

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Jônatas da Silva Cavalcante

Estudo de flutuações de potenciais em poços quânticos de InGaAsN.

Bauru

2016

Jônatas da Silva Cavalcante

Estudo de flutuações de potenciais em poços quânticos de InGaAsN.

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP/Bauru, sob orientação do prof. Dr. José Brás Barreto de Oliveira.

Bauru

2016

Cavalcante, Jônatas da Silva.

Estudo de flutuações de potenciais em poços quânticos de InGaAsN / Jônatas da Silva Cavalcante, 2016
99f.

Orientador: Dr^o José Brás Barreto de Oliveira

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. Fotoluminescência. 2. Poços quânticos. 3. InGaAsN. 4. Dispositivos optoeletrônicos. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JÔNATAS DA SILVA CAVALCANTE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 30 dias do mês de março do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Sala 1 da Pós-graduação da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE BRAS BARRETO DE OLIVEIRA - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. SIDNEY ALVES LOURENÇO do(a) Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR/ Londrina, Profª. Drª. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP/Botucatu, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JÔNATAS DA SILVA CAVALCANTE, intitulada **Efeitos de tratamento térmico nas propriedades ópticas de poços quânticos de InGaAsN/GaAs**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. JOSE BRAS BARRETO DE OLIVEIRA

Prof. Dr. SIDNEY ALVES LOURENÇO

Profª. Drª. MARGARIDA JURI SAEKI

NOVO TÍTULO:

"ESTUDO DE FLUTUAÇÕES DE POTENCIAL
EM POÇOS QUÂNTICOS DE $InGaAsN/GaAs$ "

A handwritten signature in blue ink, consisting of several loops and strokes, located below the title.

Se quiser ir rápido vá sozinho, Se quiser ir longe vá em grupo. Provérbio Africano.

"If you want to GO fast, go alone,

If you want to go far, go to together." African Proverb

Dedico esse trabalho à minha esposa Thais, pela compreensão nos tempos de minha intensa dedicação aos estudos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, sobre todas as coisas.

Ao professor e amigo Américo Sheitiro Tabata, pela orientação e pelo apoio e companheirismo em todos esses anos. Não conseguiria chegar onde estou sem a sua companhia.

Ao professor Brás, por prontamente ter me acolhido sem qualquer reserva. Mesmo antes da minha integração ao grupo de pesquisa me recebeu e permitiu acompanhar algumas medidas de caracterização óptica de semicondutores. Não conseguiria chegar onde estou sem a sua companhia.

A minha mãe pelo incentivo e apoio incondicional bem como toda minha família.

A minha esposa pelo carinho, apoio e compreensão principalmente nas horas mais difíceis.

A minha filhinha Beatriz pelo sorriso de cada dia!

Aos amigos e companheiros de laboratório Guilherme Ferreira, Jhonathan Rodrigues, Katielly Tavares por todos esses anos de companheirismo e aprendizagem.

Agradeço ao POSMAT, principalmente às secretárias, por serem sempre atenciosas e prestativas.

Agradeço, também, ao CNPq pelo apoio financeiro.

CAVALCANTE, J. S. **Estudo de flutuações de potenciais em poços quânticos de InGaAsN**. 2016. 99f. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologias de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

RESUMO

Este trabalho investiga as propriedades ópticas de um sistema semiconductor que tem alto potencial para aplicação em optoeletrônica. As amostras estudadas são baseadas no sistema $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}/\text{GaAs}$, a concentração x de índio encontra-se na faixa de 0,26 a 0,43 e foram crescidas nas temperaturas de 400°C e 430°C e, passaram por tratamento térmico, a temperatura de 720 °C, durante o tempo de 30 min. Em ambas amostras a espessura do poço é de 6,5 nm. A técnica utilizada na investigação é a fotoluminescência, que permite analisar o comportamento de portadores em diferentes faixas de temperatura e regimes de excitação, para caracterizar a qualidade estrutural das amostras. No estudo procuramos compreender o comportamento das emissões ópticas analisando a largura de linha a meia altura (FWHM) da emissão, a variação do *band gap* com a temperatura e a localização e ativação térmica dos portadores de carga.

Palavras-chave: Fotoluminescência, Poço quântico, InGaAsN, Dispositivos optoeletrônicos.

ABSTRACT

This work investigates the optical properties of a semiconductor system which has high potential for application in optoelectronics. The samples studied are based on $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$ / GaAs system, the indium concentration x is in the range from 0.26 to 0.43, and were grown at temperatures of 400 °C and 430 °C and received thermal treatment, at 720 °C, during 30 minutes. In both samples the well thickness is 6.5 nm. The technique used in the investigation is the photoluminescence, which allows to analyze the behavior of carriers in different temperature ranges and excitation regimes, in order to characterize the structural quality of the samples. In the study we sought to understand the behavior of the optical emissions by analyzing the full width at half-maximum (FWHM) of the emission line, the variation of the band gap with temperature and the trapping and thermal activation of charge carriers.

Keywords: Photoluminescence, quantum well, InGaAsN, optoelectronic devices.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curva de atenuação do sinal em fibras ópticas.	17
Figura 2 – ilustração da formação de bandas em cristais	21
Figura 3 - Diagrama de energia para elétrons e buracos	22
Figura 4 – Esquema idealizado do potencial do poço quântico, no caso barreira/poço/barreira.	24
Figura 5 - relação de dispersão do éxciton livre.....	27
Figura 6 - Representação da idealização do perfil do potencial do poço quântico. Fora de escala.	29
Figura 7 Relação entre o parâmetro de rede e o <i>band gap</i> de semicondutores da família III- V.	31
Figura 8 – Ilustração de uma heteroestrutura formada por dois materiais (I e II) com diferentes parâmetros de rede.....	33
Figura 9 – Comportamento do parâmetro de rede do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$ obtido a partir da Lei de Vegard e o descasamento de rede entre o camada crescida e o substrato	35
Figura 10 - Esquema simplificado da câmara de MBE.....	37
Figura 11 – Ilustração da estrutura das amostras analisadas	39
Figura 12 - Esquema do aparato experimental de fotoluminescência que foi utilizado.....	43
Figura 13- Aparato experimental de fotoluminescência do LCO.	43
Figura 14 - Espectro de Fotoluminescência em regime de baixa temperatura do conjunto de amostras crescidas a temperatura de 400°C em (a) e 430°C em (b).	46
Figura 15 - Intensidade de fotoluminescência e FWHM em função concentração de Índio. ..	48
Figura 16 - Espectros de fotoluminescência em baixa temperatura.	50
Figura 17 - Valores relativos dos deslocamentos do pico de energia com a potência de excitação.....	51
Figura 18 - Espectros de PL de amostras com composição de Índio $x = 0,26$ e $x = 0,30$ e crescidas a 430°C e sem tratamento térmico.....	52
Figura 19 - Intensidade da PL Integrada em função da potência de excitação. Amostras sem tratamento térmico e crescidas a 400°C.....	54
Figura 20 - Ajuste linear dos dados de intensidade integrada com potência de excitação, da amostra com concentração x de Índio igual a 0,38 e sem tratamento térmico, nas regiões, de maior e menor potência e os valores das larguras de linha (FWHM).	56
Figura 21 - Espectro de fotoluminescência da amostra com $x=0,38$ tratada termicamente. ..	56
Figura 22 - Ajuste linear dos dados de intensidade integrada com potência de excitação, da amostra com concentração x de Índio igual a 0,38 e com tratamento térmico, nas regiões de maior e menor potência. Também, os respectivos valores de FWHM.....	57
Figura 23 – Espectros de PL das amostras com 0,26 e 0,30 de composição de Índio, crescidas em duas temperaturas e que passaram por mesmo tratamento térmico.	60
Figura 24. Espectros de PL em função da potência de excitação para amostra com 26% de Índio e tratada termicamente	61
Figura 25 - Comportamento da Intensidade integrada da PL com a potência de excitação e, os respectivos valores de fwhm. Dados da amostra com 26% de Índio e crescida a 430°C.	62
Figura 26 - comportamento da linha de emissão com a potência de excitação.	64
Figura 27 - Comportamento da Intensidade integrada da PL com a potência de excitação e, os respectivos valores de FWHM, para amostra com 30% de Índio e crescida a 430°C.	65
Figura 28 - Ajuste dos valores da energia E_g usando com o modelo de Varshni para o conjunto de amostras crescidas a temperaturas de 400°C.	68

Figura 29 - Ajuste dos valores da E_g com o modelo de Varshni para o conjunto de amostras crescidas a temperatura de 430°C.	69
Figura 30—Ajuste da curva da energia de emissão em função da temperatura usando o modelo de Varshni para a amostra #233 como crescida, sem tratamento térmico.	73
Figura 31 - Resultados experimentais das amostras #233, sem tratamento térmico.	74
Figura 32 - Ilustração que representa a contribuição dos estados localizados para a cauda em baixa energia de PL.....	77
Figura 33 – Representação da forma esperada para cauda do espectro de PL, a reta inclinada representa o ajuste linear para se obter o valor da energia de localização dos portadores.....	78
Figura 34 – Espectro de PL da amostra #233, em escala monologarítmica.	79
Figura 35 - Espectros das amostras #234, #233 e #231, respectivamente 26%, 30% e 34% de índio e crescidas a 400°C.	80
Figura 36 - FWHM das amostras crescidas a 400°C e, também, das tratadas termicamente.	81
Figura 37 - FWHM das amostras crescidas a 430°C e, também, das tratadas termicamente.	82
Figura 38 - Diagrama esquemático do modelo da equação de taxa.....	84
Figura 39 - Gráfico de Arrhenius para obtenção dos valores de energia de ativação térmica do conjunto de amostras.	87
Figura 40 - Resultado do ajuste dos dados experimentais para cálculo da energia de ativação. Amostras crescidas a 400°C e sem tratamento térmico.	88
Figura 41 - Resultado do ajuste dos dados experimentais para cálculo da energia de ativação.....	90
Figura 42 - Resultado do ajuste dos dados experimentais para cálculo da energia de ativação.....	92
Figura 43 - Resultado do ajuste dos dados experimentais para cálculo da energia de ativação.....	93

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Características das amostras analisadas GaAs/In _x Ga _(1-x) As _{0,984} N _{0,016} /GaAs.....	40
Tabela 2 - Valor do <i>redshift</i> da energia de emissão para menores potências de excitação. Conjunto de amostras crescidas a 400°C.....	51
Tabela 3 - Valor do <i>redshift</i> da energia de emissão para menores potências de excitação. Conjunto de amostras crescidas a 430°C.....	52
Tabela 4 – Valores dos parâmetros α obtidos do ajuste teórico do gráfico da Figura 19 a partir da equação 6.	54
Tabela 5 - Parâmetros do ajuste linear para amostra com concentração x de índio igual a 0,38 e crescida a 400°C e sem tratamento térmico.	55
Tabela 6 - Parâmetros do ajuste linear para amostra com concentração x de índio igual a 0,38 e crescida a 400°C e com tratamento térmico.	58
Tabela 7–Valores do parâmetro do α obtido pelo ajuste linear da Figura 24 para amostra #238 - 26%-In, crescida a 430°C.....	63
Tabela 8 - Parâmetros do ajuste linear para amostra #237 crescida a 430°C com e sem tratamento térmico, respectivamente As-Grown e Annealed.....	66
Tabela 9 – Valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste da energia de pico da PL usando a equação de Varshni, para amostras crescidas a 400°C e 430°C e, com e sem tratamento térmico, na tabela representada como “Com” e “Sem”.	70
Tabela 10 - Energia de localização máxima obtida pelo modelo de Pinout e Tuomié e a temperatura em que ocorreu a localização máxima.	76
Tabela 11 - valores das energias de localização pelo método da cauda exponencial.....	79
Tabela 12 - Valores das energias de ativação para amostras crescidas a 400°C e sem tratamento térmico. Também, os valores de energia de localização obtidos pela cauda da PL na região de baixas energias.	89
Tabela 13 - Valores das energias de ativação para amostras crescidas a 400°C e tratadas termicamente. Também, os valores de energia de localização obtidos pela cauda da PL na região de baixas energias.	90
Tabela 14 - Valores das energias de ativação para amostras crescidas a 430°C e sem tratamento térmico.	92
Tabela 15 - Valores das energias de ativação para amostras crescidas a 430°C e com tratamento térmico.	93

SUMÁRIO

RESUMO	IX
ABSTRACT.....	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTAS DE TABELAS	XIII
1 Introdução	16
2 Fundamentação teórica	20
2.1 Formação de bandas de energia em cristais	20
2.1.1 Heteroestruturas do tipo poço quântico (QW)	24
2.1.2 Éxcitons em poços quânticos	26
2.1.3 Bandas de energia em heteroestruturas do tipo QW	28
2.1.4 Propriedades estruturais do InGaAsN: a introdução de nitrogênio e índio na rede de GaAs	30
2.1.5 Crescimento de materiais com desacordo de parâmetro de rede: Aplicação da lei de Vergard ao InGaAsN.	32
3 Métodos experimentais	36
3.1 Características das amostras estudadas	36
3.1.1 A técnica de crescimento das amostras estudadas	36
3.2 Descrição das amostras	38
3.3 O laboratório de caracterização óptica - LCO.....	41
3.3.1 Descrição experimental	42
4 Resultados	45
4.1 Amostras crescidas a temperaturas de 400°C e 430°C	45
4.2 Fotoluminescência em função da potência de excitação	49
4.3 Sobre os mecanismos envolvidos nas transições no poço quântico.....	53
4.3.1 Efeito do tratamento térmico sobre as emissões excitônicas.	59
4.4 Fotoluminescência em função da temperatura.....	67
4.4.1 Comportamento da energia do bad gap com a temperatura, pelo modelo de Varshni.	67
4.4.2 Aplicação do modelo de Varshni.....	68

4.4.2.1	O modelo de Varshni e a energia de localização excitônica.	72
4.4.3	Extração da energia de localização excitônica pela análise da cauda da emissão de fotoluminescência em baixas temperaturas.	77
4.4.4	O comportamento da largura de linha da emissão com a temperatura.	80
4.5	Energia de ativação térmica	83
4.5.1	Modelo para energia de ativação	83
4.5.2	Obtenção experimental da energia de ativação térmica.....	86
5	Conclusão	94
	Referências.....	96

1 Introdução

Os semicondutores são utilizados para compor expressiva gama de dispositivos optoeletrônicos. Estes constituem os alicerces para o grande avanço na área da transmissão de dados (analógicos ou digitais). Uma série de equipamentos e de tecnologias que atualmente utilizamos, somente foram possíveis graças aos avanços em pesquisas de materiais semicondutores. Exemplos relevantes de aplicações são: transmissão de dados em alta quantidade e velocidade (dispositivos móveis, vídeo-conferência etc), processadores computacionais de alto desempenho, células solares para geração de energia renovável, lasers para aplicação na medicina, entre outros. Assim, o estudo das propriedades físicas e estruturais deste tipo de material e das heteroestruturas que podem ser fabricadas com eles é de grande importância para a concepção e o desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos.

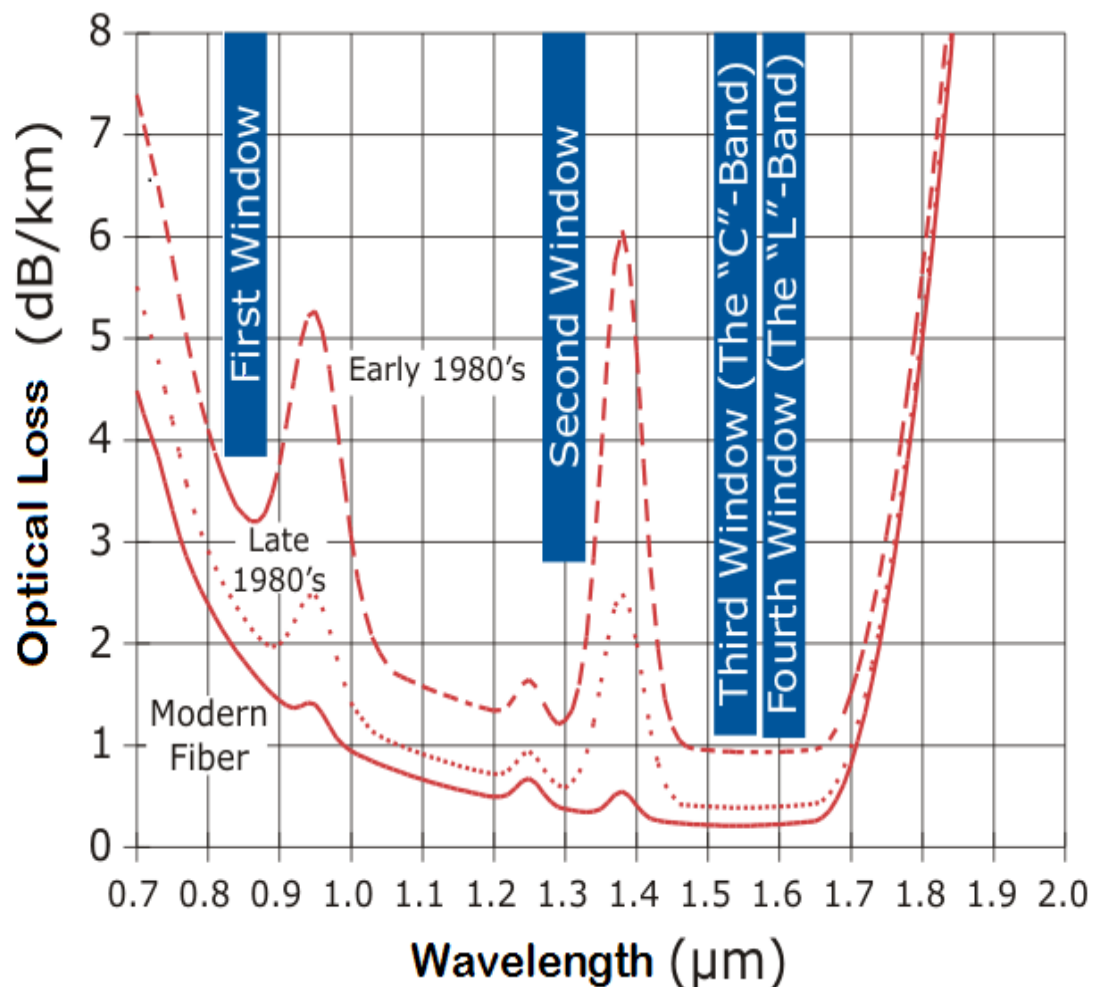
Em fibra óptica de Sílica há janelas de transmissão com menor atenuação do sinal pela fibra, são elas: 0,85 μm (primeira janela), 1,3 μm (segunda janela), 1,55 μm (terceira janela) e 1,63 μm (quarta janela). Dessas quatro janelas, a segunda, a terceira e a quarta têm uma menor atenuação e dispersão como mostra a figura 1, onde é apresentada a curva de atenuação do sinal pela fibra óptica de sílica.

Na busca por novos dispositivos optoeletrônicos que operem nessa região de menor atenuação do sinal em fibras óptica de Sílica e que tenham capacidade de operar em temperatura ambiente, amenizando a necessidade de refrigeração, em 1995 a liga quaternária InGaAsN foi proposta como opção por Kondow e seus colaboradores (KONDOW, M. et al. 1996).

Muitos dispositivos utilizados atualmente em comunicação por meio de fibra óptica são baseados na estrutura InGaAsP/InP. Entretanto, esta liga possui algumas limitações no que diz respeito à sua operação em temperatura ambiente. Isto se deve ao baixo grau de confinamento de portadores nas camadas ativas do material (KUO, Y-K. et al. 2005; KONDOW, M. et al. 1996). Já a estrutura

InGaAsN possui um alto grau de confinamento de portadores, principalmente na banda de condução, sendo o *band offset* por volta de 350 meV. Ishikawa (2006) e seus colaboradores obtiveram um *band offset* para a banda de condução por volta de 410 meV usando múltiplos poços quânticos (ISHIKAWA, F. et al. 2006), quando crescido sobre o substrato de GaAs. Contudo, este valor pode ser alterado devido à dependência do *gap* do material InGaAsN com a concentração de índio e nitrogênio (GALLUPPI, M et al. 2005a).

Figura 1 – Curva de atenuação do sinal em fibras ópticas.



Fonte: (Adaptado de: OLSON TECHNOLOGY INC. **Four Wavelength Regions of Optical Fiber**. Disponível em: < http://www.olson-technology.com/mr_fiber/fiber-history.htm > acesso em: 03/03/2016)

Além dos estudos de suas propriedades físicas e estruturais, atualmente tem se desenvolvido diferentes aplicações para a estrutura InGaAsN, em uma variedade de dispositivos optoeletrônicos. Estudos indicam que esta estrutura, o InGaAsN, tem propriedades adequadas para aplicações em células solares de alta eficiência (Ikeda et al. 2014; Friedman et al. 1998a; Yamaguchi 2002). Também, como injetor de portadores para QD (*quantum dots*) via tunelamento (RUDNO-RUDZINSKI, W. et al. 2009; RUDNO-RUDZINSKI, W. et al. 2011). Pode-se também, variar suas propriedades, crescendo a estrutura em diferentes substratos, como por exemplo, sobre GaAs e InP (CARRÈRE, H. et al. 2006). Os estudos envolvendo a estrutura, vêm no sentido de estabelecer um conhecimento sólido e mais preciso para concepção e desenvolvimento de futuros dispositivos funcionais (TIRAS, E. e ARDALI, S. 2013).

São chamadas de estruturas tensionadas, estruturas em que o seu parâmetro de rede não está em acordo com o parâmetro de rede cristalina do substrato. A rede cristalina da estrutura é forçada a seguir o padrão do substrato. Assim, uma energia elástica (tensão) é acumulada no filme depositado. O InGaAsN crescido sobre GaAs satisfaz esta condição, podendo a energia elástica ser modulada por meio da variação da composição de seus elementos na liga quaternária. Os maiores desafios no crescimento da estrutura InGaAsN estão relacionados à segregação do elemento Índio e à separação de fase entre os binários (InAs e GaAs) que pode levar à formação de estruturas do tipo ponto quântico dentro do poço quântico. Baixa temperatura de crescimento (aproximadamente 425 °C) é necessária para evitar tal segregação (HARRIS Jr., J. S. 2005). Por outro lado, uma baixa temperatura de crescimento pode levar a uma baixa incorporação do elemento nitrogênio em sua posição natural na rede. Além disso, a incorporação do elemento nitrogênio na rede cristalina exibe forte relação com a incorporação do índio (FRIEDMAN, et al. 1998b). Para contornar estes problemas, o tratamento térmico vem sendo usado no sentido de obter um melhor ajuste dos átomos na rede cristalina, levando à diminuição dos defeitos e uma melhora na qualidade cristalina.

No presente trabalho tivemos o propósito de investigar as propriedades ópticas, através da técnica de fotoluminescência, de um sistema semiconductor baseados em $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}/\text{GaAs}$ crescido pela técnica MBE. As amostras preparadas contêm concentração x de índio na faixa de 0,26 a 0,43 e foram crescidas em duas temperaturas de 400°C e 430°C e, logo após o crescimento, um pedaço separado de cada amostra foi levado para o tratamento térmico, a temperatura de 720 °C, durante o tempo de 30 min. Em ambas amostras a espessura do poço é de 6,5 nm. Através da técnica de fotoluminescência foi analisado o comportamento de portadores em diferentes faixas de temperatura e regimes de excitação, para caracterizar a qualidade estrutural das amostras. No estudo procuramos compreender o comportamento das emissões ópticas analisando a largura de linha a meia altura (FWHM) da emissão, a variação do *band gap* com a temperatura e a localização e ativação térmica dos portadores de carga.

A dissertação está organizada como segue: No capítulo 1, apresentamos a introdução, o Capítulo 2 tratará da fundamentação teórica, o Capítulo 3 dos métodos experimentais, já no Capítulo 4 os resultados e discussões e, por fim, o Capítulo 5 a conclusão.

2 Fundamentação teórica

2.1 Formação de bandas de energia em cristais

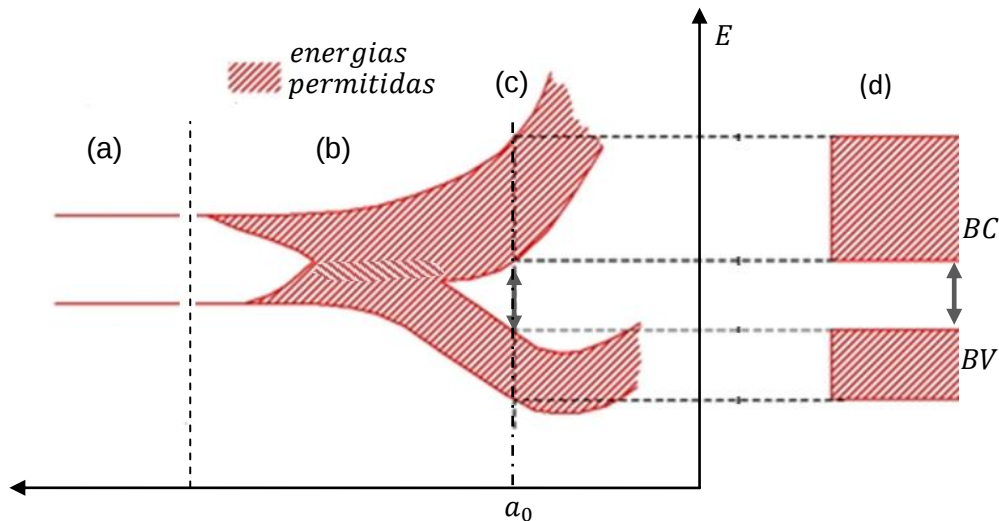
Para estudar as propriedades ópticas e estruturais de materiais semicondutores, é necessário ter em mente alguns dos aspectos básicos a respeito de como são formados as bandas de energia dos cristais. Inicialmente, relacionaremos a origem atômica das bandas de energia de um átomo isolado com a aproximação de N átomos para formar um cristal. Apontaremos aspectos importantes dos cálculos teóricos e relacionaremos ao diagrama de bandas de energia no espaço dos momentos.

O átomo de hidrogênio é utilizado para iniciar os estudos sobre a estrutura eletrônica de materiais visto que a sua distribuição eletrônica é bastante conhecida por possuir apenas um elétron. Já para os átomos mais pesados, com maior número de elétrons, na distribuição eletrônica devemos levar em consideração fatores como repulsão mútua, efeitos de blindagem e o princípio de exclusão de Pauli (devido aos elétrons serem férmions). Como forma geral, utilizaremos o diagrama da figura 2, onde em (a) podemos considerar um átomo isolado com seus estados de níveis de energia discretos. Ao aproximar átomos de mesma espécie química, que contém os mesmos níveis de energia, as funções de ondas destes interagem entre si provocando um desdobramento em outros níveis de energias permitidos, ver figura 2 (b). Conforme se aumenta a aproximação, tornam-se mais acentuados os desdobramentos dos níveis de energia, e quanto mais átomos são aproximados mais degenerados são estes níveis. Existe uma distância de aproximação (a_0) em que há uma energia mínima de coesão que mantém estes átomos unidos, esta distância é conhecida como parâmetro de rede do cristal (figura 2 (c)). Então, considerando um cristal com um mol de átomos ($6,022 \times 10^{23}$) temos outro diagrama (figura 2 (d)) em que representamos somente as bandas de energia, mostrado na parte (c) da figura 2. Como pode ser visto, há uma região que não contém níveis de energia permitidos, conhecida como *gap* ou banda proibida, que tem origem no desdobramento dos níveis de energia. (PANKOVE, J. I. 1975).

