

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Carlos Alberto Zanutto Bassetto Júnior

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE POÇOS QUÂNTICOS DE InGaAsN/GaAs
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS.

BAURU
2012

Carlos Alberto Zanutto Bassetto Júnior

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE POÇOS QUÂNTICOS DE InGaAsN/GaAs
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS.

Dissertação apresentada como requisito à
obtenção do título de Mestre à Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” -
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata

Bauru
2012

Bassetto Jr, Carlos Alberto Zanutto.
Estudo das propriedades ópticas de poços quânticos
de InGaAsN/GaAs para aplicação em dispositivos
optoeletrônicos / Carlos Alberto Zanutto Bassetto
Junior, 2012
95 f.

Orientador: Américo Sheitiro Tabata

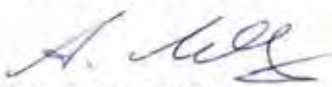
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

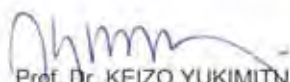
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de CARLOS ALBERTO ZANUTTO BASSETTO JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 15 dias do mês de fevereiro do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. AMERICO SHEITIRO TABATA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ALEXANDRE LEVINE do(a) Instituto de Física de São Paulo / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de CARLOS ALBERTO ZANUTTO BASSETTO JUNIOR, intitulado "ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE POÇOS QUÂNTICOS DE InGaAsN/GaAs EM VISTA PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRONICOS". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: 2,00

Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. AMERICO SHEITIRO TABATA


Prof. Dr. ALEXANDRE LEVINE


Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

A meus familiares, pelo exemplo de amor, compreensão e ajuda.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por esta oportunidade de estudo e progresso.

A meus pais Carlos e Rosângela, minhas irmãs Jamile e Mariana, avós, avôs, tios e tias e minha namorada, Jéssica, pela compreensão nos momentos difíceis, ajuda nos momentos importantes e ao amor em todos os momentos.

Ao meu orientador Professor Dr. Américo Sheitiro Tabata, pela orientação, compreensão, ajuda e amizade nesses meses de trabalho e ao amigo e colega de laboratório, Jonatas, pela ajuda nas medidas.

Ao amigo Pedro, pelas discussões instrutivas e na sustentação de meu ânimo e ajuda nos momentos de maior estresse.

A minha prima Roseli, pela ajuda na correção ortográfica.

Ao Professor Dr. José Brás Barreto de Oliveira, que me ofereceu a oportunidade de iniciação científica e, apresentou-me ao Professor Dr. Américo Sheitiro Tabata.

A FAPESP e ao CNPq pelos equipamentos.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

*“Bastam o sincero propósito de cooperação e a noção de responsabilidade
para que sejamos iniciados, com êxito, em qualquer trabalho novo.”*

Aniceto

BASSETTO JR, C. A. Z. “**Estudo das propriedades ópticas de poços quânticos de InGaAsN/GaAs para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.**” 2012. 95f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2012.

RESUMO

Uma nova família de semicondutores, a liga quaternária $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$, cujo elemento Nitrogênio substitui o elemento Arsênio em pequenas porcentagens, tem recebido grande atenção devido à emissão óptica na região de 1,3 μm , tecnologicamente importante para transmissão de dados em fibra óptica. Estudos sobre caracterização e propriedades ópticas desta liga fornecem maiores informações sobre o comportamento da mesma. Foram estudados poços quânticos, as estruturas básicas de dispositivos optoeletrônicos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.984}\text{N}_{0.016}/\text{GaAs}$ com diferentes valores de concentração x: 26%, 30%, 34%, 38% e 43% crescidas em duas temperaturas diferentes: 400°C e 430°C. As amostras foram tratadas termicamente a 700°C num período de 30 minutos. Como essa liga é tensionada, o foco centrou-se em achar um modelo de espessura crítica condizente para dados experimentais de fotoluminescência. Foram analisadas a dinâmica de portadores, a energia de ativação e a qualidade estrutural das amostras com a técnica de fotoluminescência em diversas condições. Os estudos realizados, aliados ao conhecimento dos parâmetros acima mencionados, têm o objetivo de contribuir para que se possa determinar a aplicabilidade e estimar o rendimento em dispositivos optoeletrônicos, com base neste material.

Palavras-chaves: Fotoluminescência, InGaAsN, Propriedades Ópticas, Semicondutores, Tensão.

ABSTRACT

A new family of semiconductors has been proposed, the quaternary alloy $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$, in which the element Nitrogen replaces the element Arsenic in small percentages. It has received great attention due to the fact of optical emission in the region of 1.3 μm , technologically important for data transmission at optical fiber. Studies on characterization and optical properties of this alloy provides more information about the conduct of it. It was studied quantum wells, the basic structures of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.984}\text{N}_{0.016}/\text{GaAs}$ optoelectronic devices, with different values of concentration x : 26%, 30%, 34%, 38% and 43%, grown at two different temperatures: 400 °C and 430° C. The sample has annealed at 700° C for 30 min. As this alloy is tensioned, the focus of this research is to find a consistent model of critical thickness for photoluminescence experimental data. It will be done an analysis of the dynamic carriers, activation energy and structural quality of the samples with the analysis of photoluminescence with diverse conditions. With these studies and the knowledge of the parameters mentioned above, it was intended contribute to determine the applicability and estimate the yield of optoelectronic devices based on this material.

Keywords: InGaAsN, Optical Properties, Photoluminescence, Semiconductor, Strain.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico de atenuação em função do comprimento de onda em fibras ópticas (CORREIOS DE MACAU: Fibras Ópticas, 2011).....	21
Figura 2 – Esquema da disposição dos feixes e do substrato e das camadas crescidas por MBE das amostras estudadas.....	24
Figura 3 – Elétron saltando de um estado $ n\rangle$ (posição n) para o estado $ n + 1\rangle$ posição $(n+1)$ (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008).....	25
Figura 4 – Diagrama de energia para elétrons e buracos em um cristal semiconductor em função do número de onda k . (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008).....	28
Figura 5 – Níveis de energia para elétrons e buracos. (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008).....	28
Figura 6 – Esquema de uma Interface barreira/poço quântico e a formação <i>do band offset</i> para semicondutores com <i>gaps</i> e parâmetros de redes diferentes (BASTARD, 1991).....	29
Figura 7 – Esquema das energias envolvidas na emissão por fotoluminescência (MARTINI, 2002).....	31
Figura 8 – Aparato experimental para fotoluminescência: a) Criostato, b) Detector (Ge), c) Laser, d) <i>Chopper</i> , e) Monocromador.....	32
Figura 9 – Esquema do caminho óptico.....	32
Figura 10 – Espectro de fotoluminescência a baixa temperatura (10K) para amostras crescidas a temperatura de 400°C para diferentes concentrações de Índio.....	34
Figura 11 – Intensidade de PL e largura a meia altura em função da composição de Índio.....	35
Figura 12 – Modelo de como ocorre a adequação do depósito sobre o substrato: compressão e estiramento (HULL; BEAN In: PEARSALL, 1991).....	38

Figura 13 – Esquema de uma rede com constantes de rede diferentes entre a epicamada e o substrato (HULL; BEAN In: PEARSALL, 1991).....	39
Figura 14 – A acomodação da epicamada sobre o substrato após o seu crescimento (HULL; BEAN In: PEARSALL, 1991).....	39
Figura 15 – Representação da remoção (a) e adição (b) de planos atômicos da camada crescida (HULL; BEAN In: PEARSALL, 1991).....	41
Figura 16 – Gráfico da espessura crítica para os diferentes modelos analisados.....	46
Figura 17 – Espectros de fotoluminescência a baixa temperatura (10K) para a temperatura de crescimento de 430°C com diferentes concentrações de Índio.....	48
Figura 18 – Gráfico de intensidade da fotoluminescência, FWHM em função da concentração de Índio para amostras crescidas a 430°C.....	49
Figura 19 – Espectros PL em 8,5K para amostras com temperatura de crescimento (a) 430°C e (b) 400°C.....	50
Figura 20 – Espectros de fotoluminescência a 8,5 K com temperatura de crescimento: a) 400°C e b) 430°C.....	54
Figura 21 – Gráficos da integral da intensidade de PL pela variação da potência de excitação para amostras crescidas a 430°C com diferentes concentrações de Índio para temperatura de 10K.....	56
Figura 22 – Gráficos da integral da intensidade de PL pela variação da potência de excitação para amostras crescidas a 430°C e recozidas, com diferentes concentrações de Índio.....	57
Figura 23 – Gráficos da integral da intensidade de PL pela variação da potência de excitação para amostras crescidas a 400°C com diferentes concentrações de Índio a temperatura de 10K.....	58
Figura 24 – Gráficos da integral da intensidade de PL pela variação da potência de excitação para amostras crescidas a 400°C e recozidas, com diferentes concentrações de Índio a temperatura de 10K.....	59

Figura 25 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C, com concentração de Índio de 26%.....	61
Figura 26 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C, com concentração de Índio de 30%.....	62
Figura 27 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C, com concentração de Índio de 34%.....	63
Figura 28 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C, com concentração de Índio de 38%.....	63
Figura 29 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 430°C, com concentração de Índio de 26%.....	64
Figura 30 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 430°C, com concentração de Índio de 30%.....	64
Figura 31 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C e recozida, com concentração de Índio de 26%.....	66
Figura 32 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C e recozida, com concentração de Índio de 30%.....	66
Figura 33 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C e recozida, com concentração de Índio de 34%.....	67
Figura 34 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C e recozida, com concentração de Índio de 38%.....	67
Figura 35 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 430°C e recozida, com concentração de Índio de 26%.....	68
Figura 36 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 430°C e recozida, com concentração de Índio de 30%.....	68
Figura 37 – Gráficos de largura a meia altura (FWHM- <i>Full Width at Half Maximum</i>) para a temperatura de crescimento de 400°C, com diferentes concentrações de Índio.....	71

Figura 38 – Gráfico de largura a meia altura (FWHM- <i>Full Width at Half Maximum</i>) para a temperatura de crescimento de 430°C: a) 26% e b) 30% de Índio.....	71
Figura 39 – Gráfico de Varshini para amostras crescidas a temperatura de 400°C, com diferentes concentrações de Índio.....	73
Figura 40 – Gráfico de Varshini para amostras crescidas a temperatura de 400°C e recozidas, com diferentes concentrações de Índio.....	74
Figura 41 – Gráfico de Varshini para amostras crescidas a temperatura de 430°C, com diferentes concentrações de Índio.....	75
Figura 42 – Gráfico de Varshini para amostras crescidas a temperatura de 430°C e recozidas, com diferentes concentrações de Índio.....	76
Figura 43 – Esquema do modelo de taxa para dinâmica de fuga de portadores (VENING; DUNSTAN; HOMEWOOD, 1993).....	79
Figura 44 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C para a concentração de 38% de Índio.....	79
Figura 45 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C para a concentração de 26% de Índio.....	81
Figura 46 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C para a concentração de 30% de Índio.....	81
Figura 47 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C para a concentração de 34% de Índio.....	82
Figura 48 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C para a concentração de 38% de Índio.....	82
Figura 49 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C e recozida para a concentração de 26% de Índio.....	83
Figura 50 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C e recozida para a concentração de 30% de Índio.....	83

Figura 51 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C e recozida para a concentração de 34% de Índio.....	84
Figura 52 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C e recozida para a concentração de 38% de Índio.....	84
Figura 53 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 430°C para a concentração de 26% de Índio.....	85
Figura 54 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 430°C e recozida para a concentração de 26% de Índio.....	85
Figura 55 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 430°C para a concentração de 30% de Índio.....	86
Figura 56 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 430°C e recozida para a concentração de 30% de Índio.....	86
Figura 57 – Hipóteses para os processos de perda de portadores.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das amostras analisadas.....	23
Tabela 2 – Energia de emissão e largura a meia altura do pico de fotoluminescência em baixa temperatura (8,5K) em função tanto da temperatura de crescimento quanto da composição de Índio na liga $\text{In}_x\text{Ga}_{x-1}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$	50
Tabela 3 - Os valores do coeficiente angular da reta obtidos através das figuras 3.3 e 3.4. Estes valores indicam α' (mecanismo de recombinação) para a temperatura de crescimento de 430°C com diferentes concentrações de Índio.....	55
Tabela 4 – Os valores do coeficiente angular da reta obtidos através das figuras 3.5 e 3.6. Estes valores indicam α' (mecanismo de recombinação) para a temperatura de crescimento de 400°C com diferentes concentrações de Índio.....	57
Tabela 5 – Temperatura, em Kelvin (K), dos espectros de fotoluminêsnia analisados para o estudo da evolução dos espectros de fotoluminescência com a temperatura.....	69
Tabela 6– Temperatura de dissociação excitônica.....	70
Tabela 7 – Melhores valores obtidos para α , β' , E_0 e a E_{loc} (discrepância entre a curva teórica e os dados experimentais) para amostras crescidas a 400°C.....	73
Tabela 8 – Melhores valores obtidos para α , β' , E_0 e a E_{loc} (discrepância entre a curva teórica e os dados experimentais) para amostras crescidas a 400°C e recozidas.....	74
Tabela 9 – Melhores valores obtidos para α , β' , E_0 e a E_{loc} (discrepância entre a curva teórica e os dados experimentais) para amostras crescidas a 430°C.....	75
Tabela 10 – Melhores valores obtidos para α , β' , E_0 e a E_{loc} (discrepância entre a curva teórica e os dados experimentais) para amostras crescidas a 430°C.....	77
Tabela 11 – Energia de ativação para portadores mais confinados e de portadores menos confinados para temperatura de crescimento de 400°C.....	87
Tabela 12 – Energia de ativação para portadores mais confinados e de portadores menos confinados para temperatura de crescimento de 430°C.....	87

LISTAS DE SÍMBOLOS

A – Amplitude de probabilidade de um elétron numa rede.

a_e – Parâmetros de rede do depósito.

$a_{ep}^{\parallel}$ – Parâmetro de rede da epicamada paralela à interface.

$a_{epi}^{\perp}$ – Parâmetro de rede da epicamada perpendicular à interface.

a_{GaAs} – Parâmetro de Rede do GaAs (Arseneto de Gálio).

a_{GaN} – Parâmetro de rede do GaN (Nitreto de Gálio).

a_{InAs} – Parâmetro de Rede do InAs (Arseneto de Índio).

a_s – Parâmetro de rede do substrato.

$a_{sub}^{\parallel}$ – Parâmetro de rede do substrato paralelo à interface.

$a_{sub}^{\perp}$ – Parâmetro de rede do substrato perpendicular à interface.

b – Vetor de Burgers.

b – Distância interatômica.

b^+ – Energia necessária para retirar o buraco de um átomo.

band offset – razão entre a distribuição das bandas de valência e condução

Blueshift – Aumento na energia com a temperatura.

E – Energia de um elétron em um átomo.

e^- – Energia necessária para retirar o elétron de um átomo.

E_A – Energia térmica de ativação.

E_B – Energia térmica de ativação de portadores menos confinados.

E_{BandGap} – Diferença de energia entre a banda de valência e a de condução em um semiconductor.

E_{buraco} – Energia de confinamento para o buraco.

E_D – Energia associada à formação deslocamento.

$E_{\text{elétron}}$ – Energia de confinamento para o elétron.

E_{exciton} – Energia de ligação excitônica (par elétron-buraco).

E_g – Energia do gap.

E_{GaAs} – Diferença de energia entre a banda de valência e condução do GaAs.

E_{InGaAsN} – Diferença de energia entre as banda de valência e condução do InGaAsN.

EL2 – Nível profundo da Banda de Valência.

E_{loc} – Energia de localização.

$E_{\text{mínima}}^+$ – Menor Energia de um buraco em um átomo.

$E_{\text{mínima}}^-$ – Menor Energia de um elétron em um átomo.

E_{PL} – Energia de fotoluminescência.

E_{st} – Energia armazenada pela rede cristalina devido às tensões do parâmetro de rede por unidade de área.

E_0 – Energia para 0 K.

f – Razão entre a diferença dos parâmetros de rede da camada tensionada e a do substrato pelo parâmetro de rede da camada tensionada.

F_D – Tensão para a formação de uma linha de deslocamento.

