemplo, para uma rede recíproca em duas dimensões, um terceiro vetor arbitrário é fixado perpendicularmente à superfície, a rede recíproca de estruturas superficiais de duas dimensões podem ser consideradas como um contínuo de barras na rede perpendicular à superfície.

É possível explorar as dinâmicas de crescimento por MBE através do controle das variações temporais na intensidade do padrão de RHEED. Quando o crescimento por MBE é iniciado, a intensidade das características do RHEED mostra um comportamento oscilatório, o qual está diretamente relacionado a velocidade de crescimento[27]. Isto tornou-se rotina para calibrar fluxos de feixe e controlar a composição da liga e a espessura dos poços quânticos e das camadas das super-redes. Dados relacionados a difusão superficial, mecanismo de crescimento de cristais e incorporação de dopantes tem sido obtidos através dos estudos das oscilações da intensidade do RHEED.

A partir das propriedades dinâmicas do RHEED mostramos a seguir na figura 2.8 o comportamento da intensidade do padrão RHEED durante o crescimento de camadas epitaxiais de GaAs (material "bulk") e de um período de uma super-rede de $(GaAs)_6(AlAs)_6$ (vide figura 2.9), utilizada no trabalho desenvolvido. A determinação exata da periodicidade da estrutura é fundamental nas análises das propriedades ópticas. Estes resultados foram obtidos pelo Dr. N. Moshegov, responsável pelo crescimento de uma parte das amostras utilizadas neste trabalho.

No caso de crescimento de heteroestruturas sem interrupção, a transição na interface é feita de maneira abrupta. É bem sabido que este tipo de crescimento favorece o aparecimento de microrugosidades na interface de compostos de GaAs/AlAs. Com a interrupção na superfície o material depositado tende a migrar na superfície, de forma a suavizá-la.

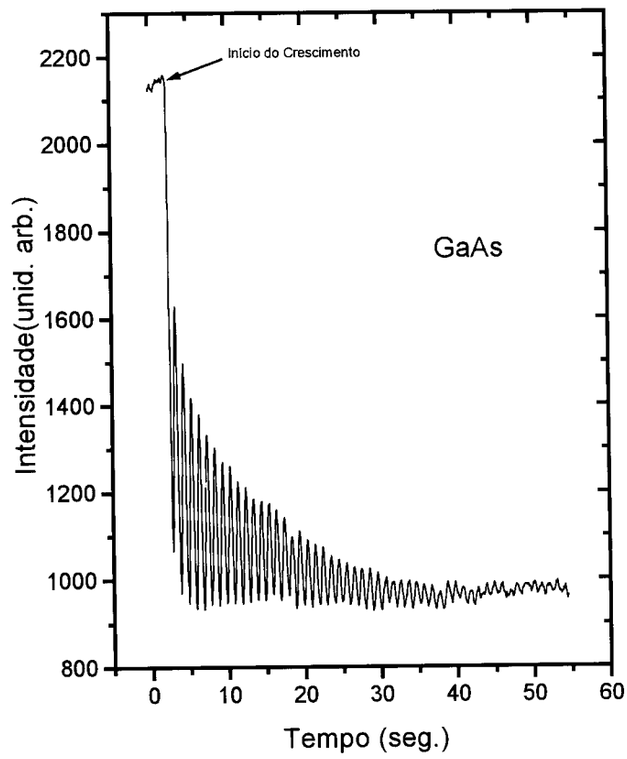

Figura 2.8– Oscilações do padrão RHEED obtido a partir do crescimento de um filme de GaAs na direção [100].

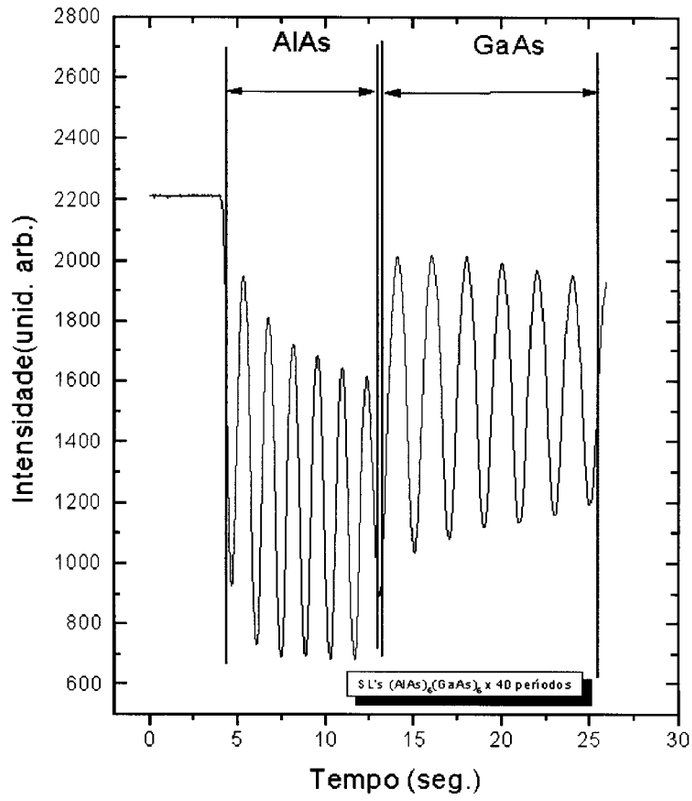

Figura 2.9– Período de uma super-rede de $(GaAs)_6(AlAs)_6$. Não há interrupção do crescimento na interface.

Observa-se que o período da super-rede da figura 2.9 corresponde a exatamente 6 oscilações do padrão (tanto para o GaAs quanto para o AlAs), o que significa exatamente 6 monocamadas de material.

2.3.2 – Orientação do Substrato no Crescimento Epitaxial

A orientação cristalográfica do substrato tem um papel muito importante no crescimento de heteroestruturas em MBE. Quando compostos III-V são crescidos em substratos III-V por MBE, a orientação do substrato influencia consideravelmente no processo de incorporação dos dopantes. Isto envolve tanto os dopantes introduzidos intencionalmente como Silício no GaAs e em heteroestruturas

de $Al_xGa_{(1-x)}As/GaAs$[21-23], assim como também as contaminações incorporadas não intencionalmente como o Carbono no GaAs[23-24].

A orientação da superfície do substrato influencia também as propriedades ópticas e elétricas do GaAs[25] e das heteroestruturas de AlGaAs/GaAs[23] e de diferentes orientações do substrato[28], e também na compensação elétrica dos dopantes introduzidos dentro da heteroestrutura [22,29]. Desorientações introduzidas na superfície do substrato provocam degraus, mudando assim o mecanismo de crescimento.

Como outro exemplo da influência na orientação do substrato no crescimento por MBE, pode ser considerado os dados experimentais ligados ao crescimento de materiais polares sobre não polares[30-32]. Quando um semicondutor (como GaAs) é crescido sobre um substrato semicondutor não polar de estrutura cristalina similar (como Si ou Ge), novos fenômenos físicos aparecem , os quais não estão presentes no crescimento heteroepitaxial de um composto III-V sobre outro. Estes fenômenos são: (i) desordem da anti-fase no lado do composto da interface[31], (ii) carência de neutralidade elétrica na interface[36] e (iii) troca de dopagem[32,33].

O material GaAs pertence ao grupo espacial cúbico F43*m* que carece de centro de simetria, isto é, tem estrutura de zincblende. Ela é a mesma que a da estrutura de diamante, exceto que dois átomos estão presentes: cada átomo de Ga (Grupo III) tem quatro átomos de As (grupo V) como vizinhos mais próximos, e *vice versa*. A ligação dos compostos III-V é covalente com orbitais sp^3 hibridisados em ordem tetraédrica, ligando as duas espécies atômicas. Assim a estrutura cristalina do GaAs pode ser considerada como uma rede de ligações na direção <111>, juntando alternadamente átomos da Ga e As no espaço.

A identificação cristalográfica das duas superfícies diferentes é uma questão de convenção, por exemplo o lado A pode ser especificado como superfície (111) e o lado B como superfície $(0\bar{1}\bar{1})$, ou *vice-versa*. No entanto, a maioria dos trabalhos não tem adotado essa convenção para GaAs, ou de fato para nenhum composto III-V.

A maior parte dos autores utiliza a face (111)A ou face (111)B como sistema de identificação adequado, onde A ≡ átomo do grupo III e B ≡ átomo do grupo V, apesar que essa convenção é uma utilização incorreta dos símbolos cristalográficos.

Os fatos experimentais mencionados no início desta seção, podem ser analisados pela geometria das ligações químicas na superfície do substrato para diferentes orientações cristalográficas do cristal com a mesma estrutura. Antes de apresentar a geometria das ligações superficiais para algumas orientações do GaAs, vamos observar qual é a posição espacial dos diferentes planos(fig. 2.10) [34]. Com o objetivo de ter uma idéia da situação geométrica, a seção transversal do cristal do GaAs vista ao longo da direção $[0\bar{1}\bar{1}]$ é mostrada na figura 2.10[35].

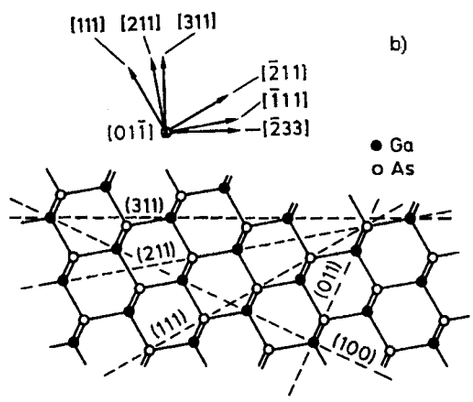

Figura 2.10 – Representação esquemática da seção transversal do cristal do GaAs vista ao longo da direção $[0\bar{1}\bar{1}]$. Os planos (100), (111), (011), (211) e (311) estão identificados em.

A figura 2.11 mostra esquematicamente a geometria das ligações superficiais para algumas das orientações do GaAs[21,22,36,37]. É bem conhecido que cada átomo da superfície (100) tem uma ligação pendente dupla e que cada átomo da superfície (111) tem uma ligação pendente simples. Para orientações entre (100) e a (111), as superfícies são compostas de sítios com ligações pendentes simples e de sítios com ligações pendentes duplas.

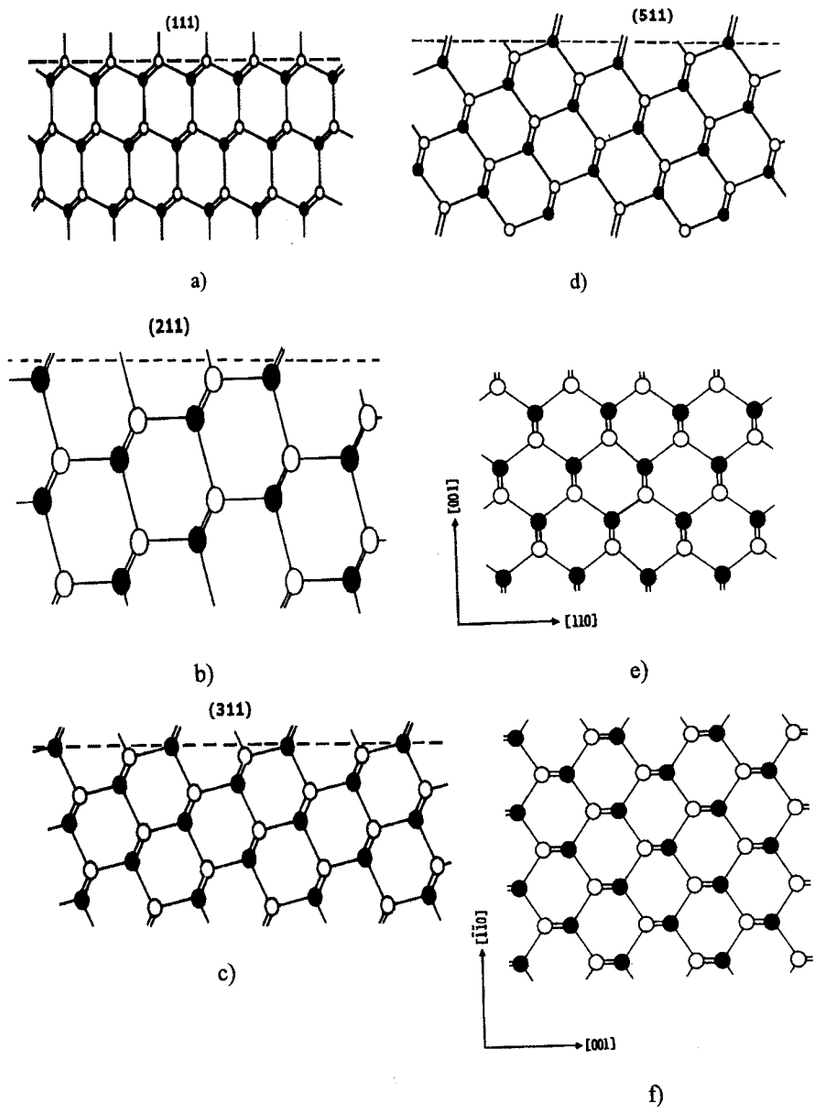

Figura 2.11 – Representação esquemática da geometria das ligações superficiais do GaAs para diferentes orientações. O átomo branco representa o Ga e o átomo preto representa As. Planos (111) e (311) são vistos ao longo da $[0\bar{1}\bar{1}]$, enquanto os planos (211) e (511) ao longo de $[0\bar{1}\bar{1}]$.

Devido a isso, a superfície dessas orientações é parcialmente similar a (100) e a (111). No caso da superfície (211) existem duas vezes mais sítios em ligações pendentes simples que sítios com ligações pendentes duplas. Portanto, as propriedades superficiais (111) predominam sobre as (100). A superfície (311) consiste de densidades iguais de sítios com ligações simples e duplas. Portanto , as

componentes (111) e (100) são igualmente preponderantes. Para a orientação (511) e planos com índices maiores, as ligações pendentes duplas do tipo (100) superam as ligações pendentes simples do tipo (111). Assim as propriedades superficiais (100) predominam nestas superfícies.

O crescimento por MBE na orientação (100) ocorre principalmente por meio de nucleações em duas dimensões e propagação de degraus, e é aceito que o mecanismo de crescimento borda-terraço-degrau (*step-terrace-kink)* pode descrever muito bem o crescimento do cristal. Para qualquer outra orientação entre (100) e (111), a superfície vai exibir terraços (100) e rampas (111) (átomos de borda no degrau).

Para compostos semicondutores III-V, o átomo do grupo III da borda no degrau da superfície (n11)A, tem uma afinidade muito baixa para impurezas e para incorporação de defeito, pois sua ligação pendente está desocupada. No entanto, se o átomo da borda no degrau fosse um átomo do grupo V na superfície (n11)B, tal como As, os dois elétrons de valência não ligados estarão como um único par e tornar-se-ão muito reativos. Este par tem uma alta afinidade a certas impurezas e defeitos[37].

2.4 – Semicondutores do Grupo III-V utilizados em Super-redes

Materiais semicondutores, que são atualmente usados para fabricar estruturas de super-rede, podem ser divididos por grupo de elementos: IV, III-V e II-VI. Enquanto os semicondutores do grupo III-V tem sido amplamente estudados, heteroestruturas do grupo IV tais como Si_xGe_{1-x} são muito mais difíceis de serem produzidas devido a alta incompatibilidade das redes. Não obstante, a modificação de tensão da estrutura de sub-banda é interessante nestas estruturas quânticas e tem atraído muita atenção. Heteroestruturas semicondutoras do grupo II-VI tem recebido recentemente grande atenção por causa do interesse na emissão de luz azul. A fig. 3.6 mostra a relação entre a constante de rede e a energia do "gap" para semicondutores típicos pertencentes aos grupos IV e III-V. Estes semicondutores, particularmente os do grupo III-V, são importantes para aplicações em muitos dispositivos opto-eletrônicos. Materiais excelentes estão a disposição hoje com alta pureza e baixa densidade de defeitos, que permitem a preparação de super-redes de alta qualidade.

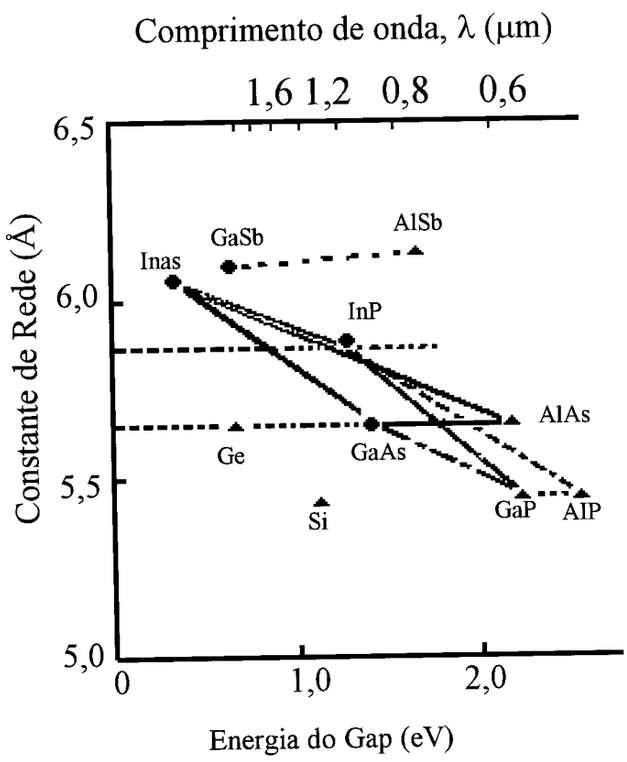

Figura 2.12[18] – Energia do "gap" X constante de rede para semicondutores III – V e IV a temperatura ambiente.

Um mérito distinto do sistema GaAs/AlAs é que a diferença da constante de rede do GaAs e do AlAs é muito pequena (0,15% de incompatibilidade) apesar da natureza altamente corrosiva do AlAs. Em adição, a diferença entre seus coeficientes de expansão térmica também é muito pequena. Super-redes semicondutoras podem também ser divididas quanto a compatibilidade do parâmetro de rede do substrato das camadas epitaxiais. Para preparar uma amostra de super-rede de alta qualidade de uma maneira reprodutível, é muito importante ter um bom substrato que possa ser usado para o crescimento. Esta condição limita a escolha prática de materiais semicondutores usados para super-redes. Dois tipos de substratos, GaAs e InP, são predominantemente usados (veja linhas pontilhadas na figura 2.12[18]).

Substratos heteropolares são mais difíceis para o crescimento devido ao complicado mecanismo de crescimento epitaxial. Além de camadas de $Al_xGa_{1-x}As$, o crescimento de camadas heteroepitaxiais $In_x(Al_yGa_{1-y})_{1-x}P$, que são úteis para

aplicações do tipo lasers de curto comprimento de onda, são possíveis sobre substratos de GaAs. O ternário $In_xGa_{1-x}P$ e $In_xAl_{1-x}P$ compatível com GaAs mostra uma ordem espontânea na sub-rede do grupo III.

Estas são super-redes naturais, que dependem das condições de crescimento e orientação do substrato. $In_xGa_{1-x}As/InP$ bem como $In_xGa_{1-x}As/In_xGa$ casados com substrato de InP são também bastante investigados.

Heteroestruturas quânticas, tais como as citadas aqui, são importantes para lasers e moduladores que operam na região de 1,5 μm. Super-redes usando estes materiais possuem as seguintes vantagens:

(i) o substrato de InP é transparente para uma faixa grande de comprimentos de onda de interesse nestes materiais;

(ii) parâmetros de interesse (comprimento de onda, massa efetiva, distância de banda, etc.) podem ser selecionados por escolha dos parâmetros do material de "bulk" e os efeitos de tensão.