A figura 2 esboça a formação idealizada das bandas de energia, desde um átomo isolado até o regime de N átomos. Se um elétron adquirir energia suficiente este sofre uma transição da banda de valência (BV) para a banda de condução

(BC). A ausência do elétron na BV é o que denominamos buraco, que tem o mesmo valor de carga elétrica, porém, de sinal oposto e com diferente valor de massa efetiva. Após perder energia, em um tempo finito, este elétron tende a voltar ao seu estado inicial, dando origem a transições radiativas emitindo fótons de energia igual à energia do *gap*.

Figura 2 – ilustração da formação de bandas em cristais



Fonte: Adaptado de: OPI, Online Courses. **Energy Bands**. Disponível em: http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M05_C02/co/Contenu.html. Acesso em 29 de Fev. 2016.

No lado esquerdo da figura 2, em (a), são mostrados os níveis discretos de energia para átomo isolado; em (b), vemos a aproximação de N átomos, em (c), o desdobramento dos níveis e a posição do parâmetro de rede a_0 e mais à direita, na parte (d), encontramos a representação dos estados quando é formado o cristal.

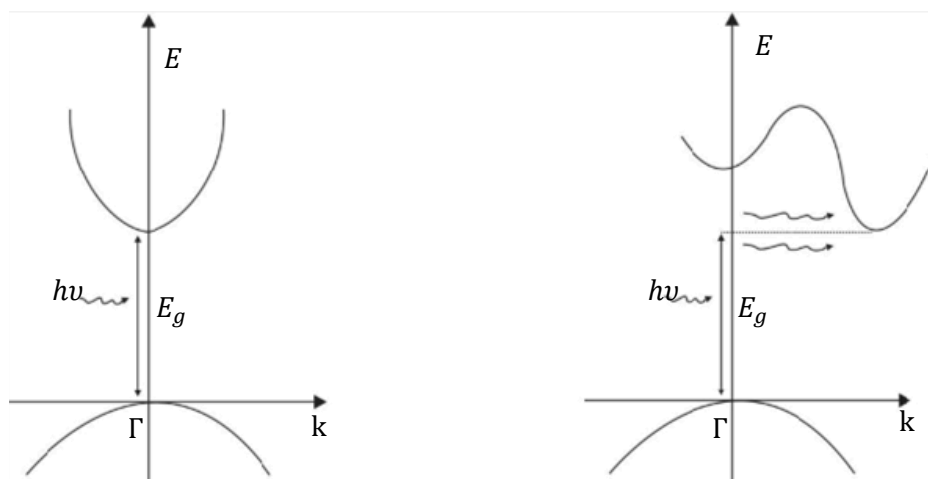
Uma forma de descrever as bandas de energias dos materiais é efetuar cálculos teóricos no espaço recíproco. A partir da estrutura cristalina tridimensional, conhecida como rede real, é possível e conveniente definir uma rede no espaço recíproco e determinar os valores de energia em função de uma das direções desta rede. O ponto de partida dessas direções são os chamados pontos notáveis (ou ponto de alta simetria) na zona de Brillouin, em que o ponto gama Γ é sabido ser o de mais alta simetria.

Na figura 3, os diagramas de bandas de energia no espaço recíproco (ou dos momentos) exemplificam transições radiativas dos semicondutores de *gap* direto e indireto. Para materiais de *gap* direto a transições radiativas ocorrem a partir das transições eletrônicas entre elétron e buraco no ponto Γ (centro da zona de Brillouin),

onde o topo da BV e o fundo da BC apresentam o mesmo valor de vetor de onda $k = 0$.

Para os materiais de gap indireto, as posições do máximo da BV e de mínimo da BC não estão na mesma posição, no espaço k , sendo, então, necessária a mudança no valor do momento do elétron, que ocorre via absorção ou emissão de fônons para ou da rede cristalina. Então, quando o elétron e o buraco estão na mesma posição em relação ao vetor momento ocorre à transição eletrônica. De modo geral, as transições devido à *gap* direto são mais eficientes do que as de *gap* indireto.

Figura 3 - Diagrama de energia para elétrons e buracos



Em (a) semicondutores de *gap* direto, em (b) semicondutores de *gap* indireto. Fonte: próprio autor

Nos diagramas da figura 3, é notado que as bandas apresentam curvaturas diferentes, sendo a banda de valência (de buracos) mais aberta do que a banda de condução (de elétrons). Isto se dá pela diferença entre as massas efetivas dos portadores, pois $m_{ef_{buraco}} > m_{ef_{elétron}}$. Considerando uma aproximação da banda parabólica, na equação 1 fica explícita a relação entre a massa efetiva e a energia, justificando a diferença das curvaturas das bandas (PANKOVE, J. I. 1975). Na equação 1, k é o vetor de onda da rede recíproca e $\hbar^2 = h/2\pi$, onde, h é a constante de Planck.

$$E = \frac{(k \cdot \hbar)^2}{2 \cdot m_{ef}}$$

Em um semicondutor real, os cálculos teóricos da estrutura de banda geralmente exigem muito trabalho e diversas considerações. Os métodos geralmente utilizados são pseudopotenciais, $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e tight-binding. Uma descrição destes métodos pode ser encontrada na (YU, P. Y.; CARDONA, M. 2005 p. 58-95).

2.1.1 Heteroestruturas do tipo poço quântico (QW)

Estruturas de baixa dimensionalidade só foram obtidas graças aos avanços na técnica de crescimento de cristais. As técnicas que mais avançaram em precisão de crescimento são: Epitaxia por feixes moleculares (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*), deposição em fase vapor (MOCVD - *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) e epitaxia por feixes químicos (CBE - *Chemical Beam Epitaxy*), que permitem o crescimento controlado de monocamadas para compor as estruturas. Esta grande precisão possibilitou a elaboração de estruturas conhecidas como super-redes, poços quânticos, e mais recentemente, estruturas auto organizadas como pontos quânticos.

Os efeitos de confinamento de portadores, nessas estruturas, são de grande importância (HERMAN, M. A. et al. 1991). Por exemplo, nos poços quânticos, em que o confinamento ocorre em uma das três direções, produz a quantização das funções de onda dentro do poço, como é visto na Figura 4. As partes (1) e (3), representam o material que forma a barreira, sendo E_{g1} o *gap* do material da barreira. A parte (2) representa o material que forma o poço quântico e E_{g2} é o *gap* do poço quântico; BV e BC são as respectivas bandas de valência e de condução da heteroestrutura.

Figura 4 – Esquema idealizado do potencial do poço quântico, no caso barreira/poço/barreira.

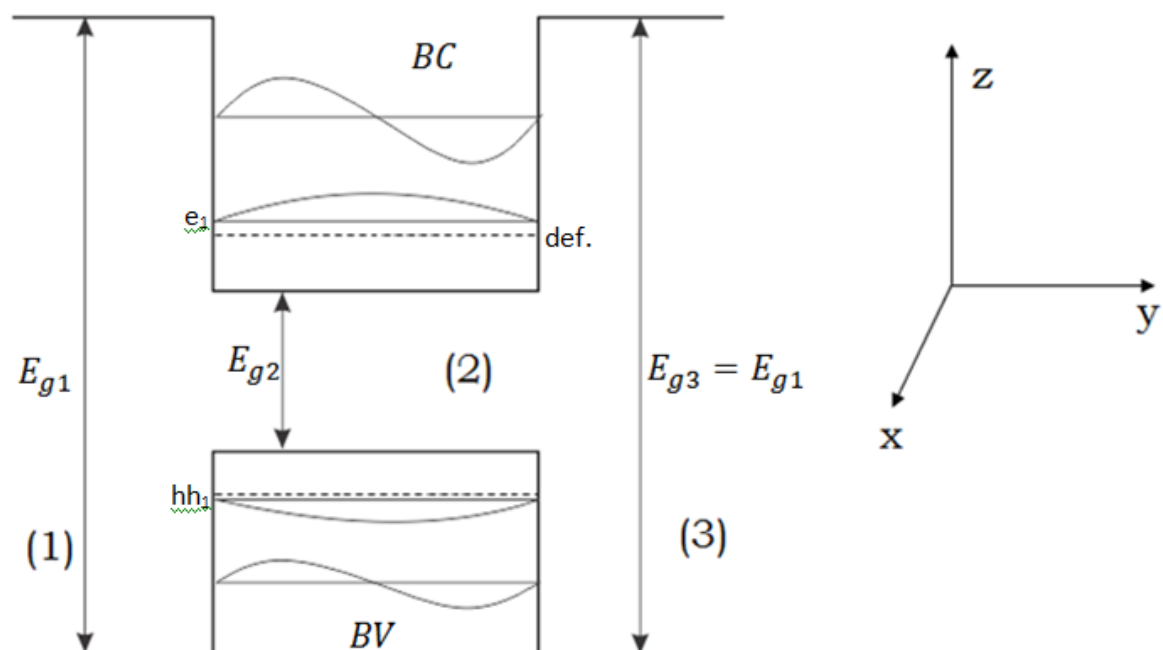


Figura fora de escala. Y representa a direção do crescimento. Fonte: próprio autor

2.1.2 Éxcitons em poços quânticos

A descrição da teoria sobre éxcitons foi baseada no livro texto *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors* (PELANTA, I; VALENTA, J. 2012). Em um semicondutor puro e/ou ideal, a primeira excitação eletrônica é de um par elétron-buraco livre, a energia necessária para essa criação (fornecida, por exemplo, por uma interação com fóton incidente) é igual à diferença entre os níveis de elétrons na banda de condução e o nível de buraco na banda de valência.

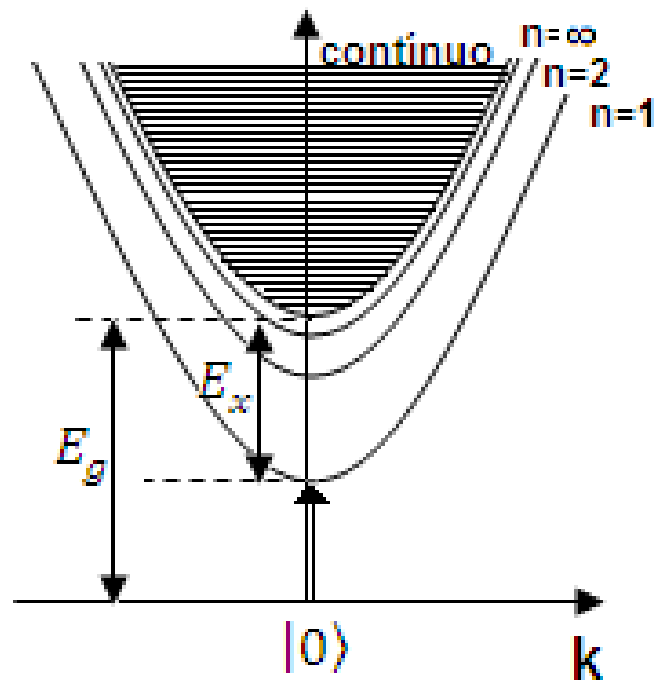
Em uma maneira simplificada, o éxciton pode ser visualizado como sendo um acoplamento de um elétron associado a um buraco, atraídos pela força de Coulomb. Dessa forma, cada par elétron-buraco tem energia de ligação que é menor do que a energia fundamental do poço quântico. Assim, eles são representados como quase-partículas que tem baixa energia de excitação eletrônica em semicondutores. Entre os vários tipos de éxcitons que ocorrem em cristais moleculares e iônicos, o que ocorre na maioria dos semicondutores é o chamado éxciton de Wannier. Neste, o elétron e o buraco interagem a grandes distâncias, chegando a várias constantes de rede, ou seja, a sua função de onda é altamente delocalizada. Deste modo, seu movimento é livre ao longo do cristal (éxciton livre - E_L), podendo transferir parte da energia de excitação (que está na forma de energia cinética) para a rede cristalina.

Na figura 5, é mostrada a relação de dispersão do éxciton, onde E_g representa a Energia do *gap* do material semicondutor e E_x , a energia de ligação do éxciton. Em seu estado fundamental, a energia de ligação é dada pela equação 2, onde E_x e E_g conforme exposto acima e, o último termo representa a energia cinética, onde, k representa o vetor de onda do éxciton e m_{ef} a massa efetiva. O índice 1 em $E(k)$ representa a energia do estado fundamental do éxciton, segundo a figura 5.

$$E_1(k) = E_g - E_x + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_{ef})} \quad (2)$$

O éxciton livre perde energia cinética via colisões com os átomos da rede. Em semicondutores reais, defeitos na rede ou átomos de impurezas geram potenciais de localização e os éxcitons livres ao interagirem com estes potenciais podem perder energia cinética ficando ali aprisionado. Este caso é conhecido como éxciton ligado (E_B).

Figura 5 - relação de dispersão do éxciton livre.



Fonte: Adaptado de PELANTA, VALENTA, (2012)).

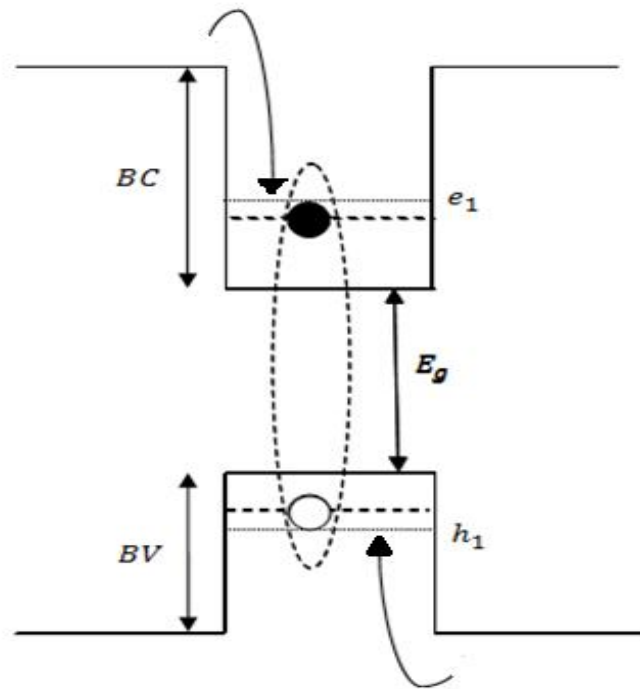
2.1.3 Bandas de energia em heteroestruturas do tipo QW.

A figura 6, abaixo, representa a excitação de elétrons com energia suficientemente acima do gap do poço, ou das barreiras. O elétron na banda de condução, bem como o buraco, na banda de valência, atraídos pela interação Coulombiana perdem energia para a rede, emitindo fônons, até chegarem ao nível mais baixo das respectivas bandas, onde ocorre a recombinação radiativa gerando a luminescência, ou seja, a emissão de fótons. A energia deste fóton é dada pela equação 3:

$$E_f = E_g + E_e + E_b - E_{ex} \quad (3)$$

Onde, E_f a energia do fóton, E_e e E_b energias da sub-bandas de elétrons e de buracos, respectivamente, E_g energia do *gap* do material, e E_{ex} a energia da ligação do éxciton. Na figura 6, as setas curvas representam o armadilhamento dos portadores das barreiras para o poço quântico, os círculos, branco e preto representam o buraco e o elétron, respectivamente e a elipse tracejada, que envolve estes, representa a ligação excitônica. As retas pouco abaixo dos níveis $e1$ e $h1$, representam os níveis excitônicos no poço quântico.

Figura 6 - Representação da idealização do perfil do potencial do poço quântico. Fora de escala.



(fonte – próprio autor)

Nos experimentos de fotoluminescência, são analisadas as recombinações radiativas provenientes das transições eletrônicas. Por se tratar de técnica não destrutiva, é amplamente utilizada na caracterização óptica de materiais e será a técnica fundamental para este trabalho. Medidas de fotoluminescência, realizadas em baixas temperaturas podem revelar importantes propriedades do material. É de se esperar que as emissões radiativas, resultantes das excitações na amostra, indiquem os mecanismos envolvidos nas transições ópticas e a qualidade cristalina em função da composição de índio na liga.

2.1.4 Propriedades estruturais do InGaAsN: a introdução de nitrogênio e índio na rede de GaAs

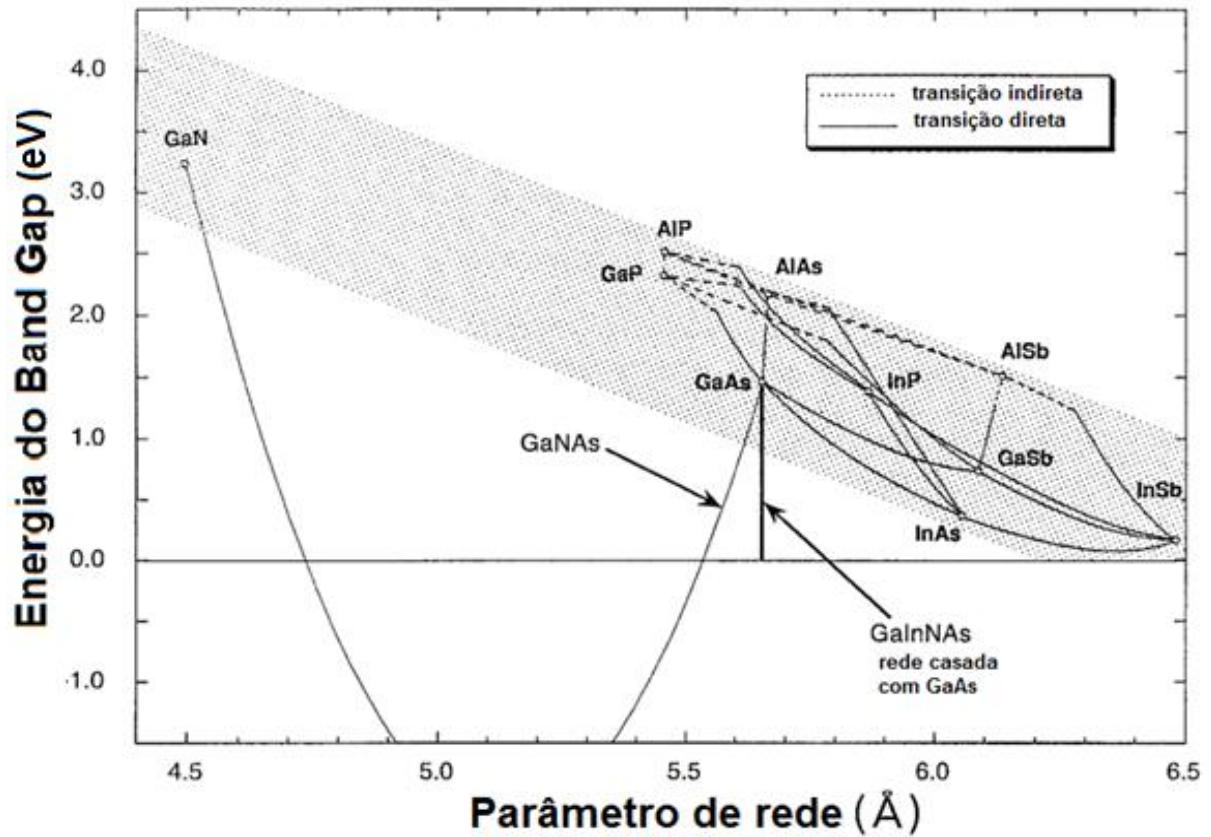
O poço quântico de InGaAsN, possui a mesma estrutura cristalina do substrato GaAs. A incorporação dos elementos químicos índio e nitrogênio na rede de GaAs, para formação do quaternário, produzem alterações nas propriedades ópticas e estruturais. De modo geral, o índio entra no sítio do gálio e o nitrogênio, em pequenas concentrações, substitui o arsênio.

A relação entre o parâmetro de rede e a energia do *gap* ou *band gap*, válida para a maioria dos semicondutores da família III-V, estão mostradas na figura 8. Nesta figura, é possível visualizar que com o aumento do parâmetro de rede, o valor do *band gap* diminui, exceto para o GaNAs. Por exemplo, no sistema $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ (formados pelos binários GaAs e InAs) o aumento da concentração do elemento índio proporciona a ampliação do parâmetro de rede e com isso a diminuição do *band gap* resultando, contudo, em uma elevação da tensão de compressão (Kondow, M. et al.1997). Por outro lado, para o $\text{GaN}_y\text{As}_{1-y}$, quando crescido sobre GaAs, pequenas concentrações de nitrogênio leva à diminuição do parâmetro de rede, que se deve à grande diferença de tamanho entre os átomos de N e de As, que causa tensão de tração na vizinhança dos átomos de N (Kondow, M. et al.1997). Assim, sua incorporação acarreta grandes perturbações na estrutura cristalina e eletrônica do material hospedeiro (TALIERCIO, T. et al., 2004). As perturbações causadas na estrutura eletrônica de quaternários, contendo o elemento nitrogênio, podem ser entendidas em termos da interação de uma banda estreita de estados localizados do nitrogênio com a banda de condução, que provoca uma redução do *band gap* do material (SHAN, W. et al., 1999; LOURENÇO, S. A. et al. 2003). O quaternário $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$, se mostrou adequado para ser acomodado sobre GaAs, em condição de equilíbrio entre tensão de compressão (semelhante ao $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$) e tensão de tração (semelhante ao $\text{GaN}_y\text{As}_{1-y}$), além disso, a variação da composição dos elementos índio e nitrogênio no quaternário possibilita diminuir a energia de emissão do *band gap* e ainda manter o bom acordo entre o parâmetro de rede do InGaAsN e do GaAs (KONDOW, M. et al., 1997).

A incorporação do nitrogênio nas ligas semicondutoras leva a um melhor confinamento de portadores, principalmente na banda de condução. Entretanto, devido ao descasamento do parâmetro de rede, a qualidade cristalina é um pouco menor que nas estruturas sem a presença do nitrogênio (KONDOW, M. et al., 1997).

A Figura 8, abaixo adaptada da Referência KONDOW, M. et al., 1997 mostra a relação entre o parâmetro de rede e o *band gap* de semicondutores da família III-V.

Figura 7 Relação entre o parâmetro de rede e o *band gap* de semicondutores da família III-V.



Fonte: Adaptado de (KONDOW, M. et al., 1997).

2.1.5 Crescimento de materiais com desacordo de parâmetro de rede: Aplicação da lei de Vergard ao InGaAsN.

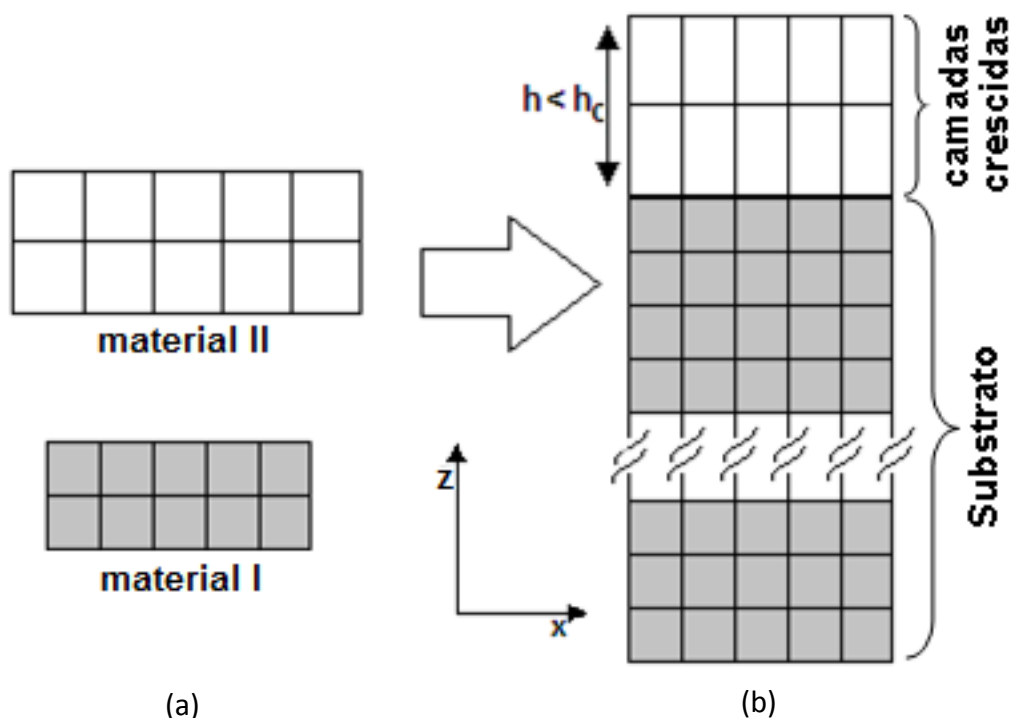
O crescimento epitaxial de materiais de parâmetro de rede diferente ao parâmetro de rede do substrato, somente pode ocorrer de uma maneira satisfatória se a camada epitaxial crescida for suficientemente fina para que o desacordo do parâmetro de rede seja acomodado através de uma deformação elástica (GOMES, 2009). Tais estruturas são chamadas de estruturas tensionadas ou pseudomórficas. Elas abrem a possibilidade de fabricação de estruturas com uma grande gama de valores de *band gap* que pode suprir as demandas tecnológicas atuais (YU; CARDONA, 2005).

A Figura 9 ilustra as etapas do crescimento de heteroestrutura tensionada, assim representadas: em (a) dois materiais com parâmetros de rede distintos; em (b) o material II já depositado sobre o substrato (material I). Os símbolos h e h_c representam, respectivamente, a espessura das camadas crescidas e a espessura crítica, que será definida logo a baixo.

O crescimento das camadas do material II é possível graças ao ajuste por meio da deformação elástica da rede cristalina nas direções paralelas e perpendiculares à direção de crescimento. Por exemplo, se a rede é de natureza cúbica ela necessitará de ajuste e deverá sofrer uma distorção tetragonal, como está mostrado na figura 9 (b) (O'REILLY, P. O. e ADAMS, A. R., 1994). A distorção tetragonal ocorre no plano xz , onde z é a direção de crescimento. No caso ilustrado está ocorrendo uma tensão de compressão biaxial, no plano de crescimento (x, y). A distorção gerada produz uma energia de deformação que é armazenada nas camadas tensionadas e tem dependência direta com a espessura da liga, ou seja, quanto mais camadas forem depositadas maiores serão as tensões induzidas. Por outro lado, também é possível aumentar a tensão nas camadas variando se a sua composição. Em ambos os casos, haverá um limite crítico de camadas, ou de composição, em que acima deste valor crítico, a energia de deformação elástica, que está armazenada nas camadas tensionadas, relaxará através do

surgimento de deslocamento e discordâncias na rede cristalina do material de menor espessura.