F_H – Força devido à tensão.

FWHM – Largura a meia altura (Full Width at Half Maximum).

G – Módulo de cisalhamento da camada tensionada.

h – constante de Planck.

h_c – Espessura crítica.

I – Intensidade de fotoluminescência.

I_0 – Intensidade de excitação.

k – Número de onda.

k_x – Número de onda no eixo x .

k_y – Número de onda no eixo y .

k_z – Número de onda no eixo z .

K_B – Constante de Boltzmann.

m – População de pares elétrons-buracos no estado excitado.

m_{ef} – Massa efetiva para o elétron e para o buraco.

n – População de pares elétrons-buracos no estado fundamental.

P – Taxa de excitação.

QW – Poço quântico (quantum well).

R – Taxa de perda radiativa.

R' – Taxa de perda não radiativa.

Redshift – Diminuição da energia com o aumento da temperatura .

SRO – Ordem de curto alcance (*Short Range Order*).

T – Temperatura.

T_c – Temperatura de Crescimento.

U – Taxa de captura de portadores pela barreira ou pelo poço.

U₁ – Taxa de portadores menos confinados.

v – velocidade do grupo de ondas.

w – Frequência angular.

W – Parâmetro do poço quântico.

α – Parâmetro da curva de Varshini associado à entropia.

α' – Mecanismo de recombinação radiativa.

β – Fator de Boltzmann.

β' – Parâmetro da curva de Varshini associado à temperatura de Debye do material.

β_1 – Fator de Boltzmann para portadores menos confinados.

ϵ_i – Tensão no plano paralelo à interface.

ϵ_n – Deformação no plano paralelo à interface.

η – Eficiência de PL no poço quântico.

v – Razão de Poisson.

ϵ – Tensão elástica.

$|n\rangle$ – Estado de um elétron na posição n .

$|n + 1\rangle$ – Estado de um elétron na posição $n+1$.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	Técnicas Experimentais.....	22
1.1.1	Crescimento das Amostras por Epitaxia por Feixe Molecular (MBE- <i>Molecular Beam Epitaxy</i>).....	22
1.1.2	Estrutura de Bandas e Formação do Poço Quântico.....	25
1.1.3	Caracterização por Fotoluminescência.....	31
	 CAPÍTULO 2 – ANÁLISES MORFOLÓGICAS.....	 33
2.1	Estruturas Tensionadas.....	35
2.2	Espessura Crítica.....	40
2.2.1	Modelo de Voisin.....	42
2.2.2	Modelo de People e Bean.....	43
2.2.3	Modelo de Matthews e Blakslee.....	44
2.2.4	Modelo S. Tomić e O'Reilly.....	44
	 CAPÍTULO 3 - PROPRIEDADES ÓPTICAS	 50
3.1	Influência da Temperatura de Crescimento (T _c).....	50
3.2	Tratamento Térmico	52
3.3	Fotoluminescência em Função da Potência de Excitação.....	55
3.4	Evolução dos Espectros de Fotoluminescência em Função da Temperatura.....	59
3.4.1	Amostras Recozidas.....	65
3.4.2	Análise da Largura a Meia Altura do Espectro de Fotoluminescência.....	70
3.4.3	Estudos da Dependência dos Picos de Energia em Função da Temperatura.....	72
3.5	Energia de Ativação.....	77
3.5.1	Teoria para a Fuga de Portadores.....	78
4	CONCLUSÃO.....	89
	REFERÊNCIAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

A indústria de dispositivos semicondutores é hoje um dos pilares da economia mundial, uma vez que estes são os elementos centrais de equipamentos de uso diário como celulares, máquinas fotográficas, televisores, computadores, etc. Estes dispositivos semicondutores podem ser divididos em eletrônicos (transistores, resistores etc.) e optoeletrônicos (Laser, LED (diodos emissores de luz), células solares, etc.). Enquanto o primeiro é baseado essencialmente no material Silício, o segundo é baseado em uma gama mais complexa de materiais como os arsenetos de Gálio (GaAs), de Gálio Alumínio (GaAlAs), de Gálio Índio (GaInAs) e os fosfetos de Índio (InP), de Gálio Índio (InGaP).

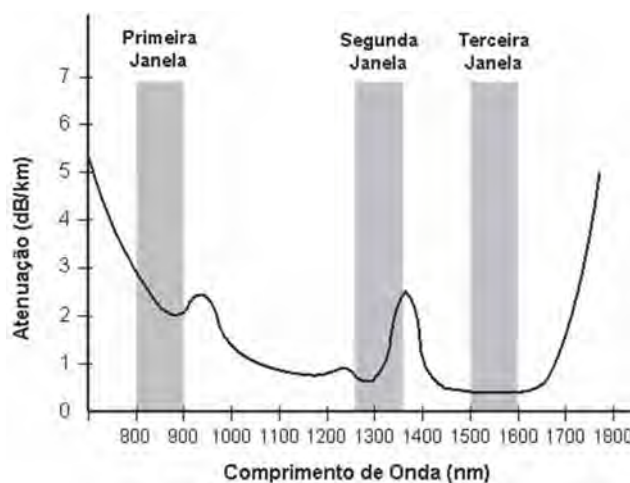
Recentemente, foi sugerido uma nova família de semicondutor contendo o elemento Nitrogênio, mais especificamente a estrutura $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.984}\text{N}_{0.016}/\text{GaAs}$, para a fabricação de dispositivos ópticos de alto rendimento (KONDON et al., 1995; VURGAFTMAN et al., 2003). Estas estruturas são poços quânticos, cujo material binário GaAs, formam as barreiras e o quaternário $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.984}\text{N}_{0.016}$, forma o poço. Com base nesta estrutura os dispositivos optoeletrônicos (diodos e laser) emitiriam na região espectral de 1,3 μm (KONDON et al., 1995; PAVALESCU et al., 2003), a conhecida janela óptica de importância tecnológica para a transmissão de dados através de fibras ópticas. Tal janela óptica é caracterizada por um mínimo de absorção e dispersão do sinal pela fibra, como mostra a figura 1. Além disso, este sistema tem uma grande vantagem sobre o sistema atualmente usado (baseado no quaternário GaInAsP) que é a de ter um valor maior de *band offset* (PAN et al., 2001), no qual resulta em um melhor confinamento de portadores, tornando-o mais atrativo no que se refere ao rendimento, essencial para a sua utilização em altas temperaturas e temperatura ambiente.

A liga de InGaAsN também pode ser utilizada como material ativo em células solares, devido a sua alta eficiência quântica interna (FRIEDMAN et al., 1998; YAMAGUCHI, 2002). Também foi sugerido que essa liga poderia ser utilizada como detector na região do infravermelho, devido à observação de transições intra-bandas nessa região espectral (DUBOZ et al., 2009).

Atualmente, o grande foco dos trabalhos sobre essa liga consiste em pontos quânticos (QD - quantum dot), fios quânticos (QWR- quantum wire) e em análises teóricas sobre as estruturas de bandas. Sobre QD e QWR pode-se destacar o interesse no desenvolvimento

dessas estruturas para emissão na região espectral de $1.3\mu\text{m}$ para aplicação em fibras ópticas (DUBOZ et al., 2009; CARRON et al., 2011; RUDNO-RUDZISKI et al., 2009; REYES et al., 2011; GALLO et al., 2008; IVANOVA et al., 2008). Para as estruturas de bandas, pode-se dizer que os cálculos teóricos têm por objetivos identificar transições ópticas (IVANOVA et al., 2008), o efeito do Nitrogênio sobre a estrutura de bandas (DUBOZ, 2007), estipular concentrações apropriadas entre as concentrações de Índio e Nitrogênio para emissões em $1.55\mu\text{m}$ (TOMIĆ, 2006) e a determinação do melhor valor de *band offset* (KOMSA; AROLA; RANTALA, 2008).

Figura 1 – Gráfico de atenuação em função do comprimento de onda em fibras ópticas.



Fonte: CORREIOS DE MACAU: Fibras Ópticas, 2011.

Esta dissertação apresenta resultados de fotoluminescência em poços quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.984}\text{N}_{0.016}/\text{GaAs}$. Houve um interesse na dependência da luminescência em função da composição de Índio, do problema da relaxação de tensão e da influência de um tratamento térmico.

O primeiro capítulo desta dissertação apresenta as técnicas de crescimento e de caracterização dos materiais estudados. Para o crescimento, a técnica de Epitaxia de Feixe Molecular (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*) e, para a caracterização, a técnica de Fotoluminescência (PL - *Photoluminescence*).

No capítulo 2, foi estudado as estruturas tensionadas, cuja configuração, esse material possui. Foi feita a análise teórica e comparada com os resultados experimentais obtidos através de medidas de Fotoluminescência. Abordou-se o conceito de linhas de deslocação e de

espessura crítica, isto é, a espessura máxima que uma camada (tensionada) crescida possa ter, sem que ocorra a relaxação das estruturas tensionadas. Por fim, foram estabelecidos quais os efeitos na estrutura com o uso de um tratamento térmico.

No capítulo 3, são apresentados os resultados de fotoluminescência para diferentes temperaturas. O gráfico e a análise por fotoluminescência mostra-se muito importante para tirar informações preciosas acerca das estruturas e das características de materiais semicondutores. Também foi utilizado os estudos de largura a meia altura (*FWHM-Full Width at Half Maximum* (SINGH; BAJAJ, 1985)), que é uma maneira de avaliar a qualidade da amostra. Foi analisada ainda a relação entre os picos de energia com a evolução da temperatura. Essa análise foi feita pelo modelo empírico de Varshini (VARSHINI, 1967). Esses estudos podem fornecer uma visão interessante de portadores de carga e do tipo de transição que ocorre em poços quânticos.

Ainda no capítulo 3, estudou-se a dinâmica de portadores para diferentes concentrações de Índio. A dependência da integral da intensidade de fotoluminescência foi apresentada num gráfico de Arrhenius (LAMBKIN et al., 1990; VENING; DUNSTAN; HOMEWOOD, 1993; BOTHA; LEITCH, 1994). Com base nesse modelo, encontrou-se a energia de ativação para os poços quânticos de cada amostra. Na última seção, apresenta-se a conclusão, no qual descreve a revisão e aponta qual a melhor configuração, de acordo com a proposta inicial desse trabalho.

1.1 – Técnicas Experimentais

1.1.1 Crescimento das Amostras por Epitaxia por Feixe Molecular (MBE- *Molecular Beam Epitaxy*)

A epitaxia por feixe molecular (BEM - *Molecular Beam Epitaxy*) é uma técnica de crescimento de filmes finos, altamente sofisticada, no qual é possível crescer camadas monocristalinas com precisão atômica, permitindo a confecção de nanoestruturas semicondutoras como super-redes e poços quânticos capazes de suprir as demandas tecnológicas dos dispositivos microeletrônicos e optoeletrônicos modernos, adicionado a um

sistema de monitoramento em tempo real do processo de crescimento das monocamadas, o que permite, além da caracterização do material, uma melhor compreensão da cinética de crescimento, tornando-se muito útil para os estudos teóricos de tais processos.

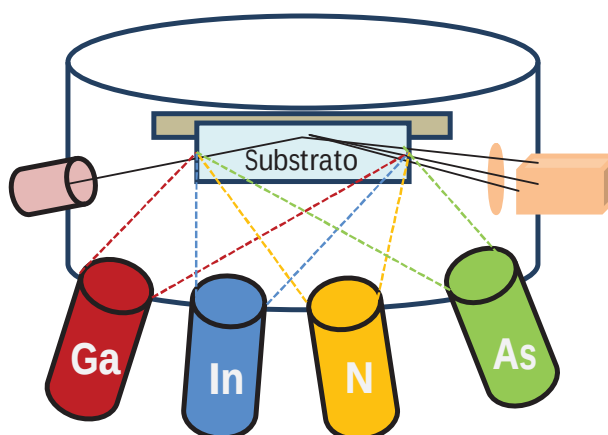
Trata-se de uma técnica de crescimento epitaxial. O termo *Epitaxia* deriva-se do termo grego *Epitaxis* (*epi* = sobre; *taxis* = ordem, arranjo), portanto, um crescimento epitaxial cristalino compreende um crescimento, no qual, cada camada cristalina em crescimento, tende a seguir a orientação cristalográfica da camada imediatamente anterior.

Basicamente, podemos dizer que esta técnica de crescimento resulta da técnica de evaporação térmica de metais, conhecida há mais de um século em que, os elementos que se deseja depositar são aquecidos e evaporados, atingindo o substrato alvo. O método de crescimento das “três temperaturas” criado por Günther em 1958 foi sendo aperfeiçoado. No final da década de sessenta, A. Y. Cho ao estudar a interação de feixes de átomos e moléculas com superfícies sólidas criou e desenvolveu a técnica MBE, que constitui um complexo sistema de controle do processo de crescimento (ARTHUR, 2002).

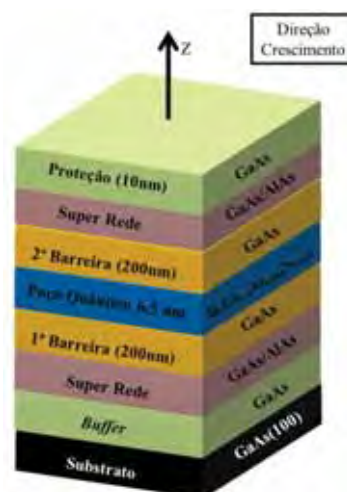
MBE é simplesmente uma forma refinada de evaporação à vácuo (UHV - Ultra High Vacuum), em que se dirigem feixes de átomos e moléculas que incidem sobre um substrato cristalino e aquecido. A energia térmica, oriunda do aquecimento moderado do substrato, permite aos átomos migrarem sobre a superfície para encontrar o seu local “natural” no substrato (ARTHUR, 2002). O sistema baseia-se em câmaras, de aço inoxidável, em um sistema de UHV e incorporado a grandes áreas de painéis refrigerados a nitrogênio líquido. Há um sistema de intertravamento para permitir que o substrato seja introduzido na câmara de crescimento sem quebrar o vácuo (JOYCE, 1985). Na figura 2 a), tem uma representação esquemática de crescimento por MBE.

As amostras foram crescidas por MBE no *Infineon Technologies®* e todas possuem a mesma espessura do poço quântico (6,5 nm). Descreve-se o processo de crescimento da seguinte maneira: sobre o substrato de GaAs, foi crescido uma camada inicial (tampão) de GaAs e uma super-rede de GaAs/AlAs para suavizar a superfície, evitando a propagação de defeitos estruturais do substrato. Em seguida, cresceu-se uma camada de 200nm de GaAs que age como a primeira barreira do poço quântico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$ com espessura de 6,5 nm. Sobre essa camada, deposita-se a segunda barreira do poço (GaAs/200nm). Para tornar a amostra simétrica do ponto de vista estrutural, deposita-se novamente uma super-rede de GaAs/AlAs e finalmente, deposita-se a camada de proteção de GaAs com 10nm de espessura. A tabela 1 mostra as composições de Índio em cada amostras e as temperaturas de crescimento. A figura 2-b) mostra um esquema do crescimento de todas as amostras.

Figura 2 – Esquema da disposição dos feixes, substrato em MBE.



a) Esquema da disposição dos feixes. Fonte: adaptado de Arthur (2002).



b) Esquema de crescimento das amostras. Fonte: próprio autor.

Tabela 1 – Características das amostras analisadas.

Temperatura de Crescimento 400°C		Temperatura de Crescimento de 430°C	
Amostra	Composição de Índio	Amostra	Composição de Índio
13231	0,34	13235	0,34
13232	0,43	13236	0,43
13233	0,30	13237	0,30
13234	0,26	13238	0,26
13239	0,38	13240	0,38

Fonte: Infineon Technologies®.

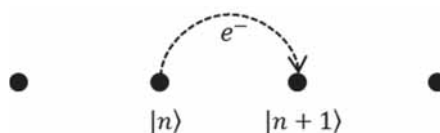
1.1.2 Estrutura de Bandas e Formação do Poço Quântico

Para entender a seção anterior, e também a técnica experimental pela qual utilizou-se para estudar as amostras, deve-se explicar como se forma um poço quântico através do crescimento de duas estruturas com parâmetros de redes diferentes. Alguns conceitos úteis como: estruturas de Bandas, éxcitons, elétrons e buracos em um cristal serão abordados. O intuito não é fazer uma descrição detalhada de todos os conceitos envolvidos em uma estrutura de banda, e sim, dar uma visão do ponto de vista físico para que fique mais próximo do assunto abordado nessa dissertação.