Capítulo 3
Propriedades Eletrônicas de Super-redes Semicondutoras

Este capítulo tem como objetivo introduzir alguns conceitos relacionados com as propriedades eletrônicas de heteroestruturas semicondutoras, e relacioná-los com suas propriedades ópticas. Os principais resultados aqui obtidos e discutidos serão utilizados na análise dos resultados (capítulo 5).

As discussões feitas para os efeitos da rugosidade, desordens na liga e efeitos da temperatura nas transições excitônicas, são feitas para poços quânticos, porém os resultados podem ser utilizados para uma análise qualitativa das propriedades ópticas das super-redes analisadas.

3.1 – Introdução

Um modelo simples para o entendimento básico de super-redes, e que funciona muito bem quando o acoplamento não é muito forte entre os poços é o chamado modelo de "tight-binding". Este modelo segue exatamente a aproximação usada algumas vezes para analisar estados eletrônicos e bandas em um cristal. A única diferença é que neste caso, utiliza-se a função de onda dos estados do poço.

Sabemos da física do estado sólido elementar que a função de onda em um potencial periódico é descrita pela forma de Bloch:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}), \tag{3.1}$$

em que $u_k(\mathbf{r})$ tem a periodicidade da rede cristalina. Em outras palavras, a função de onda eletrônica, $\psi_k(\mathbf{r})$, é o produto da função de onda de uma "célula unitária", $u_k(\mathbf{r})$, que é a mesma para toda unidade de célula, multiplicada por uma onda plana, $\exp(i\mathbf{k}.\mathbf{r})$. O teorema de Bloch assume que a onda no cristal deve obedecer condições periódicas de contorno. No caso de uma super-rede, a função envoltória deve ter a

forma de Bloch, porque deve ser uma solução do potencial periódico. A aproximação do modelo de "Tight-binding" afirma que, devido ao acoplamento, que é assumido ser fraco entre os poços, a função da "célula unitária" será tomada como sendo a função atômica não perturbada. No caso de super-redes a função da "célula unitária" será a mesma de um poço isolado. Isto é equivalente a assumirmos que os outros estados tem energias diferentes e possuem diferentes formas da função de onda, e haverá assim uma superposição desprezível destes nos resultados finais. Toma-se então como base de auto-funções as funções do poço isolado para cada um dos poços na super-rede.

A propósito de notação, presumimos estar trabalhando com N períodos de nossa super-rede, e escreveremos a função de onda envoltória na forma de Bloch como:

$$\psi_k(z) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp(iKz_j)\psi_{iw}(z - z_j) \tag{3.2}$$

em que, z_j é a posição do centro de um dado poço na super-rede, e $\psi_{iw}(z)$ é a função de onda do "poço isolado". O vetor de onda K pode assumir os seguintes valores:

$$K = \frac{2m\pi}{Na_{sl}}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm \frac{N}{2} \tag{3.3}$$

em que a_{sl} é o período da super-rede.

O Hamiltoniano para nosso problema é uma extensão simples do Hamitoniano de um poço simétrico acoplado, exceto que nós agora adicionamos potenciais a cada um dos poços na super-rede. Temos então uma super-rede com "N poços"

$$H = \frac{-h^2}{2m_{eff}} + V_1 + V_2 + \ldots + V_N \tag{3.4}$$

Para resolver o Hamiltoniano acima usamos qualquer uma das funções de Bloch. Assim, temos para a energia E_K o valor:

$$E_K = \int \psi_K^*(z) H \psi_K(z) dz \tag{3.5}$$

Substituíndo a função de onda da equação (3.2), na equação anterior, temos:

$$E_K = \frac{1}{N}\sum_j\sum_p \exp[iK(z_j - z_p)]\int \psi_{iw}(z - z_p)H\psi_{iw}(z - z_j)dz \qquad (3.6)$$

aqui novamente simplificamos escolhendo as funções de onda de poços isolados ψ_{iw}, para uma solução da equação de Schrödinger. Tomamos a aproximação de vizinhos próximos; para qualquer período da super-rede *j*, sendo que a única integral que sobra será aquela com $z_p = z_j$ (termos do mesmo poço) ou aquelas com $z_p = z_j \pm a_{sl}$ (termos de poços adjacentes), isto para a condição de um acoplamento fraco. A soma em *j* reduz-se a um fator N, assumido que deve ser considerado com o cálculo anterior.

$$\begin{aligned} E_K &= \exp(-iKa_{sl})\int \psi_{iw}(z + a_{sl})H\psi_{iw}(z)dz + \int \psi_{iw}(z)H\psi_{iw}(z)dz \\ &+ \exp(-iKa_{sl})\int \psi_{iw}(z + a_{sl})H\psi_{iw}(z)dz \end{aligned} \qquad (3.7)$$

$$\int \psi_{iw}(z + a_{sl})H\psi_{iw}(z)dz = \int \psi_{iw}(z + a_{sl})H\psi_{iw}(z)dz = \Delta E \qquad (3.8)$$

e

$$\int \psi_{iw}(z)H\psi_{iw}(z)dz = E_1 \qquad (3.9)$$

é o primeiro nível de energia no poço isolado. Consequentemente da eq (3.7) temos:

$$E_K = E_1 - 2\Delta E\cos(Ka_{sl}) \qquad (3.10)$$

Tendo uma mini-banda de largura total $4\Delta E$. A energia mínima ocorre para K=0 com E_1-$2\Delta E$, que corresponde a funções de onda de poços adjacentes tendo o mesmo sinal, e o maior valor de energia ocorre para K=+/- π/a_{sl}, que corresponde às funções de onda de poços adjacentes tendo sinais opostos. Este modelo simples nos dá uma compreensão de algumas propriedades de uma super-rede: (i) há estados estendidos, em princípio através de toda a estrutura; (ii) há mini-bandas, com um intervalo de energias permitidas e "mini-gaps" entre eles; (iii) a largura da mini-banda depende muito do acoplamento dos poços adjacentes.

Na prática para o cálculo da estrutura eletrônica de super-redes semicondutoras, utiliza-se comumente o método de aproximação de massa efetiva. A figura (3.1) representa a estrutura da banda de valência de uma super-rede de $(GaAs)_n/(AlAs)_n$ simétrica para diversas periodicidades[75]. O cálculo foi feito a partir da aproximação de massa efetiva. Note que as bandas Γ_1 e X_1 se cruzam nas proximidades de n=12. O cálculo teórico para a figura (3.2) representa as transições

ópticas [75] $\Gamma_1 - HH_1$ e $X_1 - HH_1$. Este resultado será importante na verificação dos resultados de fotoluminescência.

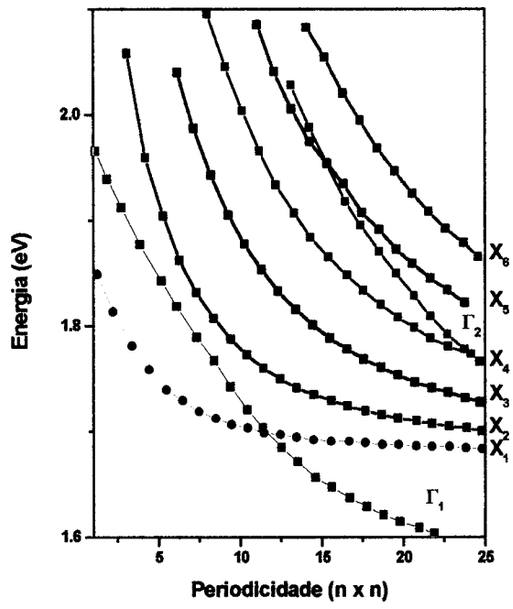

Figura 3.1[75] – Estrutura da banda da valência para uma super-rede $(GaAs)_n/(AlAs)_n$.

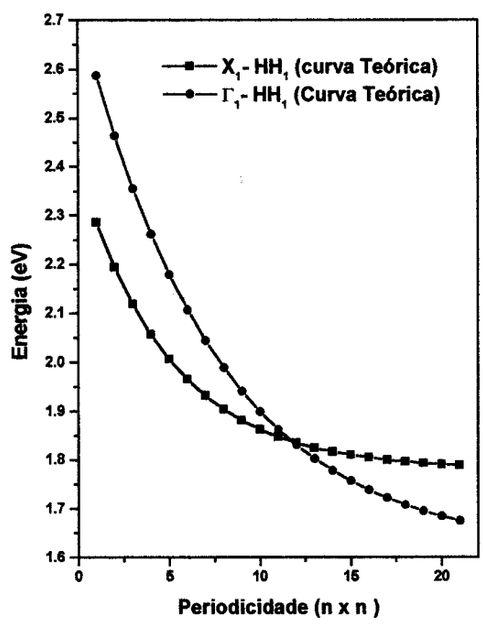

Figura 3.2[75] – Cáculo teórico para as transições $\Gamma_1 - HH_1$ e $X_1 - HH_1$ em uma super-rede de $(GaAs)_n/(AlAs)_n$.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

3.2-Efeitos da Rugosidade da Interface nas Propriedades Eletrônicas de Heteroestruturas Semicondutoras

A interface ideal de uma heteroestrutura consiste de dois planos de diferentes composições químicas. Entretanto, numa situação mais realista, o crescimento de um segundo material se inicia numa superfície em que átomos não estão distribuídos uniformemente, ou seja, os átomos podem ou não estarem ocupando os sítios da superfície. Esse tipo de efeito gera rugosidades na interface. A figura 3.3 mostra um esquema de um poço quântico de $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$, considerando o efeito da rugosidade nas interfaces.

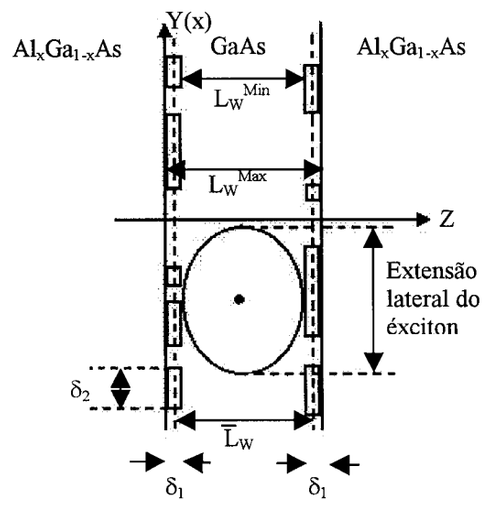

Figura 3.3-Representação esquemática da interface de um poço quântico, considerando as flutuações de monocamadas.

Para regiões em que z>0, existem pequenas ilhas descritas por dois parâmetros, δ_1 e δ_2. O parâmetro δ_1 representa as flutuações na posição da barreira ao longo da direção de crescimento. Para interfaces formadas em boas condições de crescimento, espera-se que o valor de δ_1 seja da ordem de uma monocamada. O parâmetro δ_2 representa a dimensão lateral da ilha, que numa primeira aproximação assume-se ter o mesmo valor para ambas as coordenadas laterais x e y. Deste modo, a largura do poço L_W é estatisticamente distribuída num certo "volume de informação" definido pelas dimensões laterais dos éxcitons nas camadas do poço

quântico. Os éxcitons em um espaço bidimensional, exibem uma extensão lateral bem definida. Tal extensão lateral é qualitativamente expressada pelo seu raio R_{exc}.

Seguindo as considerações de Singh e colaboradores [39,40,41], a largura de linha a meia altura (FWHM) da emissão excitônica pode ser descrita por um desvio padrão σ_0 de uma distribuição Gaussiana. Esse desvio relaciona os parâmetros geométricos das ilhas presentes nas interfaces [42]:

$$\sigma_0 = \left\{\sqrt{p(1-p)}\,\frac{\delta_1\delta_2}{2R_{exc}}\right\}\left.\frac{\partial E_{pl}}{\partial L_W}\right|_{L_W = L_W{}^0} \qquad (3.11)$$

sendo o termo p relacionado com o preenchimento da superfície pela camada epitaxial. Considerando que a energia de ligação do éxciton não é alterada por pequenas flutuações em L_W, pode-se afirmar que $\frac{\partial E_{PL}}{\partial L_W} = \frac{\partial}{\partial L_W}(E_c + E_{hh})$.

Admitindo-se um poço quântico de barreira infinita, tem-se que o valor para energias de confinamento de elétrons e buracos é dado pela expressão[68]:

$$E_C + E_{hh} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu' L_W{}^2} \qquad (3.12)$$

sendo μ' a massa reduzida do éxciton na direção perpendicular à camada do poço quântico. Considerando todas as observações acima e levando-se em conta que a FWHM de uma distribuição gaussiana é 2,35 vezes o desvio padrão σ_0, chega-se a [42]:

$$\sigma_{IR} = \frac{1{,}18\pi^2\hbar^2\delta_1\delta_2\sqrt{p(1-p)}}{\mu' R_{exc} L_W{}^3} \qquad (3.13)$$

Através da equação acima a FWHM é função dos parâmetros geométricos do poço δ_1, δ_2, L_W e do raio R_{exc}.

3.2.1- Efeitos de Desordem na Liga

Uma liga sofre flutuações do potencial numa escala atômica, devido à diferença dos potenciais dos átomos que constituem a liga. Se dois átomos distintos A e B formam uma liga AB, esta nova configuração pode gerar, dependendo de como os átomos estão dispostos nos sítios da liga, potenciais entre átomos iguais (V_{AA} e V_{BB}) e entre átomos distintos (V_{AB}). Deste modo, a ordem dos átomos causa flutuações do potencial na liga.

Para determinar a probabilidade de flutuações localizadas na liga, considera-se que as flutuações do potencial geram estados localizados numa certa região delimitada por um volume. Essa probabilidade é dada por[41]:

$$P(C_A, R_{exc}) = \exp\left\{-\frac{R_0^{\,3}}{r_c^{\,3}}\left[\left(C_A \ln\frac{C_A}{C_A^0}\right)+\left(C_B \ln\frac{C_B}{C_B^0}\right)\right]\right\} \qquad (3.14)$$

sendo R_0 o raio de uma determinada região, C_A e C_B são as concentrações dos átomos do tipo A e B, respectivamente. O termo r_c é o tamanho do aglomerado de átomos na liga. Para uma liga sem desordens r_c é simplesmente o raio associado com o volume atômico. Nós estamos interessados em determinar a probabilidade de flutuações na região que se estenda por todo o raio excitônico. Nessa situação, a probabilidade é simplesmente dada pela substituição de R_0 por R_{exc} na equação anterior:

$$P(C_A, R_{exc}) = \exp\left\{-\frac{R_{exc}^{\,3}}{r_c^{\,3}}\left[\left(C_A \ln\frac{C_A}{C_A^0}\right)+\left(C_B \ln\frac{C_B}{C_B^0}\right)\right]\right\} \qquad (3.15)$$

Para pequenas flutuações, o logarítmo da equação (3.16) pode ser expandido e desta forma, chega-se na expressão[41]:

$$P(C_A, R_{exc}) = \exp\left[-\frac{R_{exc}^{\,3}}{r_c^{\,3}}\frac{(C_A - C_A^0)^2}{2C_A^0 C_B^0}\right] \qquad (3.16)$$

A equação (3.16) tem forma de uma distribuição gaussiana de probabilidades. A FWHM da equação (3.16) é então [41]:

$$\sigma = 2\sqrt{\frac{1{,}4 C_A^0 C_B^0 r_c^3}{R_{exc}^3}} \qquad (3.17)$$

A mudança na energia da transição excitônica à flutuação da composição da liga é:

$$\Delta E(C_A, C_A^0, R_{exc}) = (C_A - C_A^0)\Delta_1 \qquad (3.18)$$

Δ_1 é dado por:

$$\Delta_1 = \left.\frac{\partial E_g(x)}{\partial x}\right|_{x=x_0} \qquad (3.19)$$

sendo E_g a energia do gap da liga semicondutora. Utilizando as equações (3.17) e (3.19), a FWHM da transição excitônica da PL é dada por [41]:

$$\sigma_{DL} = 2\sqrt{\frac{1{,}4C_A^0 C_B^0 r_c^3}{R_{exc}^3}}\Delta_1 \tag{3.20}$$

A equação (3.20) fornece a FWHM para um "bulk" formado por uma liga do tipo $A_xB_{1-x}C$. Contudo, esse modelo também pode ser aplicado para casos de poços quânticos. Para poços do tipo $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$, que tem apenas uma certa fração de $P(C_AR_{exc})$ fora da região do poço, pois o material do mesmo é formado por uma liga binária (GaAs), a probabilidade de flutuações da composição na liga deve ser dada por $R_{exc}^3P_0$, ao invés de R_{exc}^3 na equação (3.15) e Δ_1 deve ser substituído por

$$\Delta_W = \left.\frac{\partial E_{PL}(x)}{\partial x}\right|_{x=x_0} \tag{3.21}$$

sendo que E_{PL} é dado por $E_{PL}=E_e+E_{hh}+E_g^W-E_b$. E_g^W é a energia do "gap" para o material "bulk", E_e e E_{hh} são energias de confinamento dos elétrons e buracos pesados e E_b é a energia de ligação do éxciton.

Todas as considerações acima fornecem a FWHM para poços do tipo $Al_xGa_{(1-x)}As/GaAs$ através da equação[43]:

$$\sigma = 2\sqrt{\frac{1{,}4C_A^0 C_B^0 r_c^3}{P_0 R_{exc}^3}}\Delta_W \tag{3.22}$$

Outra observação importante para entender o comportamento da FWHM é saber como se comporta a função de onda do éxciton dentro do poço quântico, quando a largura do mesmo varia. Pela mecânica quântica sabe-se que para um poço muito largo, os níveis de energias de confinamento são profundos. Isso leva, numa primeira aproximação, que a altura da barreira seja infinita. Deste modo, a função de onda fica totalmente confinada dentro do poço. Entretanto, para poços quânticos estreitos o potencial visto pelas partículas é finito e neste caso, a função de onda associada aos níveis de energia pode penetrar nas barreiras sentindo deste modo a influência da mesma. Para valores usuais de δ_1 e δ_2 (2,88 e 35Å), o valor do alargamento devido as flutuações do material na interface tem é muito maior que o valor obtido pela equação (3.22), considerando-se um poço de GaAs.

3.3-Efeito da Temperatura nas Transições Excitônicas em Heteroestruturas

Com relação aos poços quânticos, o espectro de PL em função da temperatura apresenta características úteis para 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 elétron-fônon. A dependência da energia do gap em função da temperatura pode ser obtida através da equação semi empírica proposta por Varshini[44]. Considerando que as energias de confinamento de elétrons e buracos não são alteradas com o aumento da temperatura, a dependência da mesma está toda na energia do gap do material bulk do poço quântico, sendo dada pela expressão:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T+\beta} \tag{3.23}$$

sendo $E_g(0)$ o valor da energia do gap a 0K, α e β são constantes que dependem do material. (para o GaAs $\alpha = 5{,}4 \times 10^{-4}$ eV/K^2 e $\beta = 204$ K)

Continuando a análise em função da temperatura, o aumento desta produz um alargamento da FWHM que é decorrente das interações entre os éxcitons e os fônons. Nesta nova situação, a FWHM é dada por duas contribuições. A primeira é devido a rugosidade das interfaces e desordens da liga e a segunda contribuição vem do aumento da população de fônons com o aumento da temperatura.

Os fônons são caracterizados como bósons, e consequentemente obedecem a distribuição de Bose-Einsten. Portanto, o número médio de partículas num estado é dado por:

$$\langle n_\omega \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \tag{3.24}$$

sendo k_B a constante de Boltzmann. Assim, A FWHM decorrente da contribuição dos fônons é obtida pela equação (3.24) com uma constante de proporcionalidade σ_1. Então, a FWHM total é a soma das duas contribuições[55]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \frac{\sigma_1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \tag{3.25}$$

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

A baixas temperaturas, as interações entre éxcitons e os fônons longitudinais óticos 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.