Figura 8 – Ilustração de uma heteroestrutura formada por dois materiais (I e II) com diferentes parâmetros de rede.



Em (a) os materiais isolados; em (b) a heteroestrutura formada por camadas epitaxiais do material II, crescidas coerentemente sobre o substrato. Fonte: Adaptado de: O'REILLY; ADAMS, (1994)

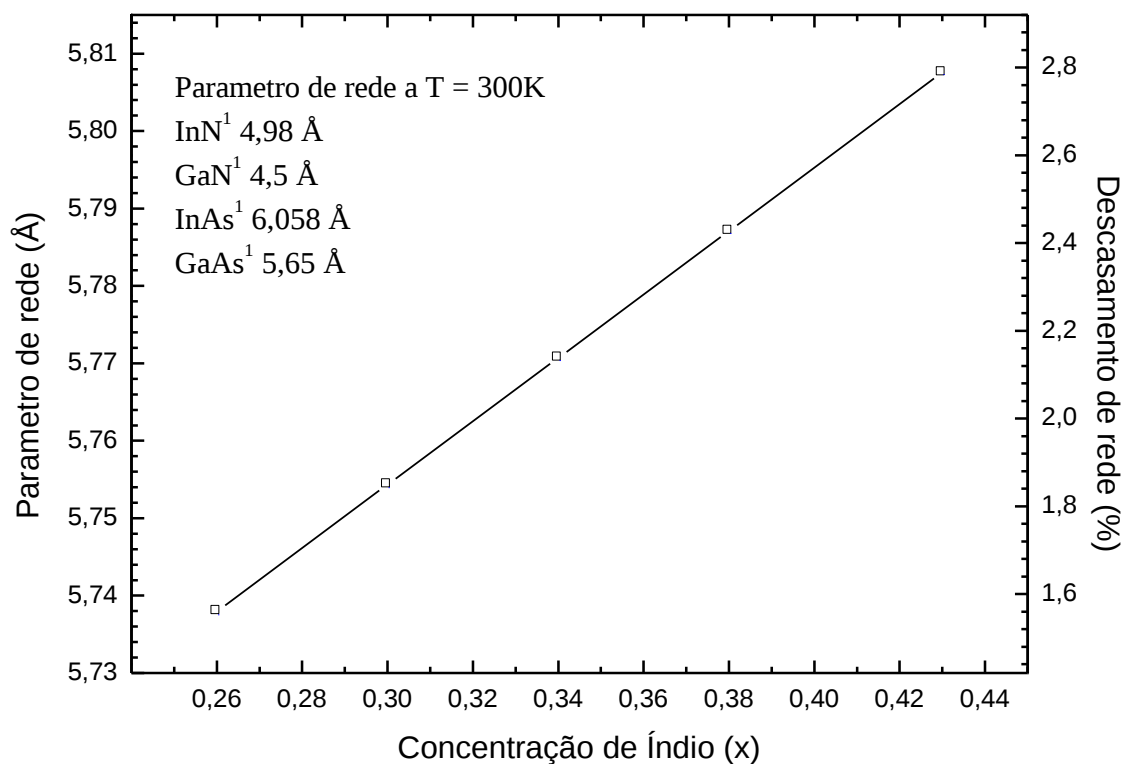
Na figura 10 é apresentado o comportamento do parâmetro de rede do poço quântico do quaternário InGaAsN/GaAs obtido pela lei de Vergard na forma da equação 4 (ASLAN et al., 2012). É possível ver que o parâmetro de rede do $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$ aumenta linearmente com a concentração de índio. Além disso, usando o resultado de $a_0^{\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}}$, obtido a partir da equação 4 e substituindo na equação 5 ($a_e = a_0^{\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}}$), pode-se avaliar o que é definido como sendo o descasamento de rede (f) entre o material que forma o poço quântico e o material que forma a barreira (mesmo material do substrato). Os símbolos a_{InN} , a_{GaN} , a_{InAs} e a_{GaAs} na equação 4, representam os parâmetros de rede dos binários InN (nitreto de índio), GaN (nitreto de gálio), InAs (arseneto de índio), e GaAs (arseneto de gálio), a

temperatura de 300K, sendo que para o InN e GaN em fase ZB (*zincblend*), os respectivos valores encontram-se indicados no gráfico da figura 10 foram extraídos de Vurgaftman; Meyer; Ram-mohan, 2001. Na equação 5, a_e e a_s representam, respectivamente, o parâmetro de rede da camada crescida e do substrato.

$$\begin{aligned}
 a_0^{Ga_{1-x}In_xAs_{0,984}N_{0,016}} = & \\
 0,016[a_{InN}x + a_{GaN}(1 - x)] + & \\
 0,984[a_{InAs}x + a_{GaAs}(1 - x)] &
 \end{aligned} \tag{4}$$

$$f = \frac{a_e - a_s}{a_s} \tag{5}$$

Figura 9 – Comportamento do parâmetro de rede do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$ obtido a partir da Lei de Vegard e o descasamento de rede entre o camada crescida e o substrato



Fonte: Próprio autor

Fica evidente na figura 10 que o aumento na concentração de índio na liga quaternária provoca o aumento do seu parâmetro de rede e, por consequência, amplia-se o descasamento entre os parâmetros de rede do substrato e da estrutura que constitui a região do poço quântico no sistema GaAs/InGaAsN.

3 Métodos experimentais

Neste capítulo é apresentada a descrição das amostras e do laboratório onde foram realizados os experimentos de fotoluminescência. Também, a configuração utilizada do aparato experimental assim como os procedimentos utilizados.

3.1 Características das amostras estudadas

As amostras aqui estudadas são poços quânticos de $\text{GaAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{(1-y)}\text{N}_y/\text{GaAs}$. No tópico 3.1.1, informações sobre a técnica de crescimento MBE – *Molecular Beam Epitaxy*. Como as amostras estudadas não foram crescidas por nós a descrição desta técnica bem como dos parâmetros de crescimento não feita em detalhes.

3.1.1 A técnica de crescimento das amostras estudadas

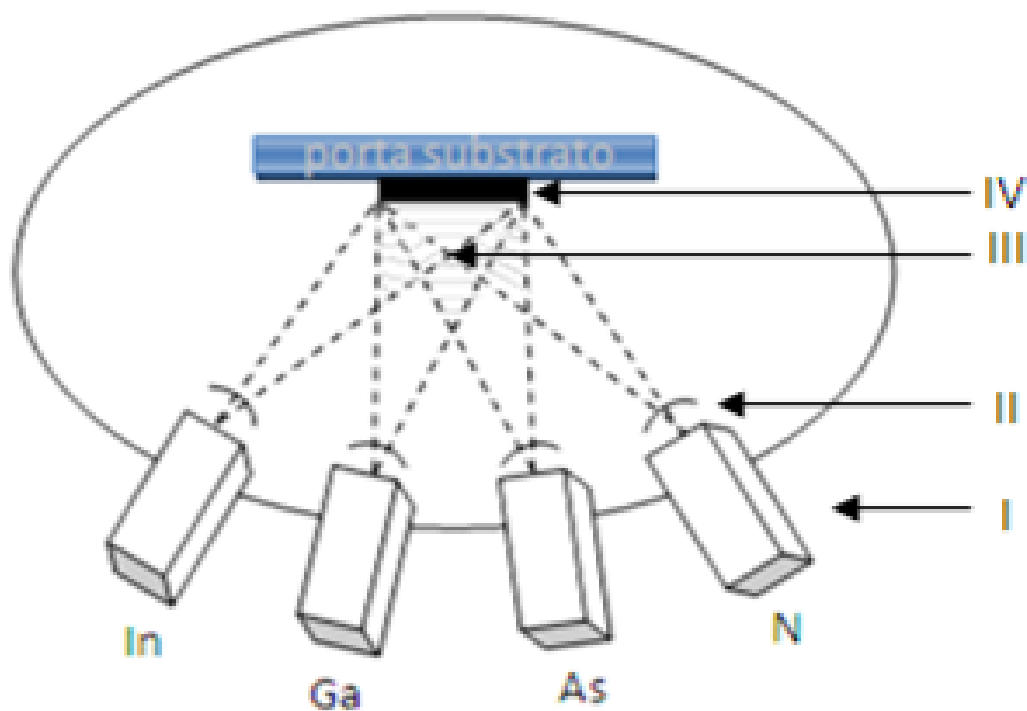
MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) Epitaxia por Feixe Molecular é um sistema de crescimento bastante sofisticado. Fontes sólidas são utilizadas como precursores dos átomos a serem depositados. Quando evaporadas, estas geram os elementos a serem depositados sobre um substrato em condição de ultra-alto vácuo. Esta técnica permite um controle em dimensões atômicas das camadas depositadas, podendo ser monitoradas *in situ*, no local, através de dispositivos de caracterização que podem ser acoplados ao sistema como, por exemplo, (RHEED – *Reflection High-Energy Electron Diffraction*) difração de elétrons com alta energia. Antes de iniciar o crescimento é analisado qualquer tipo de espécie molecular indesejado no interior da câmara do MBE através, de análise de massa residual (YU; CARDONA 2005).

No processo epitaxial, os sítios são diferentes regiões do cristal que têm características químicas individuais podendo ser: vacância de elemento, ligação pendente e gradiente de composição. No processo de crescimento de heteroestruturas os feixes atômicos ao chegarem à superfície do substrato interagem com os diferentes sítios e ocorrem fenômenos de superfície, que são: adsorção, migração, incorporação e dessorção térmica. (GOMES, 2009).

A figura 7 foi utilizada para ilustrar, de maneira simplificada, a câmara de crescimento MBE, em que as regiões I, II, III, IV representam:

- I. A primeira zona, a célula de efusão;
- II. os obturadores;
- III. a segunda zona, em que ocorre a mistura dos diferentes feixes produzindo uma espécie de gás rarefeito;
- IV. a terceira zona, sobre o substrato, onde ocorre o processo de cristalização, e os chamados fenômenos de superfície: adsorção, migração, incorporação e desorção térmica.

Figura 10 - Esquema simplificado da câmara de MBE.



Fonte: Adaptado de (GOMES, 2009).

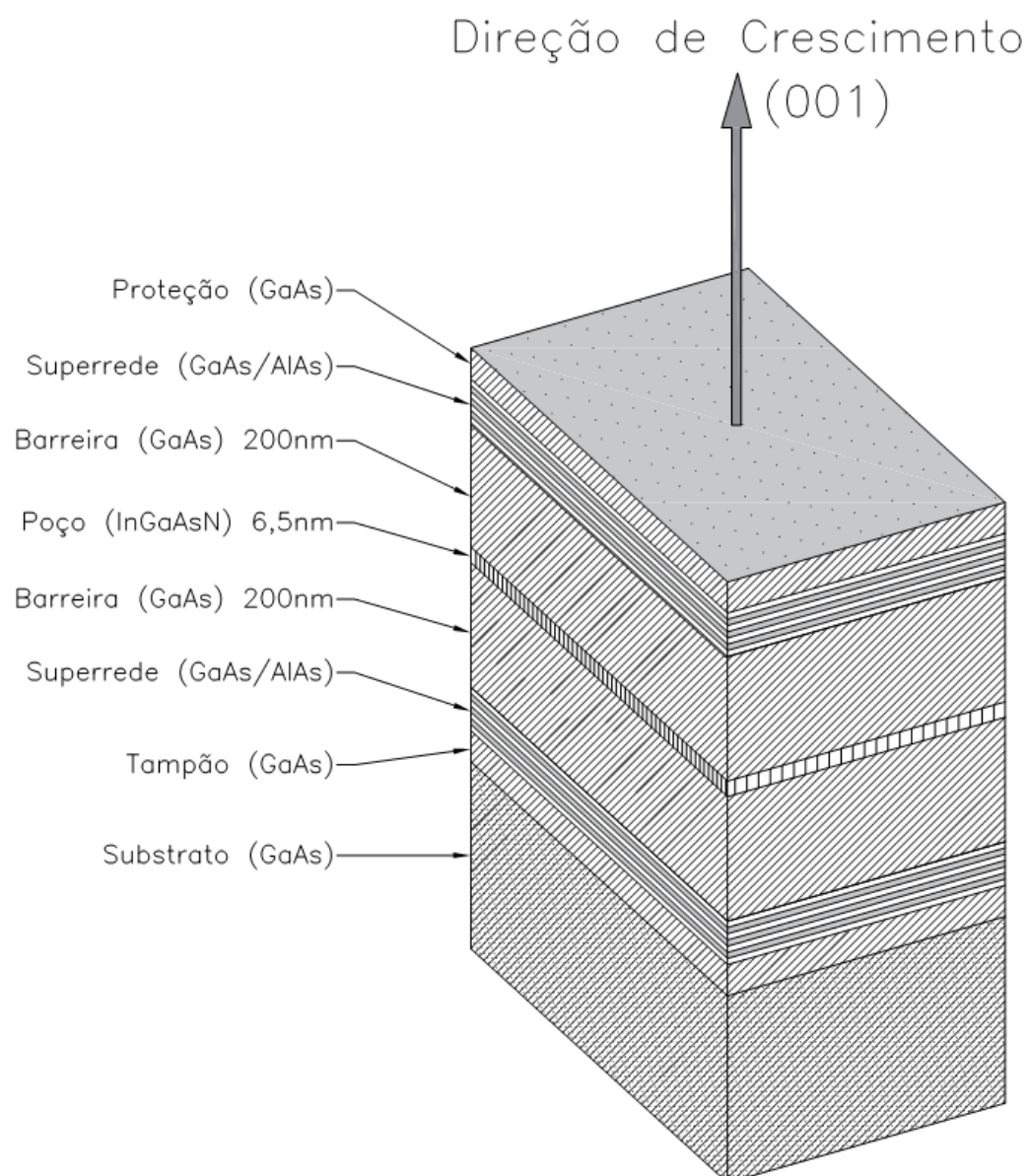
Por meio da técnica MBE é possível crescer camadas cristalinas de alta qualidade e com ótimo controle de suas espessuras, possibilitando fabricar heteroestruturas de baixa dimensionalidade como super-redes, poços quânticos e pontos quânticos.

3.2 Descrição das amostras

As amostras em estudo foram crescidas por MBE na empresa *Infineon Technologies*® na Alemanha. Na figura 11 é apresentada a ilustração do padrão estrutural do conjunto de amostras, obtidas por deposição das camadas sobre o substrato semi-isolante de GaAs na direção (001). Primeiramente, foi crescida uma camada tampão (*Buffer*) de GaAs, para aliviar os defeitos estruturais oriundos do substrato; após, uma super-rede de GaAs/AlAs foi crescida (3 monocamadas de GaAs e 5 de monocamada de AlAs repedidas dez vezes), suavizando a superfície para melhor formação do poço. Em seguida, a região ativa do poço quântico contendo 200nm de GaAs, que foi crescido, sendo este, a primeira barreira do poço; cresceu-se então a região contendo o quaternário $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$, com espessura de 6,5nm que se repete para todas as amostras. Em seguida foi crescida a segunda barreira de GaAs, também com 200nm de espessura. Depois da região ativa do poço quântico, outras duas camadas foram crescidas para manter a simetria estrutural das amostras, sendo estas a super-rede de GaAs/AlAs e uma camada de proteção de GaAs.

No quaternário $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$, x representa a composição de índio, que foi variada de 26% a 43%, como mostra tabela 1. A concentração de nitrogênio no crescimento foi de 1,6% para todas as amostras - neste trabalho sempre que tratarmos de composição de índio e nitrogênio será a composição atômica. Também, foram utilizadas duas temperaturas de crescimento (T_C), para deposição do quaternário, levando a dois conjuntos de amostras, as crescidas a $T_C = 400^\circ\text{C}$ e as crescidas a $T_C = 430^\circ\text{C}$. Por fim, de cada amostra, depois de crescida, foi obtido um pedaço para realizar recozimento térmico, a temperatura de 720°C durante 30 min. O tratamento térmico foi realizado logo após o ato do crescimento. As informações contendo a identificação a temperatura de crescimento e as composições das amostras estão explicitadas na tabela 1.

Figura 11 – Ilustração da estrutura das amostras analisadas



. Fonte: próprio autor

Tabela 1 - Características das amostras analisadas GaAs/In_xGa_(1-x)As_{0,984}N_{0,016}/GaAs.

<i>Temperatura de Crescimento 400°C</i>		<i>Temperatura de Crescimento 430°C</i>	
<i>Amostra</i>	<i>[x] composição de Índio</i>	<i>Amostra</i>	<i>[x] composição de Índio</i>
234	0,26	238	0,26
233	0,30	237	0,30
231	0,34		
239	0,38	240	0,38
232	0,43	236	0,43

Fonte: Infineon Technologies®

3.3 O laboratório de caracterização óptica - LCO

Os experimentos de fotoluminescência foram realizados no Laboratório de Caracterização Óptica - LCO, do Departamento de Física da Faculdade de Ciências no campus de Bauru. Este laboratório está equipado para realização de medidas ópticas de espectroscopia de fotoluminescência e de espectroscopia Raman. Nesse trabalho utilizamos a técnica de fotoluminescência e como fonte de excitação foi utilizados um laser de Argônio Ar^+ *Spectra Physics*, com 6W de potência quando emitindo todas as linhas; *chopper* e amplificador *lock-in*; um criostato de circuito fechado de He da *Janis Research*; controlador de temperatura; monocromador triplo da *Jobim-Yvon* modelo T64000; detector de germânio Ge; conjunto de filtros de densidade neutra - para diminuir a intensidade luminosa; medidor de potência *Laser Check* e dois computadores - um conectado ao monocromador e outro ao amplificador *lock-in*, que recebe informações do *chopper* e da saída do detector de Ge.

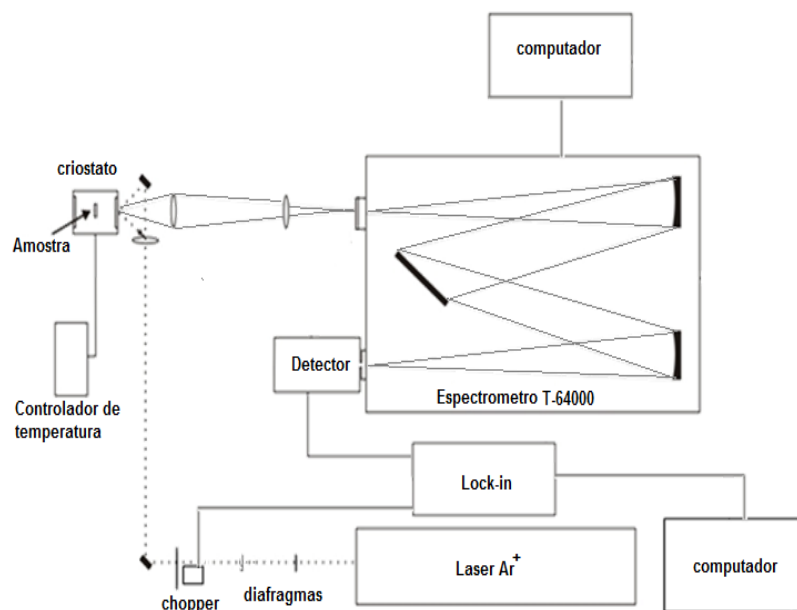
O criostato contém um suporte para amostras (conhecido como dedo frio) que é capaz de operar na faixa de temperatura de (10K – 300K). Para acessar baixas temperaturas, como 10K, é necessária a refrigeração via hélio líquido através de um circuito fechado. Uma resistência ligada ao dedo frio garante a elevação da temperatura que é previamente ajustada por meio do controlador de temperatura. O Laser de Ar^+ e o compressor de Hélio líquido são refrigerados, por um sistema de água gelada circulante, a temperatura de aproximadamente 18 °C. O detector de Germânio (Ge) também é refrigerado neste caso com nitrogênio líquido, para garantir seu melhor desempenho na detecção de 0,8 a 1,8 μm e sua temperatura é estimada pela medida de uma tensão. Com esse conjunto de instrumentos, realizamos as medidas de fotoluminescência no modo de detecção sincrônica. Abaixo é feita uma descrição dos procedimentos utilizados.

3.3.1 Descrição experimental

Para a realização do experimento, foi selecionada a linha $\lambda = 514,5$ nm de emissão do laser de Ar^+ , para realizar a excitação óptica das amostras (que corresponde a $E = 2,41$ eV, energia maior do que o *bandgap* das amostras em estudo). O feixe de luz laser seguiu um caminho ótico onde passou por dois diafragmas, pelo *chopper*, pelos filtros, foi desviado por espelhos e focalizados, através de lentes, sobre a amostra. A medida do valor da potência de luz incidente foi realizada na entrada do criostato. A emissão da amostra, depois de excitada, é coletada e focalizada, através de lentes, na fenda de entrada (f_e) do monocromador. Dentro deste, ela passa por duas grades de difração que analisa (na faixa de comprimento de onda que é previamente selecionado) e é desviada para a fenda de saída (f_s) sendo coletada pelo detector. Este converte o sinal ótico de entrada em sinal elétrico e envia para o *lock-in* (que recebe também o sinal de referência da modulação realizada pelo *chopper*). Neste, o sinal é amplificado e através da detecção síncrona é adquirido pelo computador que gera um arquivo dos dados ao final de cada medida. O arquivo trata-se de um espectro do sinal de intensidade de fotoluminescência na faixa de comprimento de onda selecionado.

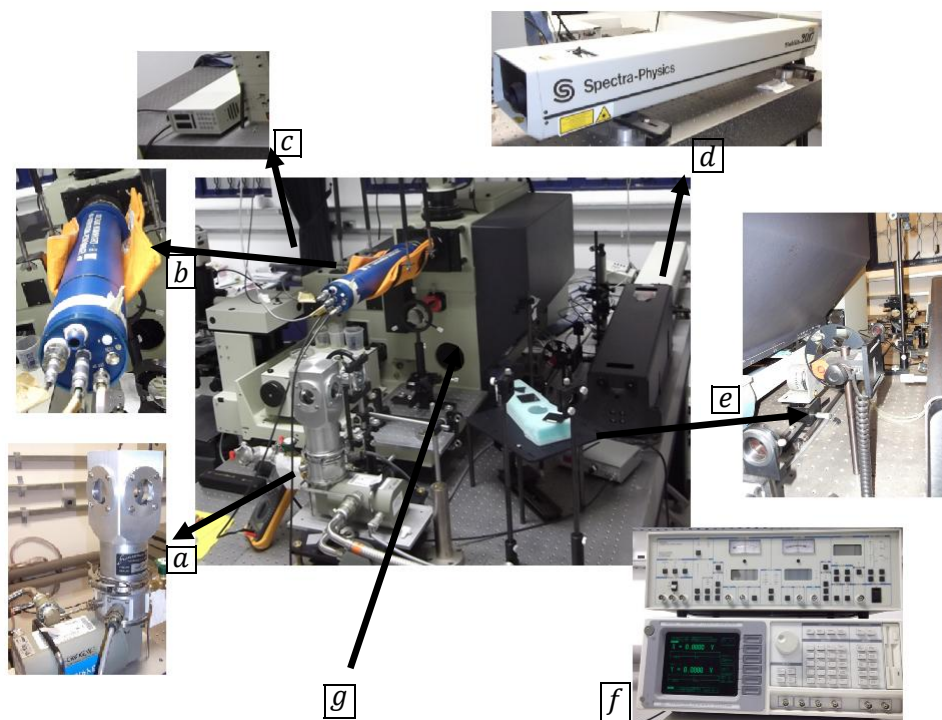
A montagem experimental, descrita acima, está mostrada esquematicamente na Figura 12 e a Figura 13 permite visualizar a maior parte dos equipamentos e acessórios utilizados.

Figura 12 - Esquema do aparato experimental de fotoluminescência que foi utilizado.



(fonte – próprio autor)

Figura 13- Aparato experimental de fotoluminescência do LCO.



a) criostato, b) detector de Ge, c) controlador de temperatura, d) Laser, e) *chopper*, f) Lockin, g) monocromador. (fonte – próprio autor).

Para o experimento em que variamos a potência de excitação, a temperatura foi mantida constante e em aproximadamente 10K; a potência de excitação variou em torno de 1000 vezes, com a utilização dos filtros de densidade neutra. Já para as medidas em que variamos a temperatura, a potência de excitação foi mantida constante. No intervalo de tempo em que foram realizadas as medidas, a temperatura foi mantida constante, ou seja, com pequena flutuação (menos de 5%). Procedemos variando a temperatura em intervalos $\Delta T = 5K$, na faixa de 10K a 100K; em $\Delta T = 10K$, na faixa de 100K a 200K e $\Delta T = 15K$, na faixa de 200K a 300K.

4 Resultados

Apresentaremos neste capítulo os resultados das medidas de fotoluminescência para o conjunto de amostras descritas na subseção 2.3 do capítulo 2. Como foi apontado no início, o trabalho tem como objetivo analisar as propriedades ópticas e estruturais do poço quântico de $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$ para diferentes concentrações de índio e para as duas temperaturas de crescimento e, também, analisar a influência do tratamento térmico realizado sobre estas propriedades.