Para iniciar esse entendimento, essa elucidação partirá da descrição de elétrons em uma rede cristalina de átomos. Depois, será abordado o conceito de buraco. Também será abordado como ocorre a formação da estrutura de bandas de energia e a formação do poço quântico com duas heteroestruturas. Por fim relacionar-se-á a caracterização por fotoluminescência. Esse tipo de abordagem será tratada de uma forma simples sem entrar em detalhes.

Esse tipo de abordagem é tratado como probabilidades de encontrar o elétron, relacionados a pacotes de ondas e foi tomada como base para esse desenvolvimento a referência do livro *Lições de Física* (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008). A probabilidade de encontrar um elétron em um átomo localizado na posição x ou na posição $x+1$, figura 3, está relacionada com estados de energia de elétrons em uma rede cristalina e com amplitudes (A) de probabilidades de um elétron saltar de um átomo a outro na rede cristalina.

Figura 3 – Elétron saltando de um estado $|n\rangle$ (posição n) para o estado $|n+1\rangle$ posição $(n+1)$



Fonte: adaptado de (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008).

A energia de um elétron numa rede é dada pela equação (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008):

$$E = Ab^2k^2, \quad (1)$$

onde A é a amplitude de probabilidade de encontrar o elétron, b é a distância interatômica e k é o vetor número de onda e pode ser escrito como $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$.

A energia é proporcional ao quadrado no número de onda k , que descreve as variações espaciais das amplitudes (A). A equação 1 representa as bandas de energia para um elétron em uma rede cristalina. Isso significa que um material possui determinadas bandas de energia, que são os estados que os elétrons podem ocupar nesse material. A banda que os elétrons podem ocupar é chamada de banda de condução.

Agora introduzir-se-á um novo conceito: o de massa efetiva. Para isso será preciso achar a velocidade do grupo de ondas de probabilidade que é dada por (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008):

$$v = \frac{d\omega}{dk}. \quad (2)$$

Onde ω é a frequência angular. A frequência angular pode ser escrita, em função da energia (E), como $\omega = E/\hbar$. Pela equação 1 a energia é dada por: $E = Ak^2b^2$, então (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008):

$$v = \frac{d}{dk} \left(\frac{Ak^2b^2}{\hbar} \right) = \frac{2Ab^2}{\hbar} k. \quad (3)$$

Onde $\hbar = h/2\pi$, e h é a constante de Planck. Resolvendo a equação 3 em k , e substituindo em 1, obtêm-se a seguinte equação para a energia (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008):

$$E = \frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar^2}{2Ab^2} \cdot v^2, \quad (4)$$

comparando essa energia com a energia cinética de um elétron, encontra-se que (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008):

$$E = \frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar^2}{2Ab^2} \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot m_{ef} \cdot v^2. \quad (5)$$

Logo, a massa efetiva é dada por:

$$m_{ef} = \frac{\hbar^2}{2Ab^2} \quad (6)$$

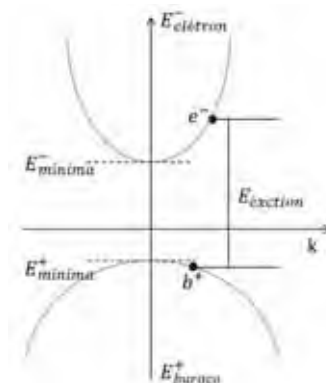
Conclui-se que a massa que o elétron terá numa rede cristalina não é a mesma que se o elétron estivesse livre.

Se em um cristal houver um elétron fracamente ligado, e que esse elétron se mova do átomo da posição x para a posição $x+1$, deixando o átomo da posição x sem o elétron, isso seria o mesmo que houvesse o movimento do buraco (elétron ausente) de $x+1$ para o átomo x . As equações de energia e de massa efetiva para o buraco podem ser similares ao elétron, entretanto o buraco é analisado como uma partícula de carga positiva que possui massa efetiva diferente da massa efetiva do elétron e uma banda de energia própria chamada de banda de valência.

Supondo que ocorra um tipo de excitação nos átomos de um cristal, ou seja, fornecendo energia através de uma radiação eletromagnética, por exemplo. A energia em excesso (excitação), maior que a energia no estado fundamental, pode ser transferida para um átomo vizinho. O átomo que transferiu a excitação volta ao seu estado fundamental após a transferência de energia. Considera-se o movimento do transporte de energia de excitação, de um átomo a outro, como uma partícula neutra chamada de éxciton. O éxciton também é a interação Coulombiana entre o elétron e o buraco movimentando-se pelo cristal. À medida que energia é fornecida para o cristal pode-se diminuir e até mesmo quebrar a interação Coulombiana (par elétron-buraco), provocando a sua dissociação excitônica. O elétron e o buraco dissociados movimentam-se livremente, mas sem a interação Coulombiana entre eles.

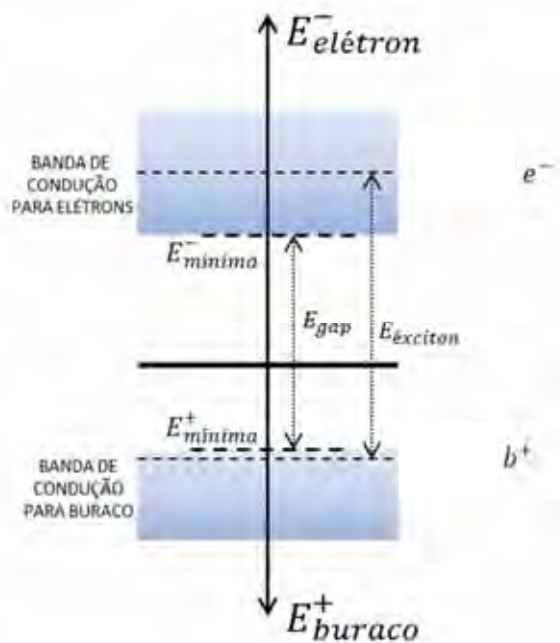
A figura 4 representa os diagramas de energia para os elétrons e os buracos no mesmo cristal. Nota-se que não há energia negativa e que a concavidade do buraco é maior que a do elétron. Isso indica que a massa efetiva do buraco é maior que a do elétron. A figura 4 é uma maneira esquemática de representar os diagramas de energia dos elétrons e buracos no mesmo cristal. A figura 5 representa os níveis de energia para os elétrons e os buracos. Para que haja um elétron e um buraco livre, isto é, retirar um elétron de um átomo neutro e colocá-lo afastado, mas no mesmo cristal é necessário fornecer uma energia $E_{mínima}^-$ maior que a energia mínima do elétron. Para o buraco, também é necessário fornecer energia para o cristal ($E_{mínima}^+$) maior que a energia mínima do buraco.

Figura 4 – Diagrama de energia para elétrons e buracos em um cristal semiconductor em função do número de onda k .



E_{minima}^- é a energia mínima do elétron, E_{minima}^+ é a energia mínima do buraco, e^- é energia necessária para retirar o elétron de um átomo, b^+ é energia necessária para retirar o buraco de um átomo e $E_{exciton}$ é a representação da interação elétron-buraco (éxciton). Fonte: adaptado de (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008).

Figura 5 – Níveis de energia para elétrons e buracos.

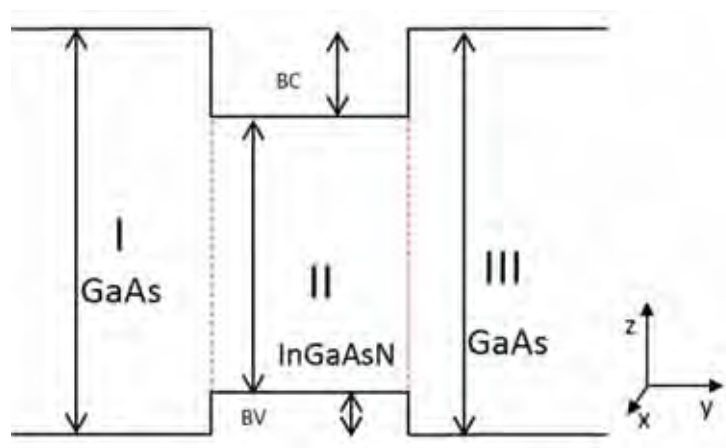


E_{minima}^- é a energia mínima do elétron, E_{minima}^+ é a energia mínima do buraco, e^- é energia necessária para retirar o elétron de um átomo, b^+ é energia necessária para retirar o buraco de um átomo, $E_{exciton}$ é energia necessária para criar um éxciton (par elétron-buraco) e E_{gap} é a diferença das bandas de energia. Fonte: adaptado de (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008).

Em um cristal, a diferença de energia entre as bandas de condução e de valência pode ser denominada como *gap de energia*. Dessa forma, ocorre que o *gap* de energia varia de material para material. Por exemplo, a diferença entre bandas (*band gap*) para o GaAs está em torno de 1.55eV, já para o material InGaAsN, varia conforme a concentração de Índio e também a temperatura. O InGaAsN com 34% de Índio à temperatura ambiente tem o *band gap* de 0.95eV, ou seja, a diferença entre os *band gap* é de 0.6eV. Dessa forma, pode-se pensar o que ocorre quando colocam-se esses dois materiais, como comportam-se e qual a nova configuração de seu *band gap*. Para uma melhor explicação dessas configurações utiliza-se a figura 6.

A figura 6 mostra três regiões. Na região I, encontra-se o material GaAs; na região II, o InGaAsN, e na região III o GaAs, novamente. As regiões I e III funcionam como uma barreira de potencial para portadores de cargas, confinando-os no poço quântico, razão pela qual essas regiões (I,III) são chamadas de barreiras. A região II é denominada como o poço quântico. Os portadores de cargas na região II poderiam mover-se livremente, no plano xy, mas para o plano z, é necessário que eles adquiram energia extra para se movimentar e escapar do confinamento do poço quântico (BASTARD, 1991).

Figura 6 – Esquema de uma Interface barreira/poço quântico e a formação do *band offset* para semicondutores com *gaps* e parâmetros de redes diferentes.



As setas em I e III são os *band gap* para o GaAs e a seta em II é o *band gap* para o InGaAsN. BV é a diferença entre as banda de valência do GaAs e InGaAsN e BC é a diferença entre as banda de condução do GaAs e InGaAsN. Fonte: adaptado de BASTARD (1991).

Os dois materiais na figura 6 possuem diferentes *band gap*. Na interface I/II, tem-se uma queda abrupta de energia potencial da região de GaAs para a região de InGaAsN oriunda

da diferença de energia potencial entre as banda de condução e valência do GaAs e InGaAsN. Na interface, II/III obtêm-se o crescimento abrupto de energia potencial da região de InGaAsN para a região de GaAs oriunda da diferença de energia potencial entre as banda de condução e valência do InGaAsN e GaAs. A queda e a subida variam conforme a distribuição da diferença entre as bandas de condução da barreira e do poço e entre as bandas valência da barreira e do poço (BASTARD, 1991). A razão entre a distribuição dessas bandas é chamada de *band offset*. O *band offset* será igual:

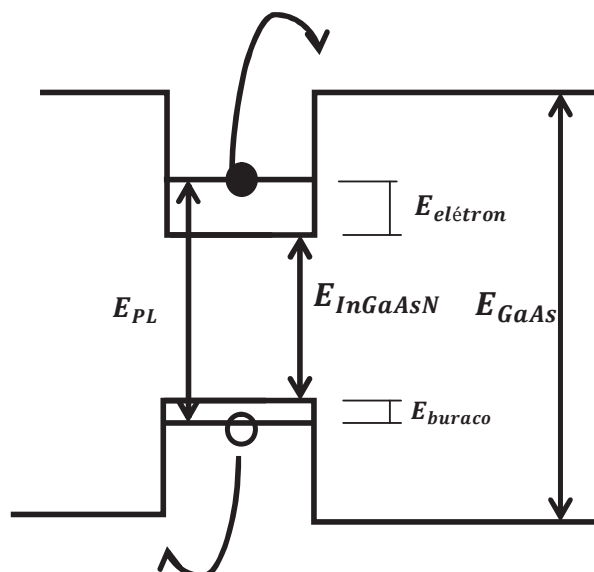
$$\text{Band offset} = \Delta\text{Banda Valência} / \Delta\text{Banda Condução}. \quad (7)$$

Onde, $\Delta\text{Banda Valência} = \text{Banda Valência Barreira} - \text{Banda Valência Poço}$ e $\Delta\text{Banda Condução} = \text{Banda Condução Barreira} - \text{Banda Condução Poço}$. O processo de fotoluminescência origina-se quando a radiação incide sobre um material que excita o elétron do poço para a barreira. O mesmo se dá com o buraco, que escapa do poço para a barreira. Após um período curto de tempo, o elétron relaxa e volta a seu estado fundamental, emitindo radiação eletromagnética. O par elétron-buraco pode ser também, armadilhado através de defeitos e/ou impurezas dentro de um cristal. Num semiconductor ideal, a energia de emissão por fotoluminescência (E_{PL}) é dada por (MARTINI, 2002):

$$E_{PL} = E_{\text{BandGap}} + E_{\text{Buraco}} + E_{\text{elétron}} - E_{\text{éxciton}}. \quad (8)$$

Onde: E_{PL} é a energia de fotoluminescência, E_{BandGap} é a diferença de energia entre a banda de valência e a de condução do poço (InGaAsN), $E_{\text{éxciton}}$ energia da interação excitônica (par elétron-buraco), respectivamente (MARTINI, 2002). Na figura 7, tem-se esquematizado as energias de emissão.

Figura 7 – Esquema das energias envolvidas na emissão por fotoluminescência.



$E_{elétron}$, E_{buraco} , são as energias de confinamento para elétrons e buracos, respectivamente; E_{GaAs} , $E_{InGaAsN}$ são as diferenças de energia entre as bandas de valência e condução do GaAs e InGaAsN, respectivamente e E_{PL} é a energia de emissão de Fotoluminescência. Fonte: adaptado de (MARTINI, 2002).

1.1.3 Caracterização por Fotoluminescência

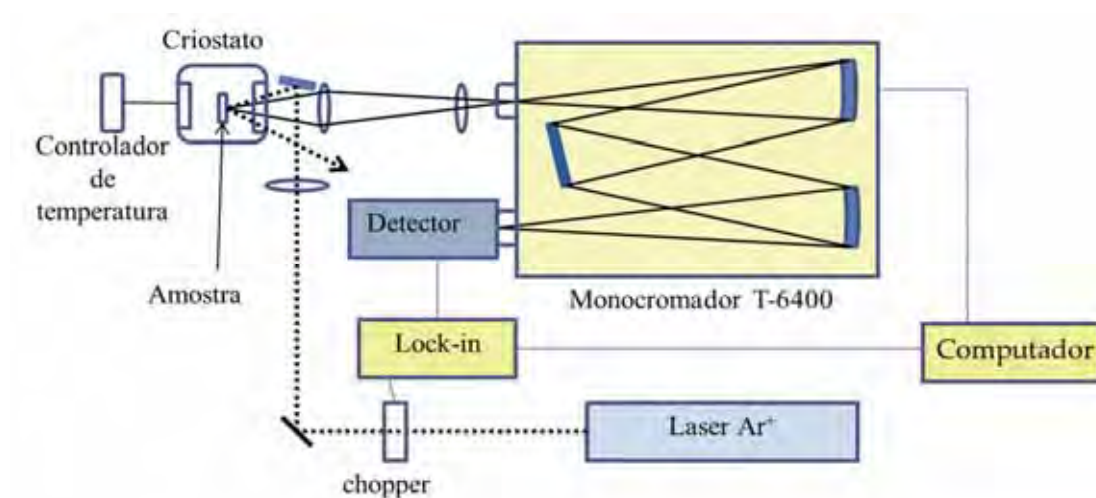
Os experimentos foram realizados no Laboratório de Caracterizações Ópticas (LCO), do Departamento de Física da Unesp-Bauru. O LCO é um laboratório que possui as seguintes técnicas de caracterização: espectroscopia de fotoluminescência, espectroscopia de excitação de fotoluminescência e espectroscopia Raman. As técnicas experimentais do LCO baseiam-se num monocromador triplo T64000 da Jobim-Yvon. A detecção do sinal da amostra pode ser feita ou através de uma câmara CCD, ou através de um tubo fotomultiplicador de GaAs, ou de InGaAs, acoplado a um sistema de contador de fótons. Também pode-se analisar o sinal das amostras através de um detector de Ge, acoplado a um sistema de detecção síncrona. De acordo com a região espectral em estudo, um tipo de detector é escolhido. Os sinais das amostras foram detectados através do detector de Ge. Para a excitação óptica da amostra, usa-se um laser de Argônio (Spectra Physics) de 6W de potência, com todas as linhas. Utilizando-se um prisma, é possível separar a emissão do laser em duas linhas mais intensas: 514,5nm e 488,0nm, com aproximadamente 1,5 W de potência cada uma. A excitação óptica realizadas para todas as amostras foi na linha de 488nm. Para medidas em que é necessário variar o comprimento de onda de excitação, usa-se um laser de Ti-Sa (Coherent) que permite trabalhar

na região espectral de 700-1100 nm. Para medidas a baixa temperatura, a amostra é colocada em um criostato do tipo dedo frio (Janis Research) com sistema de circuito fechado de He para o seu resfriamento. Um sistema de aquecimento possibilita trabalhar entre a temperatura de 8K a 300K. A figura 8 permite a visualização do aparato experimental. O caminho óptico do experimento de PL encontra-se esquematizado na figura 9.