3.4-Intensidade de Emissão Excitônica de Poços Quânticos em Função da Temperatura

É uma característica comum que a intensidade de PL de um poço quântico diminua com o aumento da temperatura. Poços quânticos estreitos possuem uma intensidade de PL muito baixa, quando comparado a intensidade de poços quânticos mais largos. Atualmente dois mecanismos são propostos para explicar as afirmações acima. Um deles é atribuído a defeitos acumulados na interface[45,46] e o outro mecanismo é relacionado à fuga de portadores ativados térmicamente para fora do poço[47,48].

A fuga de portadores acontece devido ao aumento da temperatura da amostra. A temperatura fornece uma parcela de energia proporcional a k_BT para os portadores. Deste modo, o mesmo pode ter energia suficiente para vencer o potencial da barreira e assim, escapar do poço. Essa energia é conhecida como energia de ativação (E_A) e pode ser obtida ajustando a equação[49] abaixo (equação de Arrhenius):

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C\exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)} \tag{3.26}$$

Na equação (3.27), I(T) é a intensidade da PL em função da temperatura, I_0 é a intensidade PL em baixa temperatura (<10K), E_A é a energia de ativação térmica de portadores e C é uma constante que é relacionada com o nível de

Fermi[49]. Um dos principais objetivos do estudo a ser realizado é o comportamento da energia de ativação como função da rugosidade na interface, para as diversas amostras a serem estudadas.

Capítulo 4

Materiais e Métodos de Caracterização de Super-redes Semicondutoras

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada no crescimento e caracterização das super-redes de GaAs/AlAs. Serão apresentadas também as características básicas das técnicas e sistemas de caraterização utilizados.

4.1 – Crescimento das Super-redes de GaAs/AlAs

As amostras utilizadas foram crescidas através da técnica de MBE, a partir de um sistema de crescimento MECA 2000, com uma taxa de crescimento média para o GaAs de 1μm/h. As amostras são montadas num porta amostras de molibidênio, e crescidas simultaneamente, no caso das superfícies (100) e (n11) A/B. A temperatura do substrato é mantida constante durante todo o crescimento em 620 °C, sendo que todas as interfaces são obtidas sem interrupção

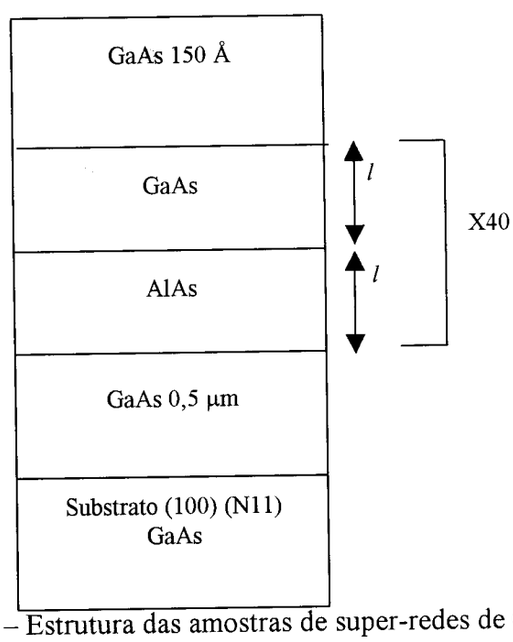

Figura 4.1 – Estrutura das amostras de super-redes de GaAs/AlAs.

no crescimento, conforme o espectro RHEED da figura-2.9. Em todos os crescimentos, a periodicidade foi monitorada a partir da técnica de RHEED.

Para facilitar a análise foram crescidas super-redes simétricas, ou seja, $L_B=L_W$.

Foram estudadas 21 amostras cujas características estão representadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Relação das amostras estudadas.

Período	(100)	(211) A	(211) B	(311) A	(311) B	(511) A	(511) B	(711) A	(711) B	(111) A	(111) B
4x4	#0										
5x5	#1			#6	#10						
6x6	#2	#14	#15	#7	#11	#16	#17	#18	#19	#21	#20
9x9	#4										
14x14	#3			#8	#12						
21x21	#5			#9	#13						

No decorrer da apresentação dos resultados, quando for apresentada periodicidade da super-rede, e ou período, estamos relacionando-a com a referente à direção [100].

4.2-A Técnica de Fotoluminescência

A técnica de fotoluminescência tem sido amplamente utilizada no estudo das propriedades ópticas de materiais semicondutores. [50]. Em particular, esta técnica tem sido utilizada para a obtenção de informações sobre a qualidade do crescimento de poços quânticos de GaAs[51-52], assim como para o estudo das propriedades físicas fundamentais destes sistemas. Nestas estruturas, os elétrons e os buracos fotogerados por meio de excitação óptica, localizam-se na mesma região espacial (confinados pelas barreiras no caso de transições do tipo I, vide figura 2.4). Consequentemente, a superposição espacial da função de onda do elétron e do buraco é grande de forma que a probalidade de recombinação radiativa é alta. Por este motivo medidas ópticas em função da potência de excitação, em função da temperatura, ou na presença de campos elétricos ou magnéticos são largamente utilizadas no estudo das propriedades eletrônicas e ópticas destes sistemas.

As principais vantagens dessa técnica são:

-Não é destrutiva e necessita-se de um sistema não muito sofisticado para sua implementação.

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

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

-Não requer preparação especial das amostras.

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

-Fornece informações resolvidas em energia.

As desvantagens desta técnica são:

-É difícil obter informações quantitativas da densidade de dopantes ou de impurezas. Alguns esforços estão sendo feitos nesta direção mas os métodos propostos requerem uma análise mais cuidadosa da forma do espectro.

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

4.2.1-Princípios Físicos da Técnica de Fotoluminescência

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

Entretanto, ao incidirmos luz de energia maior que esse "gap", fornecemos energia para promover um elétron de seu estado fundamental para um estado excitado disponível na banda de condução. A absorção da luz gera portanto um par elétron buraco através de transições verticais no espaço dos momentos.

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

Um grande número de informações sobre heteroestruturas semicondutoras podem ser obtidas através da técnica de fotoluminescência. Podemos citar:

-Informações estruturais: rugosidade nas interfaces e efeitos induzidos por tensão.

-Informações sobre éxcitons: níveis de energia, massa efetiva, energias de ligação, localização de éxcitons, cinética de recombinação, difusão lateral e caracterização de éxcitons ligados a impurezas e/ou defeitos na interface.

-Efeito de muitos corpos e estrutura eletrônica de portadores livres.

-Determinação da energia de ligação de impurezas e, em particular, a sua localização dentro de um poço quântico.

Além de informações sobre a estrutura eletrônica dos poços quânticos, das transições associadas à incorporação de impurezas ou éxcitons ligados a impurezas, a fotoluminescência também é útil na caracterização estrutural das heteroestruturas crescidas por MBE. Um aspecto importante no crescimento de heteroestruturas de $GaAs/Al_xGa_{(1-x)}As$ crescidas por MBE é a qualidade das heterointerfaces em escala atômica, que tem importância crucial para a aplicação destes sistemas em dispositivos opto-eletrônicos (lasers de heterojunções, fotodetetores, etc)[53].

As etapas descritas anteriormente, ou seja, a absorção da luz pelo material, a relaxação dos portadores fotogerados e a recombinação radiativa destes

portadores estão representadas esquematicamente na Fig. 4.2. Descrevemos a seguir, algumas transições que estão representadas nesta figura.

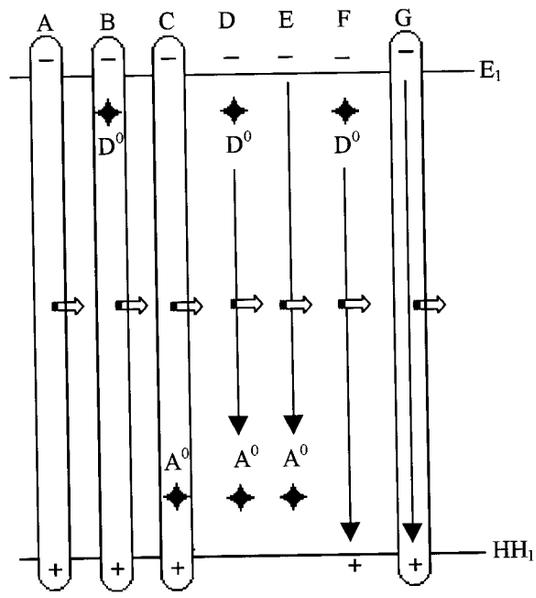

Figura 4.2-Representação esquemática das transições ópticas em poços quânticos semicondutores.

4.2.2-Emissões Intrínsecas

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

$$h\upsilon_1(T) = E_g^{GaAs}(T) + E_n + HH_m - E_{bx} \tag{4.1}$$

ou

$$h\upsilon_2(T) = E_g^{GaAs}(T) + E_n + LH_m - E_{bx} \tag{4.2}$$

onde $E_g^{GaAs}(T)$ é o "gap" do GaAs (utilizado como exemplo) dependente da temperatura, [54] E_n é a n-ésima energia de confinamento do elétron, HH_m é m-ésima energia de confinamento do buraco pesado, LH_m é a m-ésima energia de confinamento do buraco leve, e E_{bx} é a energia de ligação do éxciton.

Observe que para poços quânticos, para cada sub-banda eletrônica, a interação Coulumbiana envolve a produção de dois éxcitons: o éxciton de buracos pesados e o éxciton de buracos leves. A probabilidade de recombinação excitônica é consideravelmente alta quando os números quânticos de confinamento são os mesmos, isto é, quando n=m, onde n e m são respectivamente o número quântico principal para os níveis de energia de elétrons e buracos. Desta forma as transições excitônicas podem aparecer aos pares: a transição E_n-HH_n e a transição E_n-LH_n, ou seja transições com $\Delta n=0$. A baixas temperaturas, e baixa potência de excitação, somente a recombinação excitônica E_1-HH_1 pode ser observada em PL. As transições excitônicas para n>1 podem ser observadas em experiências de PLE(fotoluminescência de excitação) ou em experiências de PL utilizando-se altas potências de excitação[55].

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

ii)<u>Emissões da banda de condução para a banda de valência (BC-BV)</u>: Transições da banda de condução para a banda de valência (denominadas transições banda-banda) consistem na recombinação de um elétron da BC com um buraco da BV. Estas transições podem ser observadas, em geral, em temperaturas superiores a 100K pois em baixas temperaturas as recombinações excitônicas são dominantes[57]. Este processo de recombinação se dá por emissão de um fóton de energia igual a:

$$h\upsilon(T) = E_g^{GaAs}(T) + E_n + HH_m \qquad (4.3)$$

Em geral estas transições somente podem ser observadas em experiências de PLE (fotoluminescência de excitação). Em PL estas emissões podem ser observadas a altas temperaturas, quando os estados excitônicos já estão dissociados. A energia

$E_g^{GaAs}(T)+E_1+HH_1$ é denominada "gap" efetivo do poço quântico e/ou super-rede e será denotada por $E_g^*(T)$.

4.2.3-Emissões Extrínsecas

i)Emissões de éxcitons ligados (BE): Éxciton ligado é um complexo formado por um éxciton ligado a impurezas neutras ou ionizadas. Geralmente, éxcitons livres e ligados podem ser observados em um mesmo material[58]. A identificação da emissão pode ser realizada pela energia da emissão: os estados ligados possuem energias de recombinação menores do que os éxcitons livres. Os complexos mais observados em PL são: éxciton ligado a doador neutro (D^0-X), éxciton ligado a doador ionizado (D^+-X), éxciton ligado a aceitador neutro (A^0-X), e éxciton ligado a aceitador ionizado (A^--X)[59,60]. Nestes processos de recombinação ocorre a emissão de um fóton com energia:

$$h\upsilon = E_g{}^* - E_{bx} - E_{BX} \tag{4.4}$$

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

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

-(E_1-A^0) transição banda de condução para nível aceitador.

-(D^0-HH_1) transição do nível doador para a banda de valência.

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

$$h\upsilon = E_g{}^* - E_l \tag{4.5}$$

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

iii) Recombinação doador aceitador (D^0-A^0): A transição entre um elétron ligado a um átomo doador e um buraco ligado a um átomo aceitador é chamada de

recombinação doador aceitador. O fóton emitido pela transição óptica referente a este processo tem energia igual a :

$$h\upsilon_{(D^0-A^0)} = E_g{}^* - E_D - E_A + \frac{e^2}{\varepsilon r} \qquad (4.6)$$

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

Convém ressaltar que a energia de ligação de éxcitons livres e a energia de ligação de impurezas doadoras ou aceitadoras em poços quânticos dependem da largura do poço e da altura da barreira.

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

4.2.4-Arranjo Experimental

O estudo das propriedades ópticas das super-redes de GaAs/AlAs foi realizado através da técnica de fotoluminescência, segundo o esquema proposto pela figura 4.4.

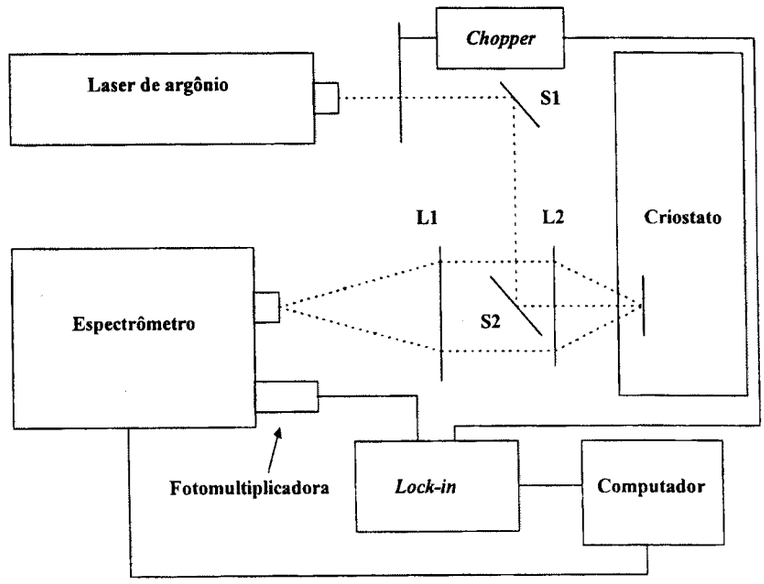

Figura 4.4 – Esquema da montagem experimental utilizada em fotoluminescência.

A seguir segue a relação dos equipamentos utilizados na montagem:

Laser de Argônio – o laser é da COHERENTE série INNOVA 90 de lasers iônicos que opera na faixa de 351,1 – 528,7 nm, e sua potência máxima é de 6W.

Monocromador – monocromador modelo SPEX – 500M com as seguintes características:

Distância focal	0,5 metros;
"Range"	450 – 1500 nm;
Dispersão	1,6 nm/mm;
Precisão	+/- 0,1 nm.

Criostato – o criostato é da CRYO INDUSTRIES modelo CCO – 100, acoplado ao criostato está uma bomba de vácuo turbo da BALZERS modelo TCP – 121 que permite obter um vácuo de até 10^{-6} Torr. Também está acoplado ao criostato um compressor da CTI – CRYOGENICS modelo 8200^{TM}, este compressor é

resfriado a água e utiliza Hélio como gás refrigerante, podendo alcançar até 14 K (temperatura da amostra – valor do fabricante).

Fotomultiplicadora – Hamamatsu.

Chopper – controlador do chopper é da STANFORD RESEARCH SYSTEMS modelo SR540, e durante as medidas é ajustado para 40 Hz.

Para aquisição dos dados foi utilizado um microcomputador 486 DX2 o qual controla o andamento do motor de passo do monocromador por uma porta serial RS232C, o microcomputador também se comunica com o look-in por uma porta do mesmo tipo, o look-in é da EG&G PARC modelo 5209.

-Metodologia

As amostras crescidas pelo método MBE são coladas com tinta prata condutora em um suporte que é parafusado ao "dedo frio", e então introduzido no criostato. Estando as amostras dentro do criostato, é feito vácuo na câmara da amostra até +/- 10^{-4} Torr, neste ponto é injetado gás He, repetindo-se essa operação por 3 ou 4 vezes para garantir a "limpeza" e pureza do gás, o que evita por exemplo que a umidade dentro da câmara seja alta e condense sobre a amostra, comprometendo a medida. As amostras são imersas em uma atmosfera de gás hélio e são resfriadas por ele, que é usado como condutor térmico no resfriamento. Também é feito vácuo na câmara que isola termicamente a câmara de amostras, vácuo este próximo a 10^{-6} Torr, garantindo assim o resfriamento das amostras em 18 K que é a temperatura mínima que nosso sistema consegue alcançar. A temperatura da amostra é obtida por meio de um sensor (diodo) próximo ao suporte em que as amostras estão coladas, a leitura é feita por um controlador de temperatura digital da *LakeShore* modelo 320, utilizado também no controle da temperatura para a realização das medidas de fotoluminescência em função da temperatura. E sua calibração é feita a partir de uma amostra padronizada.

O sistema permite a inserção e caracterização de aproximadamente 12 amostras.

4.3-A Técnica de Fotoluminescência de Excitação

A espectroscopia de foto excitação (PLE), também conhecida como "pseudo-absorção" mede de forma indireta a foto-absorção de um material usando a intensidade do sinal de PL como prova indireta do coeficiente de absorção[61]. Para ilustrar esta técnica tomemos um poço quântico de GaAs com suas energias de confinamento como está representado na figura 4.5.

O procedimento utilizado para a realização de uma experiência de PLE é o seguinte: realiza-se inicialmente uma experiência de PL. Em regime de baixa potência de excitação, o espectro de PL estará associado à recombinação excitônica E_1-HH_1.

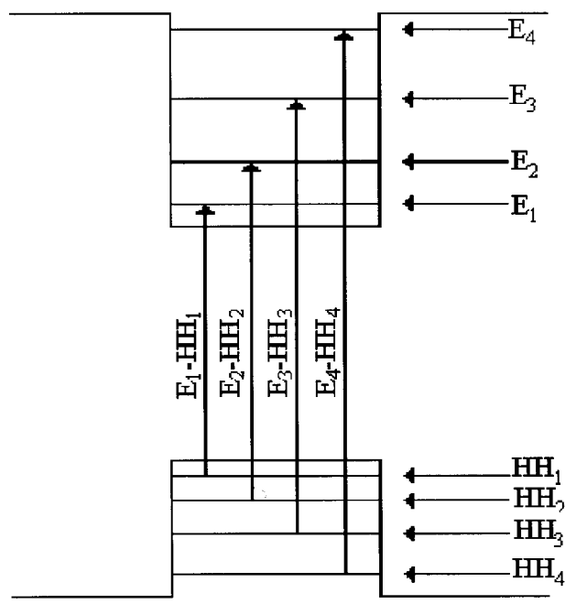

Figura 4.5-Representação esquemática de uma experiência de PLE mostrando a excitação ressonante com níveis do poço. Nesta figura representamos somente as transições banda-banda associadas aos buracos pesados.

Em seguida, fixando a energia de detecção (com valor próximo da energia a da transição excitônica), medimos a intensidade do pico PL em função da energia com a qual excitamos a amostra. Para excitações com energia inferior à da transição excitônica E_1-HH_1, a intensidade será nula pois não há absorção e a

correspondente formação de pares elétron-buraco. Sempre que a energia de excitação corresponder a uma transição permitida associada ao poço quântico, teremos uma situação de ressonância, a qual se refletirá em um aumento do sinal monitorado. Portanto, em uma experiência de PLE, além da transição fundamental do sistema as energias de transição dos estados excitados (excitônicos ou banda-banda) são também obtidas.