4.1 Amostras crescidas a temperaturas de 400°C e 430°C

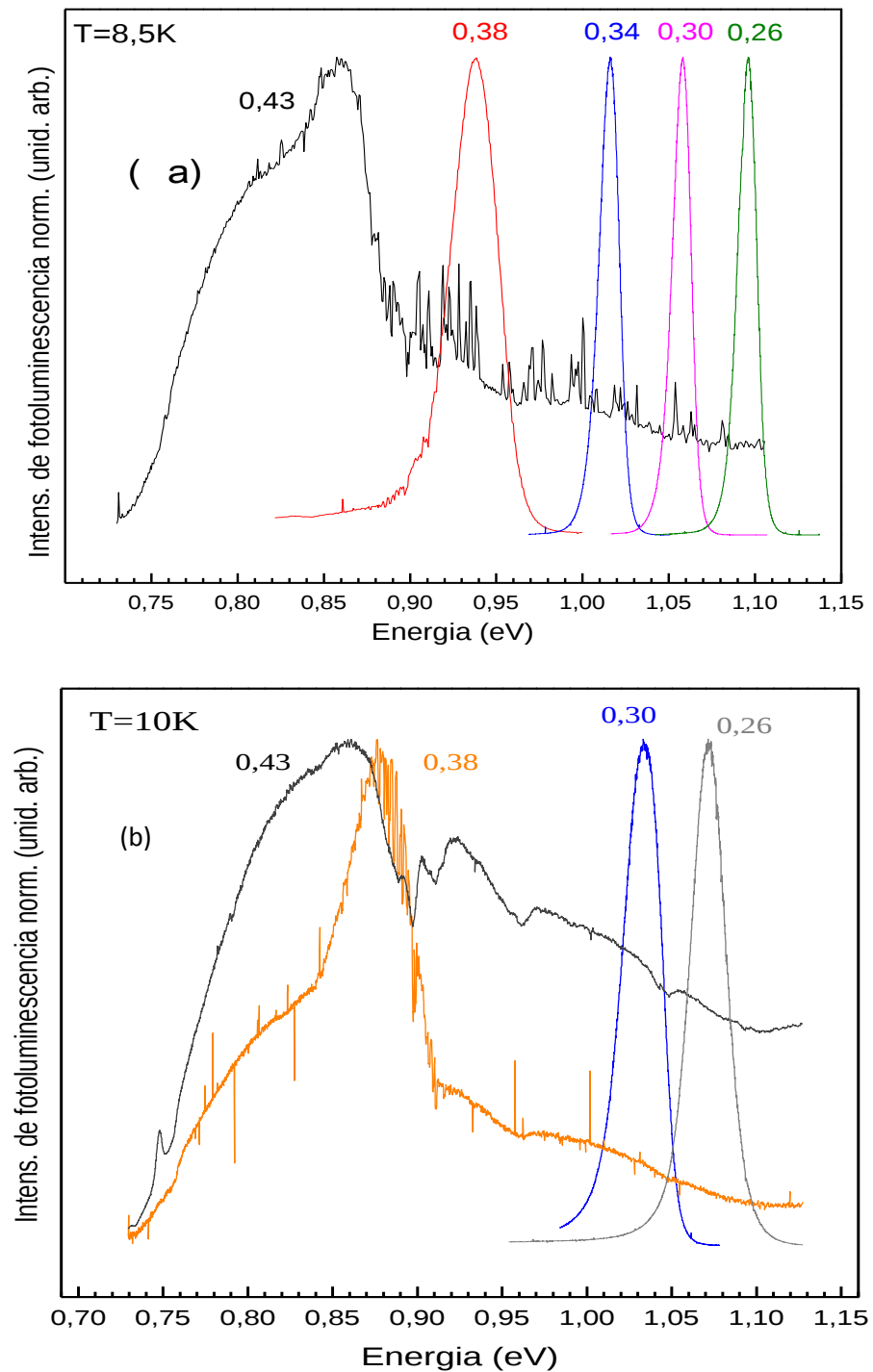
A análise da forma de linha das emissões em baixa temperatura permite buscar uma melhor compreensão de como os parâmetros de composição e de temperatura de crescimento modificam a qualidade cristalina do poço quântico.

Na figura 14, é apresentada a evolução das linhas da emissão, conforme o aumento da concentração x de índio nas amostras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}/\text{GaAs}$. A figura permite apontar três aspectos do comportamento dos espectros: o deslocamento do pico da emissão para regiões de baixas energias, o aumento da FWHM e a assimetria no espectro com o aumento na composição x . Nesta figura, as intensidades foram normalizadas para melhor visualizar o deslocamento da emissão e a forma de linha.

O deslocamento da emissão para baixas energias (*redshift*), no caso se deve à diminuição do *band gap* do material pelo aumento da célula unitária, que apropriadamente para o $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$ é devido principalmente à introdução do elemento químico índio, conforme considerado anteriormente ao se tratar da lei de Vegard.

Na figura 14, em (a) e (b), os deslocamentos das emissões variam de forma mais acentuada para maiores concentrações de índio, além disso, as formas dos espectros de emissão passaram a ser completamente assimétricos e largos, sugerindo que a grande ampliação da largura da linha de emissão está relacionada a deformação do potencial confinador.

Figura 14 - Espectro de Fotoluminescência em regime de baixa temperatura do conjunto de amostras crescidas a temperatura de 400°C em (a) e 430°C em (b).



Os números sobre cada espectro são os valores das concentrações de Índio.
 Fonte – próprio autor

Uma diferença entre as amostras, é que para o conjunto de amostra crescida a maior T ($=430^{\circ}\text{C}$) já com $x=0,38$ há a “deformação” do potencial e já não ocorre o confinamento quântico adequado, como visto na figura 14.

Na figura 15, mostramos a intensidade do sinal de fotoluminescência e sua largura de linha à meia altura, em função da concentração de índio. Na parte (a), para as amostras crescidas a temperatura de 400°C , verifica-se que até a concentração de 34% de índio a largura e a intensidade relativa do pico do espectro de fotoluminescência praticamente se mantêm inalteradas, enquanto que para valores acima desta concentração a forma de linha da emissão tem um alargamento e a intensidade decresce. Este mesmo comportamento também é visto para as amostras crescidas a temperatura de 430°C , na figura 15 em (b).

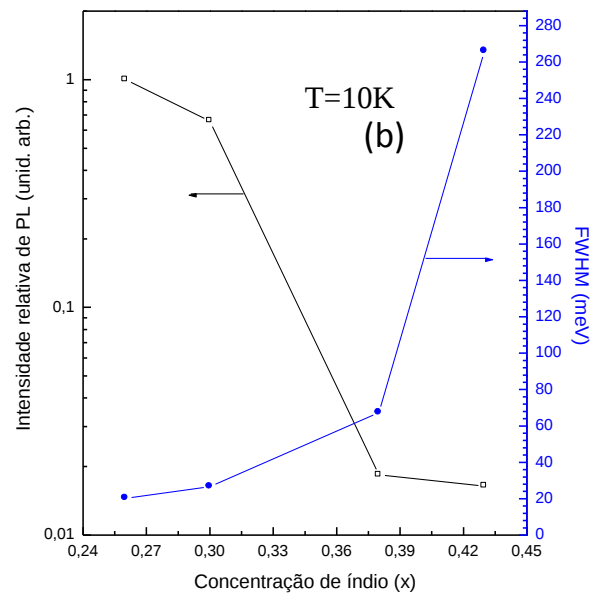
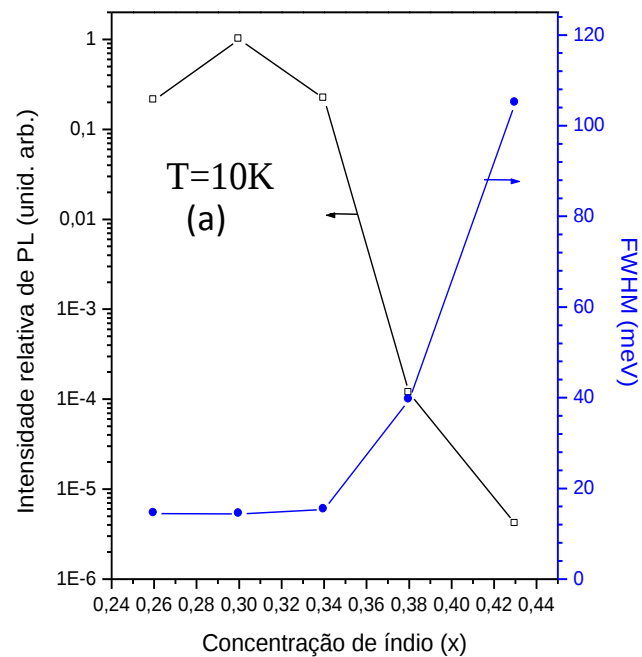
Em todas as amostras investigadas o valor nominal da concentração de nitrogênio é de 1,6%. Os deslocamentos da emissão para baixas energias são mais acentuados são para as amostras com maiores concentrações de índio. Os altos valores da largura de linha (FWHM) que são acompanhados por uma abrupta queda nas intensidades da emissão são fortes indícios de que, para essas amostras, a tensão está sendo relaxada, provavelmente, via a formação de deslocamentos.

Nossos dados indicam que para o sistema $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}/\text{GaAs}$, com poços de 6,5 nm, tanto para temperatura de crescimento de 400°C quanto 430°C , que a composição crítica encontra-se acima de 34% de índio. Como se pode conferir na figura 14, na forma de linha dos espectros de fotoluminescência e das informações das intensidades relativas de PL e das larguras a meia altura, em função de composição de indo, mostradas na figura 15. Embora não contendo os dados da amostra com 34% de índio e crescida a 430°C , o alto valor da FWHM já para as amostras de 30% e 38%, quando comparadas as de mesmas concentrações e crescida a menor temperatura (400°C), permite indicar o começo da composição crítica.

Quando se trata de sistemas tensionados, a composição crítica está associada ao aparecimento de deslocamentos (relaxação), que geram centros não radiativos que acabam degradando a qualidade estrutural e óptica da

heteroestrutura inviabilizando assim, sua utilização para a fabricação de dispositivos ópticos

Figura 15 - Intensidade de fotoluminescência e FWHM em função concentração de índio.



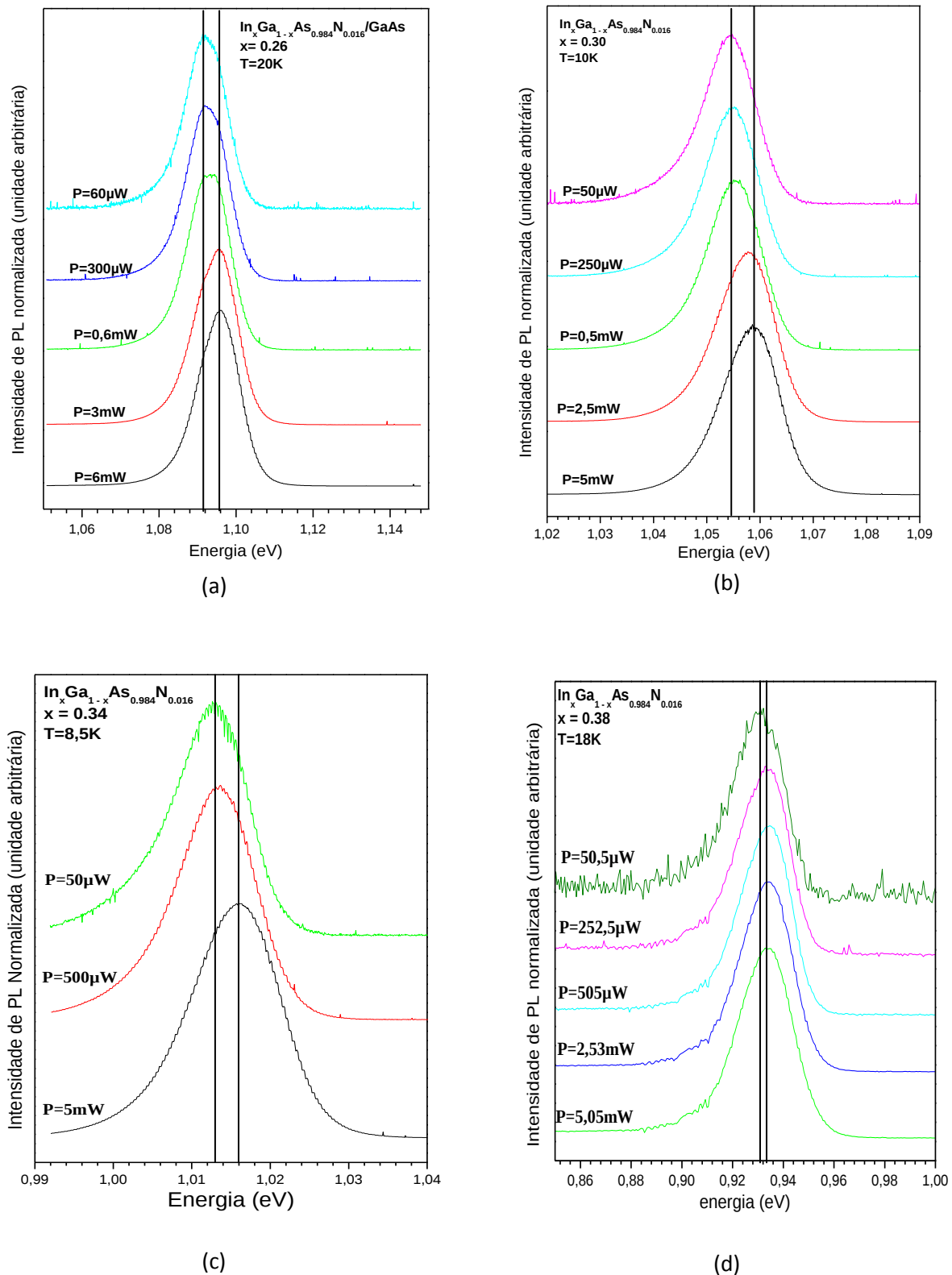
Resultados extraídos dos espectros de fotoluminescência, obtidos em baixa temperatura, para amostras de $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$ crescidas a temperatura de 400°C (a), e 430°C (b) ambas sem tratamento térmico. Fonte – próprio autor

4.2 Fotoluminescência em função da potência de excitação

Realizamos medidas de PL em regime de baixas temperaturas, mantida constante, variando a potência de excitação entre dezenas de mW a 2,5 μ W. Para todas as amostras a diminuição da potência de excitação provocou um deslocamento do pico principal do espectro de fotoluminescência para menores valores de energia. Esse deslocamento cessa por volta de 50 μ W de potência; para potências abaixo desta os espectros se tornam muito ruidosos. O deslocamento do pico de PL, para baixas energias, em função da diminuição da potência de excitação, está relacionado aos estados eletrônicos nos níveis de defeitos.

A fim de verificar o comportamento do pico de emissão PL separamos os espectros de fotoluminescência para algumas potências de excitação. Mostramos, na Figura 16 espectros, para o conjunto de amostras crescidas a 400°, obtidos com potência de excitação entre 5 mW a 50 μ W sendo que para melhor visualização, os espectros foram normalizados. Os valores de ΔE encontram-se na tabela 2.

Figura 16 - Espectros de fotoluminescência em baixa temperatura.



Foi variada a potência de excitação conforme indicado sobre as caudas dos espectros. A concentração de índio em cada amostra está indicada com x , em (a) 26%, (b) 30%, (c) 34 e (d) 38. Fonte – próprio autor

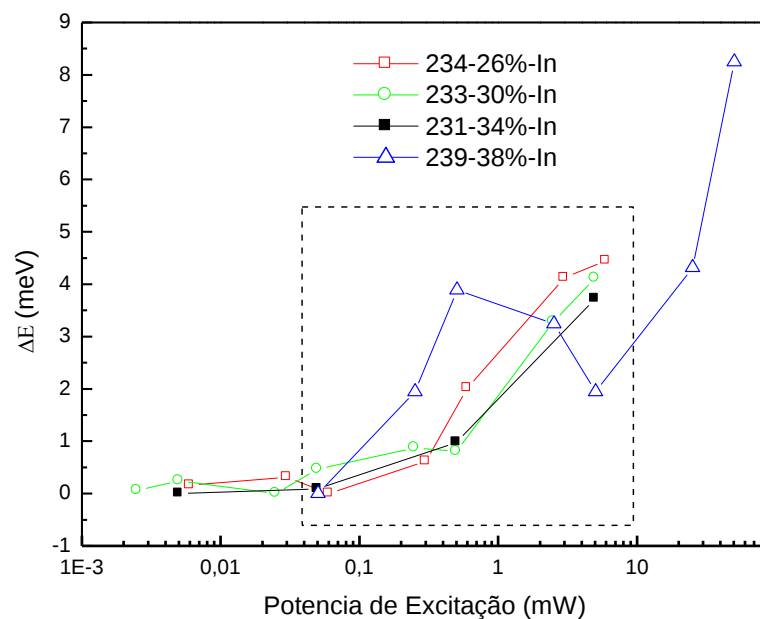
Tabela 2 - Valor do *redshift* da energia de emissão para menores potências de excitação. Conjunto de amostras crescidas a 400°C.

[In] (%)	ΔE (meV)	T(K)
26	4,4	20
30	4,5	10
34	3,1	8,5
38	3,0	18

(fonte: próprio autor)

Para a faixa de potência de excitação de 50 μ W a 5mW, é visto que o menor deslocamento do valor de energia ocorre para a amostra com maior concentração de índio, mas, como pode ser visualizado na Figura 17, esta amostra tem uma maior variação do ΔE (~4meV) para pequena variação da potências, entretanto, este valor decresce por volta de 5mW de potência e, depois, torna a crescer. Este comportamento é atípico e pode estar relacionado a flutuações no potencial devido a presença de defeitos no poço quântico

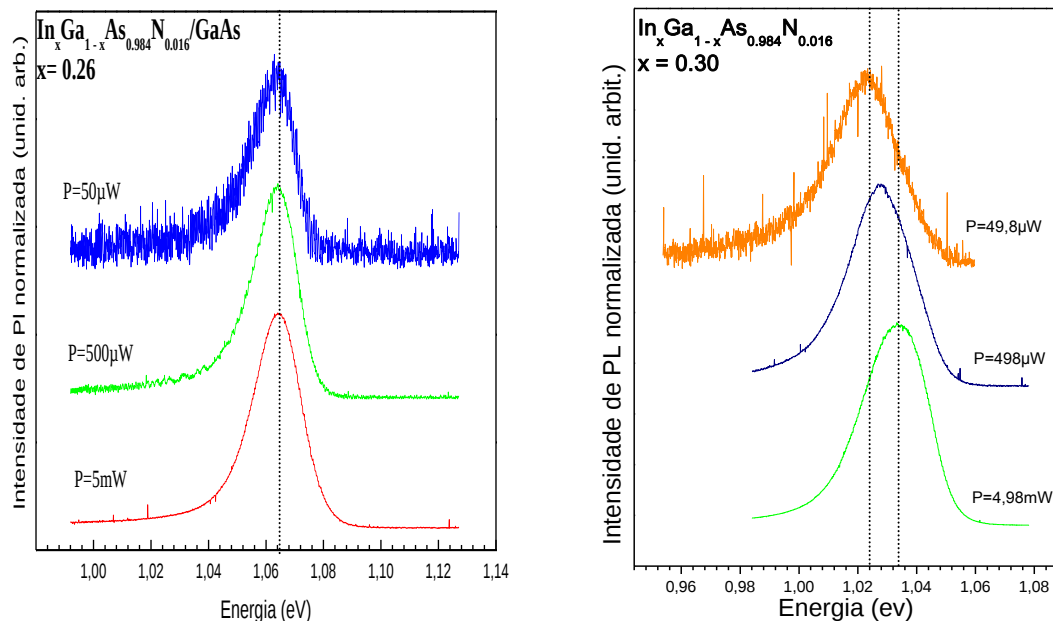
Figura 17 - Valores relativos dos deslocamentos do pico de energia com a potência de excitação.



Da região selecionada com quadrado tracejado, os dados estão entre 50 μ W e 5mW de potência. Fonte – próprio autor

Das amostras crescidas a temperatura de 430°C o deslocamento do pico de PL para baixas energias para a amostra com 26% de índio foi de cerca de 3 meV, como ocorrido para as amostras crescidas a 400°C, mas, para a amostra com 30% de índio o deslocamento foi mais amplo, cerca de 10 meV(figura 18) e, muito provavelmente, a forma de linha representa a sobreposição de duas emissões. Os valores de ΔE encontram-se na tabela 3.

Figura 18 - Espectros de PL de amostras com composição de índio $x = 0,26$ e $x = 0,30$ e crescidas a 430°C e sem tratamento térmico.



Fonte – próprio autor

Tabela 3 - Valor do *redshift* da energia de emissão para menores potências de excitação. Conjunto de amostras crescidas a 430°C.

[In] (%)	ΔE (mev)	T(K)
26	3.5	8
30	10	10

(fonte: próprio autor)

Portanto, nesta seção é visto que o deslocamento dos picos para altas energias conforme a potência aumenta (ou para baixas energias conforme diminui) está relacionado à presença de defeitos.

4.3 Sobre os mecanismos envolvidos nas transições no poço quântico.

Para obter informações acerca dos mecanismos envolvidos nas transições ópticas, os dados experimentais da intensidade integrada de PL em relação à potência de excitação, como na forma da Figura 19, podem ser ajustados pela utilização da equação 6.

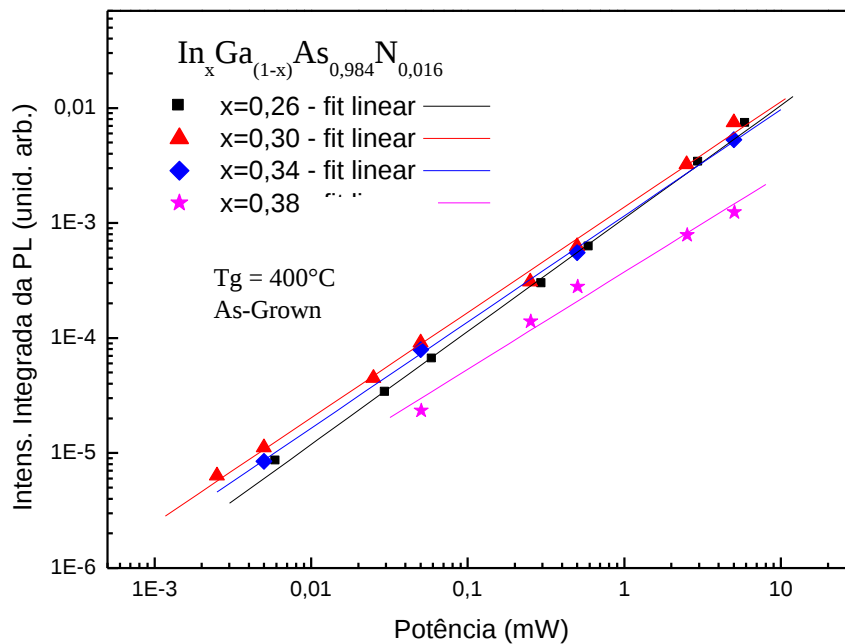
Nesta equação, I - é a integral da intensidade de fotoluminescência, ou seja, a integral da linha espectral; η é uma constante que relaciona a eficiência quântica na região ativa, devido a fatores como: efeito da absorção, da captura, da ionização e da recombinação de éxcitons, bem como da geometria da amostra (MARTINI, et al., 2001); P é a intensidade da potência de excitação do laser e α está relacionada aos mecanismos envolvidos na transição óptica. Para $\alpha = 1$ a recombinação é devido a éxcitons ligados, para $\alpha = 2$ a recombinação é associada a éxcitons livres. Para a ocorrência de transição envolvendo, simultaneamente, éxcitons ligados e éxcitons livres alfa está na faixa $1 < \alpha < 2$ (ZHONGYING, X. et al., 1987; MARTINI, et al., 2001).

$$I = \eta P^\alpha \quad (6)$$

Um ajuste linear foi feito, utilizando a equação 6, para os dados experimentais mostrados na figura 19 e os parâmetros obtidos estão apresentados na tabela 4.

Embora o valor esperado para α , para transições excitônicas, seja um, é sabido que valores de alfa menores do que a unidade também está relacionada a transições puramente excitônicas (MARTINI, et al., 2001). A existência da transição eletrônica devido a éxcitons em poço quântico é indicador de que a amostra possui boa qualidade cristalina.

Figura 19 - Intensidade da PL Integrada em função da potência de excitação. Amostras sem tratamento térmico e crescidas a 400°C.



Fonte – próprio autor

Tabela 4 – Valores dos parâmetros α obtidos do ajuste teórico do gráfico da Figura 19 a partir da equação 6.

Nome-[In]	Valor de α	Erro $\pm$
#234-26%	0,98	0,02
#233-30%	0,92	0,02
#231-34%	0,92	0,01
#239-38%	0,85	0,07

(fonte: próprio autor)

Os valores de α na tabela 4 foram obtidos através de ajuste dos dados experimentais, com a equação 6 com uma única inclinação. Observa-se que os valores diminuem com o aumento da concentração de índio.

Nos experimentos de variação da potência de excitação, é muito provável que a emissão de fotoluminescência em baixa potência de intensidade de excitação, está associada a éxcitons localizados. Enquanto que para alta intensidade de excitação,

em geral, há contribuição da recombinação de éxcitons localizados e de éxcitons livres.

Para o conjunto de amostras crescidas a 400°C, a evidência dessas duas contribuições foi comprovada para a amostra de composição de In igual a 38%. Na figura 20 em baixa potência de excitação (região (1)), o ajuste dos dados experimentais com a equação 6 o valor de α obtido foi aproximadamente 1,0; para a região (2), alta potência de excitação, o valor de α cai para 0,70, bastante abaixo da unidade, sugerindo que a emissão é referente aos dois mecanismos, ou , ou seja, de éxcitons localizados e éxcitons livres. Os valores de α para as duas regiões (1) e (2), estão mostrados na Tabela 5.

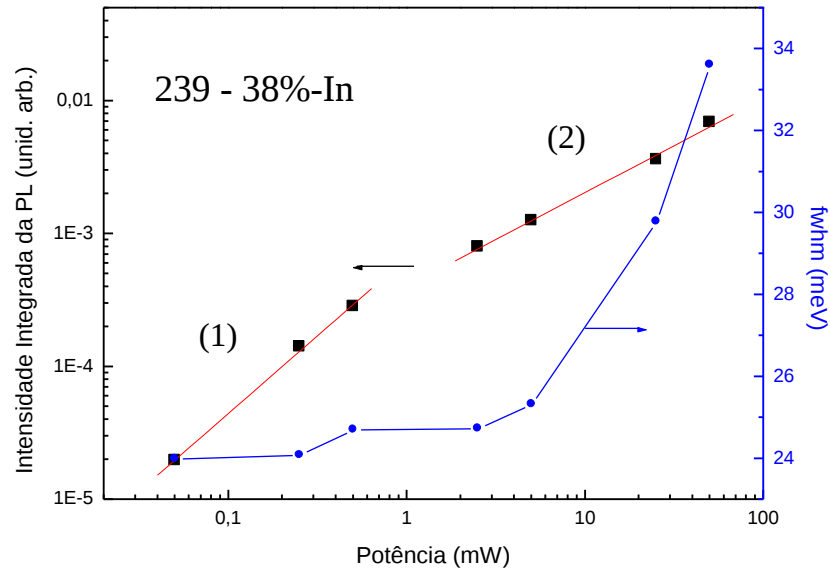
Tabela 5 - Parâmetros do ajuste linear para amostra com concentração x de índio igual a 0,38 e crescida a 400°C e sem tratamento térmico.

	Valor de α	Erro
Região (1)	1,17	$\pm 0,05$
Região (2)	0,70	$\pm 0,03$

Fonte – próprio autor.