Figura 8 – Aparato experimental para fotoluminescência: a) Criostato, b) Detector (Ge), c) Laser, d) *Chopper*, e) Monocromador.



Figura 9 – Esquema do caminho óptico.



Fonte: próprio autor.

CAPÍTULO 2 –ANÁLISES MORFOLÓGICAS

Nesse capítulo, foi estudado a morfologia de estruturas tensionadas, uma vez que o material possui tal configuração. Foi feita análise teórica e comparado com os resultados experimentais obtidos através de medidas de fotoluminescência. Foi Abordado o conceito de linhas de deslocação e de espessura crítica, ou seja, a máxima espessura que uma camada crescida possa ter sem que ocorra a relaxação das estruturas tensionadas.

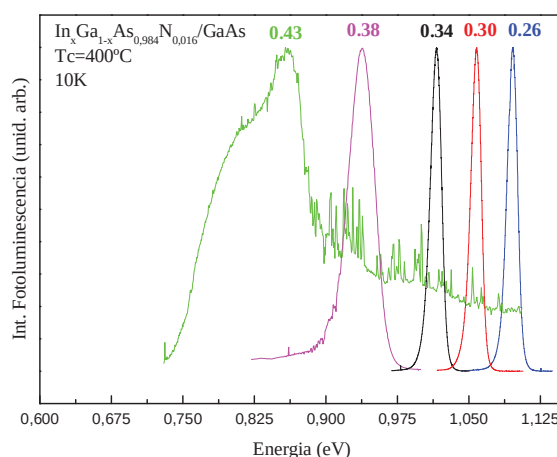
Inicialmente, será mostrado alguns resultados de fotoluminescência que motivaram este estudo. A figura 10 mostra os espectros de emissão de fotoluminescência das amostras analisadas. Estas medidas foram feitas na temperatura de 8,5 K e as intensidades dos espectros foram normalizadas para melhor visualização. A figura mostra a intensidade de PL em função da energia de emissão. A concentração de Índio de cada amostra está indicada no alto de cada pico de PL, variando de 0,26 até 0,43.

Pode-se observar na figura 10, um deslocamento da emissão de PL para regiões de menores energia com o aumento da concentração de Índio na liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.984}\text{N}_{0.016}$, isto é, em consequência da diminuição da energia da banda proibida ($E_{bandgap}$), ou neste caso, da profundidade do poço quântico. A variação da $E_{bandgap}$ com a composição em x, está diretamente relacionada com a variação do tamanho da cela unitária do binário GaAs (x=0) e do InAs (x=1). Pode-se também observar na figura 10 que para a amostra de mais alta concentração, a emissão de PL tornou-se extremamente larga, indicando o aparecimento de relaxação das tensões interfaciais e degradando a qualidade cristalina desta amostra. O problema da relaxação de tensões em função da composição de Índio (x) das amostras é assunto de discussão deste capítulo e a questão das propriedades ópticas, ou seja, a natureza destas emissões, será discutida no próximo capítulo.

A liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.984}\text{N}_{0.016}/\text{GaAs}$ possui um sistema tensionado porque o parâmetro de rede do poço quântico ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.984}\text{N}_{0.016}$) é diferente do parâmetro de rede da barreira (GaAs). O parâmetro de rede do poço ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.984}\text{N}_{0.016}$) varia com a concentração de Índio nas amostras. Para concentração de Índio nas amostras maiores que 10% (10% é o limite de concentração no qual o parâmetro de rede se torna maior que a barreira), as amostras terão os seus parâmetros de rede maior que o da barreira de GaAs. Desta forma, espera-se que, quanto maior for a diferença entre os parâmetros de rede do poço e da barreira comece

gerar tensão na rede do poço quântico provocando as chamadas linhas de deslocações que promovem defeitos na rede cristalina. Infelizmente, tais defeitos degradam a qualidade cristalina das amostras e, por consequência, as propriedades ópticas das mesmas. Observa-se tais degradações com a análise do espectro de PL, quando ocorre uma drástica diminuição da intensidade de PL e um aumento da largura a meia altura da emissão PL.

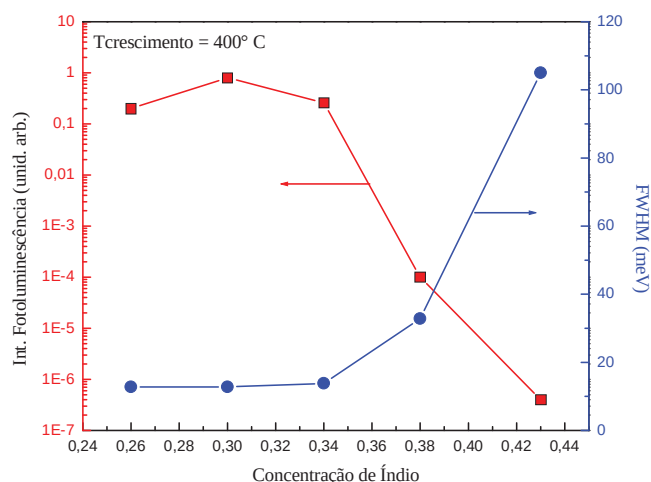
Figura 10 – Espectro de fotoluminescência a baixa temperatura (10K) para amostras crescidas a temperatura de 400°C para diferentes concentrações de Índio.



Fonte: próprio autor.

A figura 11 mostra tais parâmetros para as amostras. Em vermelho, mostra a intensidade integrada de PL em função da concentração de Índio e em azul, a largura a meia altura do pico de emissão de PL, também em função da concentração de Índio. Podemos observar que, para as composições de Índio de até 0,34, a intensidade e a largura permanecem praticamente constantes. Para composições acima destes valores, há uma drástica queda na intensidade e um aumento na largura à meia altura do pico de PL. Assim, conclui-se que para a composição abaixo de 0,34, a amostra está totalmente tensionada sem a presença de deslocações e para a amostra com $x = 0,43$, a amostra está bastante relaxada com uma alta densidade de deslocações. A amostra com $x = 0,38$ apresenta um estado intermediário entre tensionada e relaxada.

Figura 11 – Intensidade de PL e largura à meia altura em função da composição de Índio.



Fonte: próprio autor.

Algumas considerações teóricas sobre camadas tensionadas serão feitas na tentativa de corroborar as análises acima citadas e também prever teoricamente, para uma dada espessura fixa de camada tensionada, a sua composição crítica para o aparecimento de relaxação de tensão e o aparecimento de deslocamentos.

2.1 Estruturas Tensionadas

O modelo básico de crescimento de estruturas epitaxiais, coerentemente onde exista uma diferença entre o parâmetro de rede das camadas depositadas (epicamada) em relação ao substrato é que, embora os parâmetros de rede entre o substrato e a epicamada sejam diferentes, consegue-se uma boa estrutura através da deformação/conformação da epicamada sobre o substrato. Desde que os átomos da epicamada possuam energia térmica suficiente para transitar sobre o substrato, eles podem localizar os seus estados de mínima energia potencial (local) para se adequarem aos parâmetros de rede do substrato. Nessas epicamadas haverá uma deformação da rede cristalina e esta deformação, apresentar-se-á na forma de tensão elástica na rede. Essa tensão segue as mesmas leis de Hooke, pois pode-se associar a rede cristalina aos átomos ligados à pequenas molas (HULL; BEAN In: PEARSALL, 1991). Quando há o aumento da espessura da camada depositada, aumenta-se a energia elástica da rede desta camada. Quando a tensão (energia) é muito alta, os átomos acabam relaxando para

tentarem voltar a suas posições de menor de energia (local), uma vez que estão fora do equilíbrio. Isso provoca desordenamento e perda da coerência da cristalinidade da camada depositada. Essa condição de relaxação de tensão será estudada nesse capítulo.

A partir da teoria da Energia Elástica (HULL;BEAN In: PEARSALL, 1991), pode-se mostrar que a tensão no plano paralelo à interface ε_i , produzirá uma deformação ε_n , dada por (HULL;BEAN In: PEARSALL, 1991):

$$\varepsilon_n = \frac{1+\nu}{1-\nu} \varepsilon_i, \quad (9)$$

onde, ν é a razão de Poisson e ε_i é a deformação interfacial produzida pela acomodação dos parâmetros de rede desajustados.

A deformação interfacial é dada por (HULL;BEAN In: PEARSALL, 1991):

$$\varepsilon_i = \frac{a_e - a_s}{a_s}, \quad (10)$$

onde a_e e a_s são os parâmetros de rede da epicamada e do substrato, respectivamente. Contudo, para que essas relações sejam válidas, é necessário supor que a espessura do substrato é infinita em relação à espessura da camada depositada. Em outras palavras, a espessura da camada crescida é muito menor que a do substrato e considera-se que toda energia elástica de deformação está armazenada nestas camadas.

Em todos os materiais, mesmo aqueles que foram elaboradas por técnicas mais precisas de crescimento, sempre ocorrerá à formação de defeitos na estrutura cristalina. Alguns defeitos, em alguns casos, podem ser benéficos porque permitem acessar algumas configurações que, sem esses, não seriam possíveis. Isto são casos isolados, como a presença de nível profundo EL2 em amostras de GaAs que lhe dá o caráter semi-isolante. Em geral, não é desejável materiais com muitos defeitos. O acúmulo destes, levam a degradação da organização atômica e acarretando na perda dos parâmetros de rede e da cristalinidade do material.

Pode-se encontrar os chamados defeitos lineares (deslocações de arestas, deslocações em espirais e um estado intermediário entre as outras duas, chamado de deslocações mistas) e os defeitos pontuais (vacâncias e interstícios). Os defeitos como vacâncias e interstícios são intrínsecos aos materiais. Já defeitos lineares, que podem ou estar associados ao material (*bulk*) ou com a interface entre dois materiais, causam muita degradação na rede. Assim

deseja-se reduzir esses defeitos com o auxílio de algumas técnicas. Aqui, volta-se mais a atenção aos defeitos relacionados à interface, pois o parâmetro de rede entre o substrato de GaAs é diferente da epicamada de InGaAsN. Dessa forma, será falado das linhas de deslocações (*misfit dislocation*) que ocorrem nos materiais. É importante o conhecimento de como a rede está organizada para que se possa saber quais as melhores condições de crescimento de um material. Também é necessário saber se a energia acumulada por redes tensionadas é suficientemente grande para provocar degradações e/ou relaxações nas estruturas formadas através do crescimento de heteroestruturas com diferentes parâmetros de rede.

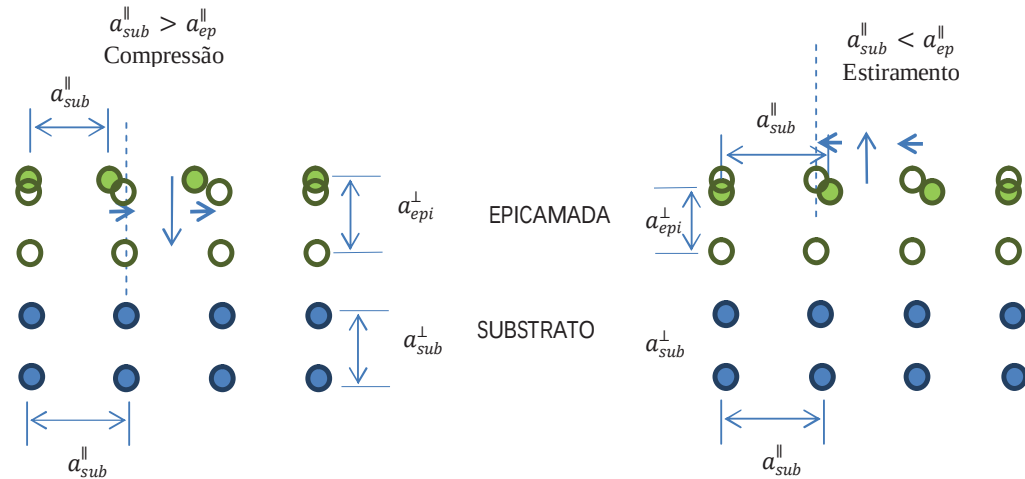
A grande contribuição e o interesse desse estudo em estruturas desajustadas é a tensão que ela introduz nos átomos localizados nos parâmetros de rede dos materiais, podendo gerar com o aumento da tensão, as linhas de deslocações. Uma vez que, conforme a diferença do parâmetro de rede, os átomos tendem a voltar aos seus estados naturais, ou seja, eles tendem a retornar ao parâmetro de rede natural, condição de maior estabilidade. Em alguns casos, a energia acumulada é tão grande que os átomos acabam rompendo as ligações entre eles permitindo a relaxação das tensões da epicamada depositada, enquanto que, em alguns casos, as estruturas estão apenas levemente tensionadas e não é perdido o padrão do parâmetro de rede e a estrutura permanece cristalina. A partir do momento que a estrutura começa a relaxar, perde-se a cristalinidade e a degradação das propriedades ópticas do material.

A figura 12 representa os processos de compressão e estiramento (ou extensão) típico de estruturas tensionadas. Os átomos respeitam algumas regras para suas adequações (HULL; BEAN In: PEARSALL, 1991). Essas regras são:

- 1) os átomos, ao serem depositados, se movem ao redor do substrato para se adequar a ele (significa que a rede da epicamada depositada adequar-se-á à rede do substrato);
- 2) a energia elástica das tensões, provocadas pelas deformações dos átomos da camada depositada sobre os átomos do substrato, está nela armazenada e pode variar conforme a estrutura do material, tipo de ligação entre os átomos, do tipo de força e do processo que ocorre;
- 3) os átomos da epicamada depositada localizados nas extremidades (efeito de borda) não mudam de posição;

4) a regra de Poisson para a cela unitária deve ser respeitada (a regra de Poisson diz que o volume da cela unitária deve permanecer constante para quaisquer deformações feitas sobre ela). Essa regra e suas implicações será mais bem discutida com o auxílio da figura abaixo.

Figura 12 – Modelo de como ocorre à adequação do depósito sobre o substrato: compressão e estiramento.