Na figura 4.6 mostramos o arranjo experimental que foi utilizado para as medidas de PLE. Para excitar a amostra utilizamos um laser de corante Coherent bombeado pelo laser de Ar^+, operando no regime multilinhas. O laser de corante utiliza o corante DCM, que permite variar a energia de bombeio no intervalo de 1,78 eV a 2,02 eV. O sistema de detecção é o mesmo utilizado na experiência de PL sendo o mesmo procedimento de resfriamento utilizado.

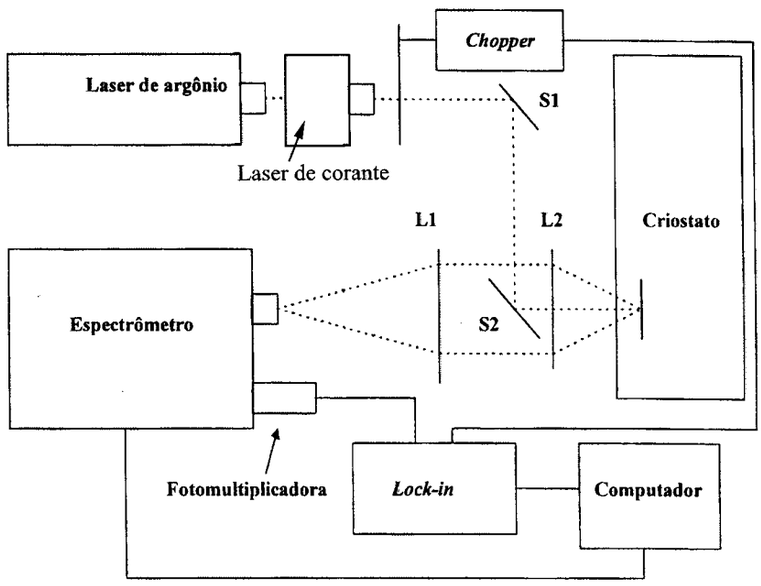

Fig. 4.6 – Esquema da montagem experimental utilizada em fotoluminescência de excitação.

Capítulo 5

Resultados de Fotoluminescência

Neste capítulo apresentamos os resultados referentes ao estudo feito a partir da técnica de fotoluminescência e fotoluminescência por excitação, com e sem a variação da temperatura. O grupo de amostras estudadas corresponde às representadas na tabela 4.1, e as metodologias utilizadas são descritas nas seções 4.3 e 4.4.

5.1-Determinação da Região de Homogeneidade do Sistema de Crescimento Epitaxial

Uma das primeiras observações a serem feitas para o crescimento epitaxial é a determinação da região de homogeneidade do sistema, considerando-se principalmente a temperatura e a razão entre os fluxos de materiais que chegam através dos feixes moleculares ao substrato. Para o sistema de crescimento utilizado (Meca 2000), esta região equivale a uma área de aproximadamente (2 x 2)cm, em torno do centro do porta amostras. Uma das técnicas utilizadas para a determinação desta região é o crescimento de uma super-rede de período (9 x 9). O espectro correspondente à figura 5.1 representa uma estrutura com estas características. A verificação da homogeneidade de crescimento do sistema é importante para se evitar conclusões errôneas na caracterização por fotoluminescência. Tal inhomogeneidade é devido principalmente a diferença do fluxo de material que chega até o substrato, causando assim diferenças nas taxas de crescimento para diferentes regiões do substrato. Desta forma, cada sistema possui uma limitação quanto ao "tamanho" da região com que ele é capaz de crescer uma

estrutura com um "grau" de homogeneidade que não cause mudanças drásticas em suas propriedades ópticas e elétricas.

No gráfico da figura 5.1 a diferença máxima entre os picos é de ΔE=16,55 meV, considerando-se toda a região utilizada 2 x 2 cm.

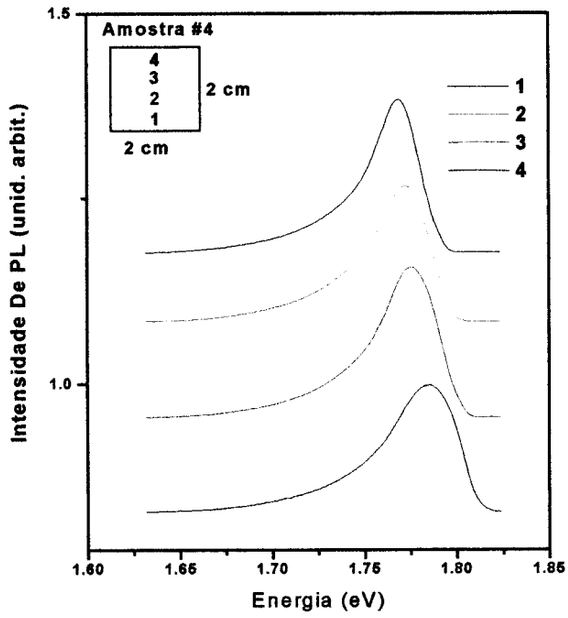

Figura 5.1 – Espectro de Fotoluminescência da amostra de uma super-rede (9 x 9) crescida no plano (100), em função da posição na amostra. A intensidade dos picos está normalizada.

Para o crescimento de super-redes em outras direções, os substratos são montados no mesmo porta amostras, respeitando ao máximo a região de homogeneidade estudada. Uma das formas de minimizar este efeito, é fazer com que os substratos girem durante o crescimento, procedimento este que não foi realizado para as amostras estudadas, devido à análise por RHEED feita simultaneamente. Com relação a intensidade obtida através da PL, está não será levada em conta na análise posterior. A intensidade dos espectros só foi considerada na análise feita com a temperatura.

5.2-Fotoluminescência a Baixa Temperatura.

Um estudo completo das características ópticas das amostras representadas na tabela 4.1 foi feito a partir da técnica de fotoluminescência a baixa temperatura (em torno de 18K). Os resultados estão representados nas figuras 5.2, 5.3 e 5.4, respectivamente para as super-redes crescidas nos planos (100), (311)A e (311)B.

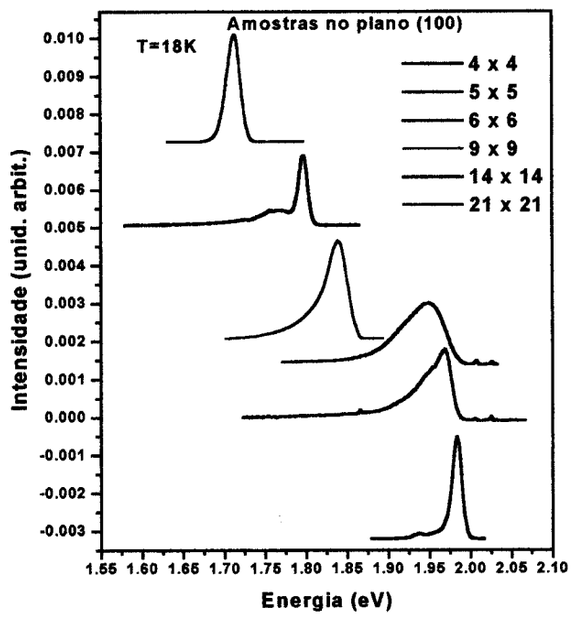

Figura 5.2 – PL a temperatura de 18K para amostras crescidas no plano (100).

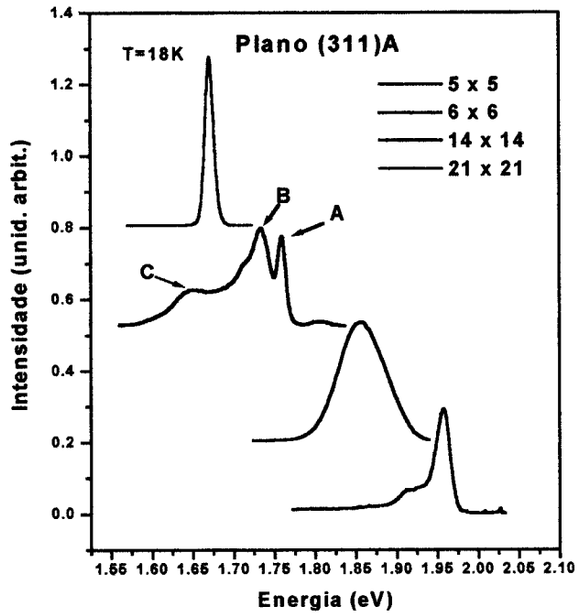

Figura 5.3 – PL a temperatura de 18K para amostras crescidas no plano (311)A.

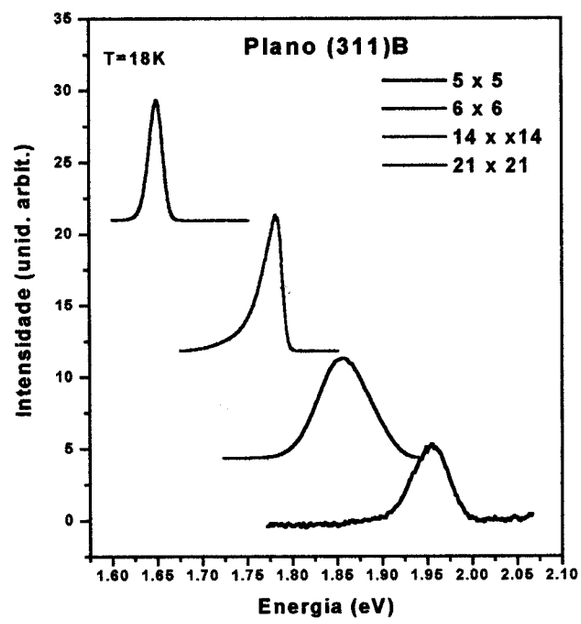

Figura 5.4 – PL a temperatura de 18K para amostras crescidas no plano (311)B.

Numa análise inicial foram graficados os picos de emissão de fotoluminescência como função da periodicidade (número de monocamadas da relação poço/barreira) da super-rede. Os resultados foram graficados juntamente com os resultados para a energia de emissão das transições $X_1 - HH_1$ e $\Gamma_1 - HH_1$. As margens de erro nas energias foram adotadas usando-se o resultado da anisotropia no crescimento, feita no item anterior, representando aproximadamente 1% do valor do pico. Os resultados estão representados nas figuras 5.5, 5.6 e 5.7.

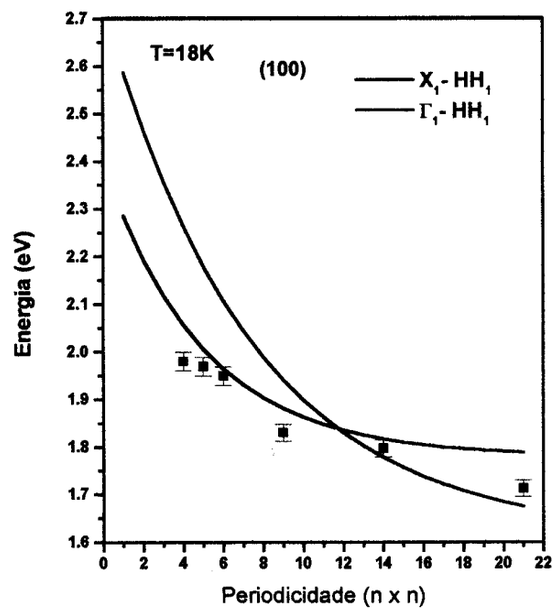

Figura 5.5 – Gráfico mostrando as curvas teóricas Γ e X junto com os pontos experimentais no plano (100).

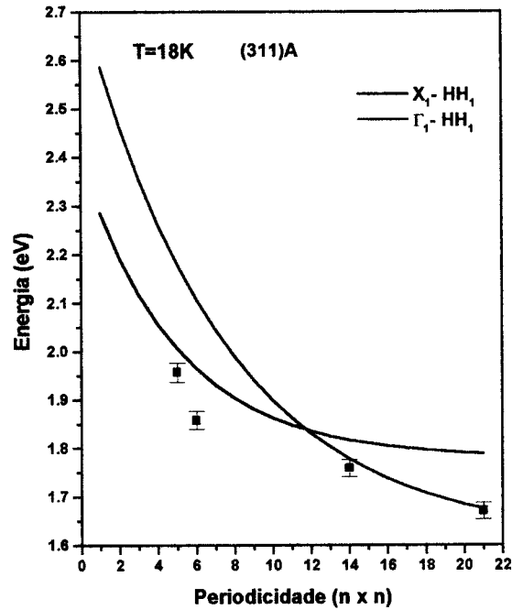

Figura 5.6 – Gráfico mostrando as curvas teóricas para as transições Γ e X junto com os pontos experimentais no plano (311)A.

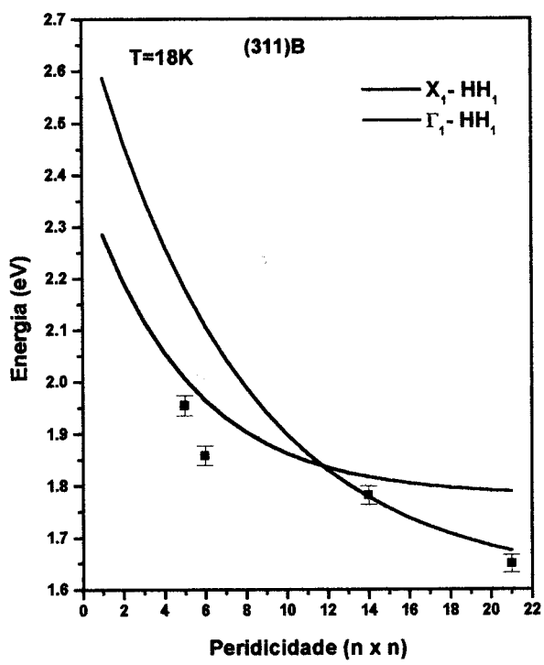

Figura 5.7 – Gráfico mostrando as curvas teóricas para as transições Γ e X junto com os pontos experimentais no plano (311)B.

Observa-se através dos gráficos anteriores que a concordância da posição do pico com as curvas teóricas é boa em todas as direções, em especial para as amostras do tipo I (com n>12). Isto já era de se esperar, porque com o aumento da largura do poço/barreira, eventuais flutuações durante o crescimento tornam-se quase desprezíveis. Para valores pequenos de n ($n \leq 6$) estes erros (de aproximadamente uma monocamada), passam a ser comparáveis com as dimensões da estrutura. Os resultados por nós obtidos são comparáveis com os reportados por Angoliani e colaboradores [62]. Estes resultados confirmam que a caracterização *in situ* através da técnica RHEED é um componente importante na aferição da periodicidade de super-redes.

- Largura de linha.

A principal característica observada nos estudos da emissão de fotoluminescência a baixa temperatura é a variação da largura de linha em função da periodicidade da super-rede. Atribuímos esta variação à rugosidade na interface, o principal mecanismo de alargamento na largura de linha. A rugosidade aparece durante o crescimento da interface, e se há interrupção do crescimento durante a formação da interface, o material relaxa sobre o plano de crescimento e o que temos é uma superfície pouco rugosa. No entanto se não existe interrupção durante a formação da interface, teremos uma superfície rugosa. A interface esquerda do poço de GaAs/AlAs tem a tendência de apresentar uma superfície mais rugosa do que a interface da direita.

Flutuações da largura do poço em nível muito maior que a largura do poço (macro-rugosidade), faz com que o éxciton formado apresente no espectro de fotoluminescência picos adjacentes, tanto para alta como baixa energia (observados nas amostras 14x14 e 4x4 no plano (100), 14x14 e 5x5 no plano (311)A). A medida que a rugosidade aumenta, a largura de linha de emissão aumenta, até que os picos de emissão adjacentes não possam ser mais resolvidos, o que resulta em linhas de emissão extremamente largas (amostras 5x5 e 6x6 no plano (100), 6x6 no plano (311)A, 5x5 e 6x6 no plano (311)B).

A figura 5.8 representa a largura de linha das amostras como função da periodicidade. A curva em azul é o "fitting" da equação (3.13), largura de linha

como função da largura do poço devido a efeitos de rugosidade na interface usando os parâmetros δ_1=2,83 Å e δ_2=35 Å. Os resultados para poços largos aproximam-se dos resultados teóricos, enquanto que em poços estreitos há uma variação com relação ao esperado. Note que para as amostras 6 x 6 os valores utilizados para δ_1 e δ_2 discordam consideravelmente com relação ao obtido experimentalmente. Esta particular amostra apresenta o que definimos como interfaces extremamente rugosas No caso das super-redes estudadas onde os poços são repetidos 40x, são aproximadamente 80 interfaces e a análise não é tão simples como no caso de um único poço. As amostras 6 x 6 que serão estudadas a seguir, e apesar de terem sido obtidas com os mesmos parâmetros, apresentam um comportamento muito diferente do esperado.

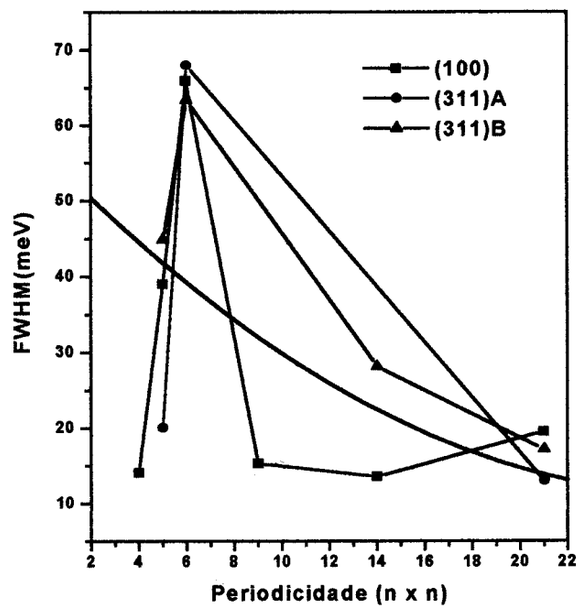

Figura 5.8 - Largura a meia altura como função da periodicidade. A curva em azul representa valores obtidos para a equação (3.13).

Voltando aos espectros representados pelas figuras 5.2, 5.3 e 5.4, percebe-se claramente que a forma do pico de emissão varia muito com a periodicidade e com o plano de crescimento. Foi feita uma análise da intensidade de emissão como função da densidade de potência para todas as amostras estudadas.

Como exemplo, apresentamos resultados para as direções da amostra com periodicidade 6 x 6.

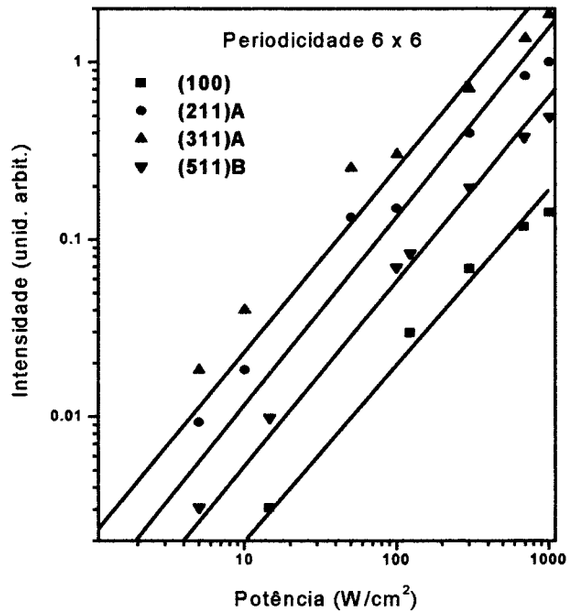

Figura 5.9 – Intensidade do sinal versus densidade de potência de excitação.

A inclinação das curvas no gráfico da figura 5.9 (escala logarítmica), indica um valor próximo a 1, evidenciando que a emissão é majoritariamente a um processo de éxcitons livres. Em todas as amostras estudadas a linearidade da curva é observada, inclusive para a amostra #8. Os picos indicados com as letras A, B e C não saturam com a potência, e são devidos provavelmente a flutuações na espessura do poço ao longo da amostra. O estudo feito com a temperatura mostra um efeito de termalização excitônica, como veremos adiante, dando suporte a estas proposições.