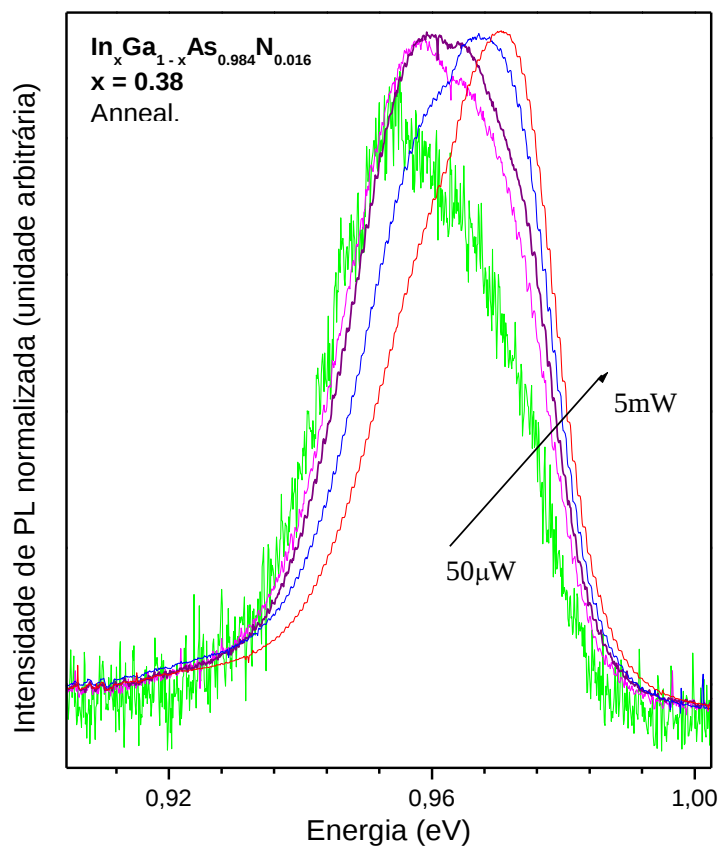
Os dados da FWHM, mostrado na Figura 21, vêm contribuir para a investigação dos fenômenos presentes nas duas faixas de potência de excitação. Podemos observar que para baixa intensidade de excitação a largura da emissão é pequena, mas com aumento da intensidade de excitação a largura aumenta devido à sobreposição da emissão de éxcitons livre e ligados, resultado coerente com o valor de α menor que 1,0 nesta faixa de potência.

Figura 20 - Ajuste linear dos dados de intensidade integrada com potência de excitação, da amostra com concentração x de índio igual a 0,38 e sem tratamento térmico, nas regiões, de maior e menor potência e os valores das larguras de linha (FWHM).



Fonte – próprio autor

Figura 21 - Espectro de fotoluminescência da amostra com $x=0,38$ tratada termicamente.

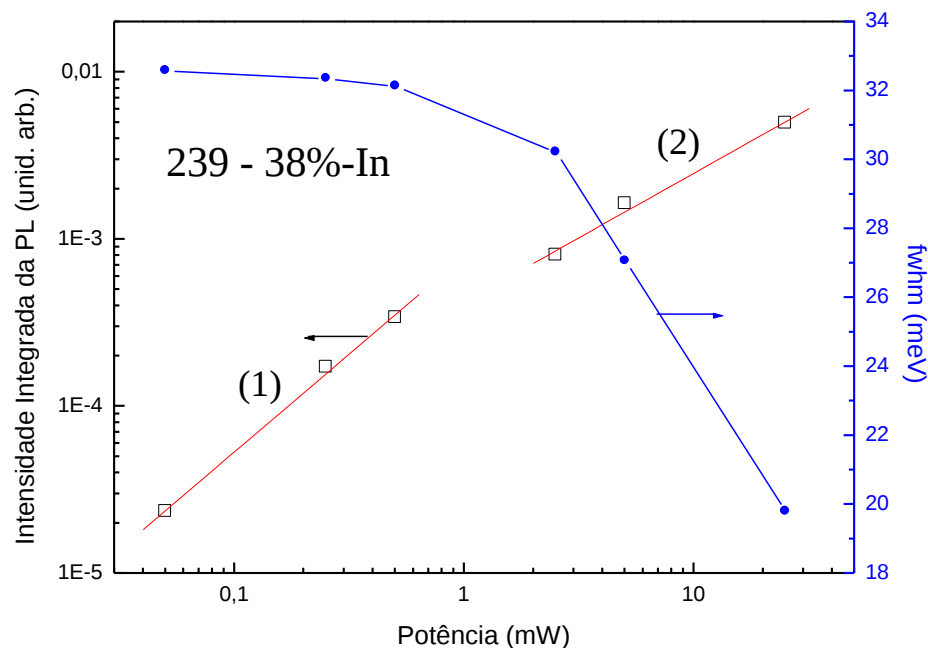


Fonte – próprio autor

Para a amostra com 38% de índio e crescida a 400°C e que passou pelo tratamento térmico, a diminuição da FWHM, apresentada na figura 21, pode ser evidência de que o tratamento térmico amenizou os efeitos das interfaces (rugosidade), diminuindo a flutuação da espessura, em ordem de monocamadas, do poço quântico. Por outro lado, o espectro da PL mostra duas linha da emissão apresenta duas emissões mesmo a 5 mW. Isto já era de se esperar para amostras com grandes quantidades de defeitos de interface, devido à alta concentração de índio.

Com o tratamento térmico os valores de α para menores e maiores potência de excitação quase não se alteram, como pode ser visto na Tabela 6 em comparação com os valores apresentados na Tabela 5. Entretanto, o comportamento da FWHM se mostrou diferente. Na Figura 22 são mostrados os ajustes da intensidade de PL com a potência bem como os valores da FWHM.

Figura 22 - Ajuste linear dos dados de intensidade integrada com potência de excitação, da amostra com concentração x de índio igual a 0,38 e com tratamento térmico, nas regiões de maior e menor potência. Também, os respectivos valores de FWHM.



Fonte – próprio autor

Tabela 6 - Parâmetros do ajuste linear para amostra com concentração x de índio igual a 0,38 e crescida a 400°C e com tratamento térmico.

	Valor de α	Erro
Região (1)	1,17	$\pm 0,05$
Região (2)	0,77	$\pm 0,07$

(fonte: próprio autor)

Para a amostra que não passou pelo tratamento térmico, em regime de baixa excitação, os espectros são menos largos (FWHM com cerca de 24meV); com o aumento da potência de excitação a o espectro de emissão torna-se mais largo (cerca de 34meV). Para a amostra que passou pelo tratamento térmico, o oposto ocorreu. O comportamento da FWHM para as duas amostras pode ser explicado da seguinte forma: em baixa potência de excitação, éxcitons ligados devem estar presos em diferentes regiões do poço com espessuras diferentes, em escalas de monocamadas, resultando em linhas mais largas. Com o aumento da potência de excitação os estados de éxcitons localizados são preenchidos e estados de éxcitons livres também passam a ficar ocupados, ou seja, éxcitons livres e ligados coexistem. Contudo, para a amostra com 38% de índio e tratada termicamente, como a largura a meia altura da emissão PL diminuiu, achamos que um tipo de éxcitons deve estar em maior número que o outro. Provavelmente os éxcitons livres devem sobrepor ao ligados.

4.3.1 Efeito do tratamento térmico sobre as emissões excitônicas.

Na literatura encontra-se que o tratamento térmico em amostras de InGaAsN, provoca um deslocamento da energia de emissão para altas energias “*blueshift*” (ZHAO, et al.; 2013; KONDOW; KITATANI; SHIRAKATA; 2004). Zhao (2013), reporta que no sistema InGaAsN o recozimento promove a mudança das ligações que se formaram no crescimento passando para ligações mais estáveis. No caso do InGaAsN, as ligações In-As e Ga-N passa a ser In-N diminuindo a energia global do sistema (ZHAO, C. Z. et al., 2013). Também, outro mecanismo que contribui para o *redshift* da energia da PL desse sistema é a relaxação atômica da rede (KONDOW, M. KITATANI, T SHIRAKATA, S., 2004).

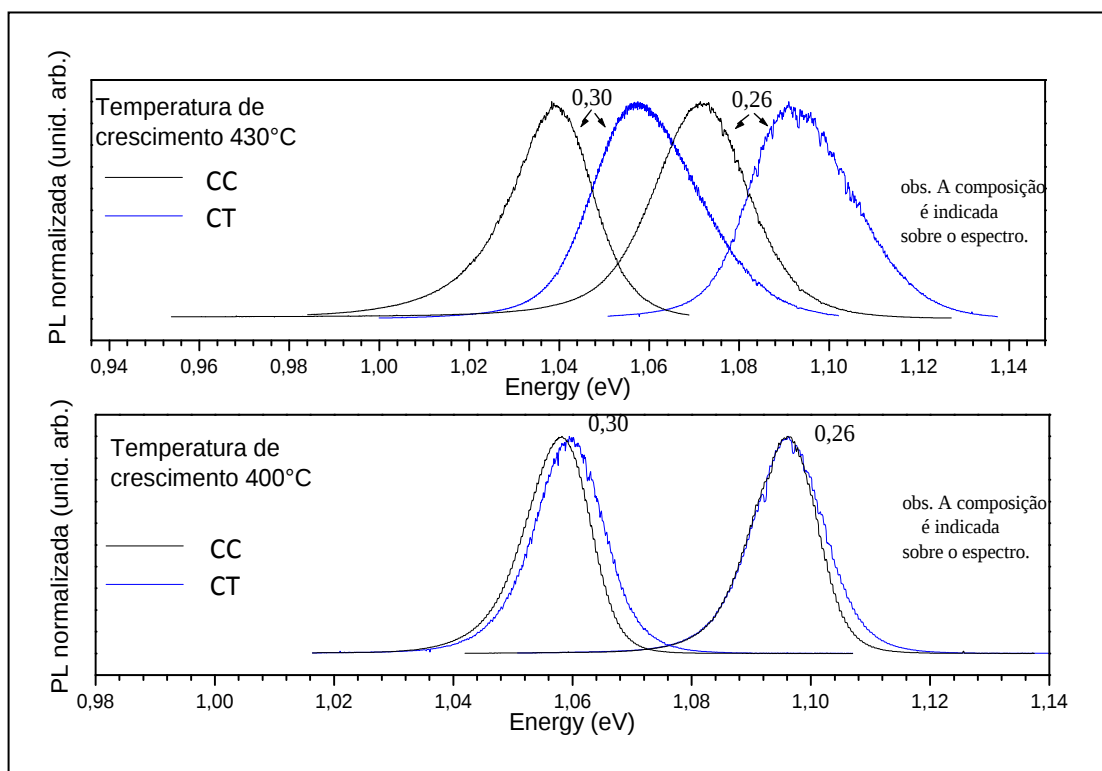
Outro aspecto associado ao recozimento ou tratamento térmico é a eliminação de centros não radiativos associados ao nitrogênio (KONDOW; KITATANI; SHIRAKATA; 2004). A linha de emissão da PL apresenta mudanças notadas na largura de linha (FWHM) e na intensidade do pico, geralmente ocorre uma diminuição do valor da FWHM e o aumento de intensidade com o tratamento térmico. Estabeleceremos uma comparação entre as duas temperaturas de crescimento e o efeito do tratamento térmico. Lembrando, que as amostras estiveram sujeitas ao mesmo valor de temperatura e tempo no tratamento térmico, respectivamente, 720°C e 30 min.

A Figura 23, abaixo, apresenta espectros de PL para amostras crescidas a 400 e a 430 °C, com diferentes concentrações, tanto sem tratamento térmico como as que passaram pelo tratamento. As amostras crescidas a 430°C apresentaram maior sensibilidade ao tratamento térmico. Peng e colaboradores (PENG, et al. 2004), apontaram 5 tipos de estados localizados que estão relacionados ao nitrogênio, são eles $N-In_mGa_{4-m}$ onde $m=0,1,2,3,4$. Em altas temperaturas de crescimento as configurações que desempenham maior tensão na rede são geradas, e o recozimento térmico leva a modificação das configurações minimizando a energia do sistema. Mudança nas configurações do tipo $N-In_2Ga_2$ e $N-In_3Ga_1$, com o recozimento, produzem um *blueshift* da energia de emissão em aproximadamente 20 meV, como é

observado nas amostras crescidas a 430°C mostradas na Figura 23. Também, a difusão de índio na interface é outro fenômeno que modifica o perfil do poço, alterando a distribuição dos estados eletrônicos e, portanto, influenciando as propriedades ópticas (MARTINI, S. 2002).

Para nossas amostras crescidas em temperatura mais elevada pode ter ocorrido não somente a mudança nas configurações das ligações, mas também a difusão do elemento índio, o que explicaria a diferença da resposta ao tratamento térmico, em comparação à resposta das amostras com mesma concentração de In, mas crescidas em temperatura menor.

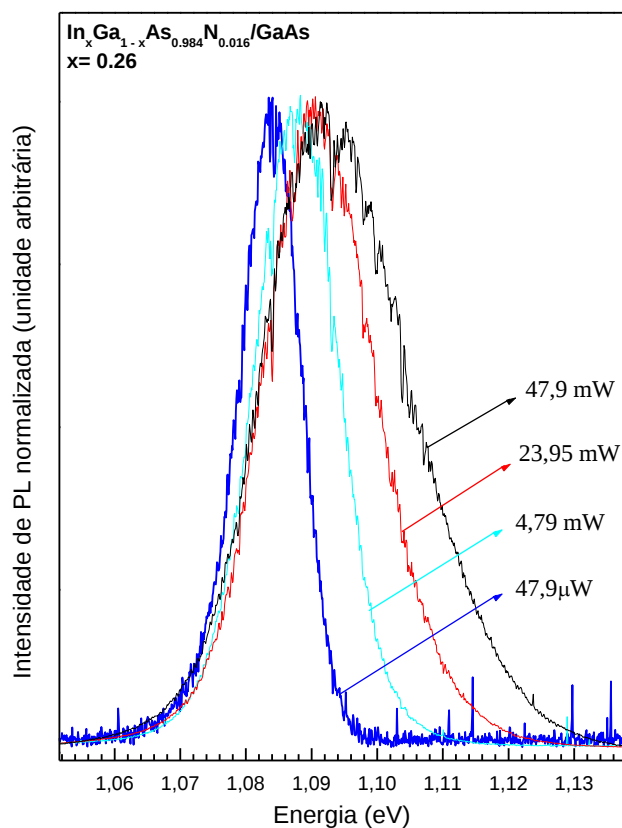
Figura 23 – Espectros de PL das amostras com 0,26 e 0,30 de composição de índio, crescidas em duas temperaturas e que passaram por mesmo tratamento térmico.



A composição de índio é indicada sobre o espectro. Em preto, amostra como crescidas (CC), em azul das tratadas termicamente (TT). A seta no gráfico de cima é para indicação das composições de índio dos espectros que teve maior deslocamento com o tratamento térmico. Fonte – próprio autor

A figura 24 apresenta a forma do espectro da amostra com 26% de índio tratada termicamente, os espectros foram normalizados para melhor verificar o aumento da FWHM com o aumento da potência de excitação.

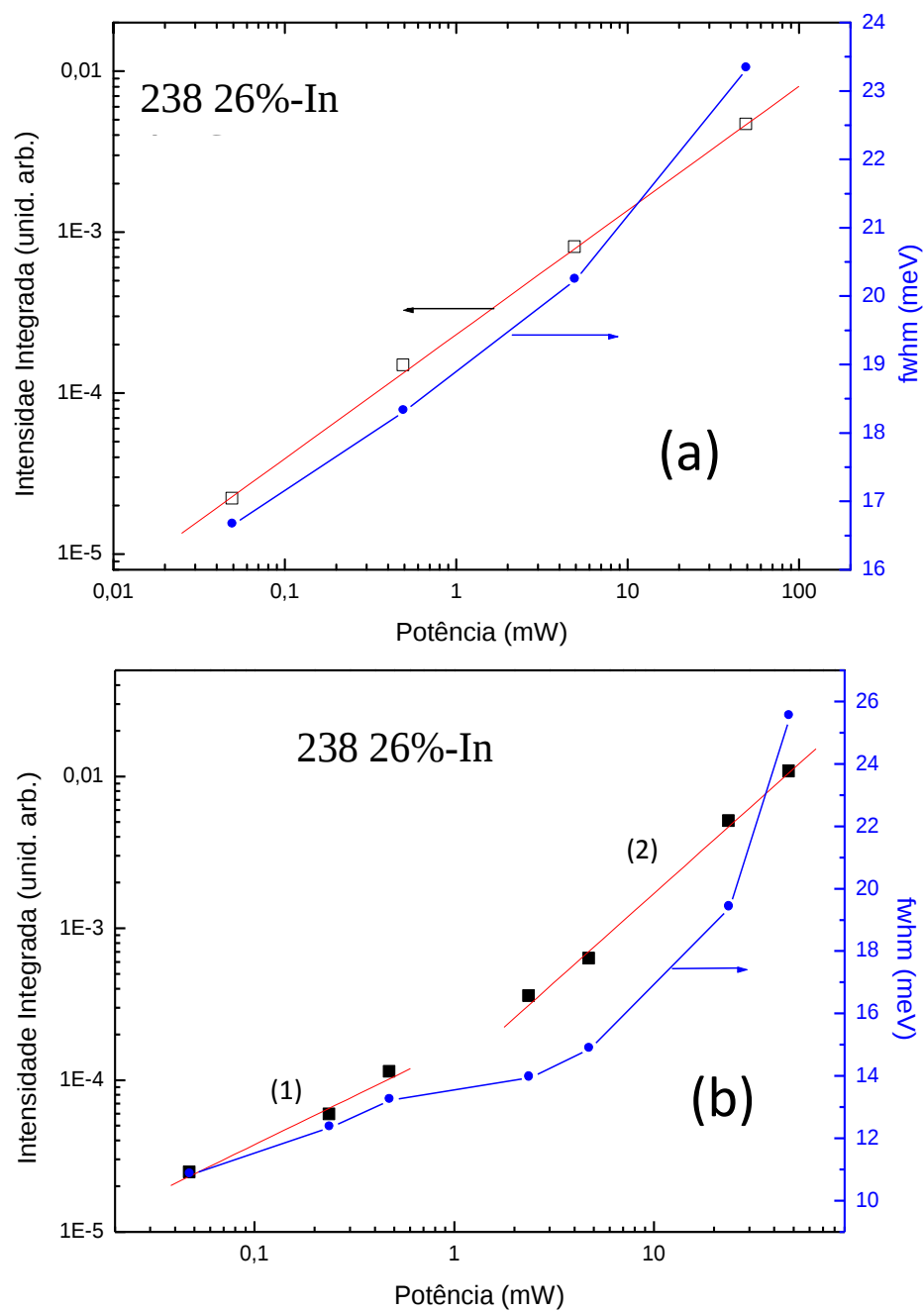
Figura 24. Espectros de PL em função da potência de excitação para amostra com 26% de índio e tratada termicamente



Fonte – próprio autor

Na Figura 25 foram inseridos os dados da intensidade da PL integrada e da largura de linha em função da potência de excitação. Analisando a intensidade integrada da PL com a potência de excitação, como foi descrito e realizado anteriormente, das amostras com concentrações x de índio igual a 0,26 e 0,30 a maior temperatura de crescimento, ainda com baixa quantidade de índio a separação em duas regiões ficaram evidentes. O gráfico com o ajuste dos dados experimentais é apresentado na figura 25 e, os valores do parâmetro α estão apresentados na tabelas 7.

Figura 25 - Comportamento da Intensidade integrada da PL com a potência de excitação e, os respectivos valores de fwhm. Dados da amostra com 26% de índio e crescida a 430°C.



Em (a) sem tratamento térmico e (b) com o tratamento térmico. Fonte – próprio autor

Tabela 7—Valores do parâmetro do α obtido pelo ajuste linear da Figura 24 para amostra #238 - 26%-In, crescida a 430°C.

[x=ln]	Valor de α	Erro
Sem tratamento térmico		
26%	0,71	$\pm 0,01$
Com tratamento térmico		
26% região (1)	0,64	$\pm 0,09$
26% região (2)	1,17	$\pm 0,05$

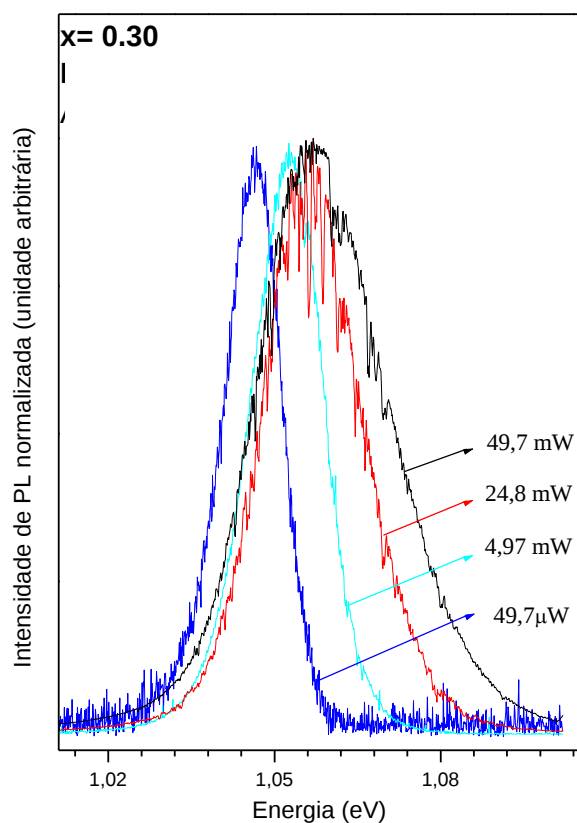
(fonte – próprio autor)

Para a amostra com 26% de índio sem tratamento térmico, no gráfico da figura 25 (a), foi obtido possível um ajuste para α igual a 0,70, tanto para baixa quanto para alta potência de excitação. Para a amostra com o tratamento térmico o valor de α para alta potência de excitação aumentou para 1,17, sugerindo que houve um aumento das transições ópticas envolvendo éxcitons livres.

Na figura 26 os espectros de emissão, em função da potência de excitação, da amostra com 30% de índio e tratada termicamente. Os espectros foram normalizados para melhor verificar o aumento da FWHM com o aumento da potência de excitação

Para a amostra com 30% de índio com e sem tratamento térmico, os dados do gráfico da Figura 27 (a) e (b), respectivamente, apresentam duas regiões com inclinações distintas e, verifica-se que o valor de α é alterado com o tratamento térmico, sugerindo uma mudança no perfil das emissões.

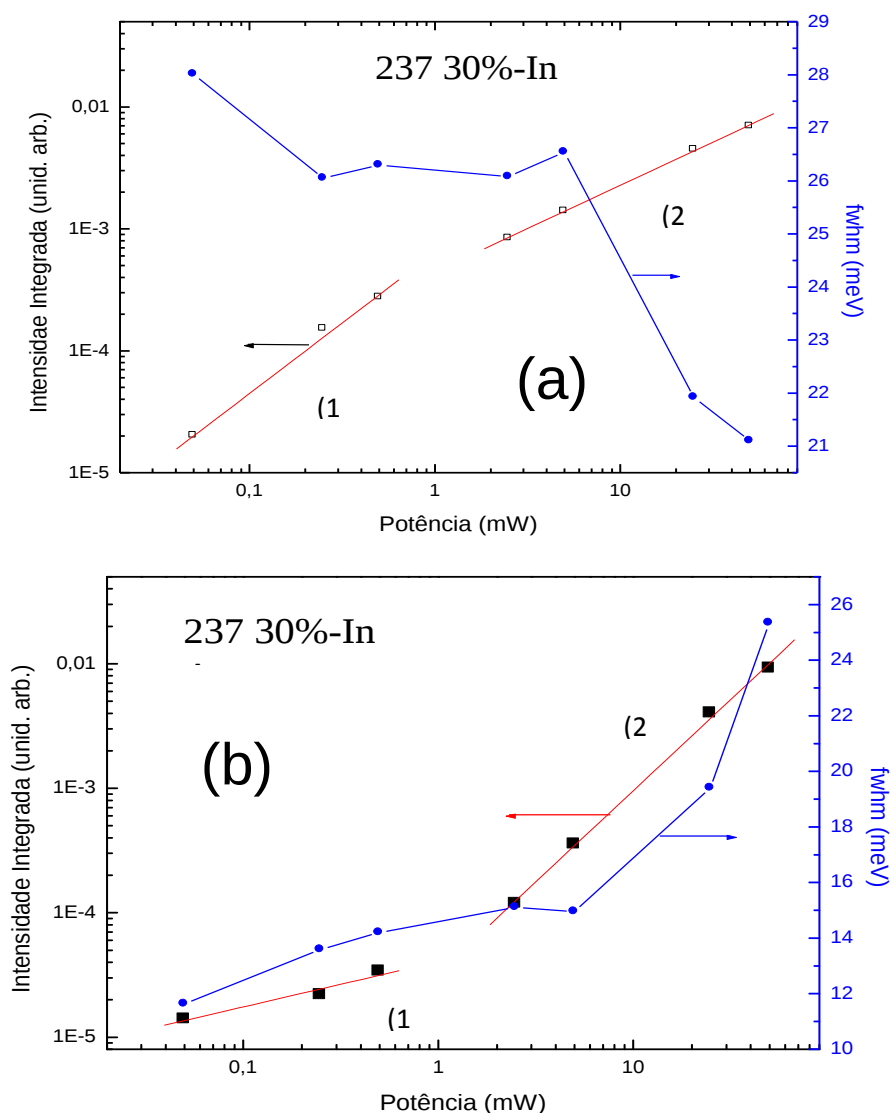
Figura 26 - comportamento da linha de emissão com a potência de excitação.



Amostra com 26% de índio e tratada termicamente. (fonte – próprio autor)

Verifica-se pelos dados da Figura 26 que com o tratamento térmico a relação entre a intensidade da PL e a potência de excitação, na região de baixas potências, em que predominam as recombinações de éxcitons localizados, passou de superlinear para sublinear. Já para região de alta potência de excitação, o tratamento térmico proporcionou um aumento da contribuição devido a éxcitons livres, como pode ser confirmado pelo comportamento da largura da linha de emissão. Os valores de α para as amostras com 30% de índio, crescidas a 430°C, com e sem tratamento térmico são apresentados na Tabela 8.

Figura 27 - Comportamento da Intensidade integrada da PL com a potência de excitação e, os respectivos valores de FWHM, para amostra com 30% de índio e crescida a 430°C.



Em (a) sem tratamento térmico e (b) com o tratamento térmico. (fonte – próprio autor)

Tabela 8 - Parâmetros do ajuste linear para amostra #237 crescida a 430°C com e sem tratamento térmico.

[x=ln]	Valor de α	Erro
Sem tratamento térmico		
Região (1)	1,15	$\pm 0,09$
Região (2)	0,72	$\pm 0,01$
Com tratamento térmico		
Região (1)	0,36	$\pm 0,08$
Região (2)	1,46	$\pm 0,04$

(fonte – próprio autor)

4.4 Fotoluminescência em função da temperatura

4.4.1 Comportamento da energia do bad gap com a temperatura, pelo modelo de Varshni.

Com o propósito de investigar o comportamento da energia do *gap*, E_g , com a temperatura foi feito um ajuste dos dados usando o modelo semi-empírico de Varshni, que é amplamente utilizado na literatura, e é dado pela equação (VARSHNI, Y. P., 1967):

$$E_g(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{(T + \beta)} \quad (7)$$

Os parâmetros $E(0)$, α e β , são constantes, que representam respectivamente: o valor do E_g do material a temperatura de 0K (obtido por meio da extrapolação linear da curva); α , uma constante relacionada à T_{∞} ; β está relacionada à temperatura de Debye do material (VARSHNI, Y. P., 1967).