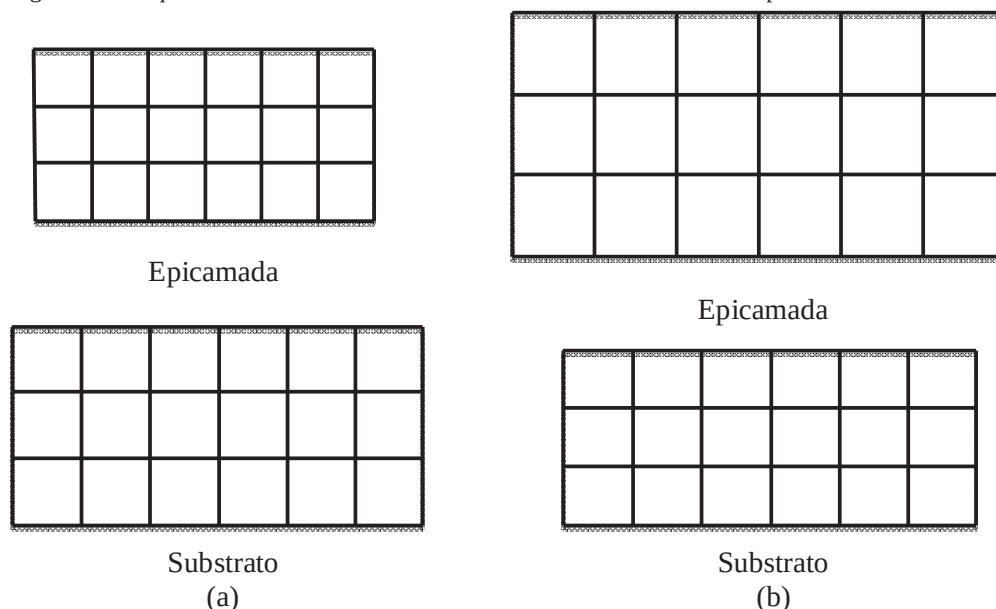


$a_{sub}^||$ e $a_{epi}^||$ são os parâmetros de rede, paralelos à interface, do substrato e da epicamada, respectivamente; $a_{sub}^⊥$, $a_{epi}^⊥$ são os parâmetros de rede, perpendiculares à interface, do substrato e da epicamada, respectivamente; as linhas tracejadas indicam a posição em que os átomos se adequaram; os círculos azuis representam os átomos no substrato; os círculos hachurados em verde representam a disposição original dos átomos a serem depositados e os círculos com contorno em verde representam os átomos da epicamada adequados ao substrato. Fonte: adaptado de (HULL; BEAN In: PEARSALL, 1991).

Na figura 12, as linhas contínuas representam o parâmetro de rede dos átomos num estado anterior ao processo de adequação ao substrato. As linhas tracejadas referem-se aos átomos num estado posterior ao processo de crescimento, ou seja, a nova posição que os átomos terão ao adequarem se ao substrato. Quando se inicia o crescimento dos materiais, os átomos que possuíam em sua configuração natural uma distância interatômica, diferente do substrato, se deslocam horizontalmente. Em consequência, há um deslocamento vertical dos átomos. Isso ocorre em duas situações: 1) quando o parâmetro de rede da epicamada for menor que o do substrato. Neste caso, a distância interatômica horizontal tende a aumentar e, para que a cela unitária permaneça com o mesmo volume, a distância interatômica vertical deverá diminuir; 2) quando o parâmetro de rede da epicamada for maior que o do substrato. Neste caso, a distância interatômica horizontal de seus átomos irá diminuir para se adequar ao substrato e, para manter o mesmo volume da cela unitária, a distância interatômica vertical dos átomos da epicamada irá aumentar (imagine um cubo localizado na origem de um eixo

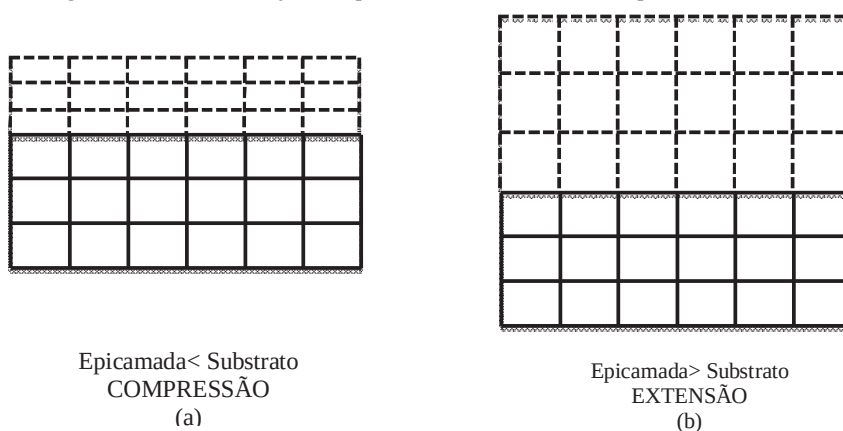
tridimensional. Se ocorrer qualquer tipo de ação em uma direção, diminuindo ou aumentando uma de suas arestas em um dos eixos, deverá ocorrer uma ação antagônica nos outros eixos para que o volume permaneça o mesmo. Eis a regra de Poisson de modo simplificado). Esses processos são chamados de compressão e extensão como esquematizados nas figuras 13 e 14. A figura 13 mostra isoladamente o substrato e a epicamada a ser crescida com seu parâmetro de rede original. Elas são quadradas, pois se trata de uma amostra cúbica. No caso (a), o parâmetro de rede da camada a ser crescida é menor que o do substrato e no caso (b), tem a situação oposta.

Figura 13 – Esquema de uma rede com constantes de rede diferentes entre a epicamada e o substrato.



Em (a), a epicamada é menor que o substrato; e em (b), a epicamada é maior que o substrato. Fonte: adaptado de (HULL; BEAN In: PEARSALL, 1991).

Figura 14 – A acomodação da epicamada sobre o substrato após o seu crescimento



Em (a), temos o parâmetro de rede da epicamada menor que o substrato; e em (b), o parâmetro de rede da epicamada maior que o substrato. Fonte: adaptado de (HULL; BEAN In: PEARSALL, 1991).

Na figura 14, há a camada já depositada. Como tratam-se de estruturas coerentes, o parâmetro de rede da camada depositada ajusta-se perfeitamente ao do substrato na direção paralela, ou seja, na direção paralela à interface. Já na direção perpendicular, para obedecer à regra de Poisson, existe uma compressão ou uma extensão para cada um dos casos.

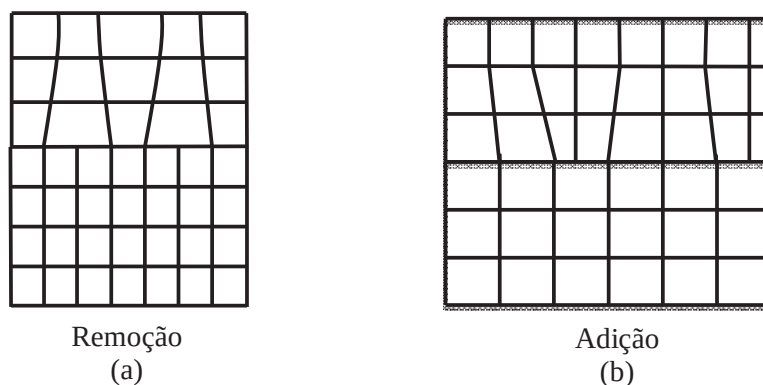
2.2 Espessura Crítica

A partir do desenvolvimento de materiais com estruturas tensionadas ou desajustadas, abriu-se uma nova perspectiva para dispositivos ópticos e eletrônicos. Com esse tipo de configuração, pode-se trabalhar com várias formas de estruturas, criando novas formações para o poço quântico de maneira que a emissão óptica deste, pode ser controlada com a composição desses materiais. Por exemplo, na liga InGaAsN/GaAs, ao se adicionar a composição de Índio, muda-se a faixa de comprimento de onda emitida pelo poço quântico.

Como anteriormente dito, quando um par de cristais de diferentes parâmetros de rede é justaposto, passa a existir próximo à região de contato, através do plano normal à interface, um desacordo desses parâmetros de rede. Eram esperados que ocorressem as deformações elásticas para reduzir o desacordo entre elas. Se a espessura do cristal e o desacordo entre os parâmetros de rede naturais dos dois cristais são em ambos suficientemente pequenos, todo o desacordo no parâmetro de rede é acomodado por deformações elásticas. Contudo, a energia da tensão elástica aumenta linearmente com a espessura da camada tensionada e quando a energia da tensão for suficientemente grande, ela começará a ser aliviada por deformações plástica da estrutura tensionada, perdendo sua coerência (HULL; BEAN In: PEARSALL, 1991). Esses processos ocorrem por formação de regiões de deslizamentos no cristal limitado por linhas de defeitos conhecidas como linhas de deslocamentos. Pode-se observar na figura 15: a e b (HULL; BEAN In: PEARSALL, 1991). Essa ação de deslizamento/deslocações remove ou adiciona alguns planos de átomos da camada crescida. De uma maneira mais clara, se o parâmetro de rede do substrato for maior que da camada depositada, ocorre a perda de planos de átomos do depósito (figura 15 (a)). Se o parâmetro de rede do substrato for menor que o da camada tensionada, alguns planos atômicos são “adicionados”, isto é, estão em excesso em relação aos planos do substrato (figura 15 (b)). A remoção ou adição desses planos atômicos na camada crescida resulta em um aumento ou diminuição do espaçamento médio entre os átomos desta camada, permitindo a relaxação das tensões da estrutura.

As formas de deslocações podem ser inúmeras e há também inúmeras teorias que envolvem parâmetros como o vetor de Burgers e as direções de crescimento. Entretanto, uma análise detalhada dessas configurações está além deste trabalho. Apenas serão citados alguns mecanismos, mas sem a intenção de saber quais estão realmente neste material. Quer dizer-se com isso que será abordado se o material está ou não tensionado, sem nenhuma análise mais profunda sobre esse assunto. Há interesse em saber para quais concentrações de Índio as estruturas estão tensionadas ou relaxadas e qual teoria de espessura crítica a tensão começa a relaxar. Isso far-se-á com o auxílio de dados experimentais de fotoluminescência e comparados com os modelos teóricos.

Figura 15 – Representação da remoção.



Em (a) e adição (b) de planos atômicos da camada crescida. Fonte: adaptado de (HULL; BEAN In: PEARSALL, 1991).

Na análise, foram usados quatro estudos teóricos sobre espessuras críticas: os modelos de *Voisin* (VOISIN, 1988 apud O'REILLY, 1989), *People e Bean* (PEOPLE; BEAN, 1985), *Matthews e Blakslee* (MATTHEWS; BLAKSLEE, 1974) e *S. Tomić e O'Reilly* (TOMIĆ; O'REILLY, 2003). Nessa seção, serão apresentadas algumas características desses modelos.

Foram utilizadas várias tentativas para se calcular a espessura crítica. A espessura crítica é o tamanho máximo em que se pode crescer uma estrutura sobre outra, sem que o acúmulo de tensão (que é proporcional a espessura) seja tão grande ao ponto de causar o relaxamento dessas estruturas. Nessa situação, houve uma consideração que a energia elástica acumulada fica armazenada na rede cristalina da epicamada. Quando há uma espessura de um material crescido abaixo da espessura crítica, essa camada está numa situação termodinamicamente favorável. Quando a espessura é acima da espessura crítica, ela é energeticamente favorável a relaxar através de linhas de deslocações (MATTHEWS, 1975). As diferenças de modelos teóricos para espessuras críticas estão na maneira com que se

descreve a energia armazenada pela rede. Como cada rede tem sua particularidade, a consideração correta fará com que uma espessura teórica se ajuste adequadamente aos dados experimentais.

2.2.1 Modelo de Voisin

No modelo de Voisin (VOISIN, 1988 apud O'REILLY, 1989), o autor considera que a energia armazenada pela rede cristalina, devido às tensões ou desajustes do parâmetro de rede por unidade de área E_{st} , aumenta linearmente com a espessura h , é dado pela seguinte expressão:

$$E_{st} = 2G \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) f^2 h. \quad (11)$$

Onde, G é o módulo de cisalhamento da camada tensionada, ν é a razão de Poisson, e f a razão entre a diferença dos parâmetros de rede da camada tensionada e a do substrato pelo parâmetro de rede da camada tensionada. Na literatura, existem varias expressões que associam a energia necessária para introduzir uma deslocação da rede, em função da espessura da camada tensionada, contudo, em todas elas é considerado que a energia necessária deve ser bastante grande, uma vez que esta envolve a quebra de ligação química. A energia para o aparecimento de deslocações aumentaria lentamente com a espessura da camada (h) tensionada, mais propriamente com o $\ln(h)$, devido ao campo de tensão associado. Igualando a energia armazenada pela rede cristalina com a energia necessária para o aparecimento de deslocações, é possível calcular uma espessura crítica que, a partir dela, a energia da rede cristalina será usada para provocar o aparecimento de deslocações livres e estáveis. E esta espessura crítica é dada por:

$$h_c = \left(\frac{1 - \nu/4}{4\pi(1 + \nu)} \right) \frac{b}{f} \left[\ln \left(\frac{h_c}{b} \right) + 1 \right], \quad (12)$$

onde, $\nu = 0.3$ é a razão de Poisson para este material, b é o vetor de Burgers, f é definido como o desajuste entre a epicamada e o do substrato da liga dependente da concentração de Índio (x) e será dado por (PEOPLE; BEAN, 1985):

$$f = \frac{a_e - a_s}{a_s}. \quad (13)$$

Onde a_e , é o parâmetro de rede da camada tensionada e a_s é o parâmetro de rede do substrato. Pela lei de Vegard tem-se para este material (MARTINI, 2002):

$$a_e = (0,016 * a_{GaN}) + 0,984 * [(a_{GaAs})x(1 - x) + x(a_{InAs})] = 5,6324 + 0,40344x. \quad (14)$$

Onde, x = concentração de Índio,

a_{GaN} = parâmetro de rede do GaN (Nitreto de Gálio) = 4,55Å;

a_{GaAs} = parâmetro de rede do GaAs (Arseneto de Gálio) = 5,65Å;

a_{InAs} = parâmetro de rede do InAs (Arseneto de Índio) = 6,06Å;

$$a_s = 5,65\text{Å} = a_{GaAs}. \quad (15)$$

2.2.2 Modelo de People e Bean

Outro modelo estudado foi o de People e Bean (PEOPLE; BEAN, 1985). Essa teoria foi elaborada para os compostos de Ge_xSi_{1-x} . As condições e a teoria sobre a equação que People e Bean chegaram para a espessura crítica (h_c) é que esta é determinada pela igualdade da densidade de energia acumulada pela rede cristalina, devido ao desajuste do parâmetro de rede com densidade de energia e associada ao mecanismo de criação das linhas de deslocação. A densidade de energia associada com a espessura do filme é dada pela equação 16 e, a densidade de energia associada à formação da deslocação para uma distância h é dada por:

$$E_D = \frac{Gb^2}{8\pi\sqrt{2}a_s} \ln\left(\frac{h}{b}\right). \quad (16)$$

Pela conservação da energia $E_{st} = E_D$, chega-se a:

$$h_c = \left(\frac{(1 - \vartheta)}{(1 + \vartheta)}\right) \left(\frac{1}{16\pi\sqrt{2}}\right) \left(\frac{b^2}{a_x}\right) \left(\frac{1}{f^2}\right) \ln\left(\frac{h_c}{b}\right). \quad (17)$$

2.2.3 Modelo de Matthews e Blakslee

Mathews e Blakslee (MATTHEWS; BLAKSLEE, 1974) desenvolveram uma teoria de análise de espessura crítica em materiais. A teoria baseia-se no cálculo da cinética do processo, isto é, da força de tensão que uma camada tensionada exerce para a formação de uma deslocação e da força para a formação de linhas de deslocações. Ou seja, o modelo de Matthews e Blakslee é essencialmente baseado no equilíbrio de forças, enquanto que nas duas precedentes se baseavam no equilíbrio de energia.