- <u>A super-rede com periodicidade 6 x 6.</u>

Nesta particular estrutura, foi feito um crescimento em todas as direções do substrato (n11) disponíveis no laboratório, com n=1,2,3,5,7.

Os resultados a baixa temperatura, estão representados nas figuras 5.10, e 5.11.

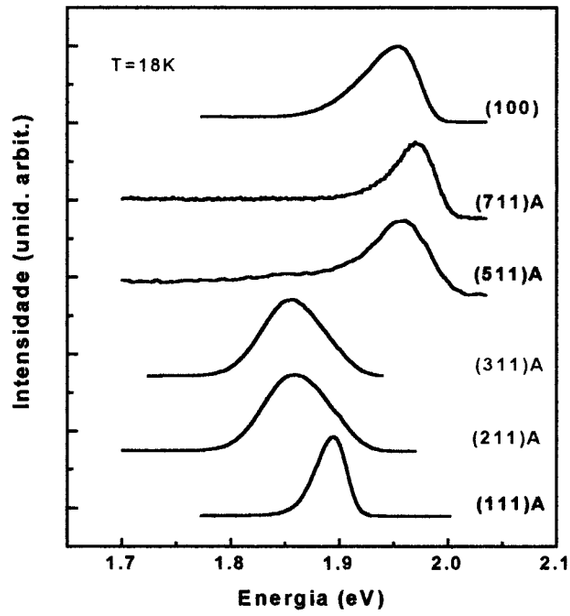

Figura 5.10 – PL à temperatura de 18K de super-redes 6x6 crescidas em diferentes direções na face A.

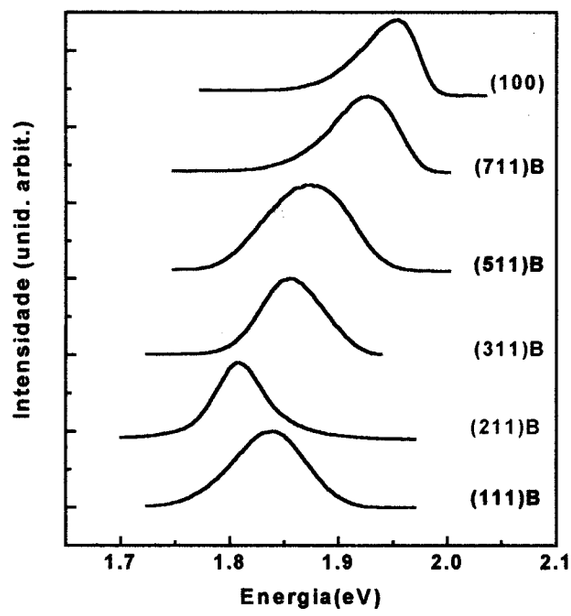

Figura 5.11 – PL à temperatura de 18K de super-redes 6x6 crescidas em diferentes direções na face B.

Observa-se em ambos os gráficos, e principalmente para a face B, um deslocamento da linha de PL para o vermelho, com relação a direção (100). Esta observação também foi feita inicialmente por Notzel[7], que a atribuiu ao aumento da altura (δ_1) da rugosidade média na interface, para diferentes orientações. Neste Trabalho foi observado que super-redes de GaAs/AlAs apresentam propriedades ópticas características a de estruturas de mais baixa dimensionalidade (fios quânticos e pontos quânticos). Esta característica foi observada por nós, no decréscimo anômalo da largura de linha com a temperatura para esta particular estrutura, que será analisada nos itens posteriores.

5.3 – Estudo da Fotoluminescência em Função da Temperatura

No estudo de fotoluminescência em função da temperatura, foram abordadas as seguintes propriedades:

1 – Intensidade integrada do pico;

2 – Posição em energia do pico;

3 – Largura de linha.

As figuras 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15 apresentam espectros característicos de algumas amostras como função da temperatura, sendo uma do tipo I (21 x 21) e outras do tipo II (6 x 6).

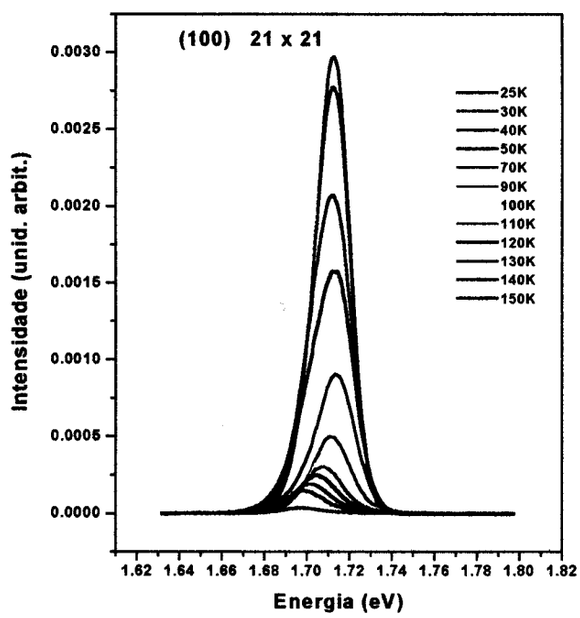

Figura 5.12 - Gráfico da amostra no plano (100) com periodicidade 21 x 21 em função da temperatura.

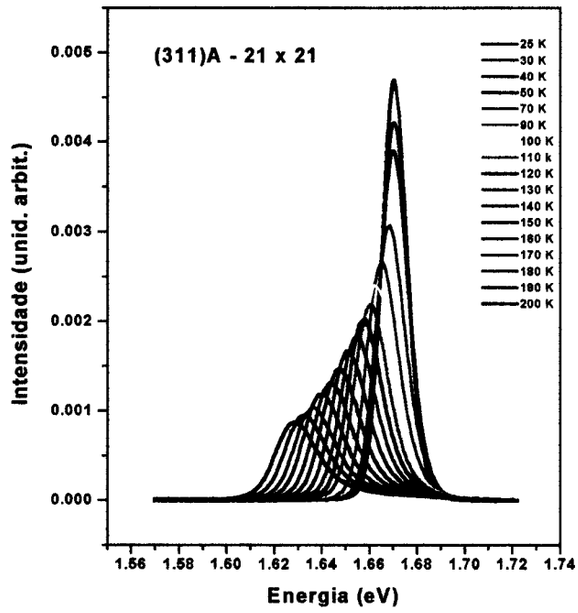

Figura 5.13 - Gráfico da amostra no plano (311) com periodicidade 21 x 21 em função da temperatura.

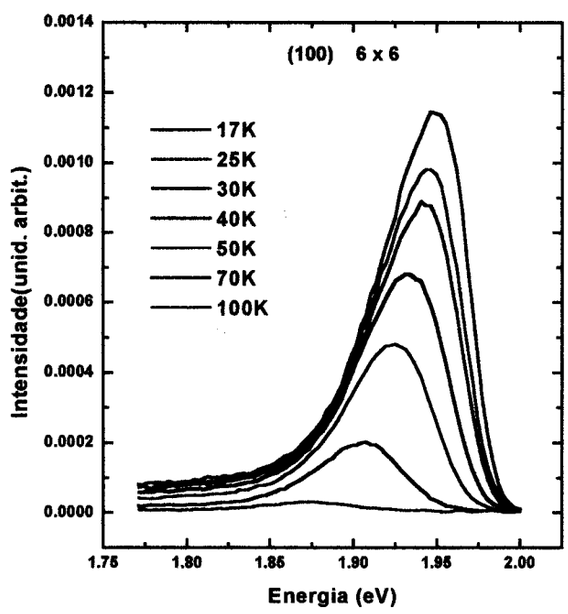

Figura 5.14 - Gráfico da amostra no plano (100) com periodicidade 6 x 6 em função da temperatura.

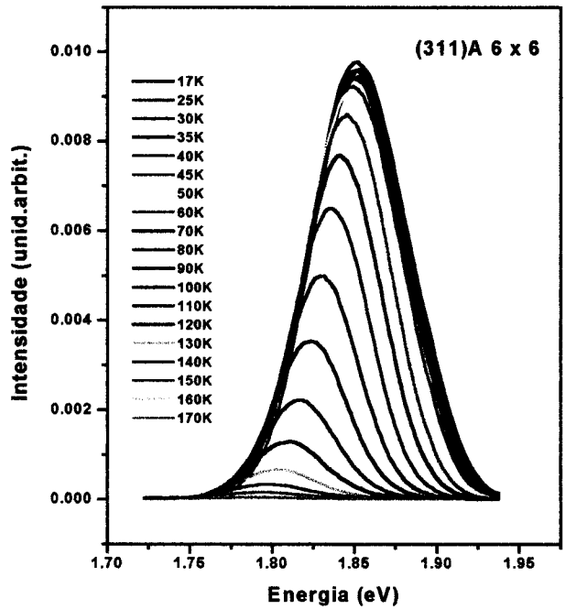

Figura 5.15 - Gráfico da amostra no plano (311)A com periodicidade 6 x 6 em função da temperatura.

Os espectros representados pelas figuras anteriores, refletem basicamente as propriedades observadas. Com o aumento da temperatura é esperado um deslocamento do pico da transição excitônica para baixas energias, isso se considerarmos somente a redução do "gap" do GaAs em função da temperatura. Para a amostra (100) – 21 x 21 (figura 5.12) observa-se um pequeno deslocamento do pico para altas energias para T<70K. Este comportamento em função da temperatura pode ser entendido, admitindo-se que o espectro de PL reflete a participação de éxcitons livres e éxcitons ligados a defeitos da interface no processo de recombinação radiativa, porém neste caso, pequeno em comparação à participação de éxcitons livres. Uma pequena energia térmica é suficiente para dissociar os éxcitons ligados a defeitos na interface. Este efeito porém, não é observado com o estudo feito em função da intensidade de luz incidente.

Os espectros apresentados nas figuras 5.13 e 5.14, representam comportamentos típicos em função da temperatura. Já os espectros contidos na figura 5.15 apresentam o deslocamento para o vermelho esperado, porém um decréscimo anômalo da largura de linha. Observe que as componentes de mais alta energia tem um decréscimo muito mais rápido que as componentes de mais baixa energia. Este

efeito é observado com maior intensidade na amostra com periodicidade 6 x 6. Esta particular amostra apresenta um comportamento da largura de linha (vide o estudo feito anteriormente) característico de uma interface com alto grau de rugosidade média.

5.3.1 – Intensidade Integrada

O estudo da relaxação térmica de portadores e a determinação das energias de ativação dos processos de emissão óptica foram realizados, a partir da dependência da intensidade integrada do espectro de PL com a temperatura da amostra.

O pico de luminescência apresenta uma boa estabilidade com a temperatura, sendo possível medir um sinal experimental até 200K, para determinadas amostras. O processo de decréscimo da intensidade de fotoluminescência é basicamente um processo termodinâmico caracterizado por uma energia de ativação E_A. Aqui, E_A representa a energia necessária para que o elétron confinado na super-rede, deixe de participar da emissão óptica, ou seja, a energia necessária para levar o elétron até um estado eletrônico onde ele recombinará de forma não radiativa. Esse processo é chamado de emissão termo-iônica e pode ser representado pela equação de Arrhenius: $I(T) = \dfrac{I_0}{1 + C\exp\left(-\dfrac{E_A}{k_B T}\right)}$.

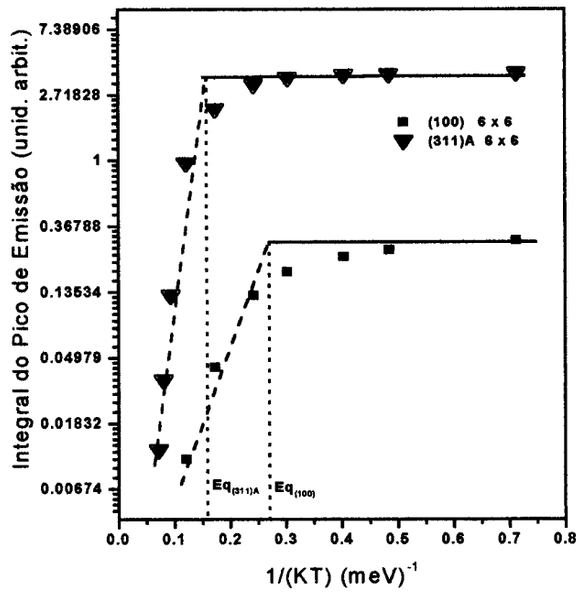

Figura 5.16 - Gráfico tipo Arrhenius para as amostras nos planos (100) e (311)A com periodicidade 6 x 6.

A energia de ativação é determinada através da inclinação da curva na região de altas temperaturas. De fato, nesta região, o decréscimo da intensidade de PL está ligado principalmente à emissão termo-iônica dos elétron confinados.

Os gráficos das figuras 5.17 e 5.18 representam o decaimento característico para amostras crescidas nas diversas superfícies para a periodicidade 6 x 6.

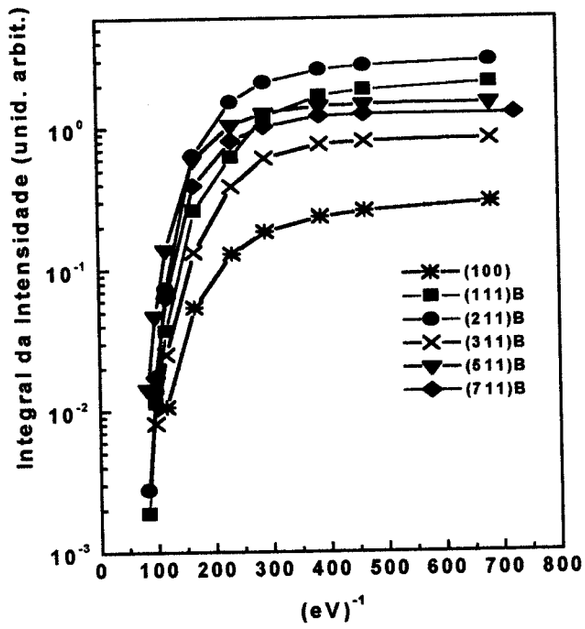

Figura 5.17 - Gráfico tipo Arrhenius das amostras com periodicidade 6 x 6 de face B.

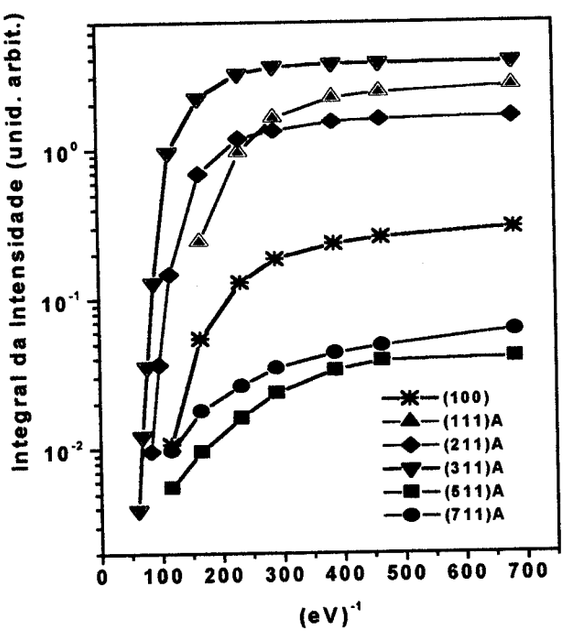

Figura 5.18 - Gráfico tipo Arrhenius das amostras com periodicidade 6 x 6 de face A.

Os resultados característicos obtidos através dos gráficos das figuras 5.17 e 5.18, estão representados nas tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1 – Representação dos valores de energia de ativação e amortecimento.

Direção	Largura de Linha (meV) T=17K	Energia de amortecimento da luminescência (meV)	Energia de Ativação (meV)
(100)	40	3,8	20
(111)B	81	5,5	45
(211)B	55	5,6	45
(311)B	62	5,0	43
(511)B	92	6,1	52
(711)B	70	5,6	45

Tabela 5.2 – Representação dos valores de energia de ativação e amortecimento.

Direção	Largura de Linha (meV) T=17K	Energia de amortecimento da luminescência (meV)	Energia de Ativação (meV)
(111)A	23	3,5	18
(211)A	74	6,0	74
(311)A	70	6,3	87
(511)A	37	3,6	15
(711)A	48	3,0	20

A energia de amortecimento da luminescência, ou energia de "Quenching" (E_q), é a energia térmica necessária para superar a energia de ligação do éxciton. A conseqüência dessa dissociação é um decréscimo da probabilidade de recombinação do par elétron-buraco, e portanto uma diminuição na intensidade da fotoluminescência emitida pela estrutura.

O mesmo procedimento de estudo foi realizado para as demais amostras, e os resultados estão esquematizados nas figuras 5.19 e 5.20.

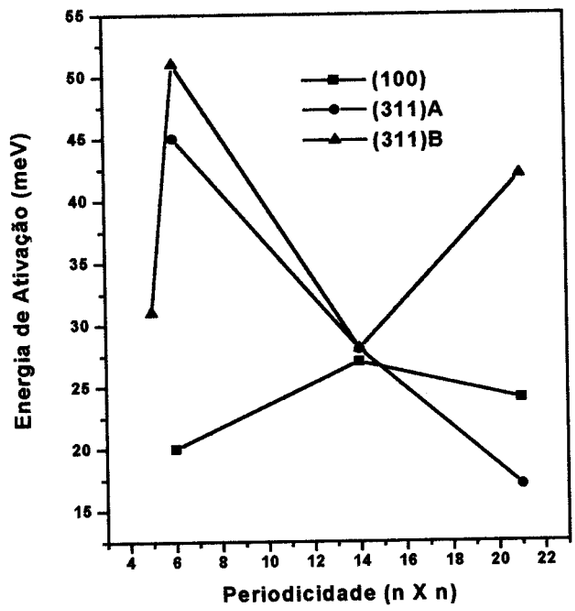

Figura 5.19 - Gráfico da energia de ativação em função da periodicidade.

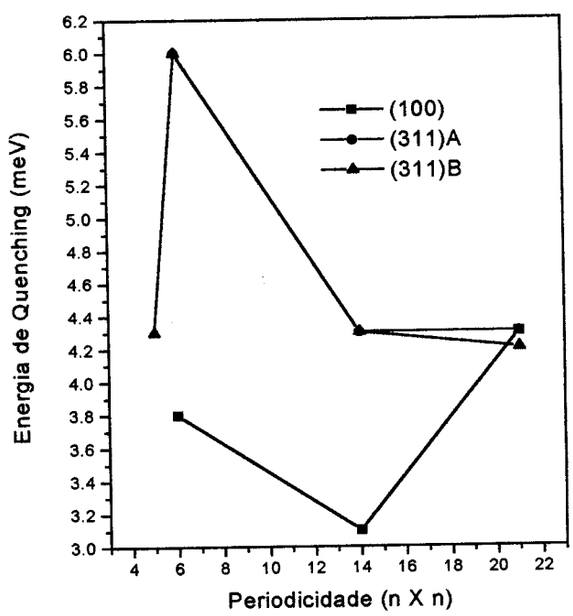

Figura 5.20 - Gráfico da energia de "quenching" em função da periodicidade.

Constata-se que alguns valores obtidos para a energia de ativação são inferiores ao valor da barreira de potencial entre a mini-banda e a barreira de AlAs

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

(tipo I). Parece, no entanto que o desaparecimento do sinal de PL não ocorre somente por emissão termo-iônica. Acredita-se que os elétrons "escapam" da estrutura via centros de recombinação não radiativas provavelmente gerados por defeitos estruturais localizados na interface. De fato, uma quantidade de defeitos na interface é esperada para as amostras, devido ao modo de crescimento utilizado.