Segundo Varshni, a maior contribuição para a mudança do valor de E_g deriva da interação do elétron com a rede e da expansão térmica da rede, que para alguns casos não é linear com a temperatura. Varshni analisa a equação (7) para duas situações, mostrado nas expressões (8a) e (8b), onde θ é a temperatura de Debye e ΔE_g representa a variação da energia do E_g .

$$T \ll \theta \leftrightarrow \Delta E_g \propto T^2 \quad (8a)$$

$$T \gg \theta \leftrightarrow \Delta E_g \propto T \quad (8b)$$

4.4.2 Aplicação do modelo de Varshni

Encontramos dificuldades em ajustar a região de baixas temperaturas dos dados experimentais usando a equação 7. Para um bom ajuste é indicado limitar o ajuste a região que é praticamente linear ($T > 100\text{K}$ em nossos dados), a fim de obter o valor aproximado de β . Com esse valor estimado fixado, é possível fazer o ajuste para toda curva e encontrar os valores de $E_g(0)$ e de α .

Abaixo, na Figura 28, os valores experimentais das energias de emissão de fotoluminescência, para o conjunto de amostras crescidas a 400°C , estão representados pelas figuras geométricas “retângulos, triângulos, círculos e estrelas”. As curvas de ajuste obtidas pelo modelo de Varshni, para cada amostra, estão representados pela linha vermelha.

Figura 28 - Ajuste dos valores da energia E_g usando com o modelo de Varshni para o conjunto de amostras crescidas a temperaturas de 400°C .

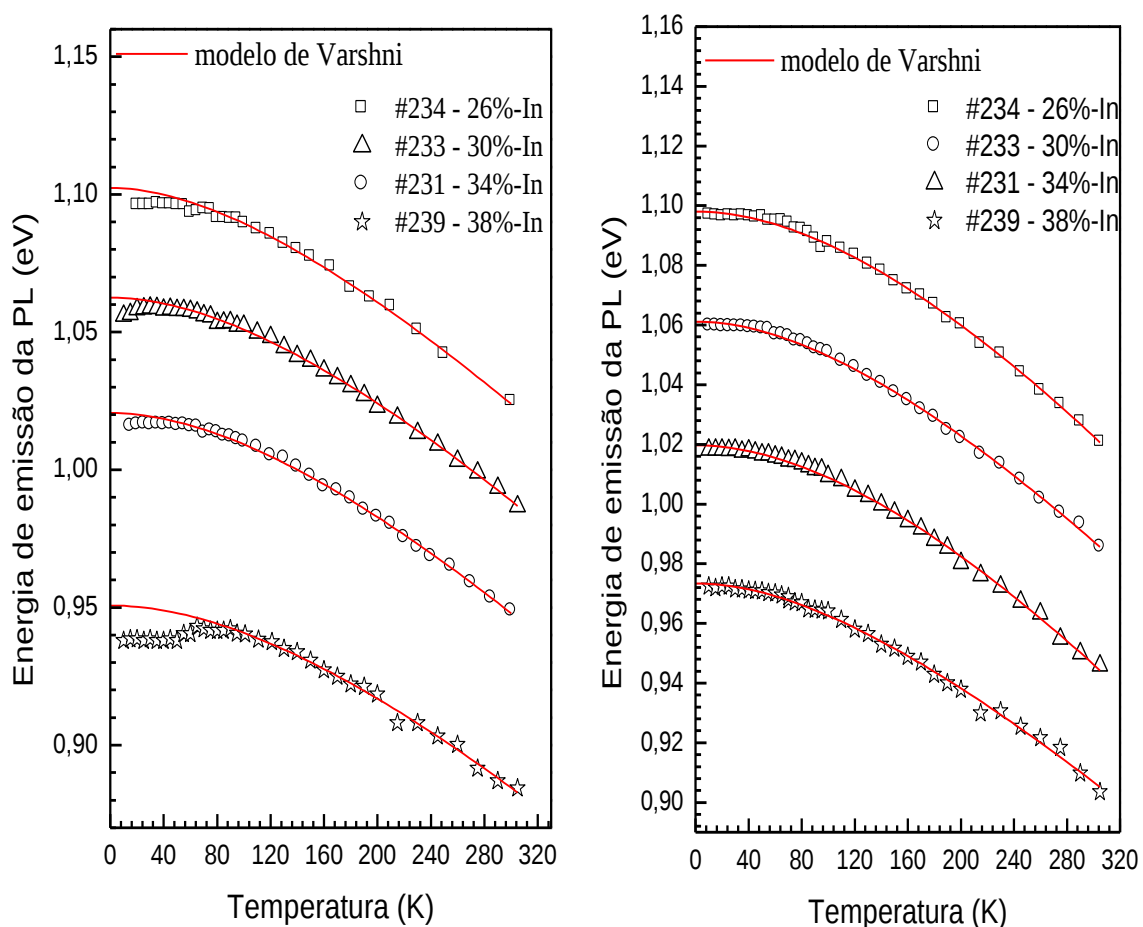


Gráfico do lado esquerdo das amostras sem tratamento térmico e do lado direito das amostras tratadas termicamente. (fonte – próprio autor)

Na Figura 29 abaixo são mostrados os valores experimentais das energias de emissão de fotoluminescência, para o conjunto de amostras crescidas a 430°C, e os dados estão representados como figuras geométricas “triângulo e círculo”. As curvas de ajuste obtidas pelo modelo de Varshni, para cada amostra, estão representados pela linha vermelha

Observa-se, pelas figuras 28 e 29, que o modelo de Varshni é incapaz de concordar com os valores das energias de emissão para região de baixas temperaturas. Isto porque o modelo ignora qualquer influência de ligação excitônica, assim como efeitos de localização dos portadores (VARSHNI, Y. P., 1967). A concordância na região de altas temperaturas traz informações de parâmetros físicos como a Temperatura de Debye, e possibilita extrapolar a curva na região de baixas temperaturas e estimar o valor E_g do material, também de α .

Figura 29 - Ajuste dos valores da E_g com o modelo de Varshni para o conjunto de amostras crescidas a temperatura de 430°C.

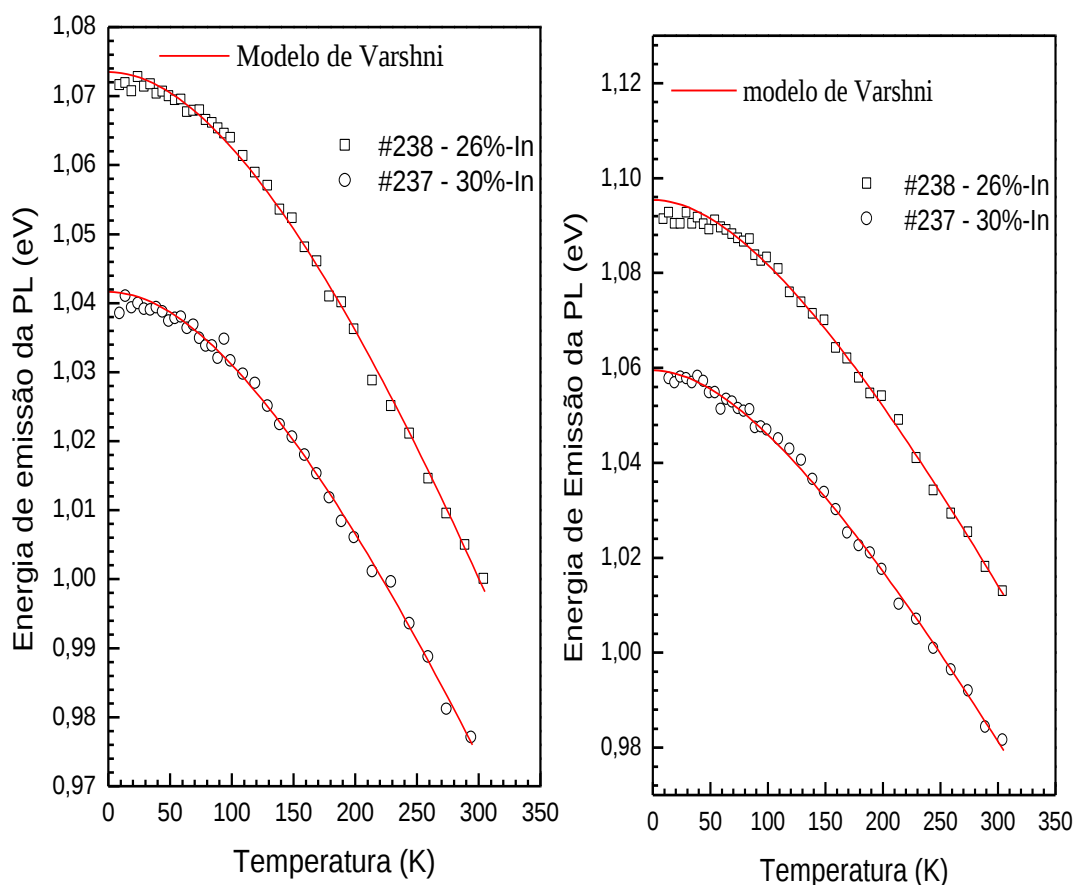


Gráfico do lado esquerdo das amostras sem tratamento térmico e do lado direito das amostras tratadas termicamente. (fonte – próprio autor)

Na Tabela 9, abaixo, estão organizados os valores dos parâmetros obtidos dos ajustes dos dados experimentais das Figuras 28 e 29. Nota-se que os valores de β , estão na faixa de 254K a 529K, e são consistentes com os valores reportados na literatura 296K e 575K (LAI, et al., 2006; MIGUEL-SÁNCHEZ, et al., 2007). O valor de α obtido por Lai et al. e por Miguel-Sánchez, é aproximadamente $5 \times 10^{-4} (eV/K)$ (LAI, et al., 2006; MIGUEL-SÁNCHEZ, J. M. GUZMAN, A, 2007). Portanto, os valores de β e α obtidos são consistentes e estão de acordo com a literatura.

Tabela 9 – Valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste da energia de pico da PL usando a equação de Varshni, para amostras crescidas a 400°C e 430°C e, com e sem tratamento térmico, na tabela representada como “Com” e “Sem”.

		400°C			
		26%-ln	30%-ln	34%-ln	38%-ln
Sem	$E(0)(eV)$	$1,102 \pm 1.10^{-3}$	$1,0624 \pm 4.10^{-4}$	$1,0195 \pm 3.10^{-4}$	$0,950 \pm 1.10^{-3}$
	$\alpha(eV/K)$	$5,4.10^{-4} \pm 8.10^{-5}$	$5,6.10^{-4} \pm 4.10^{-5}$	$5,6.10^{-4} \pm 5.10^{-5}$	$6.10^{-4} \pm 1.10^{-4}$
	$\beta(K)$	319 ± 90	386 ± 50	391 ± 60	463 ± 217
Com	$E(0)(meV)$	$1,0981 \pm 3.10^{-4}$	$1,0611 \pm 2.10^{-4}$	$1,0196 \pm 3.10^{-4}$	$0,9734 \pm 3.10^{-4}$
	$\alpha(eV/K)$	$7,0.10^{-4} \pm 6.10^{-5}$	$6,0.10^{-4} \pm 4.10^{-5}$	$7,0.10^{-4} \pm 6.10^{-5}$	$5,0.10^{-4} \pm 4.10^{-5}$
	$\beta(K)$	530 ± 74	390 ± 42	510 ± 72	330 ± 54

		430°C	
		26%-ln	30%-ln
Sem	$E(0)(eV)$	$1,0752 \pm 7.10^{-4}$	$1,0416 \pm 6.10^{-4}$
	$\alpha(eV/K)$	$5,2.10^{-4} \pm 5.10^{-5}$	$5,1.10^{-4} \pm 7.10^{-5}$
	$\beta(K)$	330 ± 59	390 ± 88
Com	$E(0)(meV)$	$1,0954 \pm 6.10^{-4}$	$1,0595 \pm 7.10^{-4}$
	$\alpha(eV/K)$	$5,0.10^{-4} \pm 4.10^{-5}$	$5,0.10^{-4} \pm 4.10^{-5}$
	$\beta(K)$	290 ± 88	250 ± 46

(Fonte – próprio autor)

A presença de pares excitônicos é praticamente intrínseco em poços quânticos de boa qualidade devido ao confinamento dos elétrons e dos buracos. Para as amostras aqui analisadas foi visto que as emissões são excitônicas o que é um indicador de boa qualidade cristalina das amostras. Por boa qualidade cristalina, entendemos amostras com interfaces bem definidas, em escalas de monocamada, que proporcionam potencial confinador bem definido.

Entretanto, as amostras não estão isentas da presença de rugosidades nas interfaces. Esta é a razão pela qual o modelo de Varshni não concorda com os valores da energia de emissão para baixas temperaturas, isto é, devido à localização de éxcitons em decorrência das flutuações no potencial de confinamento de portadores.

4.4.2.1 O modelo de Varshni e a energia de localização excitônica.

A não concordância entre os valores das energias do pico de emissão experimentais e os obtidos pelo modelo de Varshni é considerada na literatura como uma anomalia. Na figura 30, é apresentada a anomalia, que geralmente ocorre na forma da letra “S”, conhecida como *S-shaped*. Esta forma ocorre na curva de energia *versus* temperatura em três etapas: (1) desloca-se para baixos valores, depois (2) para altos valores e (3) novamente desloca-se para baixos valores, sempre na faixa de baixas temperaturas. Entretanto, há comportamentos anômalos em que a forma S não fica evidente, ou somente aparece o comportamento de (2) → (3) como observa em nossos dados mostrados na Figura 30.

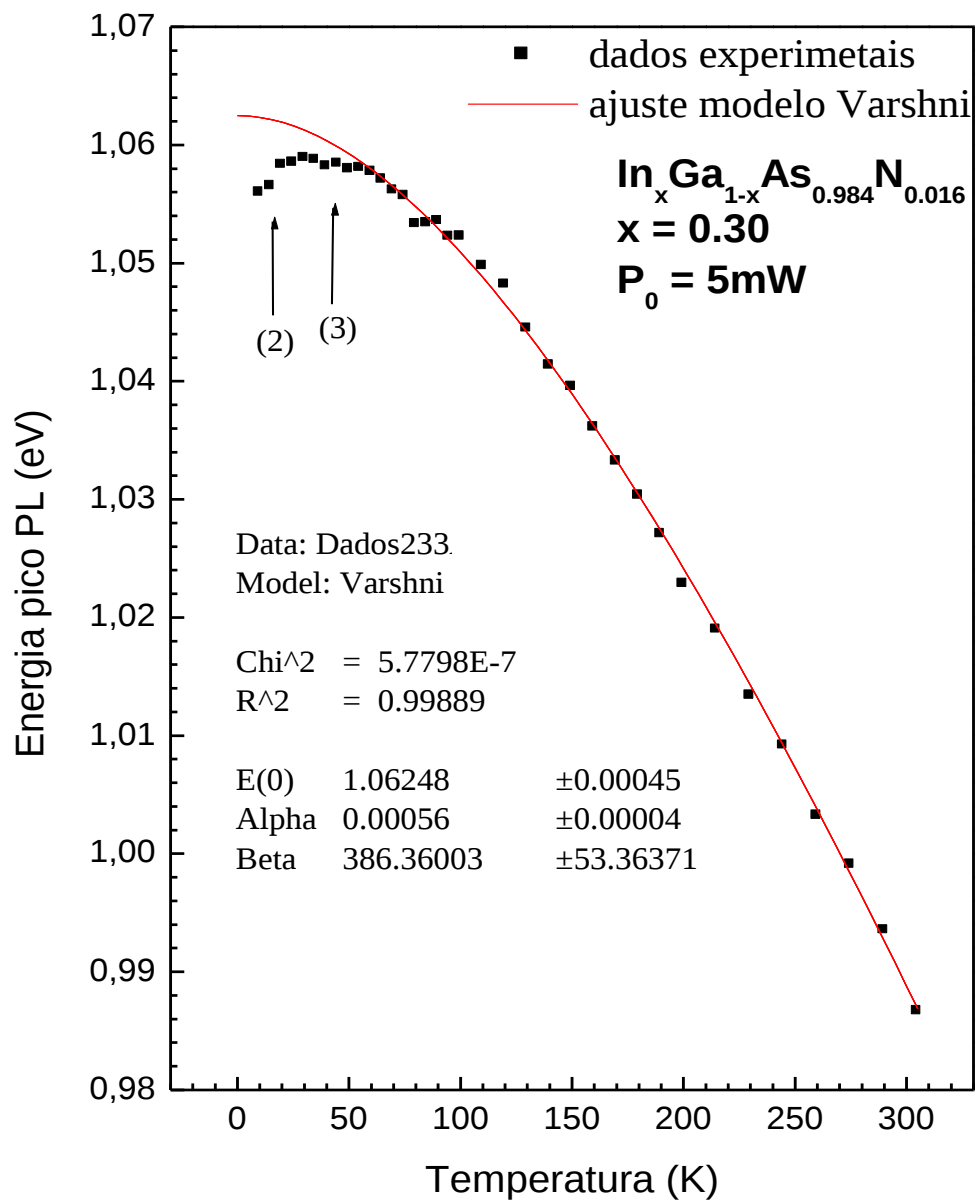
A análise que podemos fazer, para a região (2) → (3) na figura 30, baseia-se no processo de dissociação excitônica gerada pela termalização de portadores com a rede. Éxcitons termalizados, podem ser livres, e recombinar-se radiativamente, e a emissão resultando gerar o espectro de PL, ou até mesmo, serem espalhados pela rede e ativados para outros centros não radiativos, nesse caso diminuindo a taxa de recombinação radiativa. Isto é notado na diminuição da intensidade de PL.

É visto que o ajuste de Varshni não está de acordo com o comportamento experimental, a diferença entre os dados experimentais e a ajuste pelo modelo de Varshni, pode ser explicada por efeito de localização de portadores. Algumas interpretações são encontradas na literatura, mais abaixo estão apresentadas duas maneiras de entender esta localização.

A primeira maneira, para obter o valor da energia dessa localização excitônica, Shirakata e seus colaboradores, escolheram fazer a comparação entre o valor $E_{Pl_{vale}}$ (menor valor de energia na região anômala) e o valor do pico $E_{T_{pico}}$ (maior valor na região anômala), podemos expressar essa relação pela equação 8 (SHIRAKATA; KONDOWN; KITATANI, 2002):

$$E_{loc} = E_{Pl_{vale}} - E_{T_{pico}} \quad (8)$$

Figura 30—Ajuste da curva da energia de emissão em função da temperatura usando o modelo de Varshni para a amostra #233 como crescida, sem tratamento térmico.



(fonte – próprio autor)

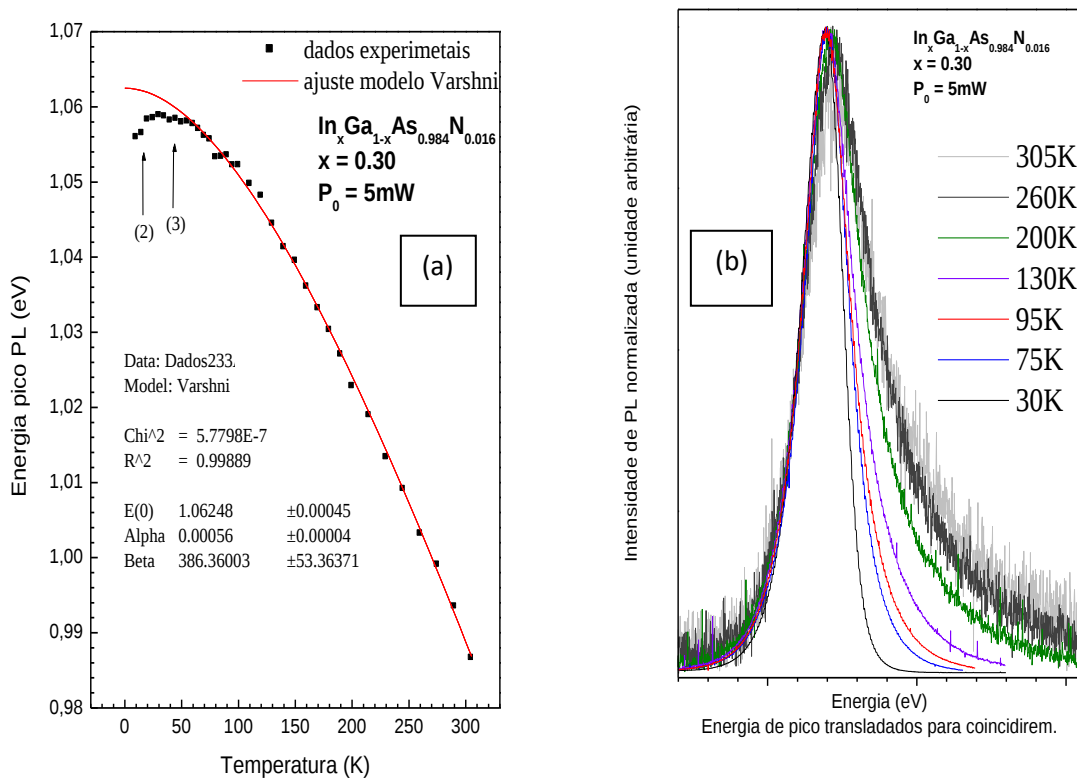
Outra maneira de obter uma relação, para avaliar a energia de localização $E_{loc}(T)$, é apresentada por Pinault e Tournié, a partir da curva em função da temperatura, na região anômala, conforme está descrito na equação 9 (PINOULT; TOUANIÉ 2001). Por esta equação pode-se concluir que o valor mínimo da energia da PL, na região anômala, indica o valor de energia de localização máxima. Os

termos no lado direito da igualdade são energia do *band gap*, dado pela equação de Varshni $E_g(T)$, e o valor medido da PL, $E_{PL}(T)$.

$$E_{loc}(T) = E_g(T) - E_{PL}(T) \quad (9)$$

Na figura 31, são apresentados os dados de energia do pico do espectro de PL (a) e dos valores de energia, mostrado em (a), foram separados alguns dos espectros de diferentes temperaturas, foram normalizados e transladados, a fim de se fazer coincidir os picos de PL como mostrado em (b).

Figura 31 - Resultados experimentais das amostras #233, sem tratamento térmico.



Em (a) comportamento da energia de emissão com o aumento da temperatura, em (b) emissões em diferentes temperaturas que estão normalizadas em intensidade de pico e transladadas para acompanhar o comportamento da fwhm. (fonte – próprio autor)

Na figura 31(a), o gráfico da energia de emissão de fotoluminescência, apresenta um comportamento anômalo na região de baixas temperaturas, devido à eficiência dos centros de localização em capturar éxcitons, favorecida pela baixa energia térmica da rede. Nota-se que entre 10K-35K, ocorre um “*blueshift*” da energia de emissão, a energia térmica (kT , onde k é a constante de Boltzmann, em

unidades de energia $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$) da rede é 0,862 meV e 3,017 meV respectivamente,

Analisando a energia de localização E_{loc} , utilizando o modelo de Shirakata e colaboradores, para a amostra da figura 31(a) obtemos $E_{\text{loc}}=2,9$ meV, que em termos de energia térmica seria correspondente a temperatura de 34K, ou seja, suficiente para que uma parcela razoável de portadores esteja delocalizada. Na figura 31(b), em aproximadamente $T=30\text{K}$ a forma do espectro de PL está evidentemente mostrando uma cauda em baixas energias e uma queda abrupta no lado de altas energias, indicando que o processo de dissociação excitônica está começando a ocorrer e ainda precisará de uma maior quantidade de energia térmica para ser completado.

Por outro lado, os valores da energia de localização máxima, obtidos pelo modelo de Pinout e Tournié, e a temperatura em que ocorre reproduz melhor os resultados experimentais, como pode ser observado na figura 31 (a). A energia de localização máxima é cerca de 6,35 meV, que é observada a temperatura de 10K para amostra com 30% de índio. Esse valor de energia corresponde a cerca de 74K e está de acordo com curva da Figura 31(a), pois está é aproximadamente a temperatura a partir da qual o modelo de Varshni e os dados experimentais passam a concordar. Também, pela Figura 31 (b), podemos observar que para a temperatura de 75K o espectro de PL já apresenta a assimetria no lado de altas energias, que está associada à recombinação radiativa de éxcitons livres.

Deve ser notado, que os espectros de PL mostrados na Figura 31(b), foram normalizados e transladados para terem em comum a energia do pico principal e permitir melhor visualização do alargamento na região de altas energias.

Como foi visto, o modelo de Pinout e Tournié representou bem os dados experimentais, mostrados na Figura 31, então, foram realizadas as análises da localização para todo o conjunto de amostra (crescida a 400°C e 430°C com e sem tratamento térmico). Na tabela 10 são apresentados os valores da energia de localização máxima, obtidas pelo modelo de Ponout e Tournié e a temperatura em que ocorreu.

Tabela 10 - Energia de localização máxima obtida pelo modelo de Pinout e Tuorníe e a temperatura em que ocorreu a localização máxima.

	$E_{loc}^{max}/T(K)$	400°C				430°C	
		26%-In	30%-In	34%-In	38%-In	26%-In	30%-In
Sem	[meV]/[K]	5,67/20	6,35/10	4,44/15	13,5/10	2,43/20	3,28/20
Com	[meV]/[K]	1,24/20	6,11/20	1,32/10	0,90/10	4,63/20	2,22/20

Dados das amostras sem tratamento térmico e com o tratamento, na tabela “Sem” e “Com” respectivamente. (fonte – próprio autor)

O sistema de poço de InGaAsN/GaAs, em estudo, tem um valor fixo de nitrogênio, logo, seria esperado o aumento no valor da energia de localização com o aumento da concentração de índio no sistema. Entretanto, isso não ficou claro, como mostrado na tabela 10, pelo modelo de Pinout e Tournié. Dois tipos de análises podem ser adequados, visando um melhor entendimento dos resultados de energia de localização. Primeiramente, pode-se imaginar que os “vales de energia” podem ocorrer em diferentes temperaturas, devido à distribuição térmica dos portadores em potenciais localizados de diferentes valores e, para algumas amostras pode ser evidenciado em temperaturas menores das quais foram realizadas as medidas, ou até mesmo não ocorrerem.

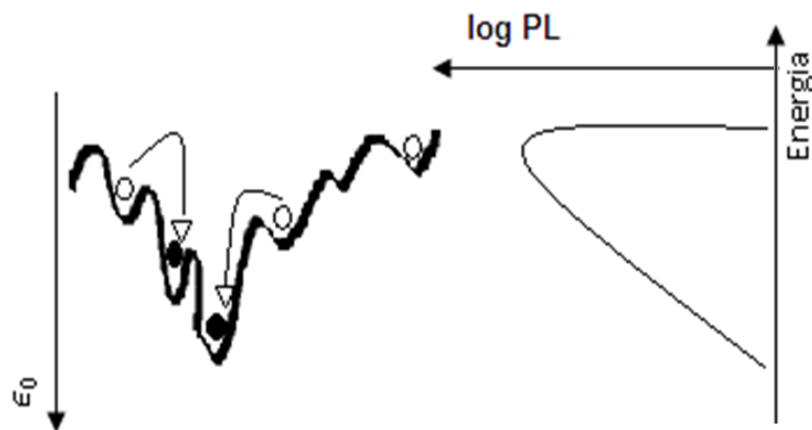
Outra opção seria realizar medidas de fotoluminescência em função da temperatura, variando também valores da intensidade de excitação. Deste modo, para um número menor de elétrons foto gerado, poderíamos sondar os estados eletrônicos nesses potenciais e, com isso, investigar melhor a sua profundidade. Já em medidas com alta potência de excitação, os efeitos anômalos seriam mascarados e os dados experimentais concordariam melhor com o resultado teórico de Varsnhi.