Mathews e Blakslee devivaram que a tensão na linha de deslocação (F_H) para induzir o aparecimento de uma deslocação é:

$$F_H = G \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} b h f. \quad (18)$$

Onde, ϵ é a tensão elástica. A força ou tensão exercida sobre a tensão na discordância (F_D) é dada por:

$$F_D = \left(\frac{G b^2}{4\pi(1 - \nu)} \right) \ln \left(\frac{h}{b} + 1 \right). \quad (19)$$

E feito o ajuste no balanços de forças, Matthews e Blakslee encontraram:

$$h_c = \left(\frac{b}{f} \right) \left(\frac{1}{4\pi(1 + \nu)} \right) \ln \left(\frac{h_c}{b} + 1 \right). \quad (20)$$

2.2.4 Modelo S. Tomić e O'Reilly

O último modelo testado foi elaborado por S. Tomić e O'Reilly (TOMIĆ; O'REILLY, 2003). Esses autores baseram-se no trabalho de Voisin para o cálculo da espessura crítica, ou seja, em equilíbrio de energia. Enquanto que no modelo de Voisin, (e nos demais também) a camada tensionada está relacionada com a origem da tensão oriunda somente do substrato, ou seja, de um único lado, Tomić e O'Reilly consideram em seu modelo que a camada tensionada forma um poço quântico, isto é, a tensão teria origem em ambos os lados da

interface. Usando aproximadamente o mesmo procedimento de Voisin, eles deduziram a seguinte expressão para a espessura crítica:

$$h_c = \frac{a_s}{\sqrt{2}\pi w f} \frac{(1 - \vartheta/4)}{(1 + \vartheta)} \ln \left(\frac{\sqrt{2}h_c}{a_s} + 1 \right). \quad (21)$$

Onde, w estaria a informação de que se trata de uma amostra do tipo poço quântico e não epicamada. Nota-se que essa equação é essencialmente a mesma que a encontrada por Voisin. A única diferença é o valor de w . No modelo de Voisin, baseado em uma única epicamada esse valor é quatro. Para esse modelo (que se trata de poço quântico) o valor de w sugerido pelos autores é dois.

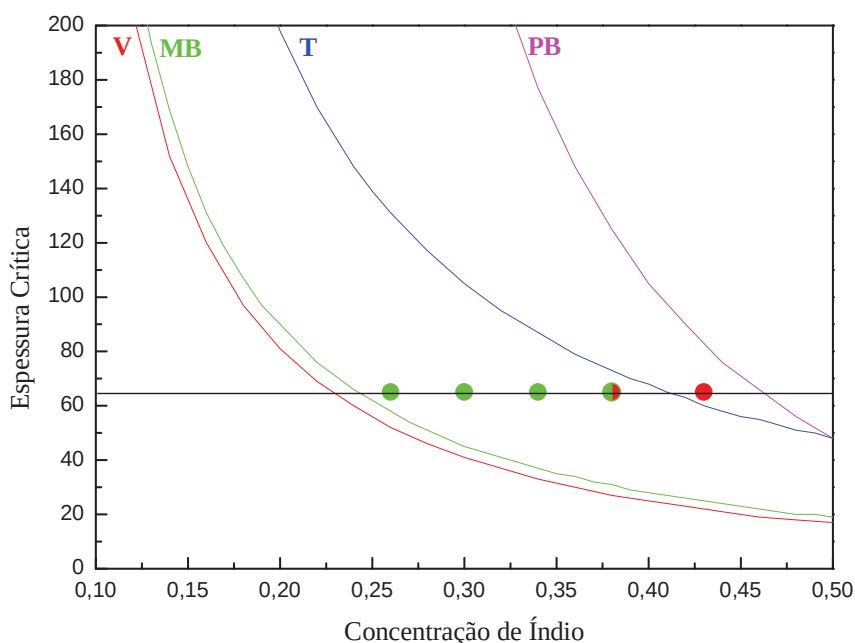
A figura 16 mostra a curva dos diversos modelos abordados. Os símbolos na forma de círculo na figura 16 são as concentrações de Índio das amostras que na cor verde (26%, 30%, 34%) de acordo com nossos resultados de PL (figuras 10 e 17), são as amostras tensionadas. O símbolo que está na cor vermelha (43%) é a amostra totalmente relaxada e, na cor verde e vermelha (38%) a amostra está num regime intermediário, onde há regiões tensionadas e regiões relaxadas. Esses símbolos auxiliarão na interpretação e na melhor visualização dos dados pesquisados

A figura 16 ainda apresenta as curvas obtidas de espessura crítica em função da composição de Índio, usando as equações para espessura crítica mencionadas nas seções anteriores. Nessa figura, foi colocada uma linha horizontal em preto que indica 65Å que é o tamanho do poço quântico (espessura crítica) em todas as amostras. A máxima concentração de Índio nas amostras é onde ocorre a interseção entre as curvas dos modelos com a linha horizontal (espessura crítica). Para os modelos teóricos observa-se que a concentração máxima de Índio nas amostras seria de aproximadamente 23%, 25%, 41% e 46%; para os modelos de Voisin (curva na cor vermelha), Matthews e Blakslee (curva na cor verde), Tomić e O'Reilly (curva na cor azul), e People e Bean (curva na cor magenta), respectivamente. Para concentrações de Índio maiores que a concentração máxima indicada para cada modelo, as amostras estão relaxadas e para concentrações menores que a concentração máxima prevista para cada modelo, as amostras estão tensionadas

Dentre os modelos de Voisin, Matthews e Blakslee (MB), todas as amostras estariam relaxadas enquanto que para People e Bean (PB), todas elas estariam tensionadas. Deve-se lembrar que as teorias de Voisin e PB tem como base o equilíbrio de energia entre a energia

da tensão, gerada pelo desajuste do parâmetro de rede e a energia necessária para gerar linhas de deslocações. A diferença entre as teorias estaria na descrição desta última energia. Além disso, ambas as teorias são para filmes, isto é, há apenas uma interface. People e Bean baseiam seu modelo em deslocações geradas em amostras de SiGe que, apesar de ter uma estrutura cúbica (como do material estudado), difere bastante em sua forma cristalina devido ao fato de que neste material há quatro átomos diferentes (In, Ga, As e N). Constata-se que o tipo de deslocações geradas no filme de SiGe devem ser diferentes das deslocações geradas em amostras de InGaAsN. Isso é o que gera a grande discrepância observada na figura 16 com esses modelos. Observa-se também, que o modelo de Matthews e Blakslee não está adequado aos resultados obtidos nesta dissertação. Relembrando que Matthews e Blakslee usaram argumentos físicos de forma diferente dos outros modelos (em vez de equilíbrio de energia, usaram equilíbrio de força). O modelo de Matthews e Blakslee também foi baseado em filmes finos.

Figura 16 – Gráfico da espessura crítica para os diferentes modelos analisados.



Os círculos em verde representam as amostras que não relaxaram (26%, 30%, 34%), em verde e vermelho (38%) que estão parcialmente relaxadas e em vermelho (43%) a amostra que está relaxada. As curvas coloridas representam as curvas dos vários modelos teóricos estudados e a reta na horizontal (65Å), representa a espessura do poço quântico que é a espessura crítica para este material. Fonte: próprio autor.

A discrepância entre o modelo de Voisin e os resultados observados está na forma que esse modelo foi baseado: filmes finos e não em poços quânticos. Como o modelo Tomić e O'Reilly é uma adaptação do modelo de Voisin, na qual eles levaram em conta a existência de duas superfícies geradoras de tensão (poço quântico envolto pelas barreiras), observa-se um grande acordo entre os resultados obtidos e os preditos pela teoria. Analisa-se um material volumétrico (*bulk*), no qual podem ter flutuações na concentração de Índio de uma região em relação a outra. E como nota-se nos dados experimentais, observa-se que na amostra com 38% de Índio, há a fase de transição entre tensão e relaxação. Outro fator positivo do modelo de Tomić e O'reilly é que prevê a relaxação para 43% e prevê que as amostras com concentrações inferiores a 41% estariam tensionadas.

Infere-se que há de fato flutuações dentro do material observado. Diante disso, há a suposição de que não há um limite abrupto em que possa inferir: em concentrações menores que esse limite o material é tensionado e para concentrações maiores, está relaxado. Deve haver uma fase de transição, uma faixa de concentração de Índio, em que o material tem excesso de tensão mas de ordem pontual. Isso faz com que nessa região a amostra relaxe pontualmente para aliviar o acúmulo de tensão, mas em outra região, ainda não houve a necessidade do relaxamento. Essa região permaneceria tensionada. À medida que aumenta-se a concentração de Índio até a concentração máxima, mais tensão vai sendo acumulada pela rede e faz-se necessário a relaxação de uma região maior da amostra para o excesso de tensão acumulado na rede, até chegar ao ponto onde houve praticamente o relaxamento total em todas amostras.

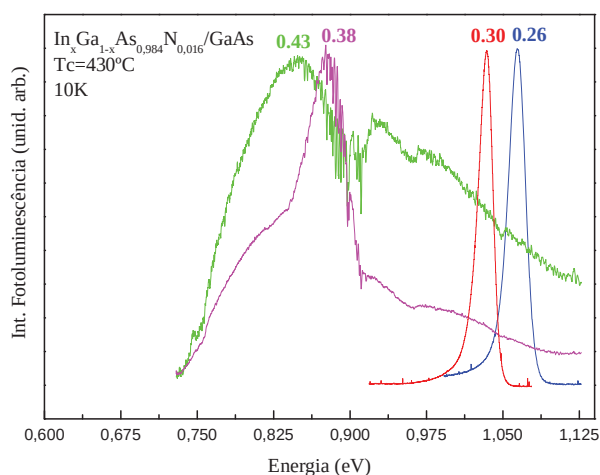
A figura 17, mostra os resultados de PL das amostras crescidas a 430°C. Novamente normaliza-se as intensidades para melhor visualização. Pode-se notar a mesma tendência observada nas amostras crescidas a 400°C, isto é, um deslocamento da emissão PL para maiores concentrações de Índio nas amostras. Outro aspecto importante a ser observado é a drástica mudança na forma do espectro para composição maior ou igual a 0,38, no qual vem acompanhada por uma diminuição da intensidade de PL e aumento na largura a meia altura do pico PL como é mostrado na figura 18. Como visto nas seções anteriores e através das análises das figuras 17 e 18, há a degradação das amostras pelo acúmulo de tensão, já que diminui a intensidade de emissão de PL e aumenta o valor da largura a meia altura (FWHM). A qualidade cristalina é degradada pelas linhas de deslocamentos, pela formação de regiões de composição não uniforme e por gerar centros de recombinações não radiativas. A observação

experimental da relaxação de tensões para composições acima de 0,38, é confirmada pelos cálculos de espessura crítica, anteriormente discutido.

Ao comparar os dados experimentais de fotoluminescência obtidos em baixa temperatura (10K) (para amostras crescidas a 400°C e 430°C), nota-se que os gráficos de PL indicam que, para amostras com temperatura de crescimento $T_c = 400^\circ\text{C}$ e com concentrações de Índio de 34%, o material ainda não está relaxado. Ele só começa a relaxar quando a concentração é de 38%. Observa-se que para essa composição de Índio, a amostra ainda possui um único pico de emissão que é um pouco mais largo. Isto indica que a amostra possui pontos em que ela relaxou e outros que ela ainda está tensionada.

Pela análise de fotoluminescência à temperatura de 8,5K (figura 17), observa-se que para temperatura de crescimento de 430°C, as amostras com concentração de Índio maiores ou iguais a 38% estão todas relaxadas, como pode ser observado pela perda da forma de um pico de emissão de fotoluminescência, portanto, ela já não possui em sua estrutura um poço quântico coerente. Para valores de composição de Índio maiores que esse valor, nota-se que a amostra está totalmente relaxada.

Figura 17 – Espectros de fotoluminescência a baixa temperatura (10K) para a temperatura de crescimento de 430°C com diferentes concentrações de Índio.



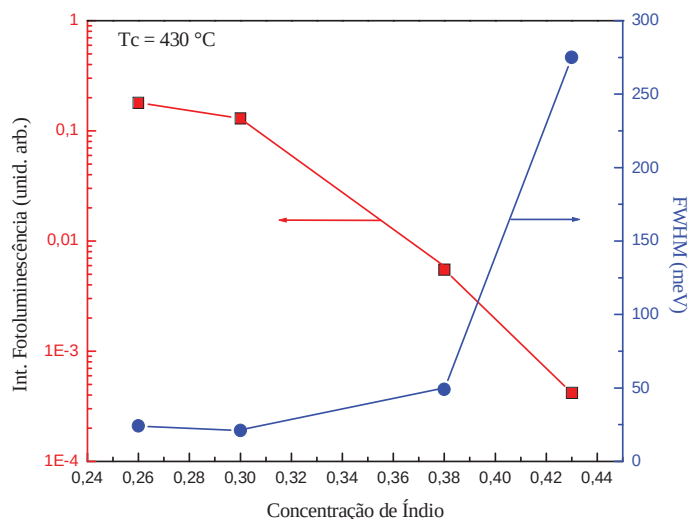
Fonte: próprio autor.

Houve duas temperaturas de crescimento: 430°C e 400°C. Define-se que para temperatura de crescimento maior (430°C), os átomos a serem depositados possuem mais energia para se difundirem pelo material, proporcionando maior difusibilidade dos átomos. Durante o crescimento, os átomos de Nitrogênio são primeiramente alocados em torno dos

átomos de Gálio, promovendo o favorecimento de ligações de Ga-N + In-As. Essas duas estruturas provocam muita tensão nas amostras (KUDRAWIEC et al., 2003). Com temperatura de crescimento menor (400°C), proporciona menor difusibilidade que reduz as contribuições da ligação entre GaN + InAs para uma composição estrutural de GaAs+InN, que não promove tanta tensão quanto a ligação precedente. Dessa forma, consegue-se uma melhor estrutura cristalina para materiais com temperaturas de crescimento de 400°C. Por essa razão é que consegue-se incorporar maiores concentrações de Índio nessas amostras sem promover tanta tensão como havia sido imaginado.

Portanto, a tensão na rede, assim como o limite entre a relaxação/tensão, ocorre pelo fato da homogeneidade da composição de Índio, criando-se ilhas de Índio com regiões de maiores concentrações e outras com menores concentrações (XIN et al., 1999). Nota-se que menor mobilidade dos átomos no processo de crescimento (temperatura de crescimento diferente) e a baixa densidade de íons de Nitrogênio no processo de crescimento, colaboram para uma melhor estruturação da qualidade cristalina (LIU, H. Y. et al., 2006). Chega-se a conclusão que uma menor temperatura de crescimento (400°C) é mais adequada.

Figura 18: Gráfico de intensidade da fotoluminescência, FWHM em função da concentração de Índio para amostras crescidas a 430°C.



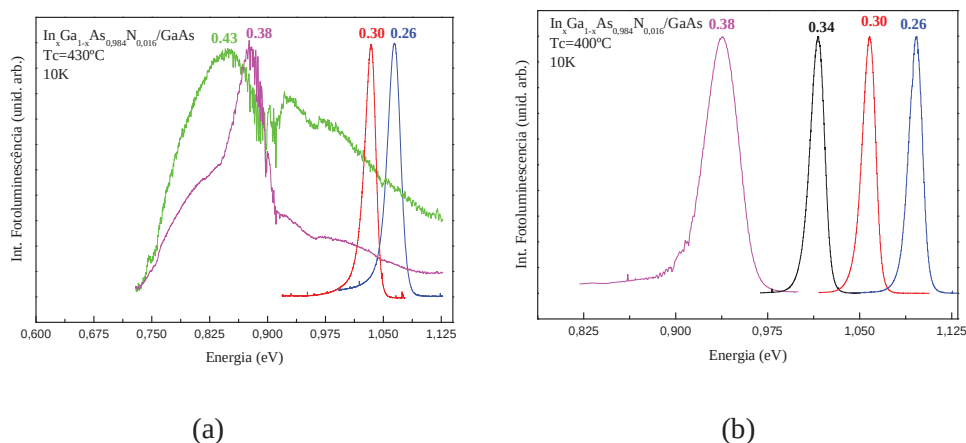
Fonte: próprio autor.

CAPÍTULO 3 - PROPRIEDADES ÓPTICAS

3.1 Influência da Temperatura de Crescimento (Tc)

Para observar a influência da temperatura de crescimento na qualidade cristalina das amostras, exemplifica-se na figura 19 (a) e 19 (b) espectros de PL dos dois conjuntos de amostras em temperatura de 8,5K. Antes de começar as análises, há a necessidade de fazer duas observações: 1ª) Para o conjunto de amostras com $T_c = 430^\circ\text{C}$, não há a amostra com composição de índio de $x=0,34$; 2ª) para o conjunto de amostras com $T_c = 400^\circ\text{C}$ não houve a apresentação do espectro para $x = 0,43$, uma vez que o sinal para este, foi muito baixo e extremamente largo.