É observada, particularmente para as amostras com periodicidade 6 x 6, uma grande estabilidade térmica, mesmo tendo poços estreitos (17Å), isto pode indicar um aumento adicional na força de oscilador óptico, devido à formação de nano-estruturas nas interfaces que geram confinamento adicional, apresentando portanto características de mais baixa dimensionalidade do que o sistema estudado.

5.3.2 – Variação do Pico de PL com a Temperatura

Os gráficos apresentados nas figuras 5.21, 5.22 e 5.23 representam variações do pico de luminescência em função da temperatura, para as amostras representativas das direções [100] e [311]A e B.

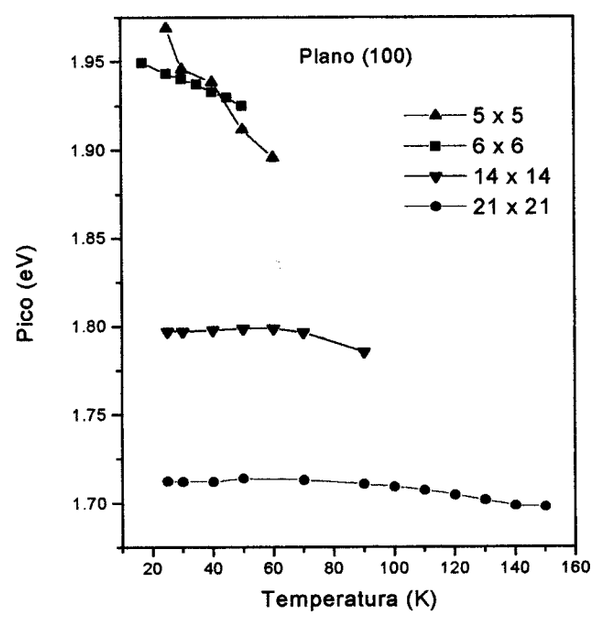

Figura 5.21 – Energias dos picos de emissão em função da temperatura para as amostras crescidas no plano (100).

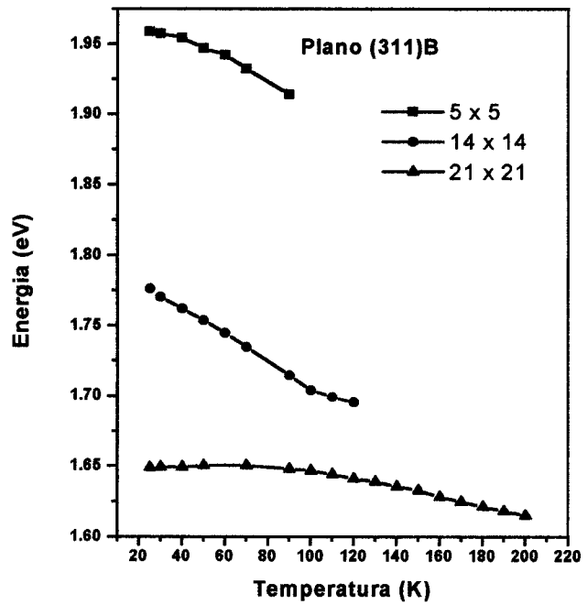

Figura 5.22 – Energias dos picos de emissão em função da temperatura para as amostras crescidas no plano (311)B.

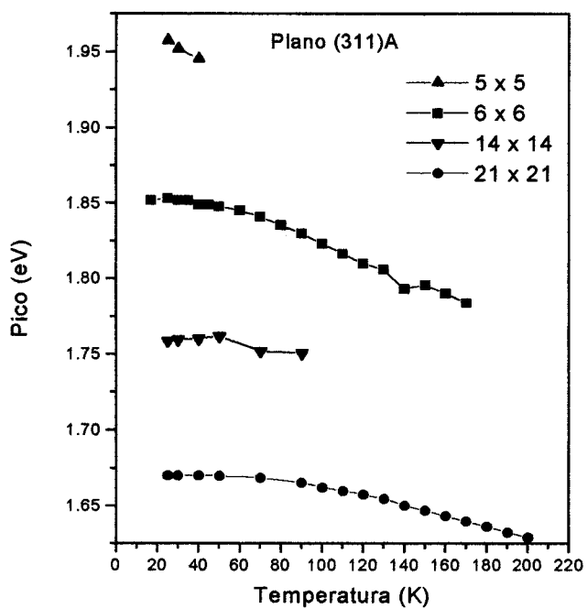

Figura 5.23 – Energias dos picos de emissão em função da temperatura para as amostras crescidas no plano (311)A.

Para facilitar a análise, consideramos novamente duas amostras representativas, uma delas do tipo I (21 x 21) e outra do tipo II (6 x 6). Os gráficos representados nas figuras 5.24, 5.25, 5.26, 5.27 e 5.28, indicam o comportamento do pico de emissão de fotoluminescência em função da temperatura. As curvas em azul e vermelho representam ajustes feitos a partir de duas teorias, as quais faremos considerações a seguir.

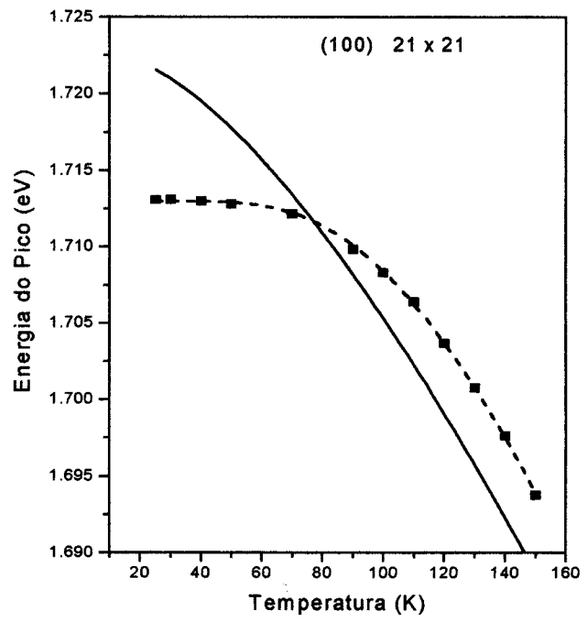

Figura 5.24 – Comparação do dados experimentais com duas curvas teóricas para a super-rede com periodicidade 21 x 21 no plano (100).

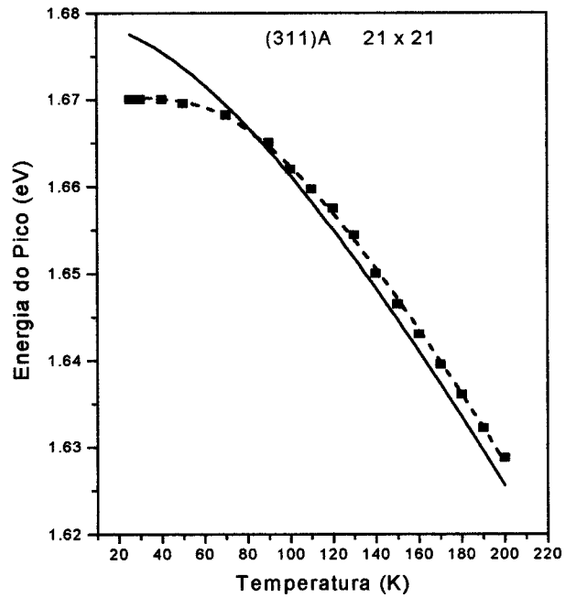

Figura 5.25 – Comparação do pontos experimentais com duas curvas teóricas para a super-rede com periodicidade 21 x 21 no plano (311)A.

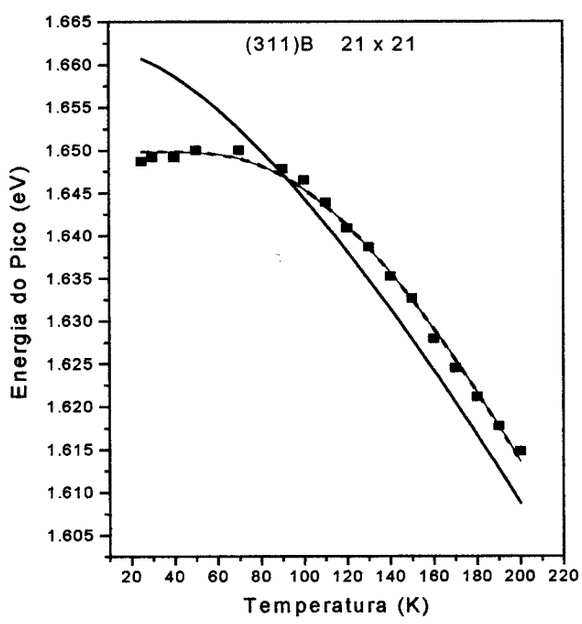

Figura 5.26 – Comparação do pontos experimentais com duas curvas teóricas para a super-rede com periodicidade 21 x 21 na direção (311)B.

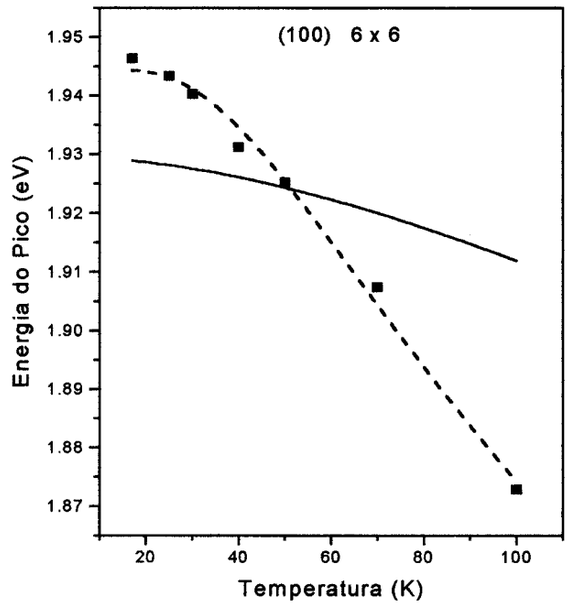

Figura 5.27 – Comparação do pontos experimentais com duas curvas teóricas para a super-rede com periodicidade 6 x 6 no plano (100).

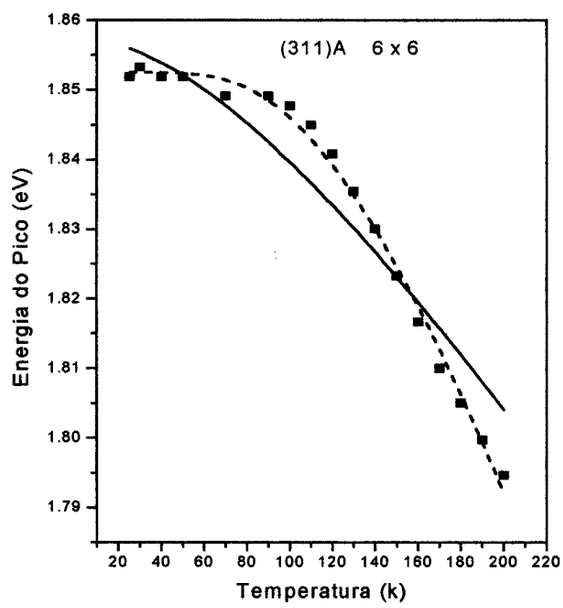

Figura 5.28 – Comparação do pontos experimentais com duas curvas teóricas para a super-rede com periodicidade 6 x 6 no plano (311)A.

As curvas sólidas em vermelho representam ajustes feitos a partir da equação empírica de Varshini (eq (3.23)). Os valores utilizados para α e β, foram os mesmos valores do Bulk de GaAs, α=5,4 x 10^{-4} eV/K e 204 K [63].

Observa-se que o ajuste não é muito bom em todas as curvas, principalmente a baixas temperaturas. Estas diferenças são atribuídas ao que conhecemos por "stokes shift", ou seja, a diferença entre a absorção e emissão. Com a variação da temperatura, o espectro de PL reflete uma maior participação de éxcitons ligados, sendo que a medida que a temperatura aumenta, os éxcitons são "desarmadilhados" observando-se assim uma maior participação de éxcitons livres. O valor do "stokes shift", pode ser obtido indiretamente a partir da energia de "quenching" da luminescência, o que é uma medida da energia de ligação do éxciton. A forma precisa de se obter estes valores é a partir da medida de absorção, ou fotoluminescência de excitação. Os valores para a energia de ligação ("quenching") para as amostras estudadas estão na região de 3,5 – 6,0 meV.

O valor do "stokes shift" é um parâmetro importante na verificação da qualidade das interfaces. Para o caso de heteroestruturas de $Al_xGa_{1-x}As$[64,65], o seu valor é atribuído ao armadilhamento de éxcitons provenientes de defeitos presentes na interface.

A dependência com a temperatura das transições ópticas inter-banda, pode ser descrita alternativamente através de uma expressão na qual a energia decresce proporcional a fatores estatísticos, devido a absorção e emissão de fônons (curva azul). Esta expressão é escrita na forma [66]:

$$E_g(T) = a - b\left(1 + \frac{2}{e^{\theta_B/T} - 1}\right) \tag{5.1}$$

onde (a-b) é a energia do "gap" a 0K, b representa a ordem da interação média éxciton-fônon, incluindo fônons ópticos e acústicos, θ_B pode ser entendido como a freqüência média dos ramos ópticos acústicos. Para o material GaAs (Bulk) os valores para a, b e θ_B são respectivamente: 1,571 eV, 0,057 eV e 240K.(66)

Na figura 5.29 apresentamos uma comparação para o "gap" óptico do GaAs, usando os dois modelos propostos, e com os parâmetros mencionados anteriormente.

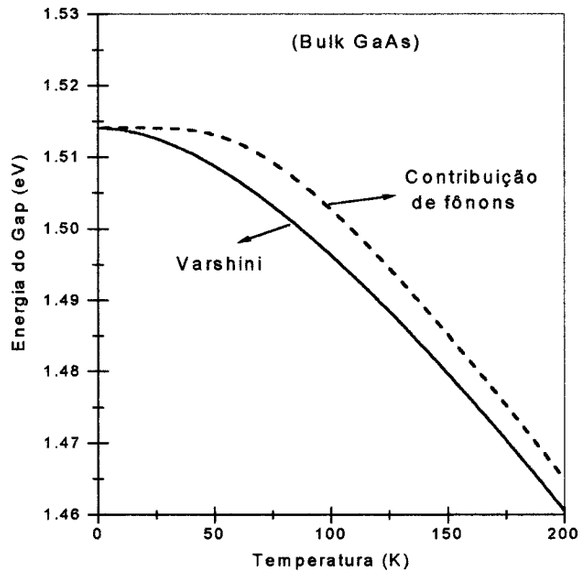

Figura 5.29 – Curvas dos modelos propostos (eq. (5.1) e Varshini).

As curvas tracejadas em azul nos gráficos anteriores, representam os ajustes feitos a partir da equação (5.1). Os parâmetros obtidos estão relacionados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Relação dos parâmetros a, b e θ_B obtidos com o fiting da equação (5.1).

Amostra	A (eV)	b (eV)	θ_B (K)
(100) 6 x 6	1,94 ±0,003	0,003 ±0,009	130 ±13
(311)A 6 x 6	2,07 ± 0,003	0,22 ±0,03	423 ±26
(100) 21 x 21	1,85 ±0,006	0,137 ± 0,006	410 ±6
(311)A 21 x 21	1,74 ± 0,003	0,07 ± 0,03	293 ±8
(311)B 21 x 21	1,76 ±0,01	0,11 ± 0,13	396 ±20

Os resultados experimentais são melhores ajustados pela equação (5.1) do que pela lei empírica de Varshini. Isto já havia sido observado anteriormente [63], e os parâmetros obtidos na tabela 5.3 são bem próximos aos obtidos neste mesmo trabalho. O valor de θ_B para a amostra (100) 6 x 6 é bem abaixo do esperado, isto porque o ajuste é muito sensível para a região de baixas temperaturas (T < 50K).

Para todas as amostras anteriores, o grau de desvio do modelo de Varshini para altas temperaturas é bem acentuado. Este fato pode ser explicado por

um modelo que leve em consideração flutuações na interface dos poços quânticos. A prova desta afirmação foi dada por Fujimoto [67], que mostra que variações em nível de monocamadas no GaAs, resulta em desvios nas transições ópticas no intervalo de 50 a 80 meV.

Este efeito é mais pronunciado para as amostras 6 x 6 e 5 x 5. Os gráficos representados pelas figuras 5.30, 5.31, 5.32, 5.33, 5.34, mostram a não concordância com o modelo empírico. Nestes gráficos mantivemos a mesma convenção para os ajustes: vermelho = Varshini, azul = contribuição de fônons.

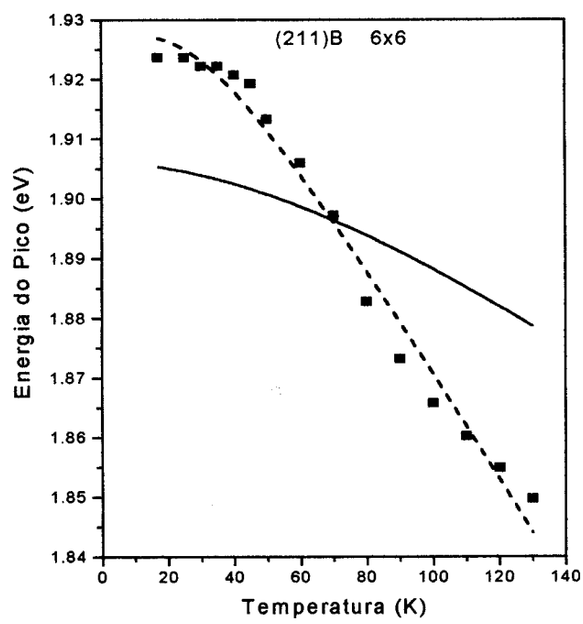

Figura 5.30 – Gráfico mostrando as curvas de varshini e de contribuição de fônons juntamente com os dados experimentais da amostra 6 x 6 no plano (211)B

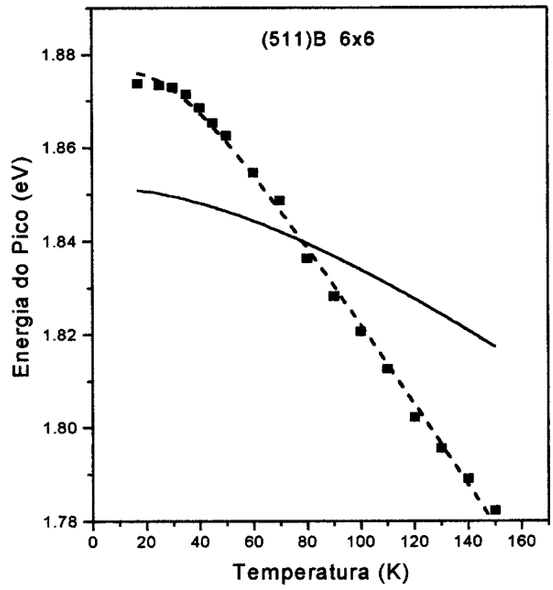

Figura 5.31 – Gráfico mostrando as curvas de varshini e de contribuição de fônons juntamente com os dados experimentais da amostra 6 x 6 no plano (511)B

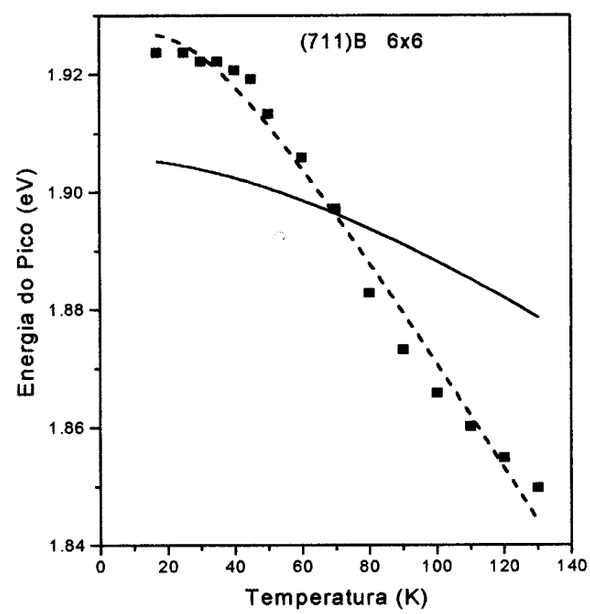

Figura 5.32 – Gráfico mostrando as curvas de varshini e de contribuição de fônons juntamente com os dados experimentais da amostra 6 x 6 no plano (711)B

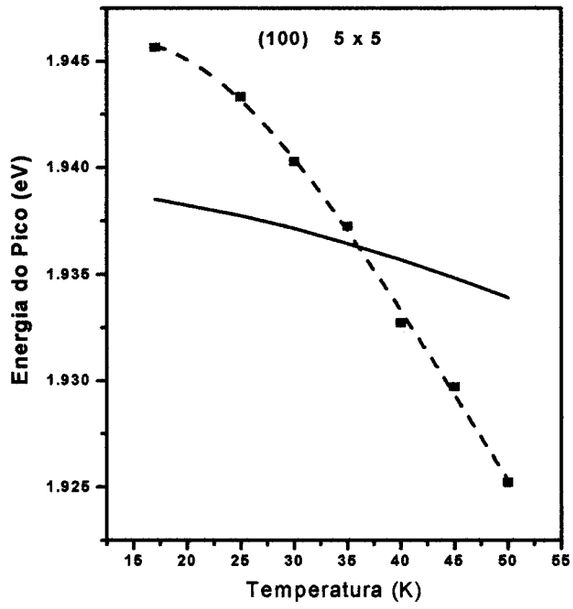

Figura 5.33 – Gráfico mostrando as curvas de varshini e de contribuição de fônons juntamente com os dados experimentais da amostra 5 x 5 no plano (100).