4.4.3 Extração da energia de localização excitônica pela análise da cauda da emissão de fotoluminescência em baixas temperaturas.

As medidas de fotoluminescência em baixas temperaturas e baixa potência de excitação, realizadas em poços quânticos com um grau de desordem estrutural e/ou composicional, poderá ter uma assimetria no seu espectro de PL, sendo mais evidente no lado de menores energias (na cauda). É possível sondar os estados localizados que contribuem da cauda da densidade de estados realizando uma análise da forma dessa linha da emissão de PL.

Na ilustração, da Figura 32, os portadores (elétrons e/ou buracos) assumem posições nas regiões de mínimos locais nos estados de baixa energia. As setas “curvas” representam a transferência do portador de um mínimo local para outro. O vale mais profundo em energia representa o mínimo absoluto. Em baixas temperaturas, portadores podem recombinar-se a partir desses potenciais, formando a cauda apresentada no gráfico ilustrativo da figura 32 do lado direito.

Figura 32 - Ilustração que representa a contribuição dos estados localizados para a cauda em baixa energia de PL.



(fonte - Adaptado de (GALLUPPI, M. 2005b)).

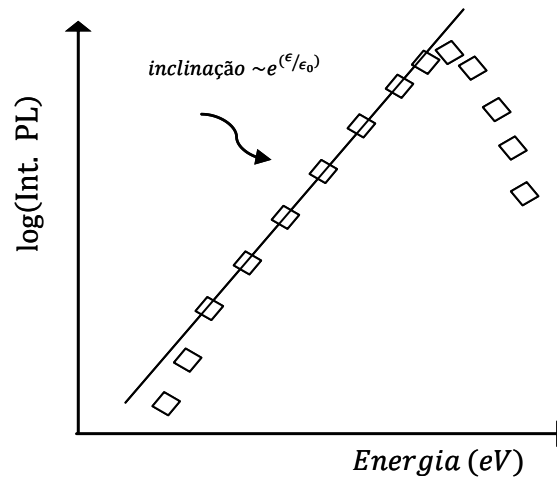
É possível obter informações da amplitude do potencial de localização a que os éxcitons estão sujeitos quando nos estados da cauda da densidade e de estados (OUESLAT et al., 1985; LENCHYSHY, L. C. et al., 1992; HONG; TU, 2002). O espectro de emissão da PL na forma monologarítmica, na região de mais baixa energia, pode ser bem representada por uma função exponencial, como se espera para a cauda da densidade de estados, como na equação 10, com $a \sim 1$ na região de

interesse (COHEN; STURGE,1982; HONG; TU,2002; LENCHYSHYN et al., 1992; OUESLATI,M et al. 1985)..

$$g(\epsilon) = g_0(\epsilon)e^{-(\epsilon/\epsilon_0)^{a(\epsilon)}} \quad (10)$$

A figura 33 representa a forma do espectro de PL em que em sua cauda a baixa energia pode-se relacionar a região da cauda exponencial da densidade de estados, onde ϵ_0 é a energia do potencial de localização, assim como $g(\epsilon) \propto e^{(\epsilon/\epsilon_0)}$. A energia de localização é obtida fazendo o ajuste linear na região de baixa energia de espectro de PL, como na figura 33. A figura 33 representa o comportamento da linha de emissão presente em diferentes materiais com flutuações de composição, por exemplo: GaAsP, SiGe, CdSSe, ZnHgTe e GaNAs/GaAs (COHEN; STURGE; 1982; OUESLAT et al.;1985; LENCHYSHY et al. 1992; HONG; TU; 2002).

Figura 33 – Representação da forma esperada para cauda do espectro de PL, a reta inclinada representa o ajuste linear para se obter o valor da energia de localização dos portadores.

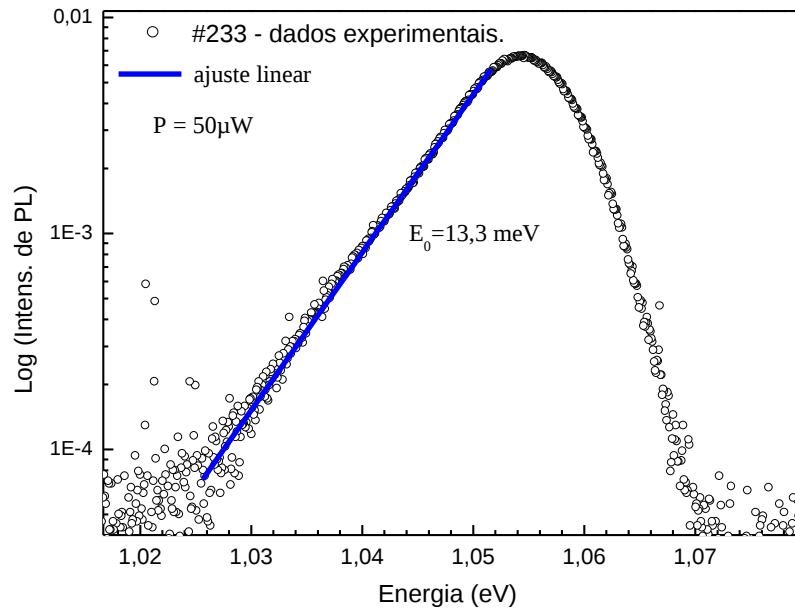


(fonte – próprio autor)

A figura 34, mostra que o sistema $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}/\text{GaAs}$, em estudo, apresenta o mesmo comportamento da PL, abordado nas referências citadas logo acima. A energia de localização foi extraída a partir do coeficiente angular para situação de baixa intensidade de excitação, cerca de $50\mu\text{W}$, e baixa temperatura, aproximadamente de 10K. Os resultados estão mostrados na Tabela 11. Nesses regimes de temperatura e de excitação, a recombinação de éxcitons ocorre a partir

de estados mais profundos, na cauda da densidade de estados, assim o valor estimado da energia de localização, aqui é interpretado como sendo a máxima energia de localização, que decorre da desordem composicional e estrutural.

Figura 34 – Espectro de PL da amostra #233, em escala monologarítmica.



A energia de localização obtida está indicada. (fonte – próprio autor)

Os valores das energias de localização obtidos pelo coeficiente angular da reta da cauda exponencial (Tabela 11, abaixo) aumentam com a composição de índio, como o esperado. Com o tratamento térmico nas amostras observou-se uma redução na energia de localização. Além disso, foi observado que para amostras com maiores concentração de índio a energia foi maior.

Tabela 11 - valores das energias de localização pelo método da cauda exponencial.

		400°C			
	E_{loc}	26%	30%	34%	38%
As-Grown	(meV)	13,3	13,7	16,9	34,3
Annealed	(meV)	11,3	12,8	14,7	23,9

(fonte – próprio autor)

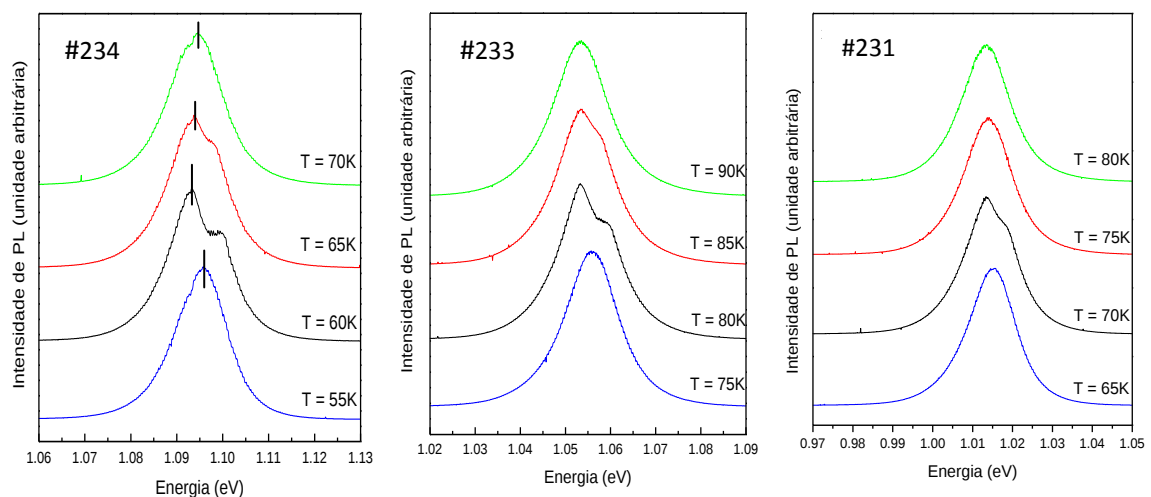
Comparando os resultados da tabela 11 mostra-se mais adequados quando comparados aos da tabela 10, que foram obtidos pelo modelo de Pinout e Tournié, pois não depende da energia do pico do espectro de PL (que tem maior dependência da densidade da excitação).

4.4.4 O comportamento da largura de linha da emissão com a temperatura.

O comportamento da FWHM com a temperatura está relacionado à competição entre a emissão de éxcitons localizados e éxcitons que são termicamente dissociados dos potenciais localizados, ou seja, livres. O processo de termalização de portadores ocorre na faixa de temperatura em que a energia térmica é suficientemente para quebrar a ligação nesse potencial de confinamento.

O processo de termalização dos portadores com a rede pode ser visualizado na figura 35. Em baixas temperaturas, a forma de linha da PL consiste de um único pico; com o aumento da temperatura aparece um segundo pico referente a éxcitons que se dissociam e vão contribuindo para o aumento da FWHM. Após a quase total dissociação térmica, passam a se comportarem como éxcitons livres e, termalizando com a rede cristalina, passam a seguir o comportamento descrito pelo modelo de Varshni, como foi visto anteriormente.

Figura 35 - Espectros das amostras #234, #233 e #231, respectivamente 26%, 30% e 34% de índio e crescidas a 400°C.

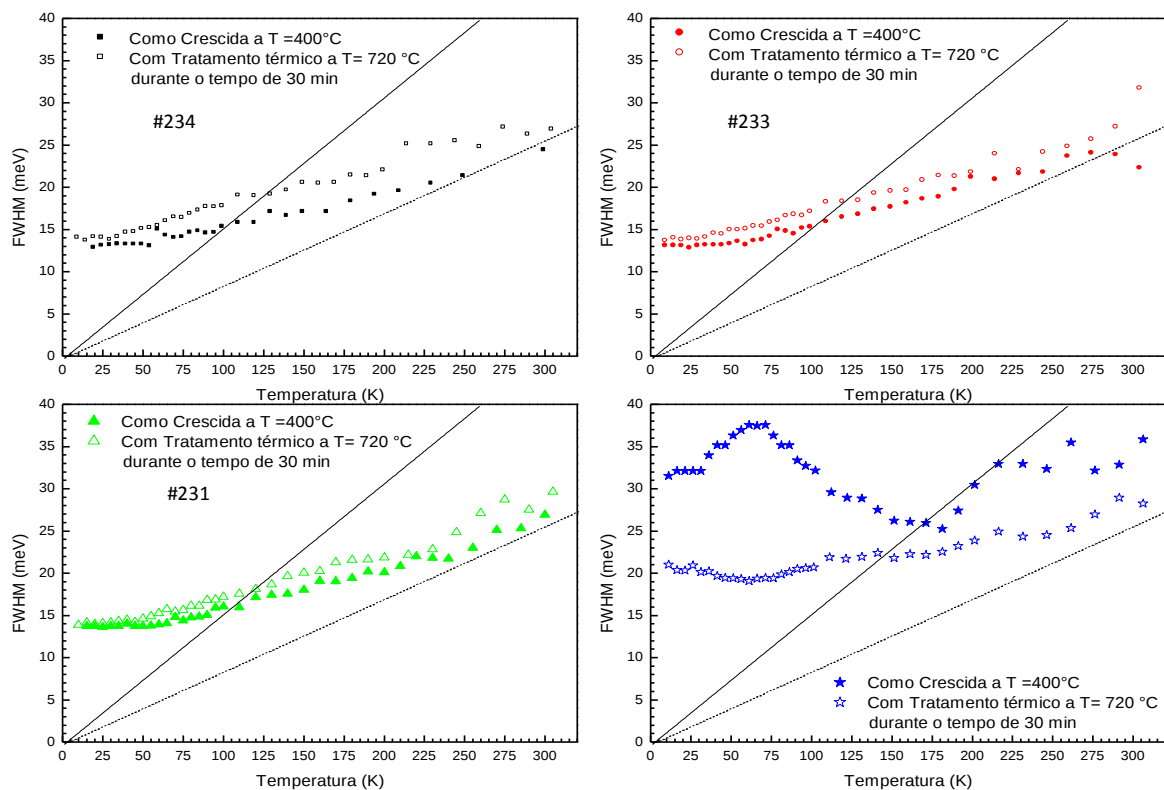


Mostram o comportamento da linha de emissão na faixa de temperatura que ocorre o comportamento anômalo. (fonte – próprio autor)

Na figura 36, são apresentados os valores das larguras a meia altura do espectro de emissão de fotoluminescência dos conjuntos de amostras crescidas a

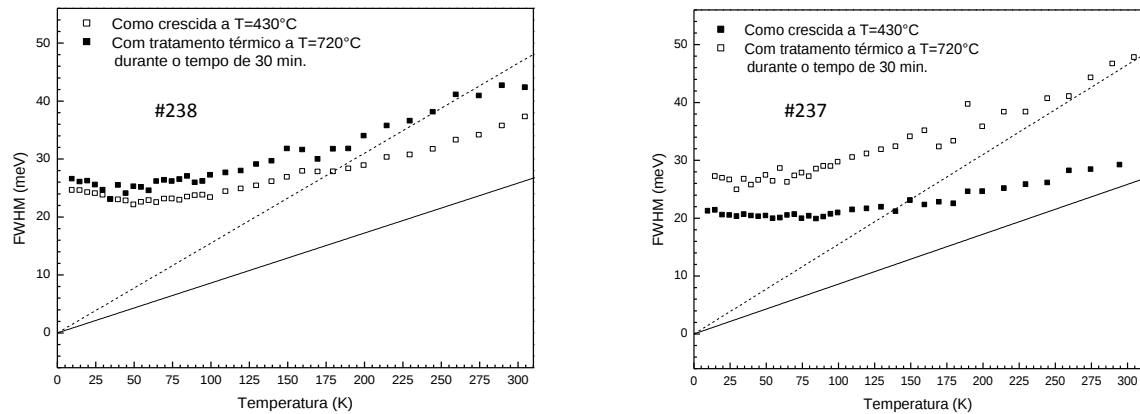
temperatura de 400°C e 430°C, para amostra de mesma concentração de índio são apresentados, no mesmo gráfico, os dados da sem tratamento térmico e com o tratamento. Analisando a largura de linha, na região anômala (em que os dados de energia do pico da emissão não coincidem com o modelo de Varshni), ocorreu à diminuição da largura dos espectros e, conforme o valor da temperatura chegava perto de $1.8kT$, a FWHM passou a aumentar. Isto foi visto para todas as amostras, exceto para a amostra com 38% não tratada termicamente. Esta amostra, por sua vez, apresentou outro comportamento, no caso, não monótono com a temperatura. Isso pode ser observado nos quadros da figura 36.

Figura 36 - FWHM das amostras crescidas a 400°C e, também, das tratadas termicamente.



(fonte – próprio autor)

Figura 37 - FWHM das amostras crescidas a 430°C e, também, das tratadas termicamente.



(fonte – próprio autor)

Com o aumento da concentração de índio, conseqüentemente com o aumento de defeitos, era esperada a mudança no comportamento da FWHM e, a redução de seu valor com o tratamento térmico, o que ocorreu somente para a amostra #239(38% de índio). Uma possível explicação é que apenas na amostra com $x=0,38$, com mais defeitos, o tratamento térmico surtiu efeito.

4.5 Energia de ativação térmica

Foi explicado, ao longo dos capítulos anteriores, que a energia térmica exerce forte influência sobre a emissão no fenômeno de fotoluminescência. Neste capítulo iremos tratar da energia de ativação térmica, ou seja, aquela suficiente para promover a fuga de portadores do poço quântico para as barreiras, processo que causa a redução na eficiência radiativa do poço quântico.

4.5.1 Modelo para energia de ativação

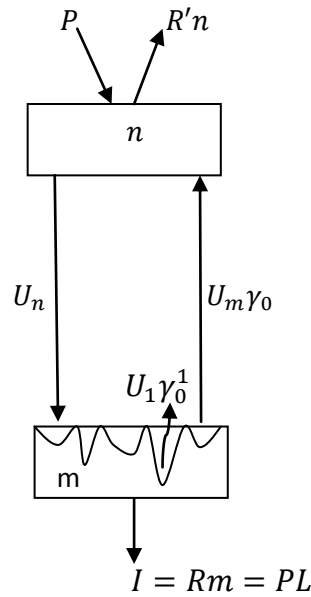
Um modelo para a dinâmica de portadores, pertinente ao nosso poço quântico se baseia na solução das equações de taxas (equações 11 e 12), que dependem do fator de Boltzmann (aqui será denotado por $\gamma_0 = e^{(-E_a/kT)}$, k na equação é a constante de Boltzmann), que por sua vez descreve a dependência com a temperatura T (MARTINI et al. 2001).

Utilizando um modelo esquemático proposto por Vening, Dunstan e Homewood, consideramos duas populações independentes de pares elétron-buraco, um na barreira e outro dentro do poço quântico, respectivamente denotados por n e m (VENING, M. DUNSTAN, D. HOMEWOOD, K. P. J. 1993). Na figura 38, consideramos uma excitação de potência constante P na barreira que cria o par elétron-buraco. A taxa de armadilhamento e desarmadilhamento no poço é Un e $Um\gamma$ (BOTHA, J. R. LEITCH, W. R. 1994). O desarmadilhamento de portadores menos confinados é denotado por $U_1\gamma_1$, e é atribuído a éxcitons capturados, ou a termalizados de flutuações do potencial (LAI, et al., 2006). R' , é a taxa de recombinação não radiativa (da barreira) R é a taxa de emissão radiativa do poço, assim a equação de taxa que descreve o sistema em estado estacionário é dado pelas equações (11) e (12):

$$\frac{dn}{dt} = P - R'n - Un + Um\gamma_0 \quad (11)$$

$$\frac{dm}{dt} = Um - (U\gamma + U_1\gamma_0^1 + R)m \quad (12)$$

Figura 38 - Diagrama esquemático do modelo da equação de taxa.



O retângulo da parte superior representa a barreira e o retângulo inferior o poço quântico. Em cada nível, a população independente de par elétron-buraco, no poço m e na barreira n . P representa a potência de excitação, R a taxa de recombinação radiativa e R' a taxa de recombinação não radiativa. U a taxa de capturas. A desarmadilhamento de portadores menos confinados é denotada como $U_1\gamma_0^1$, mais confinados $U_m\gamma_0$. Fonte: Adaptado de (VENING; DUNSTAN; HOMEWOOD 1993).

A solução das equações (11) e (12), em condições de equilíbrio, ou seja, ambas iguais a zero, nos dá a equação que relaciona a intensidade de PL com a temperatura pelo fator de Boltzmann. A solução dessa equação pode ser representada pela equação (13):

$$I = Rm = \frac{P}{\left[1 + \frac{R'}{U}\right] \left[1 + \frac{U_1}{R} \gamma_0^1\right] + \frac{R'}{R} \gamma_0} \quad (13)$$

Em baixas temperaturas, o logaritmo da intensidade integrada é praticamente constante, indicando que não há perda de portadores para fora do poço, já em altas temperaturas, há uma acentuada queda da intensidade de PL, devido ao processo de ativação térmica. Considerando I_0 a intensidade em $T = 0$ K como sendo diretamente proporcional a P , que as constantes R , R' e U não dependem da temperatura, podemos escrever a equação 13 da forma da equação 14:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \rho e^{-\frac{E_b}{kT}} + \sigma e^{-\frac{E_a}{kT}}} \quad (14)$$

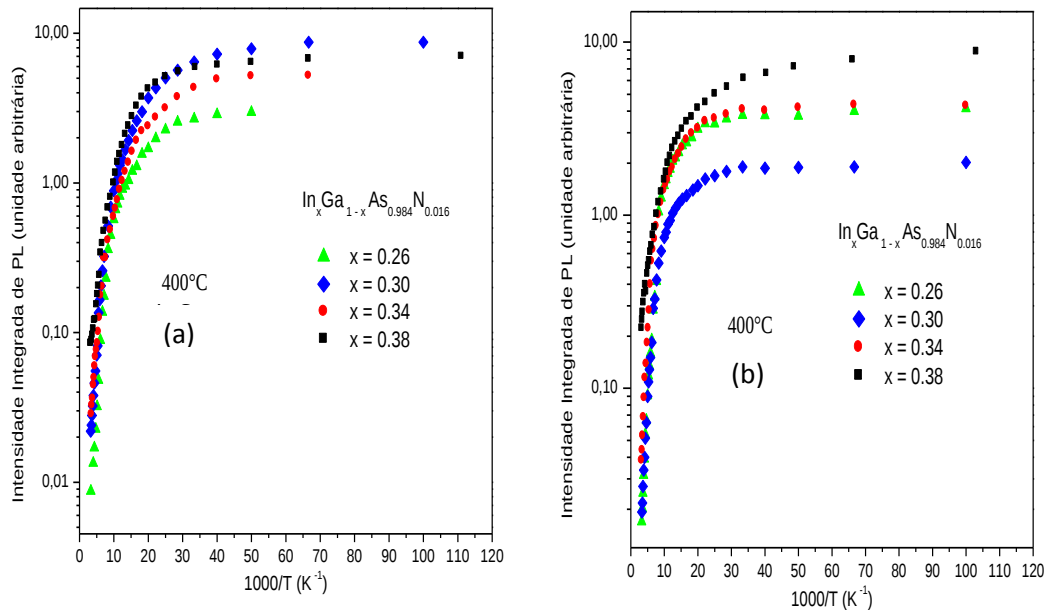
Onde ρ e σ são constantes que não dependem da temperatura. E_a e E_b são as energias de ativação para os portadores mais confinados e menos confinados respectivamente.

4.5.2 Obtenção experimental da energia de ativação térmica

Utilizando os dados de intensidade integrada de PL, dos experimentos em que foi variada a temperatura a uma taxa constante de excitação, é possível extrair os valores de energia de ativação descritas pela equação 14.

Em um gráfico de Arrhenius foi incluída a intensidade integrada da emissão fundamental de PL do poço quântico em função do inverso da temperatura. Em gráfico em escala logarítmica a parte de altas temperaturas ($T > 150\text{K}$) é praticamente linear, cujo coeficiente angular é diretamente proporcional à energia de ativação E_a , de portadores mais confinados no poço quântico. Em intervalo intermediário de temperatura, a diminuição da intensidade de fotoluminescência é dominada por perdas de portadores menos confinados (SHIRAKATA; KONDOW; KITATANI, 2002; LAI et al., 2006). Para as amostras aqui analisadas essa perda ocorre entre 25K a 150K, aproximadamente, conforme se pode notar na Figura 39, que apresenta os dados das amostras crescidas a 400°C . Portanto, a determinação de E_a será feita através do ajuste linear dos pontos experimentais na região de temperatura acima de 150K, fazendo $\rho=0$ na equação 14, após isso, E_b é determinado fazendo $\rho \neq 0$ na equação 14.

Figura 39 - Gráfico de Arrhenius para obtenção dos valores de energia de ativação térmica do conjunto de amostras.

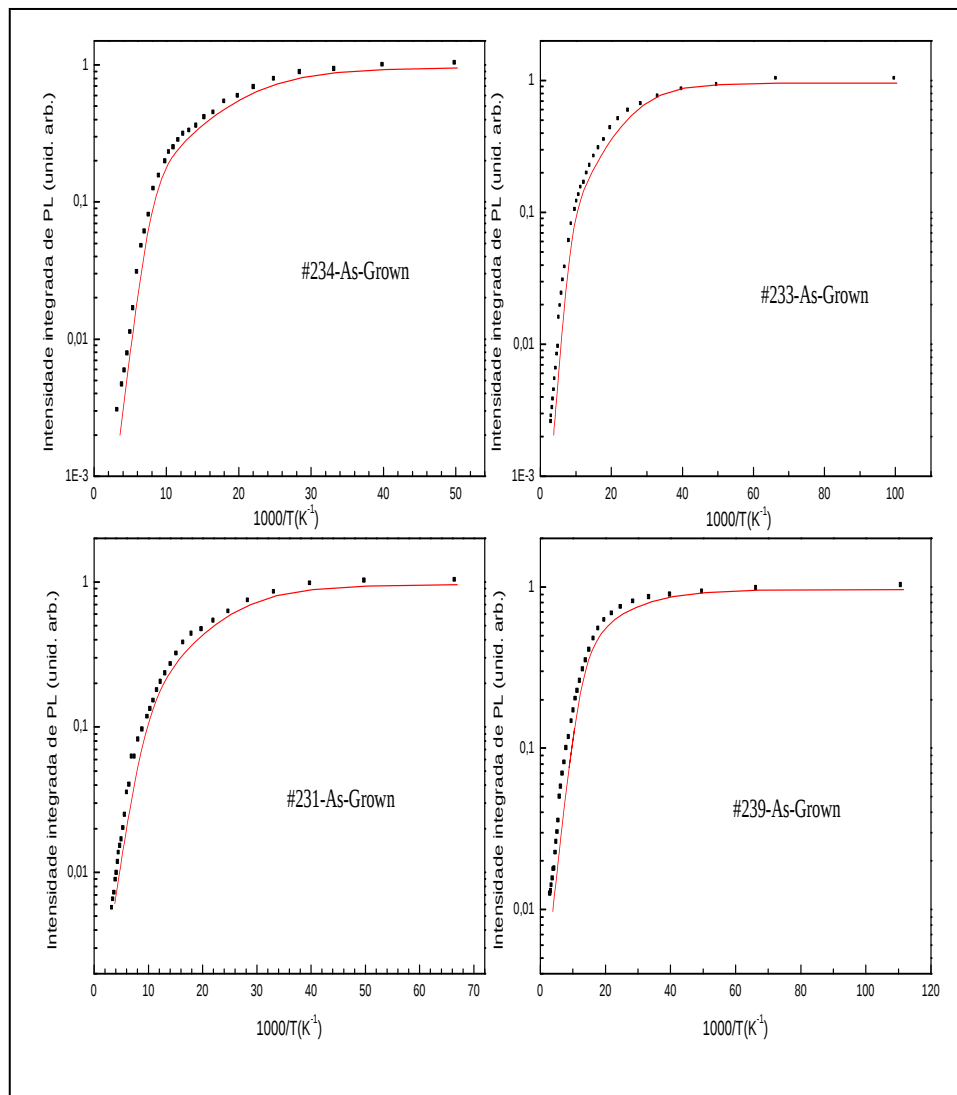


Em (a) crescidas a 400°C e, em (b) para as que foram tratadas termicamente.
(fonte – próprio autor)

Na figura 40 são apresentados os dados experimentais, das amostras crescidas a 400°C e sem tratamento térmico, da Intensidade Integrada da PL (na forma de quadrados pretos) junto com o resultado do ajuste pela equação 14 (linha contínua vermelha), que possibilitou extrair a energia de ativação térmica. Este padrão (dados apresentados como quadrados pretos e ajuste apresentado como linha contínua de cor vermelha) foi utilizado tanto para o conjunto de amostras crescidas a 400°C quanto para de 430°C (para amostras tratadas e não tratadas termicamente) será mostrado nas figuras 40 a 43.