Figura 19 – Espectros PL em 8,5K para amostras com temperatura de crescimento.



Em (a) 430°C e (b) 400°C . O número acima dos espectros é a composição de Índio na liga InGaAsN. Os espectros foram normalizados para melhor visualização dos resultados. Fonte: próprio autor.

Na figura 19 (a) e (b) os espectros foram normalizados para melhor visualização dos resultados. Entretanto, as intensidades das amostras com $x = 0,34$, $x = 0,30$ e $x = 0,26$ para ambas as temperaturas de crescimento, foram bastante semelhante, já para as amostras com $x = 0,38$ e $x = 0,43$, a intensidade de PL destas, mostrou ser menos intensa. Observando as duas figuras, pode-se notar que diminuindo a temperatura de crescimento, as amostras parecem ter melhorado sua qualidade cristalina, pois a largura a meia altura diminui de 20 meV para ~ 13

meV. Além disso, para $T_c = 430^\circ\text{C}$, a amostra com $x = 0,38$ já está completamente relaxada. Entretanto, para a amostra com a mesma composição mas com $T_c = 400^\circ\text{C}$, só é observado o alargamento do pico de PL indicando somente um início de relaxação. Mudanças estruturais nas amostras, devido às diferentes temperaturas de crescimento, acarretam mudanças em suas propriedades ópticas. Na tabela 2 apresenta-se o picos de energias de emissão PL e sua largura à meia altura para os dois conjuntos de amostras.

Tabela 2 – Energia de emissão e largura a meia altura do pico de fotoluminescência em baixa temperatura (8,5K) em função tanto da temperatura de crescimento quanto da composição de Índio na liga $\text{In}_x\text{Ga}_{x-1}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$.

T_c ($^\circ\text{C}$)		$x = 0,26$	$x = 0,30$	$x = 0,34$	$x = 0,38$
400	Pico de Energia	1.096,1 meV	1.057,8 meV	1.016,1 meV	978,3 meV
	Largura a meia altura	12,9 meV	12,9 meV	13,6 meV	32,3 meV
430	Pico de Energia	1.064,5 meV	1.033,9 meV		Amostra Relaxada
	Largura a meia altura	23,1 meV	20,8 meV		

Fonte: próprio autor.

Pode-se observar pela tabela 2 que a diminuição da temperatura de crescimento acarreta numa diminuição da largura à meia altura, mas também em um aumento na energia dos picos de emissão (*blueshift*). Num crescimento de ligas contendo o elemento Índio, deve-se sempre ter em mente a seguinte situação: (a) a temperatura de crescimento alta propicia que o elemento Índio tenha maior probabilidade de encontrar seu lugar correto na rede cristalina, evitando a formação de agregado de Índio e melhorando sua qualidade cristalina; (b) a temperatura de crescimento alta promove a condição para que o elemento Índio se movimente tornando favorável a formação de interfaces não abruptas, isto é, interfaces com gradiente de composição de Índio piorando a qualidade cristalina. Deste modo, imaginava-se que a temperatura de 430°C minimizaria a formação de aglomerados. Contudo, constata-se a formação de interfaces não abrupta. Esta afirmação é corroborada pela verificação na diminuição da energia do pico de PL, pois uma interface com um gradiente na

composição de Índio faz com que sua espessura média aumente, como pode ser observado na figura 19. Outro fator que pode degradar este tipo de amostra com o aumento da temperatura de crescimento, é uma possível evaporação do elemento As, formando vacâncias. Finalmente, pode-se descartar a perda do elemento Nitrogênio por evaporação, o que levaria a um aumento na energia de PL com o aumento da temperatura de crescimento, fato que não foi observado. Aumentando a temperatura de crescimento, propicia melhor incorporação do elemento Nitrogênio porque este leva a uma diminuição da energia de transição de PL.

3.2 Tratamento Térmico

Quando as amostras são tratadas termicamente, isto é, recozidas (*annealing*), doa-se energia térmica aos átomos que podem agora, procurar um local onde estejam mais próximos de seus mínimos de energia, diminuindo o acúmulo de defeitos. Assim, o Nitrogênio que estava organizado na rede em defeitos se desloca para os locais dos átomos de Arsênio melhorando, em teoria, a qualidade cristalina da estrutura e, deste modo, melhorando a eficiência da fotoluminescência (LIU, H. F; XIANG, 2006).

O Nitrogênio, uma vez organizado na forma de GaN, causa na rede de GaAs e InGaAs muita tensão devido a grande diferença entre seus parâmetros de rede desses compostos (KUDRAWIEC et al., 2003; LIU, H. F; XIANG, 2006; ALBRECHT et al., 2002). Depois do recozimento, a ligação Ga-N fica organizada na forma $N-Ga_mIn_{4-m}$ (LIU, H. F; XIANG, 2006; LIU, H. F.; DIXIT; XIANG, 2006). Essa configuração promove redução na tensão da rede e proporciona a melhor adequação do material, reestruturando as configurações de fases de InGaAs e GaN e melhorando a homogeneidade da amostra (LIU, H. Y. et al., 2006; LIU H. F.; DIXIT; XIANG, 2006, LIU H. F. et al., 2004).

A figura 20 mostra os espectros de fotoluminescência das amostras analisadas. As linhas cheias estão os resultados para amostras não tratadas termicamente e as linhas pontilhadas representam as amostras que foram tratadas termicamente a 700°C durante 30 minutos. Observa-se que, para ambos os conjuntos de amostras crescidas em diferentes temperaturas, há o deslocamento do pico de fotoluminescência para altas energias (*blueshift*). Para as amostras crescidas a 400 °C (figura 20 (a)), observa-se que as amostras sofrem um deslocamento dos picos para altas energias, mas que este deslocamento é mais pronunciado na

amostra com $x=0.38$. Já para as amostras crescidas em 430 °C, observa-se que além do deslocamento dos picos de energia para altas energias, ocorre o surgimento de outros picos de energia fotoluminescência, ficando claro que o tratamento térmico promoveu fenômenos diferentes para cada tipo de temperatura de crescimento das amostras.

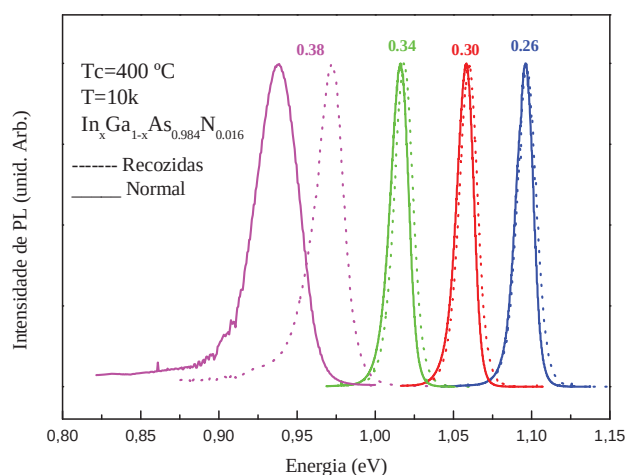
O deslocamento do pico de fotoluminescência para altas energias, observado em todas as amostras, ocorre principalmente através de dois mecanismos: a difusão dos átomos de In, através da interface poço quântico/barreira e também, pelo rearranjo local das configurações das ligações do Nitrogênio N-Ga_mIn_{4-m} ($0 < m < 4$), promovendo outro tipo de configuração em curto alcance (SRO - *Short Range Order*) (KUDRWIEC et al., 2003; LIU H. F.; DIXIT; XIANG, 2006, LIU H. F. et al, 2004, YANG et al, 1999). O processo de difusão dos átomos do poço quântico para a barreira é maior para os átomos com menor raio atômico. Deste modo, a difusão do elemento Nitrogênio é maior que o do elemento Gálio que, por sua vez, é maior que o do elemento Índio. Espera-se que com um tratamento térmico próximo da temperatura de crescimento, exista uma perda de elemento Nitrogênio pelo poço quântico.

Com relação às amostras com $T_c = 400^\circ\text{C}$, observa-se que nas amostras com concentração de Índio menor ou igual a 34%, o *blueshift* para os picos de energia foi menor que para a amostra com concentração de 38%. Isso indica que, para esta amostra, há também o processo de difusão dos átomos de Índio, pois como todas as amostras possuem a mesma fração de nitrogênio e sofreram o mesmo tratamento térmico, era esperado que ocorresse o mesmo efeito para todas as amostras. Entretanto, observa-se que apenas a amostra com concentração de Índio de 38%, o efeito do tratamento térmico é visível. Uma explicação para essa disparidade é que como visto no capítulo anterior, esta amostra apresenta indícios de começo de relaxação das tensões (queda na intensidade de PL e aumento no valor de FWHM). O processo de alívio de tensões se inicia nas interfaces, então esta é uma região onde as ligações químicas não estão bem definidas, pois as deslocções quebram algumas delas e outras se rearranjam. Portanto, é de esperar que para esta amostra, um tratamento térmico provoque a difusão maior do elemento químico Índio, diminuindo a tensão na interface.

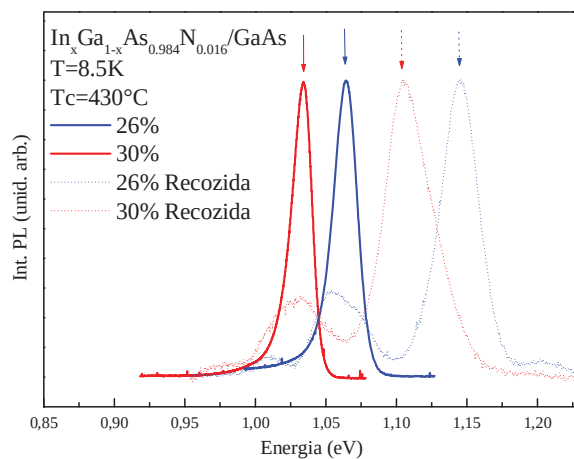
Já para as amostras com $T_c = 430^\circ\text{C}$, os efeitos do recozimento parecem mais complexos, como pode ser observado pela figura 20 b). Além dos já comentados deslocamentos para maiores energias, apareceram outros picos de energia. Um pico de energia emitiu com a mesma energia, como se a amostra não tivesse sido tratada

termicamente e o outro pico apareceu para maiores energias, isto é, ocorreu uma mudança dos picos de energia para o *blueshift*. Além disso, a degradação da qualidade cristalina da amostra é observada pelo aumento da largura à meia altura e pela diminuição da intensidade da emissão de PL. A diminuição na intensidade não é observada na figura 20, pois os espectros foram normalizados.

Figura 20 – Espectros de fotoluminescência a 8,5 K com temperatura de crescimento: a) 400°C e b) 430°C.



a) Temperatura de crescimento 400°C.



b) Temperatura de crescimento 430°C.

Fonte: próprio autor.

Como comentado na seção anterior, a temperatura de 430°C parece ser um pouco elevada para o crescimento do sistema em estudo. O gradiente de composição e/ou vacância de Arsênio seriam os principais efeitos e estas imperfeições, podem ser agravadas pelo

tratamento térmico. Isto é lógico, já que estas imperfeições têm como origem a alta temperatura e o recozimento nada mais é do que fornecer energia térmica para um possível rearranjo estrutural dos elementos químicos. Acredita-se que com o tratamento térmico, parte do elemento Índio migrou para fora do poço, mas não de uma forma homogênea, formando regiões com duas composições diferentes de Índio. Como a fotoluminescência sonda uma região razoavelmente grande em comparação ao tamanho do poço quântico, é possível então detectar o sinal destas duas regiões.

Dos dois estudos acima mencionados pode-se concluir que a melhor Temperatura de crescimento é a de 400°C e, contrariamente ao que se pensou, o tratamento térmico, infelizmente, não levou a uma melhora na qualidade cristalina.

3.3 Fotoluminescência em Função da Potência de Excitação

Devido à baixa temperatura dos espectros de fotoluminescência (8,5K), pode-se inferir que a dinâmica de emissão de PL está associada a éxcitons. Entretanto, há a necessidade de saber se realmente a emissão é excitônica. Para isso, foi feita a análise da intensidade da integral de PL em função da potência de excitação no qual será discutido.

A dependência da intensidade de fotoluminescência (I), em função da intensidade de excitação (I_0), é baseada na relação empírica (JIN; ZHENG; LI, 1997; MARTINI et al, 2001):

$$I = \eta I_0^{\alpha'}. \quad (22)$$

Em que o expoente α' descreve o mecanismo de recombinação radiativa e o coeficiente η está relacionado com a eficiência de PL no poço quântico. Para uma recombinação do tipo excitônica, a intensidade de PL é proporcional à intensidade de excitação ($\alpha'=1$) enquanto que, para éxcitons livres, a intensidade de PL é proporcional ao quadrado da intensidade de excitação ($\alpha'=2$) (JIN; ZHENG; LI, 1997). Este coeficiente leva em consideração à captura, à ionização e à recombinação de éxcitons e depende não apenas do material, mas também da geometria da amostra.

Para calcular o valor de α' (mecanismo de recombinação), foi feito um gráfico de escala duplamente logarítmica da integral da intensidade de fotoluminescência pela variação

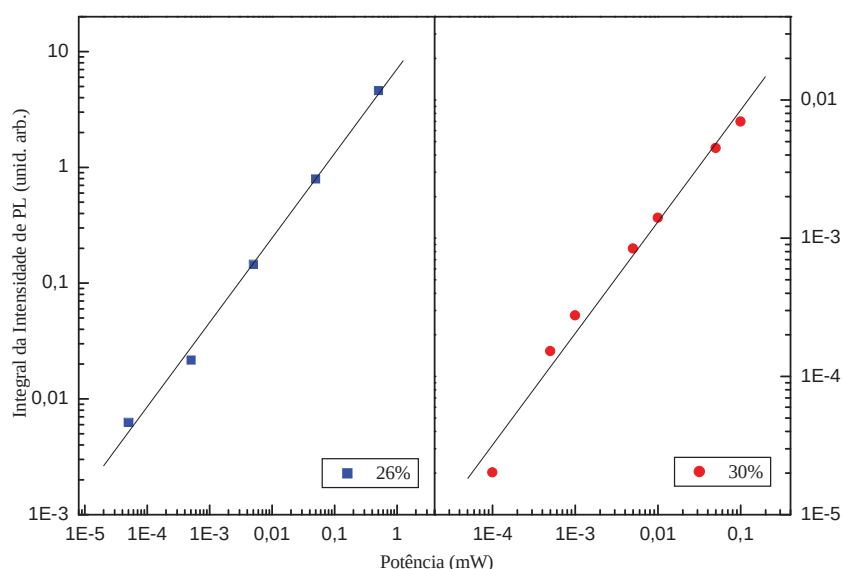
da potência de excitação. Nesse gráfico, supondo que a variação da integral da intensidade deva ter uma relação linear com a variação da potência, pode-se, com o cálculo do coeficiente angular da reta, determinar α' . Os resultados para α' estão expostos na tabela 3 e 4, juntamente com os gráficos da integral da intensidade de PL pela potência de excitação de todas as amostras. A tabela 3 do coeficiente α' representa a temperatura de crescimento de 430°C e a tabela 4 a de 400°C. Os gráficos também estão subdivididos pela temperatura de crescimento e também pelo recozimento.

Tabela 3 – Os valores do coeficiente angular da reta obtidos através das figuras 21 e 22. Estes valores indicam α' (mecanismo de recombinação) para a temperatura de crescimento de 430°C com diferentes concentrações de Índio.

$T_{\text{crescimento}}=430^{\circ}\text{C}$		α'	
Concentração de Índio		Recozida	
(%)		1º Pico	2º Pico
26	0,73	1,09	0,98
30	0,81	0,93	1,22

Fonte: próprio autor

Figura 21 – Gráficos da integral da intensidade de PL pela variação da potência de excitação para amostras crescidas a 430°C com diferentes concentrações de Índio para temperatura de 10K.