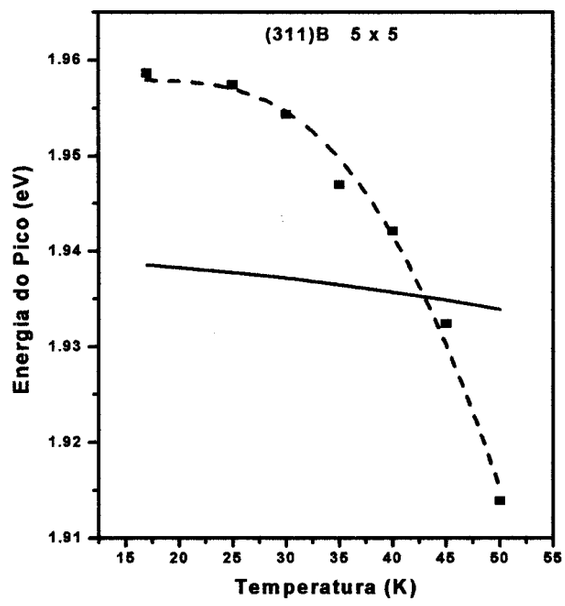

Figura 5.34 – Gráfico mostrando as curvas de varshini e de contribuição de fônons juntamente com os dados experimentais da amostra 5 x 5 no plano (311)B

Os parâmetros obtidos para o ajuste dos resultados experimentais estão apresentados na tabela 5.4:

Tabela 5.4 – Relação dos parâmetros a, b e θ_B obtidos com o fiting da equação (5.1).

Amostra 6 x 6	a (eV)	b (eV)	θ_B (K)
(211)B	1,97 ±0,01	0,04 ±0,01	93 ±23
(511)B	1,91 ±0,01	0,042 ±0,005	95 ±24
(711)B	1,97 ±0,01	0,04 ±0,01	94 ±10
Amostra 5 x 5			
(100)	1,946 ±0,001	0,07 ±0,01	95 ±5
(311)B	1,957 ±0,001	1,0 ±0,5	192 ±21

Observa-se a partir dos gráficos anteriores (amostras 5 x 5 e 6 x 6) que o decréscimo na posição do pico é muito maior que o previsto para a variação do "gap". Estes resultados diferem de resultados já reportados na literatura[63]. Consideremos o seguinte gráfico representado na figura 5.35.

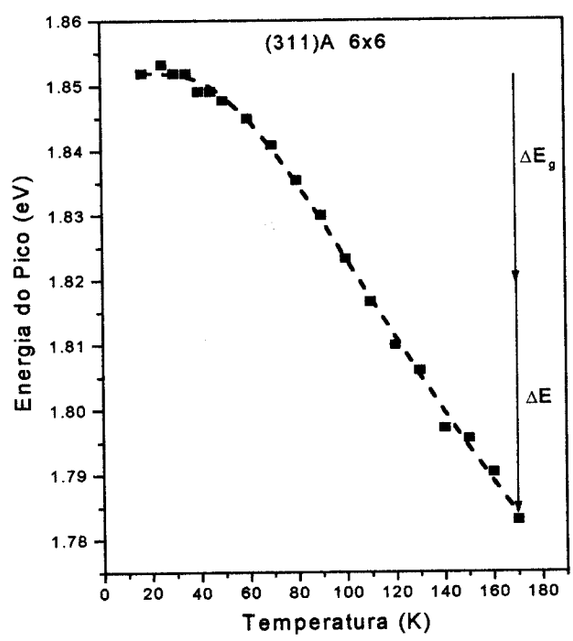

Figura 5.35 – Energia do pico em função da temperatura para os dados experimentais da amostra (311)A (6 x 6), com o "fitting" feito pelo modelo de contribuição de fônons.

A variação de energia total do pico pode ser escrita como:

$$\Delta E_{ex} = \Delta E_g + \Delta E + \Delta E_{eh} \tag{5.2}$$

em que ΔE_g é a variação do gap, ΔE é o acréscimo de variação e ΔE_{eh} é a energia devido à interação Coulombiana entre elétron e buraco. O último termo pode se desconsiderado com relação aos demais.[68]

Um comportamento similar ao observado para as super-redes, foi reportado por Lubyshev e colaboradores [69] para pontos quânticos auto-organizados de InAs numa matriz de GaAs. Neste trabalho, estudou-se o efeito da variação da posição do estado fundamental de energia como função da temperatura (variação da massa efetiva) para um estado bidimensional, e um estado zero dimensional. Como a energia do estado de mais baixa dimensionalidade é maior, o efeito da variação da posição do pico com a temperatura é muito mais pronunciado, evidenciando um confinamento adicional para o portador de cargas.

No trabalho de De Guha[63] e colaboradores o desvio foi atribuído a flutuações de monocamadas, porém o comportamento observado é similar ao observado para a super-rede do tipo I (21 x 21).

Podemos concluir, com base nas nossas observações e com resultados presentes na literatura que:

1 – Para transições do tipo I. As flutuações nas interfaces provocam um desvio pequeno no comportamento esperado.

2 – Para transições do tipo II. Acreditamos que as flutuações nas interfaces formam estruturas de mais baixa dimensionalidade. O confinamento adicional dos portadores pode ser uma evidência da formação de fios ou pontos quânticos nas interfaces das super-redes, de maneira análoga reportada na referencia[70], para poços quânticos acoplados de GaAs/AlAs.

5.3.3 – A FWHM em Função da Temperatura

Continuando a análise em função da temperatura, as figuras 5.36, 5.37 e 5.38 representam o comportamento da FWHM para as amostras 5 x 5, 6 x 6 e 21 x 21. O aumento da temperatura produz um alargamento da FWHM, decorrente das interações entre éxcitons e fônons na super-rede. A dependência da temperatura pode ser descrita pela equação 3.25.

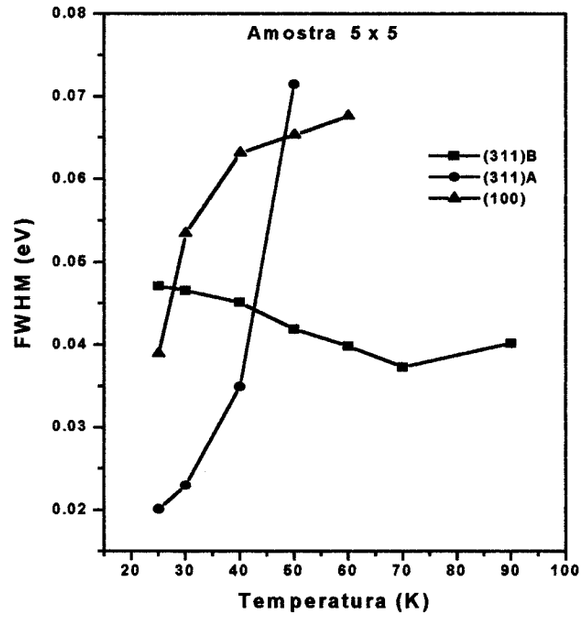

Figura 5.36 – Largura de linha a meia altura do pico em função da temperatura para as super-rede de periodicidade 5 x 5.

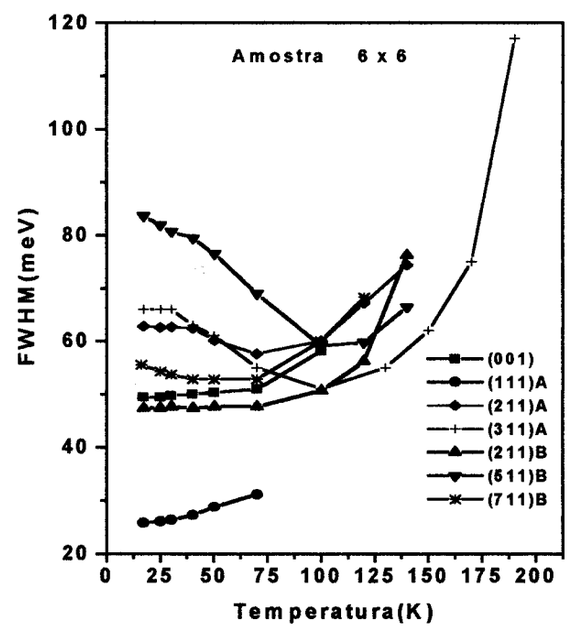

Figura 5.37 – FWHM em função da temperatura para as super-redes de periodicidade 6 x 6.

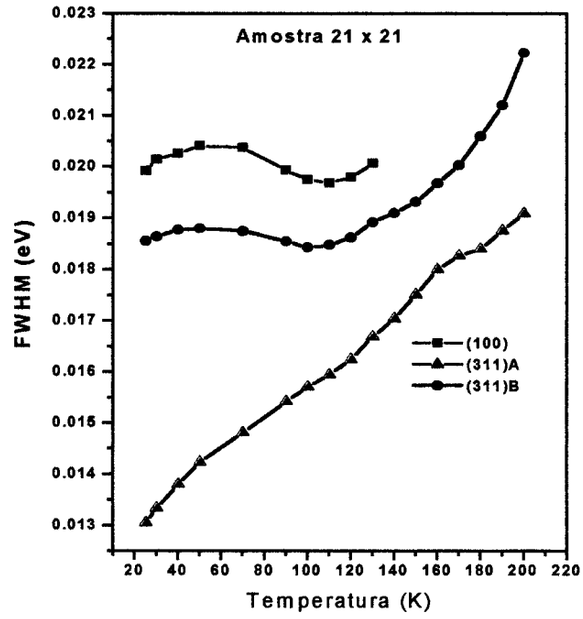

Figura 5.38 – FWHM em função da temperatura para as super-redes de periodicidade 21 x 21.

Observa-se em algumas das amostras estudadas, que a largura de linha decresce inicialmente com a temperatura, voltando depois a crescer. Comportamento similar foi observado anteriormente[74] em pontos quânticos auto-organizados de InAs numa matriz de GaAs.

Neste sistema o efeito foi explicado da seguinte forma: uma energia térmica suficiente pode dissociar o éxciton de estados zero-dimensionais de energia mais próximos as da banda de condução (vide figura 5.39), liberando assim portadores de carga. Em seguida, esses portadores movem-se até estados de mais baixa energia , onde formam um éxciton de energia menor. Devido a distribuição estatística dos tamanhos dos pontos neste sistema, esses portadores tem uma probabilidade maior de formar éxcitons nos QDs cujo tamanho é predominante.

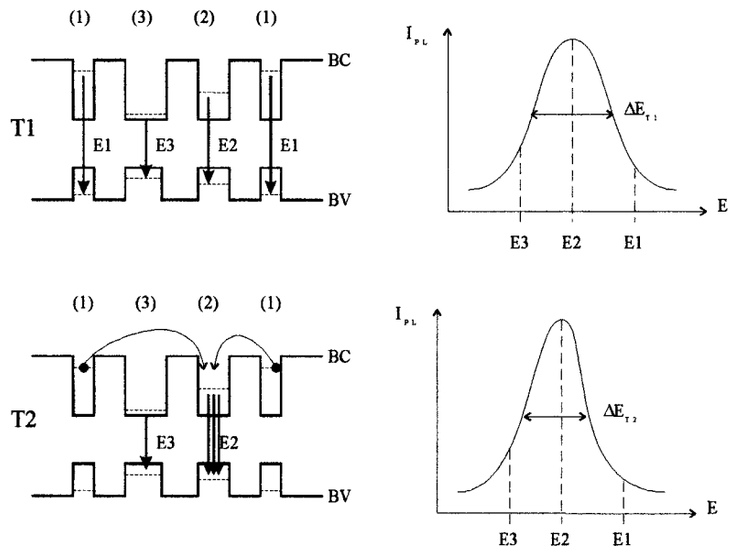

Figura 5.39 – Representação esquemática do potencial na interface devido à rugosidade e a ativação térmica ocasionando a localização excitônica. ($T_2 > T_1$).

No caso das amostras estudadas, o efeito observado é mais intenso nas amostras 6 x 6, justamente as quais apresentam uma largura de linha muito maior que as demais. Considerando que nestas particulares estruturas o efeito das flutuações na interface resultam na formação de regiões de diferentes espessuras, provocando consequentemente uma diferença no potencial de confinamento, ao longo da estrutura. Ao se diminuir a temperatura, a emissão de alta intensidade da luminescência associada a emissão de alta energia decresce, o que ocasiona o deslocamento da curva para baixas energias. Espacialmente o que ocorre é a migração do éxciton para regiões onde o potencial de confinamento gera estados excitônicos de mais baixa energia. Este efeito pode estar associado à proposição que nesta particular estrutura há a formação de microestruturas na interface. Se fosse um efeito de termalização excitônica, a intensidade das transições de mais baixa energia, não diminuiram em intensidade. Este efeito foi observado na amostra 14 x 14 (311)A (figura 5.40), na qual nota-se claramente a diminuição do pico A e B e o consequente aumento de C. Os picos A, B e C são associados a variações na espessura das camadas presentes na estrutura.

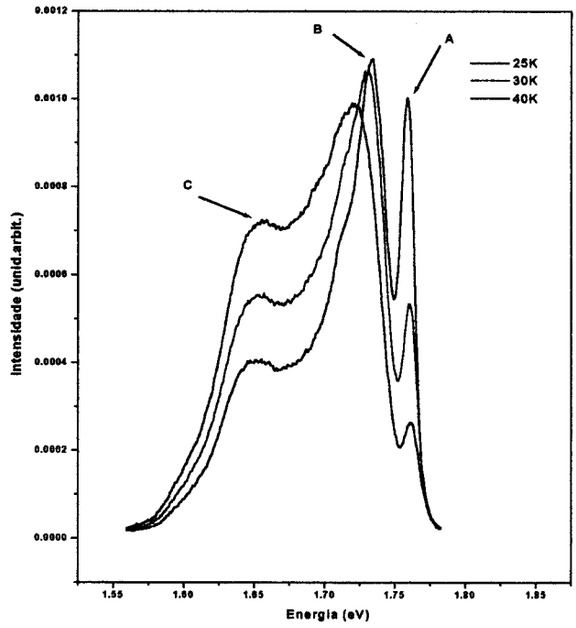

Figura 5.40 – PL em função da temperatura para a amostra 14 x 14 (311)A.

5.4 – Estudos com Fotoluminescência de Excitação

Estudos preliminares utilizando a técnica de fotoluminescência de excitação foram feitos nas amostras de super-rede, a partir do arranjo experimental descrito no item 4.5 do capítulo anterior. O sistema utilizado para detecção, não permite que se faça medidas muito próximas da posição de detecção, devido a luz de fundo do monocromador. O ideal seria que o monocromador tivesse uma distância focal mínima de 1 metro. Além disto, o intervalo de operação do laser de corante limita o estudo feito. Um estudo preliminar foi feito na amostra com periodicidade 21 x 21 , (emissão do tipo I), variando-se a posição de detecção ao longo da linha de PL. O resultado está apresentado na figura 5.41

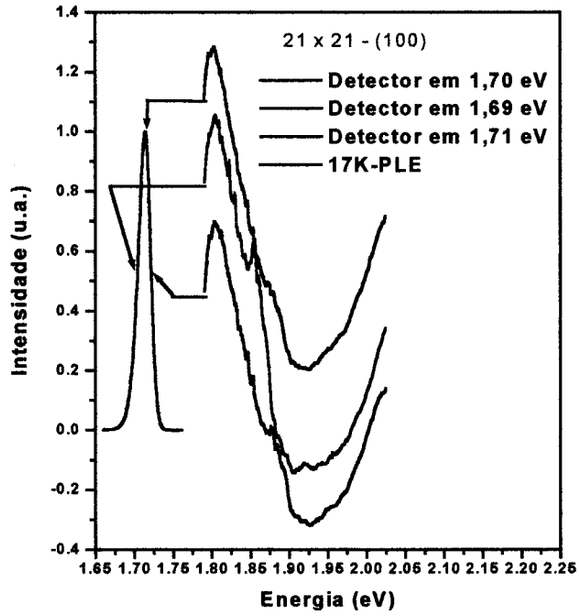

Figura 5.41 - Espectros de PLE da super-rede com periodicidade 21 x 21 no plano (100) com o detector em 3 diferentes posições de energia da linha de PL.

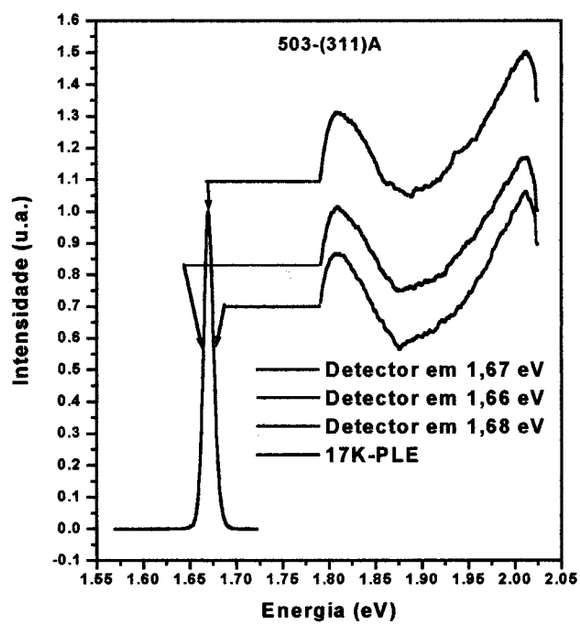

Figura 5.42 – Resultado de PLE para a super-rede de periodicidade 21 x 21 no plano (311)A com o detector posicionado em três diferentes pontos de energia da linha de PL.

Observa-se que a forma da linha de PLE é invariante com a posição de detecção na linha, fato este que também ocorre para as direções (311)A e B. Para confirmar se este é mesmo um resultado de PLE, foram feitos vários estudos com relação à influência da luz de fundo nesta região, bem como a influência da curva de ganho do laser no sinal, isto tudo para que estes efeitos não pudessem atrapalhar a interpretação do sinal obtido.