Para os ajustes dos dados das amostras crescidas a 400°C e sem tratamento térmico, mostrados na figura 40, os resultados dos valores das energias de ativação encontram-se na tabela 12. Os valores obtidos de E_a diminuem com o aumento da concentração de índio e, os valores de E_b estão na ordem de grandeza de E_{loc} obtidas pelo método da cauda da PL. Os valores obtidos para E_b , dos portadores menos confinados, são atribuídos a escape de portadores de potenciais localizados. A amostra com 38% de índio teve o valor de E_a na ordem de grandeza de E_{loc} .

Figura 40 - Resultado do ajuste dos dados experimentais para cálculo da energia de ativação. Amostras crescidas a 400°C e sem tratamento térmico.



Os quadrados em preto são pontos experimentais. Em vermelho o ajuste da curva experimental. (Fonte: próprio autor)

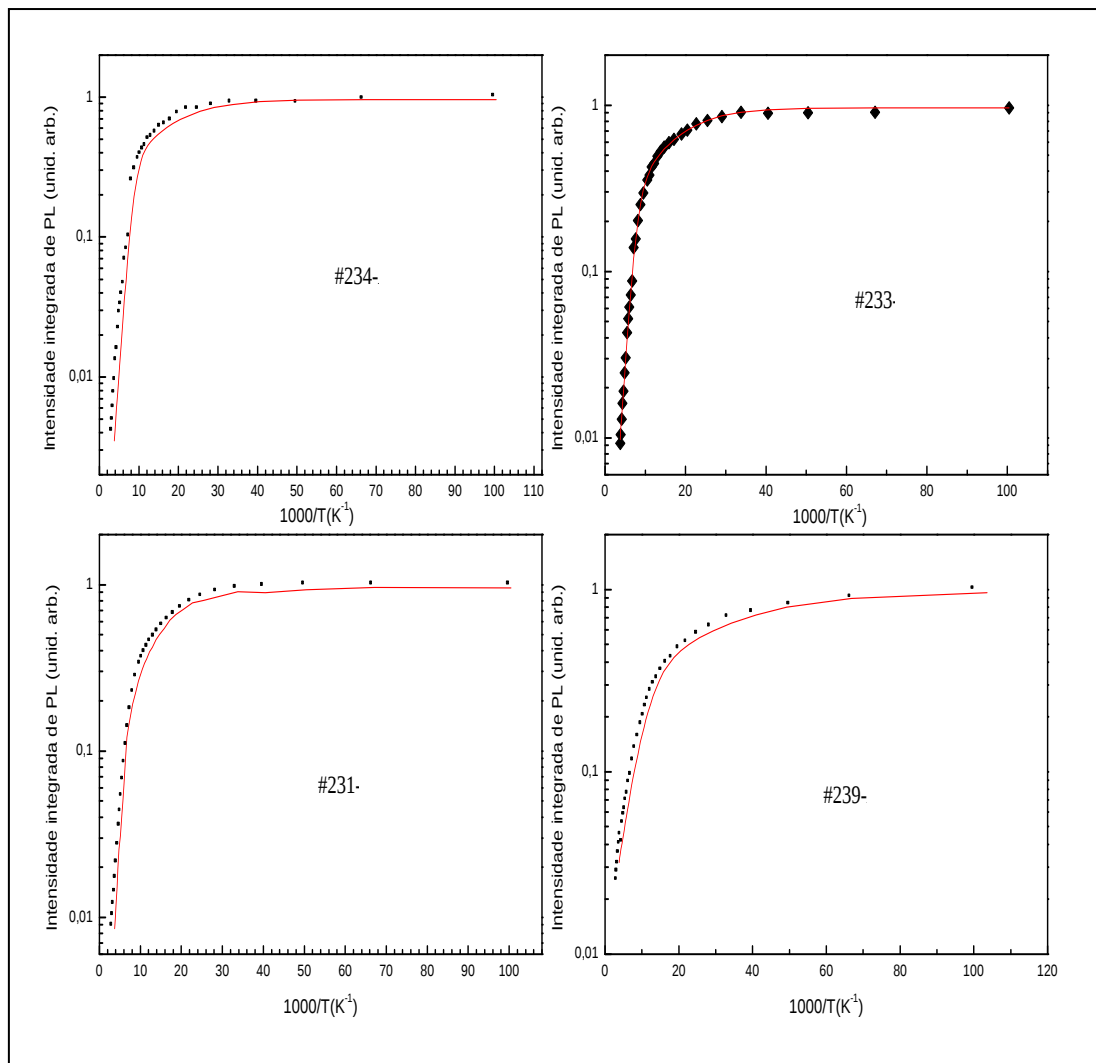
Tabela 12 - Valores das energias de ativação para amostras crescidas a 400°C e sem tratamento térmico. Também, os valores de energia de localização obtidos pela cauda da PL na região de baixas energias.

Amostra – [In]	E_a (meV)	E_b (meV)	E_{loc} (meV)
#234 – 26%	86,7	13,6	13,3
#233 – 30%	70,9	12,3	13,7
#231 – 34%	52,4	11,5	16,9
#239 – 38%	38,7	7,8	34,3

(fonte – próprio autor)

Na figura 41 são apresentados os ajustes para os dados obtidos para as amostras crescidas a 400°C e tratadas termicamente, os resultados dos valores das energias de ativação encontram-se na tabela 13. Verifica-se que o tratamento térmico parece estar associado a um aumento no valor de E_a e de E_b (quando comparados aos sem tratamento térmico – tabela 12). Para as amostras com 30%, 34% e 38% de índio, também, os valores de E_b acompanharam bem os valores de E_{loc} . Para a amostra com 26% de índio, parece que o tratamento térmico não produziu grandes mudanças em E_a .

Figura 41 - Resultado do ajuste dos dados experimentais para cálculo da energia de ativação.



Amostras crescidas a 400°C e com tratamento térmico. (fonte – próprio autor)

Tabela 13 - Valores das energias de ativação para amostras crescidas a 400°C e tratadas termicamente. Também, os valores de energia de localização obtidos pela cauda da PL na região de baixas energias.

Amostra – [In]	E_a (meV)	E_b (meV)	E_{loc} (meV)
#234 – 26%	81,1	10,2	11,3
#233 – 30%	74,7	11,2	12,8
#231 – 34%	71,3	13,3	14,7
#239 – 38%	46,7	24,3	23,9

(fonte – próprio autor)

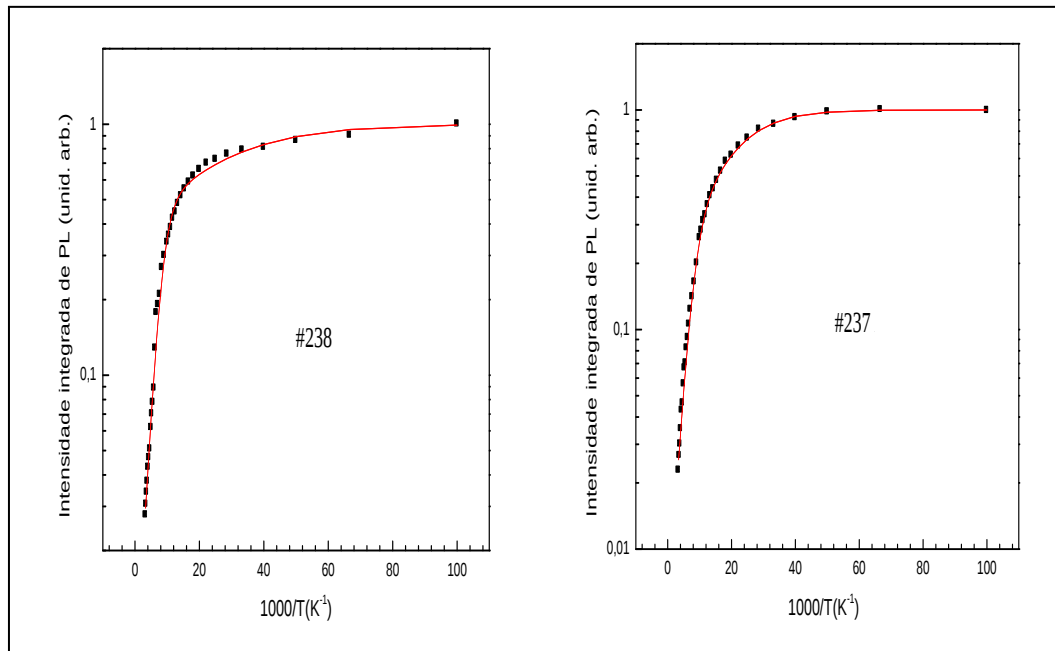
Em relação aos valores de energia de localização, foi visto que aumenta com o acréscimo da concentração de índio, que é devido ao aumento de defeitos; com o tratamento térmico, a diminuição do valor está relacionada a eliminação de centros não radiativos e foi mais expressivo para amostra com 38% (maior quantidade de defeitos) de índio crescida a 400°C, a energia de localização foi de 34,0 meV, após o tratamento térmico, foi de 23,9 meV.

Os valores da energia de ativação E_a diminuem com o aumento da concentração de índio, mas, aumenta com o tratamento térmico. Este aumento está associado a eliminação de centros não radiativos e a melhora do potencial de confinamento,

O valor da energia de ativação E_b é atribuído aos portadores nos centros de localização mais rasos, que necessitam de pouca energia térmica para escaparem destas localizações. É visto que com o tratamento térmico, os valores de E_b tendem a acompanhar o comportamento das energias de localização (aumentam com o acréscimo de índio), ou seja, aumento do potencial de confinamento. Já para as amostras como crescidas, apesar de um excelente ajuste dos dados experimentais com a equação 14, a tendência de E_b é de diminuir para maiores concentrações de índio (34% e 38% - aumento de defeitos) seguindo o comportamento contrário da energia de localização.

Na figura 42 e 43 são apresentados os ajustes para os dados obtidos para as amostras crescidas a 430°C, respectivamente para a sem tratamento térmico e para tratada termicamente, e os resultados dos valores das energias de ativação encontram-se na tabela 14 e 15. Nas amostras crescidas a maior temperatura (430°C), o tratamento térmico não promoveu grandes mudanças nas energias de ativação. Contudo, para a amostra com 30% de índio o tratamento elevou a energia de ativação de portadores mais confinados em 20%, que são mostrados nas tabelas 14 e 15. Por outro lado, houve uma queda no valor da energia de ativação de quase 50%, quando comparada a de mesma composição crescida a 400°C, tanto para a amostra sem tratamento térmico quanto para a que passou pelo recozimento.

Figura 42 - Resultado do ajuste dos dados experimentais para cálculo da energia de ativação.



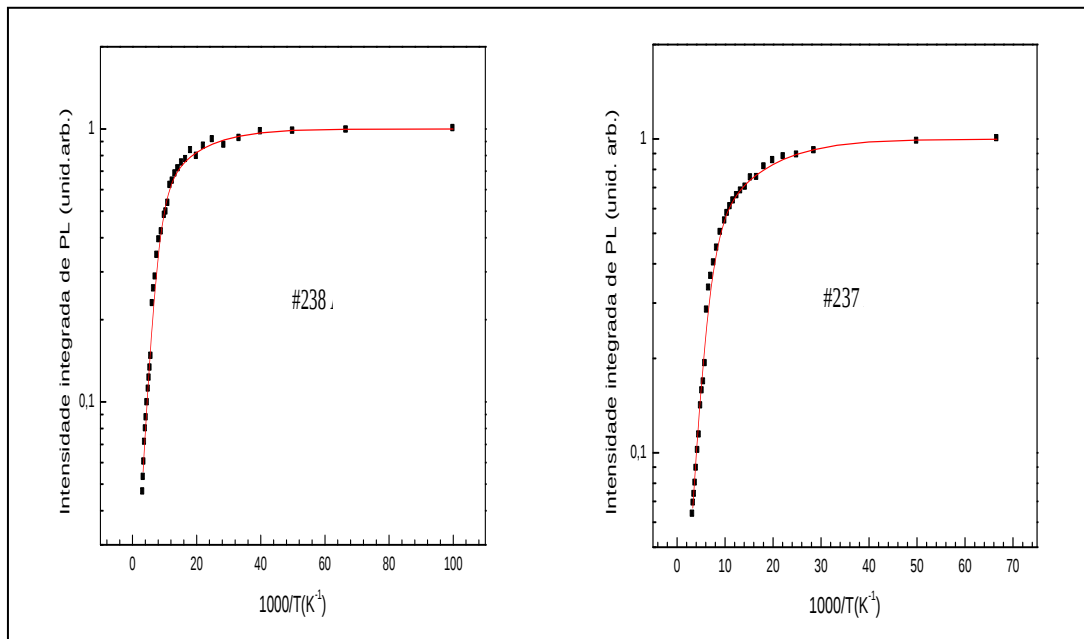
Amostras crescidas a 430°C e sem tratamento térmico. (fonte – próprio autor)

Tabela 14 - Valores das energias de ativação para amostras crescidas a 430°C e sem tratamento térmico.

Amostra – [In]	E_a (meV)	E_b (meV)
#238 – 26%	46,0	4,5
#237 – 30%	44,3	9,3

(Fonte – próprio autor)

Figura 43 - Resultado do ajuste dos dados experimentais para cálculo da energia de ativação.



Amostras crescidas a 430°C com tratamento térmico. (fonte – próprio autor)

Tabela 15 - Valores das energias de ativação para amostras crescidas a 430°C e com tratamento térmico.

Amostra – [In]	E_a (meV)	E_b (meV)
#238 – 26%	46	8,11
#237 – 30%	54,3	9,47

(Fonte – próprio autor)

Os dados das energias de ativação possibilitam opinar acerca da aplicação da estrutura em estudo em temperaturas elevadas. Pode-se afirmar que para o conjunto de amostras analisadas as mais indicadas para aplicação em dispositivos ópticos de alto rendimento são as #234(26%) e #233 (30%), tanto na situação de recozimento quanto sem. As emissões dessas amostras ficaram na faixa de 1,2 μ m e 1,26 μ m, respectivamente para #234(26%) e #233(30%) a temperatura de 305K. Também, o tratamento térmico aumentou a energia de ativação para a amostra #231(34%), passando a ter o valor aproximado da energia de ativação obtida para a amostra #233(30%), que emite a 1,22 μ m.

5 Conclusão

Baseamos o presente trabalho nas propriedades ópticas e estruturais de poços quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$ crescido sobre substrato de GaAs. A composição x de índio foi entre 0,26 a 0,43, sendo também para as amostras com o tratamento térmico a temperatura de 720°C durante o tempo de 30 min.

Experimentos em baixa temperatura apontaram a qualidade óptica e estrutural das amostras, bem como revelou a faixa de composição crítica, dividindo o conjunto de amostras nos subconjuntos: tensionadas, parcialmente tensionadas e relaxadas. As emissões ópticas das amostras tensionadas e parcialmente tensionadas são devido a éxcitons localizados e éxcitons livres. Mesmo a baixas temperaturas a emissão é devido a esses dois mecanismos, foi visto que o grau de importância dessas emissões varia com a composição de índio e com a temperatura de crescimento, porque estão relacionados ao grau de localização das amostras. Para as amostras relaxadas, não foi possível investigar os mecanismos das emissões devido ao amplo grau de relaxação.

Foi estudado que a discordância entre o modelo de Varshni e os dados experimentais da energia de emissão de fotoluminescência, na região de baixas temperaturas, é devido a éxcitons localizado e, este modelo não foi descrito para comportar o efeito de localização. Já para região de altas temperaturas, o modelo de Varshni concorda com os dados experimentais e os valores das constantes, obtidas pelo ajuste, estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

Feito a extrapolação do ajuste experimental, dado pelo modelo de Varshni, na região de baixas temperaturas e, com isso, encontrado o valor da energia do *band gap*, foi possível também, encontrar a energia de localização utilizando a expressão de Pinout e Tournié. Estes valores, entretanto são influenciados pela intensidade de excitação em que foram realizadas as medidas de fotoluminescência das amostras, portanto, não são valores incondicionais.

Através da análise do espectro de fotoluminescência, na região de baixas energias, do gráfico em logaritmo da PL pela energia e, relacionado essa ao estado de cauda da densidade de estados, o grau de localização foi estimado. Para baixa intensidade de excitação e em baixas temperaturas se obtém maior confiabilidade dos resultados do grau de localização. O grau de localização aumenta com a

composição de Índio, e diminui com o tratamento térmico, concordando bem com os valores das energias de ativação térmica para as amostras crescidas a 400°C e com tratamento térmico. Já para as amostras crescidas a 430°C o tratamento térmico quase não influenciou no valor da energia de ativação térmica.

Para a amostra #239, o valor da energia de ativação E_a , dos portadores mais localizados, sugeriu que a fuga de portadores ocorre abaixo de e_1-hh_1 ; já o valor de E_b é devido à dissociação térmica de portadores em potenciais de menor valor em energia de localização.

Das amostras estudadas nesse trabalho, chama à atenção a amostra #231, onde o tratamento térmico induziu uma melhora no confinamento de portadores, visto pelo aumento da energia de ativação térmica. Além disso, a possibilidade de aplicação em dispositivo optoeletrônico que possam operar em 1,3 μ m, da fibra óptica de sílica, que é a janela óptica de grande importância tecnológica.

Referências

- ASLAN, M. et al. Structural and electronic properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ quaternary semiconductor alloy on GaAs substrate. **Journal of Alloys and compounds**, v.519, p. 55-59, 2012.
- BOTHA, J. R.; LEITCH, W. R.. Thermally activation carrier scape mechanisms from InGaAs/GaAs quantum wells. **Physical Review B**, New York, v. 50, p.18147-18152, 15 dez. 1994
- CARRÈRE, H. et al. Optical gain of InGaAsN/InP quantum wells for laser applications **Applied Physics Letters**, New York, v. 89, p. 181115. 2006
- COHEN, E. STURGE, M. D.. Fluorescence line narrowing, localized exciton states, and spectral diffusion in the mixed semiconductor $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. **Physical Review B**, New York, v.25, n.6, 1982.
- DIXIT, V. K. et al.. A versatile phenomenological model for the S-shaped temperature dependence of photoluminescence energy for an accurate determination of the exciton localization energy in bulk and quantum well structures. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v.47 p. 065103 (14p) 2014.
- FRIEDMAN, D.j. et al.. 1eV solar cells with GaInNAs active layer Journal of Crystal Growth, Amsterdam, v. 195, p. 409-415, 1998a.
- FRIEDMAN, D.j. et al.. Nonlinear dependence of N incorporation on In content in GaInNAs Journal of Crystal Growth, Amsterdam, v. 195, p. 438-443, 1998b.
- GALLUPPI, M. et al.. Nitrogen and indium dependence of the band offsets in InGaAsN quantum wells. **Applied Physics Letters**, New York, v. 86, p. 131925, 2005a.
- GALLUPPI, M. **Optical characterization on InGaAsN/GaAs quantum wells: Effects of annealing and determination of the band offsets.** 2005. 152f. Tese (Doutor) – Universidade de Marburg, Marburgo, 2005b.
- GOMES, J. P.. **Projeto e construção de um sistema de crescimento epitaxial por feixe molecular.** 2009. 118f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.
- HARRIS Jr., J. S.. The opportunities, successes and challenges for GaInNAsSb. Journal of Crystal Growth, v.278 p3-17 2005.
- HERMAN, M. A. et al.. Heterointerfaces in quantum Wells and epitaxial growth processes: Evaluation by luminescence techniques. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 70, p. R1, 1991.
- HONG, Y. G. TU, C. W.. Optical properties of $\text{GaAs/GaN}_x\text{As}_{1-x}$ quantum well structures grown by migration-enhanced epitaxy. **Journal of Crystal Growth** v.242, p29-34, 2002.
- IKEDA, K. et al.. Correlations between N–H local vibrational modes in GaAsN grown by chemical beam epitaxy. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 53, p. 071001, 2014.

ISHIKAWA, F. et al.. Molecular beam epitaxial growth window for high-quality (Ga,In)(N,As) quantum wells for long wavelength emission. **Applied Physics Letters**, New York, v. 88, p. 1911-15, 2006.

KONDON, M. et al.. GaInAsN: A novel Material for Long-Wavelength-Range Laser Diodes with Excellent High-Temperature Performance. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 35, n. 1, p.1273-1275, 8 nov. 1996.

KONDOW, M. et al.. GaInNAs: A Novel Material for Long-Wavelength Semiconductor Laser. **Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 3, n. 3, p. 719, 1997.

KONDOW, M.; KITATANI, T. SHIRAKATA S.. Annealing in GaInNAs system. **Journal of Physics: condensed Matter**, v. 16, p. 3229 – 3244, 2004.

KUO, Yeng-kuang et al. Numerical Study on Optimization of Active Regions for 1.3 μm AlGaInAs and InGaAsN Material Systems. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 45, n. 3A , p. 1588-1590, 29 Oct. 2005.

LAI, Fang-I et al.. Effects of nitrogen contents on the temperature dependence of photoluminescence in InGaAsN/GaAs single quantum wells. **Journal of Vacuum Science & Technologie A**, New York, v. 24, n. 4, p.1223-1227, 2006.

LENCHYSHYN, L. C. et al.. High quantum efficiency photoluminescence from localized excitons in Si_{1-x}Gex. **Applied Physics Letters**, New York, v.60, p.3174, 1992

LOURENÇO, S. A. et al.. Effect of temperature on the optical properties of GaAsSbN/GaAs single quantum wells grown by molecular-beam Epitaxy. **Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 93, n.8, 2003.

MARTINI, et al.. Influence of the temperature and excitation power on the optical properties of InGaAs/GaAs quantum wells grown on vicinal GaAs(001) surfaces. **Journal of Applied Physics** v.90, n.5, p.2280-289, 2001

MARTINI, Sandro. **Estudo da Segregação de Índio em Camadas Epitaxiais de In_xGa_{1-x}As Crescidas sobre Substratos de GaAs (001)**. 2002. 137 f. Tese (Doutor) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002

MIGUEL-SÁNCHEZ, J. et al.. Role of ionized nitrogen species in the optical and structural properties of GaInNAs/GaAs quantum wells grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. **Journal of Applied Physics**, New York, v.101, p.103526, 2007.

O'REILLY, P. O.; ADAMS, A. R.. Band-Structure engineering in Strained Semiconductor Laser. **Ieee Journal of Quantum Electronics**, v. 30, n.2, p. 336-379, 1994.

OUESLATI, M. et al.. Photoluminescence study of localization effects induced by the fluctuating random alloy potential in indirect band-gap GaAs_{1-x}P_x. **Physical Review B**, New York, v.32, n.12, 1985.

PANKOVE, J. I.. Energy states in semiconductors. In: PANKOVE, J. I.. Optical processes in semiconductors. **Dove Publications**, New York,. Cap. 1, p 1–6, 1975.

- PELANTA, I; VALENTA, J.. Luminescence of excitons, In: PELANTA, I; VALENTA, **Luminescence Spectroscopy of Semiconductors**, 1 ed., New York: Oxford University Press Inc.. p.161-202, 2012
- PENG, C. S. et al.. N₂-incorporation-induced blue shift in InGaAsN/GaAs quantum well during annealing. **IEE Proceedings-Optoelectronics**, v.151, n.5, p.320-322, 2004.
- PINAULT, M-A.; TOURNIÉ, E.. On the origin of carrier localization in Ga_{1-x}In_xNyAs_{1-y}/GaAs quantum wells. **Applied Physics Letters**, New York, v.78, n.11, p.1562-1564, 2001.
- RUDNO-RUDZINSKI, W. et al.. Emerging applications for vertical cavity surface emitting lasers. **Semiconductor Science and Technology**, v. 26, p.014010, 2011.
- RUDNO-RUDZINSKI, W. et al.. Room temperature free carrier tunneling in dilute nitride based quantum well - quantum dot tunnel injection system for 1.3 μm . **Applied Physics Letters**, New York, v. 94, p.171906, 2009.
- SHAN, W. et al., Effect of nitrogen on the band structure of GaInNAs alloys. **Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 86, n.4, p 2349, 1999.
- SHIRAKATA, S.; KONDOWN, M.; KITATANI, T.. Temperature-dependent photoluminescence of high-quality GaInNAs single quantum wells **Applied Physics Letters**, New York, v. 80, n.12, p.2087-2089, 2002.
- TALIERCIO, T. et al.. From GaAs:N to oversaturated GaAsN: Analysis of the band-gap reduction. **Physical Review B**, New York, v. 69, p.073303, 11 fev. 2004.
- TIRAS, E.; ARDALI, S.. Contactless electron effective mass determination in GaInNAs/GaAs quantum wells. **The European Physical Journal B**, v.86, p.1-7, 2013.
- VARSHNI, Y. P.. Temperature dependence of The Energy Gap In Semiconductors. **Physica**, v.34, p.149-154, 1967.
- VENING, M.; DUNSTAN, D. J.; HOMEWOOD, K. P.. Thermal quenching and retrapping effects in the photoluminescence of InyGa1-yAs/GaAs/AlxGa1-xAs multiple-quantum-well structures. **Physical Review B**, New York, v.48, n4 1993
- VURGAFTMAN, I.; MEYER, J. R.; RAM-MOHAN, R.. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 89, n. 11, p. 5815, 2001.
- YAMAGUCHI, M.. multi-Junction solar cells and novel structures for solar cells applications. **Physica E**, v. 14, p. 84, 2002.
- YU, P. Y.; CARDONA, M.. Electronic band structures. In: YU, P. Y.; CARDONA, M.. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties 3rd Revised and Enlarged ed.**, New York: Springer, p. 3-13, 58 – 95, 2005.
- ZHAO, Chuan-zhen et al.. Model for the formation energy of In-N clusters and their effect on the energy band gap of the Ga-rich InxGa1-xAs1-yNy semiconductor alloys. **Physica B**, v.414, p.115 – 118, 2013.
- ZHONGYING, X. et al., THE EXCITONIC PROPERTIES AND TEMPERATURE BEHAVIOUR OF THE PHOTOLUMINESCENCE FROM GaAs-GaAlAs

MULTIPLE QUANTUM WELL STRUCTURES. **Solid State Communications**
v.61, n.11, p.707-711, 1987