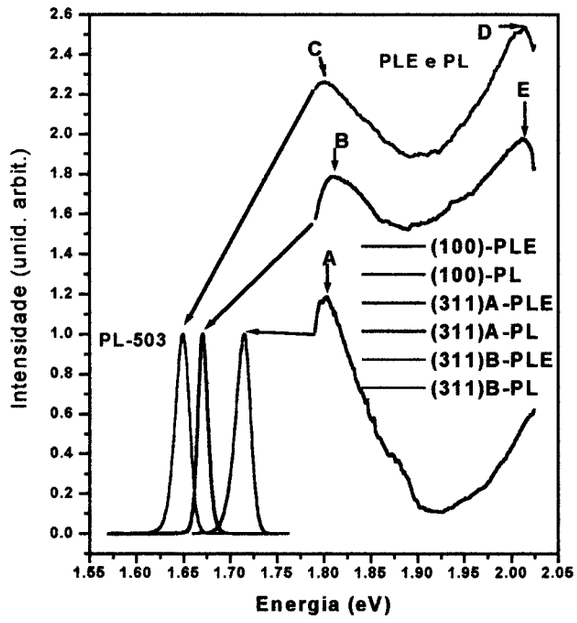

Figura 5.43 – Espectros de PLE e PL para as amostras 21 x 21 no plano (100), (311)A e B.

Os espectros indicados na figura 5.43 representam as medidas feitas para a amostra 21 x 21 nos planos (100) e (311)A/B. Observa-se em todas as amostras a presença de picos entorno de 1,8 eV, representados pelas letras A, B, e C. Se os picos B e C estiverem associados com a transição $X_1 - HH_1$[71, 62, 72], o valor do stokes shift para os planos (311)A e B são maiores. Cálculos da estrutura de bandas feitos por Langbein e co-autores[73] , mostraram que para super-redes n x n de GaAs/AlAs com n=21, as estruturas das bandas de valência e condução para as superfícies (100) e (311) diferem de aproximadamente 2% em energia, e quando se leva em consideração uma rugosidade média de 1 nm (~3 monocamadas), os resultados variam nesta mesma ordem de grandeza. Neste mesmo trabalho, mostra-se que a introdução da corrugação na interface modifica significativamente os

resultados para o coeficiente de absorção, principalmente na definição dos picos ligados às transições $\Gamma_1 - HH_1$, $\Gamma_1 - LH_1$ e $\Gamma_1 - HH_2$, isto para uma amostra com n=10.

Quanto maior o valor da FWHM, maior é o valor do Stokes Shift. Isso pode indicar que o armadilhamento de éxcitons é maior para poços mais estreitos, ou seja, as rugosidades nas interfaces dos poços agem como armadilhas.

Como dissemos no início desta sessão, os resultados aqui apresentados são preliminares, e não formam um conjunto completo, quando analisado em conjunto com os resultados de fotoluminescência. Acreditamos porém que as evidências aqui apresentadas possam servir como uma forma de análise que complete um estudo futuro, principalmente quando analisada a qualidade de interfaces.

Capítulo 6
Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros

6.1 – Considerações Finais

O principal objetivo do trabalho realizado foi o de estudar super-redes de $(GaAs)_n/(AlAs)_n$, crescidas pela técnica de epitaxia por feixes moleculares nos planos (100) e (n11)A/B sendo n = 1, 2, 3, 5 e 7. As amostras foram caracterizadas *in situ* através da técnica de RHEED (difração de elétrons de alta energia) e posteriormente a partir da técnica de fotoluminescência a baixa temperatura e com variação da temperatura. Resultados preliminares obtidos a partir da técnica de fotoluminescência por excitação são apresentados, porém não são conclusivos.

O modo utilizado no crescimento das heterojunções (interfaces) foi sem interrupção. Este modo ocasiona o aparecimento de uma rugosidade intrínseca na interface, principalmente nas direções (n11) com n = 3 e 2, devido à própria natureza morfológica das superfícies. A rugosidade observada influência nas propriedades ópticas, principalmente nas super-redes do tipo II, ou seja, as super-redes com poços e barreiras mais estreitas.

Com relação aos resultados esperados podemos citar:

– <u>Super-redes de $(GaAs)_n(AlAs)_n$</u>

A obtenção de amostras com super-redes de $(GaAs)_n/(AlAs)_n$, foi comprovada tanto na análise "*in situ*" (RHEED), quanto através dos resultados de fotoluminescência. A posição do pico concorda bem com o valor teórico esperado,

tanto para o plano (100), quanto para os planos (n11). Os resultados são comparáveis com os obtidos por outros autores.

– Crescimento em diferentes direções

Foi demonstrada a possibilidade de crescimento destas estruturas em planos não convencionais. Isto abre uma nova possibilidade, principalmente quando se trata de dispositivos semicondutores do tipo p-i-n, usando somente o Si como dopante p e n.

Dentre as variações com relação aos resultados esperados podemos destacar os seguintes pontos:

– Variação do pico de energia como função da temperatura.

Revelam um forte desvio com relação à variação do gap, principalmente para as amostras do tipo II. Nestas amostras a recombinação do elétron ocorre no ponto X do AlAs. A proposição de que este efeito pode ser devido à formação de microestruturas de mais baixa dimensionalidade na interface, poderia ser verificada se houvesse na literatura informações sobre a massa efetiva do ponto X do AlAs com função da temperatura. O confinamento adicional produzido por estas microestruturas ocasionam o aparecimento de um termo adicional responsável pelo deslocamento.

– Decréscimo Anômalo da largura de linha como função da Temperatura

O decréscimo anômalo da largura de linha como função da temperatura para algumas amostras pode também estar ligado à rugosidade na interface. Como mostramos anteriormente, este não é um efeito simples de termalização excitônica, devido ao decréscimo em intensidade das componentes de mais baixa energia. Este efeito é muito similar ao já observado para pontos quânticos naturais de InAs/GaAs.

6.2 – Formação de Microestruturas nas Interfaces

Um das proposições que fazemos no trabalho para explicar os resultados de fotoluminescência, é a formação de microestruturas de mais baixa dimensionalidade devido à flutuações na interface, inerentes ao modo de crescimento utilizado. Os mecanismos de formação da interface nos sistema GaAs/AlAs são

bastante sensíveis as condições de crescimento (temperatura, razão de fluxo entre os materiais III/V e interrupção no crescimento). A proposta que fazemos necessita de resultados adicionais, além do que é necessário que seja feito no futuro crescimentos mais específicos (por exemplo para a super-rede 6 x 6), variando-se outros parâmetros para que se possa ter um conjunto completo de resultados. O uso da superfície (311) é particularmente interessante, porque pode evidência este efeito devido à sua própria morfologia.

6.3 – Propostas para Trabalhos Futuros

Deixaremos nossa contribuição com dois temas que de alguma forma contribuirão para o fechamento deste trabalho.

1 – Fotoluminescência de Excitação.

Com a melhoria no sistema de detecção (conjunto monocromador + detector), será possível atingir regiões muito próximas da posição de detecção. Como mencionamos na seção 5.4, a variação do "Stokes shift" está ligada principalmente a possíveis defeitos na interface, sendo esta uma medida clara e direta. Apesar da energia de "quenching" dar uma estimativa para este valor, o seu resultado não é tão preciso quanto a medida feita diretamente em energia. Na amostra com periodicidade 6 x 6 pode se realizar um estudo sistemático da posição do "Stokes shift" para as diversas direções, relacionado-a com as características de cada direção de crescimento.

2 – Caracterização Estrutural através da Técnica de Microscopia Eletrônica por Transmissão.

Como foi mencionado por nós anteriormente, o estudo das propriedades ópticas permitem obter informações sobre a qualidade da estrutura, porém de forma indireta. A microscopia eletrônica por transmissão é uma técnica poderosa de análise estrutural, a qual pode fornecer subsídios a hipóteses formuladas a partir do estudo óptico.

Estudos preliminares feitos por nós em colaboração com a Profa. Dra. A Mazel do CNRS-Toulouse (França) (vide figura 6.1) revelam a viabilidade deste estudo, principalmente porque a heteroestrutura do GaAs/AlAs possuem um contraste muito acentuado.

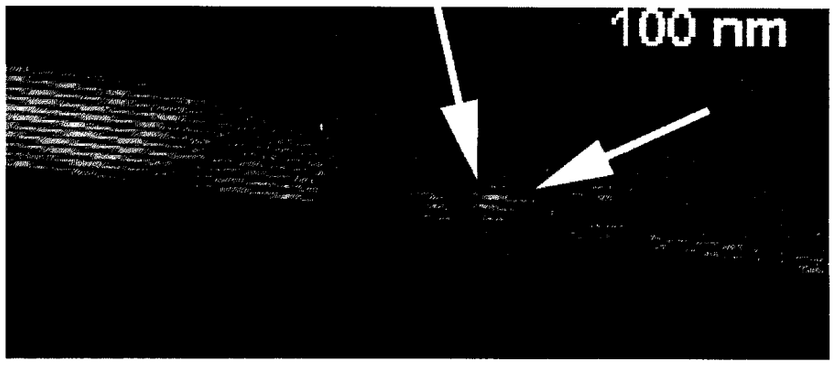

Figura 6.1 – Imagem de uma super-rede de $(GaAs)_7(AlAs)_7$, obtida por microscopia eletrônica de transmissão. Na imagem o GaAs é o material que representa a região mais escura, e o AlAs a região mais clara.

As setas na figura identificam defeitos estruturais que se propagam pela estrutura.

Em suma acreditamos com este trabalho ter gerado subsídios para realização de novos estudos, sobre a qualidade de heteroestruturas semicondutoras crescidas em planos não convencionais.

Capitulo 7
Bibliografia

[1] R. Nötzel, N. N. Ledentsov, L. Däweritz, K. Ploog, M. Hohenstein, *Phys. Rev.* B **45**, 3507 (1992).

[2] E. C. Valadares, *Phys. Rev.* B **46**, 3935 (1992).

[3] W. I. Wang, E. E. Mendez, Y. Iye, B Lee, M. H. Kim, G. E. Stillman, J. *Appl. Phys.* **60,** 1986 (1834).

[4] A. G. Davies, J. E. F. Frost, D. A. Ritchie, D. C. Peacock, R. Newbury, E. H. Linfield, M. Pepper, G. A. C. Jones, *J. Cryst. Growth* **111**, 318 (1991).

[5] W. I. Wang, E. E. Mendez, T. S. Kuan, L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.* **47,** 826 (1985).

[6] K. Agawa, K. Hirakawa, N. Sakamoto, Y. Hashimoto, T. Ikoma, *Appl. Phys. Lett.* **65,** 1171 (1994).

[7] R. Nötzel, N. N. Ledentsov, L. Däweritz, M. Hohenstein, K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3812 (1991).

[8] Z. Y. Xu, Z. L. Yuan, J. Z. Xu, B. Z. Zheng, B. S. Wang, D. S. Jiang, *Phys. Rev.* B **51**, 7024 (1995).

[9] Y. Hsu, W. I. Wang, T. S. Kuan, *Phys. Rev.* B **50**, 4973 (1994).

[10] Y. Hsu, W. I. Wang, T. S. Kuan, *J. Vac. Sci. Technol.* B **14,** 2286 (1996).

[11] M. Wassermeier, J. Sudijono, M. D. Johnson, K. T. Leung, B. G. Orr, L. Däweritz, K. Ploog, *J. Cryst. Growth* **150**, 425 (1995).

[12] L.Esaki e R.Tsu, *IBM J. Res. Dev.* **4**, 61 (1970).

[13] A. Y. Cho e J. R. Arthur, *Prog. Solid State Chem.* **10**, 157 (1975).

[14] E. O. Göbel e K. Ploog, *Prog. Quant. Electr.* **14**, 289 (1990); K. Ploog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 593 (1988); *Cryst. Prop. Prep.* **31**, 111 (1991).

[15] E. H. C. Parker (Editor), *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy.* (Plenum Press, New York, 1985).

[16] K. Ploog e G. Döhler, *Adv. Phys.*. **32**, 285 (1983).

[17] Pedro P. G. Borrero, Tese de Doutorado, IFSC/1998.

[18] Semiconductor Superlattices, *Capítulo 1,* USA, Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, H. T. Grahn, 1995.

[19] L. Esaki, *IEEEL J. Quantum* Electron. QE-**22**, 611 (1986).

[20] P. Dawson, B. A. Wilson, C. W. Tu, e R. C. Miller, *App. Phys. Lett.* **48**,541(1986).

[21] Wang, W. I.; Mendez, E. E.; Kuan, T. S.; Esaki, L. *Appl. Phys. Lett.*,v. 47, p. 826, 1985.

[22] Subbana, S.; Kroemer, H.; Merz, J. L. *J. Appl. Phys.*, v. 59, p. 488, 1986.

[23] Uppal, P. N.; Ahearn, J. S.; Musser, D. P. *J. Appl. Phys.*, v. 62, p. 3766, 1987.

[24] Wang, W. T.; Marks, R. F.; Vina, L. *J. Appl. Phys.,* v. 59, p. 937, 1986.

[25]Takamori, T.; Fukunaga, T.; Kobayashi, J.; Ishida, K.; Nakashima, H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v26, p. 1097, 1987.

[26] Pinsker, Z. G. *Electron Difraction.* London: Botterworths, 1953.

[27] Harris, J. J.; Joyce, B. A. ; Dobson, P. J. *Surface Science*, v. 103, p. L90, 1981.

[28] Vina, L.; Wang, W. I. *Appl. Phys. Lett.*, v. 41, p. 947, 1982.

[29] Ballingall, J. M.; Wood, C. E. C. *Appl. Phys. Lett.*, v. 41, p. 947, 1982

[30] Kroemer, H. *Surface Science*, v. 132, p. 543, 1983.

[31] Kroemer, H. *J. Cryst. Growth*, v. 81, p. 193, 1987.

[32] Uppal, P. N. ;Kroemer, H. *J. Appl. Phys.*, v. 58, p. 2195, 1985.

[33] Wrigth, S. L.; Kroemer, H.; Inada, M. *J. Appl. Phys.*, v. 55, p. 2916, 1984.

[34] Olshanetsky, B. Z. ; Mashanov, V. I. *Surface Science*, v. 111, p. 414, 1981.

[35] Nötzel, R.; Däweritz, L.; Ploog, K. *Phys. Rev. B*, v. 46, p. 4736, 1992.

[36] Harrison, W. A.; Kraunt, E. A.; Waldrop, J. R.; Grant, R. W. *Phys. Rev. B,* v. 18, p. 4402, 1978.

[37] Tao, I. W.; Schwartz, C.; Wang, W. I. *J. Vac. Sci. Technol. B,* v. 10, p. 838, 1992.

[38] K. Kawashima, K. Fujiwara, T. Yamamoto, M. Siegeta, e K. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L793 (1991).

[39] J. Singh and K. K Bajai, *J. Appl. Phys.* 57, 5433 (1985).

[40] J. Singh and K. K Bajai, and S. Chaudhuri, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 805 (1984).

[41] J. Singh and K. K Bajai, *Appl. Phys. Lett.***44**, 1075 (1984).

[42] I. Aksenov, J. Kusono, Y. Aoyagi, T. Sugano, T. Yasuda, and Y. Segawa, *Phys. Rev.* B **51**, 4278 (1995).

[43] Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).

[44] N. H. Ky, J. D. Ganière, M. Gailhanou, F. Morier-Genaud, D. Martin, and F. K. Reinhort, *Phys. Rev.* B **46**, 6947 (1992).

[45] H. Hillmer, A. Forchel, T. Kuhn, G. Mahler, and H. P. Meier, *Phys. Rev.* B **43**, 13992 (1991).

[46] M. Krahl, D. Bimberg, R. K. Bauer, D. E. Mors, and J. N. Miller, *J. Appl. Phys.* **67**, 434 (1990).

[47] J. D. Lambkin, D. J. Dunstan, K. P. Homewood, L. K. Haward, and M. T. Emeny, *Appl.Phys.Lett.* 57, 1986 (1990).

[48] M. Vening, D. J. Dunstan, and K. P. Homewood, *Phys. Rev.* B **48**, 2412 (1993).

[49] H. B. Bebb and E. W. Willians em Semiconductors and Semimetals, vol. 8, editado por R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic Press, New York, 1972.

[50] Jacques I. Pankove in "Optical Processes in Semiconductors", Dover Publications Inc., New York (1971).

[51] M. A. Hermam, D. Bimberg, and J. Christen, *J. Appl. Phys.* **70**, R1 (1991).

[52] "Semiconductors, Interfaces and Microstructures", edit by Zhe Chuan Feng, World Scientific Publishing Co. Ltd. (1992).

[53] "Applications of Multiquantum Wells, Selective Doping an Superlattices" in Semiconductors and Semimetals, ed. By R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic Press (1987).

[54] E. Grilli, M. Guzzi, R. Zamboni, and L. Pavesi, *Phys. Rev.* B **45**, 1638 (1992).

[55] J. C. Maan, M potemski, K. Ploog, and G. Weimann, *Springer Series in Solid State Sciences*, **97**, 285 (1990).

[56] R. L. Greene, and K. K. Bajai, Solid State Commun. **45**, 831 (1983).

[57] Roberto Cingolani, and Klaus Ploog, *Advances in Physics* **40**, 558 (1991).

[58] P. O. Holtz, B. Monemar, M. Sundaram, J. L. Merz, and A. C. Gossard, Physica Scripta T **39**,188 (1991).

[59] P. J. Pearah, J. Klem, C. K. Peng, T. Henderson, W. T. Masselink, H. Morkoç, and D. C. Reynolds, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 166 (1985).

[60] X. Liu, A. Petrou, B. D. McCombe, J. Ralston, and G. Wicks, *Phys. Rev.* B **38**, 8522 (1988).

[61] G. Bastard in "Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures", ed. Les Editions de Physique, p293 (1988).

[62] *Aplly. Phys.* A50, 189 – 196 (1990).

[63] S. Guha et al, *Phys. Rev.* B, 58 (11) 7222 – 7228 (1988).

[64] G. Bastard et al, *Phys. Rev.* B 29, 7042 (1984).

[65] Delalande, M. H., *Phys. Rev.* B 31, 2497 (1985).

[66] L.Vina and M. Cardona, *Phys. Rev.* B 30, 1979 (1989).

[67] H. Fujimoto. C. Hamaguchi, T. Nakazawa, K. Taniguchi, K. Inaishi, *Phys. Rev.* B 41, 7593 (1990).

[68] H. Hang, S. W. Koch, Quantum Teory of the Optical an Eletronic Properties of Semiconductors, World Scientific Publishing Co. (1990).

[69] D. I. Lubyshev, Y. A. Pusep, E. Marega Jr., P. P. Gonzales – Borrero, E. Petitprez and P. Basmaji – Brazilian J. Phys., 27(1) 11 (1997).

[70] A. Zrenner, L. V. Butov, M Hagn, G. Abstraiter, G. Bohm, and G. Weimann, Phys. Rev. Letts. 78 (21) 3 382 (1994).

[71] Phys. Rev. B 38, 5535 – 5541 (1998).

[72] Phys. Rev. B 40, 5567 – 5577 (1989).

[73] Il Novo Cimento, 17 D, N – 11 – 12, 1561 – 1565 (1995).

[74] D. I. Lubyshev, P. P. Gonzalez-Borrero, E. Marega Jr., E. Petitprez, P. Basmaji - High index orientation effects of starined self-assembled InGaAs quantum dots. J. Vac. Sci. Tech. B 14 (3), p. 2212-5, 1996.

[75] L. J. Sham e Yan-Ten Lu, Journal of luminescence 44, 207-221 (1989).