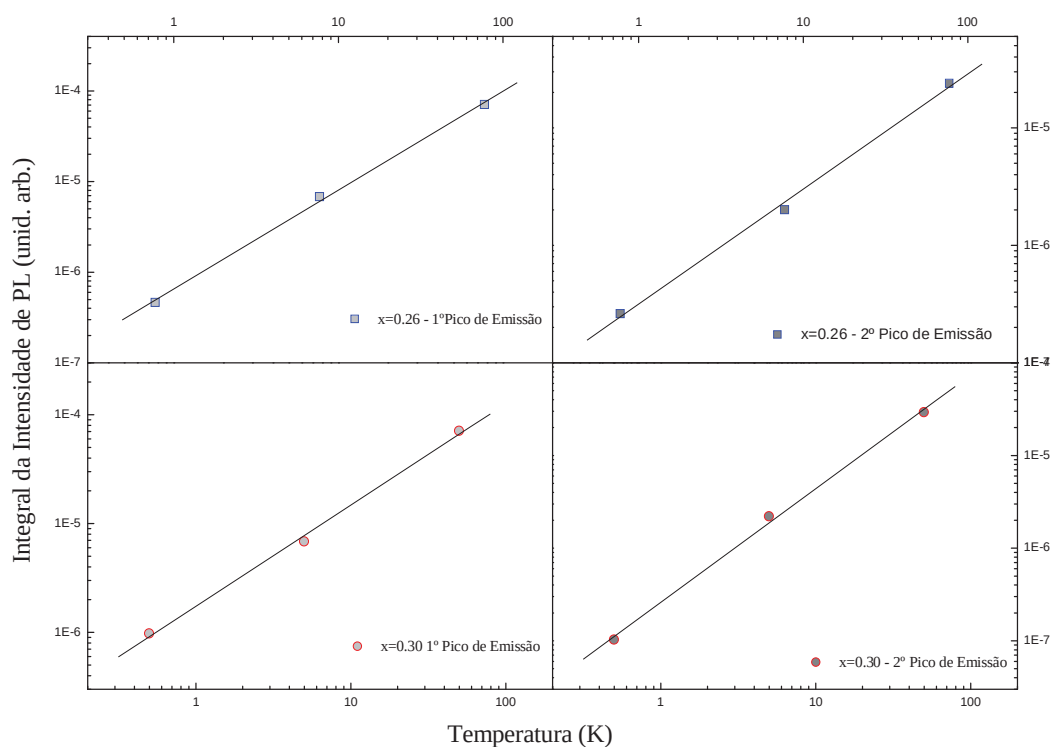


Fonte: próprio autor.

A figura 21 mostra o comportamento linear entre a Integral da Intensidade com a variação da potência de excitação e os valores de α' são menores que 1. Isso indica que o

mecanismo de recombinação é puramente excitônico. Para as amostras mostradas na figura 22, a dependência entre a integral da intensidade de PL com a variação da potência de excitação é linear. Tem-se para o 1º Pico de energia um coeficiente de $\alpha' > 1$ para 26% de Índio e aproximadamente 1 para amostras com 30% de Índio. Para o segundo pico, o valor α' também é próximo de 1. Isso indica que há uma boa eficiência quântica na recombinação devido à recombinações excitônicas.

Figura 22 – Gráficos da integral da intensidade de PL pela variação da potência de excitação para amostras crescidas a 430°C e recozidas, com diferentes concentrações de Índio.



Fonte: próprio autor.

Pode-se notar através das figuras 23 e 24, que a dependência da Integral da intensidade com a variação da potencia de excitação é linear. Os valores do coeficiente angular (α' mecanismo de recombinação) obtidos para todas as composições de Índio, até para as amostras que foram tratadas termicamente, foram todos abaixo de 1 ($\alpha' < 1$). Esses valores estão na tabela 4. Esses resultados sugerem que em todas as amostras crescidas a 400°C, o mecanismo de recombinação é puramente excitônico.

Ao comparar os resultados obtidos de α' através do coeficiente angular da reta dos gráficos 21, 22, 23, 24 para as duas temperaturas de crescimento e também para o recozimento, nota-se que, para amostras com temperatura de 400°C e para 430°C, o

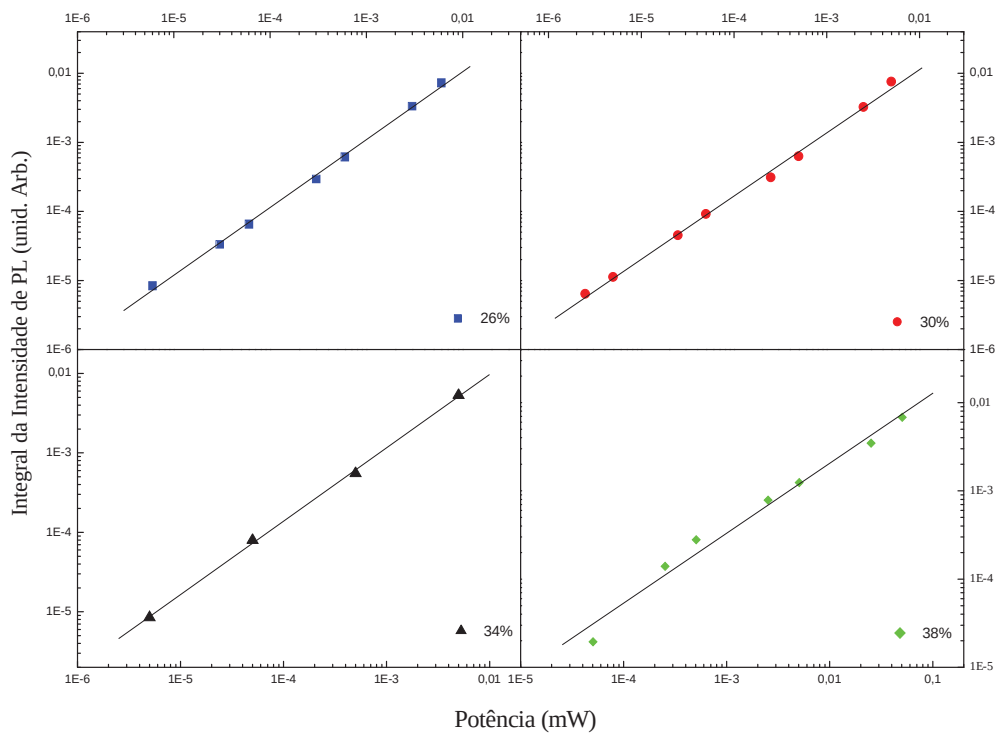
mecanismo de recombinação não muda. Isso indica que ambas estão bem eficientes, pois o mecanismo de recombinação é puramente excitônico em todas as amostras.

Tabela 4 – Os valores do coeficiente angular da reta obtidos através das figuras 3.5 e 3.6. Estes valores indicam α' (mecanismo de recombinação) para a temperatura de crescimento de 400°C com diferentes concentrações de Índio.

$T_{\text{crescimento}}=400^{\circ}\text{C}$		
Concentração de Índio (%)	α'	
	Recozida	
26	0,98	0,92
30	0,92	0,95
34	0,92	0,93
38	0,79	0,82

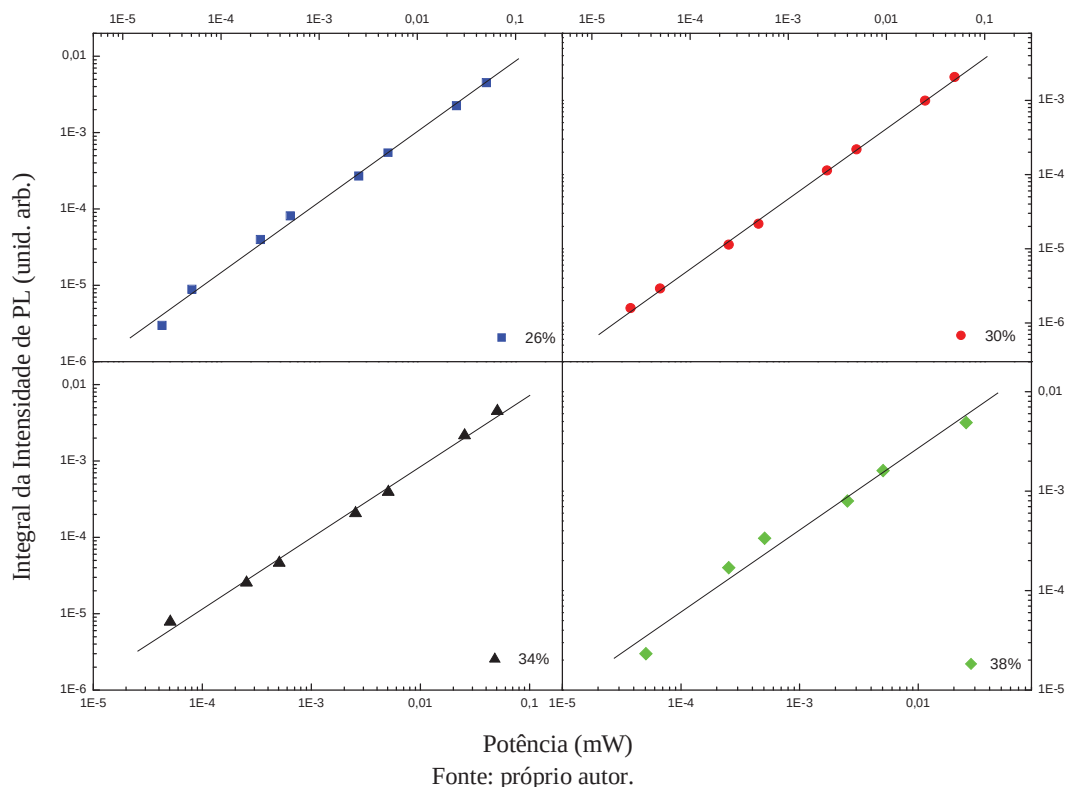
Fonte: próprio autor.

Figura 23 – Gráficos da integral da intensidade de PL pela variação da potência de excitação para amostras crescidas a 400°C e com diferentes concentrações de Índio a temperatura de 10K.



Fonte: próprio autor.

Figura 24 – Gráficos da integral da intensidade de PL pela variação da potência de excitação para amostras crescidas a 400°C e recozidas, com diferentes concentrações de Índio a temperatura de 10K.



3.4. Evolução dos Espectros de Fotoluminescência em Função da Temperatura

Nessa seção são apresentados os resultados e os estudos da evolução de fotoluminescência em função da temperatura. Como visto nas seções anteriores, os gráficos e as análises por fotoluminescência são muito importantes pois pode-se tirar informações preciosas acerca das estruturas e das características de materiais semicondutores. Utilizou-se também nesta seção, o estudo da largura à meia altura (FWHM-*Full Width at Half Maximum*) do pico de fotoluminescência como uma maneira de estudar a qualidade cristalina das amostras. A teoria desta análise baseou-se nas flutuações da morfologia dos materiais, na rugosidade da interface poço quântico/barreira e sobre as análises estatísticas de Gaussianas, a forma dos espectro de fotoluminescência (SINGH; BAJAJ; CHAUDHURI, 1984; SINGH; BAJAJ, 1985). Assim, quanto maior o FWHM, mais flutuações relacionadas com defeitos, deformidades morfológicas (linhas de deslocação) e acúmulo de tensão nas interfaces. Para pequenos valores de FWHM, há melhor estrutura. O que se procura como ideal é um pico estreito que garanta que um material esteja bem organizado. Teoricamente o pico ideal seria

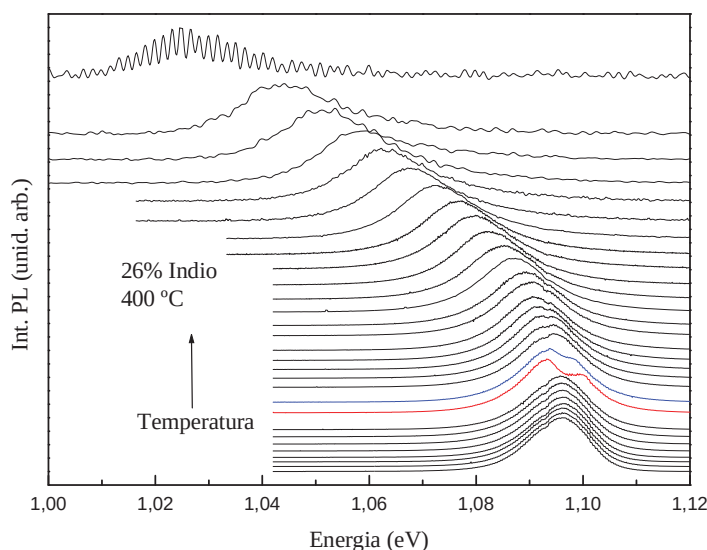
uma função delta. O alargamento da função delta para uma função tipo gaussiana deve-se primordialmente aos fatores acima mencionados.

As análises estão restritas para as amostras crescidas em 400° C, para as composições de Índio de 26, 30, 34 e 38% mostrados nas figuras 25, 26, 27, 28 e as amostras recozidas estão apresentadas nas figuras 31, 32, 33 e 34, respectivamente. Para amostras com temperatura de crescimento de 430° C, com composições de 26 e 30% estão apresentadas nas figuras 29 e 30 e as respectivas recozidas, nas figuras 35 e 36. Não foram estudadas as outras amostras uma vez que elas estão relaxadas e não trariam nenhuma informação devido a perda da cristalinidade. As temperaturas que foram realizadas os espectros de fotoluminescência estão na tabela 5.

Como pode ser observado nas figuras 25 a 30, existe um comportamento geral dos resultados: o deslocamento do pico de fotoluminescência para regiões de menores energias com o aumento da temperatura (*redshift*). Este comportamento está associado ao aumento do volume da cela unitária do poço quântico com a temperatura. Foram analisados aspectos importantes dos resultados que possuem uma relação direta com a composição de Índio nos poços quânticos.

Para amostra de concentração de Índio de 26% (figura 25), observa-se que para as temperaturas mais baixas, o espectro de PL consiste de um único pico. Contudo, para a temperatura de 60K (espectro indicado com a cor vermelha), nota-se dois picos separados por aproximadamente 7meV. Esse aparecimento de dois picos está relacionado a condições de crescimento, a baixa solubilidade do Nitrogênio e a não homogeneidade da distribuição dos átomos de Índio pela amostra (KUDRAWIEC et al., 2003; LAI et al., 2006, SHIRATAKA; KONDON; KITATANI, 2001; 2002). Nota-se também que até a temperatura de 65K (indicado em azul) e com excessão do espectro de 60K (indicado em vermelho), os picos de fotoluminescência praticamente não se alteraram. Após esses dois espectros, começa a ocorrer um progressivo *redshift* dos picos de energia com o aumento da temperatura. O *redshift* dos picos de energia é comum e normalmente esperado devido ao encurtamento do *band gap* com o aumento da temperatura.

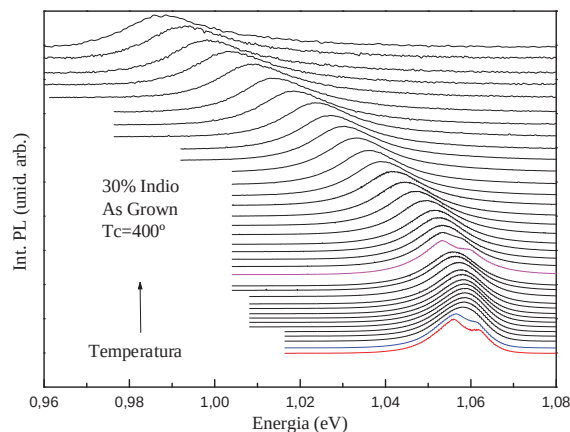
Figura 25 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C, com concentração de Índio de 26%.



A porção mais baixa representa a curva a 10K e a curva da porção superior 300K. Fonte: próprio autor.

Na figura 26 (30% de índio), observou-se o aparecimento de dois picos em três espectros para diferentes temperaturas: para temperatura de 10K indicado em vermelho e com diferença, em energia, entre os picos de 6 meV; para temperatura de 15K indicado em azul com diferença entre os picos de 5 meV e para temperatura de 80K, indicado em magenta com diferença de 6 meV. Pode-se notar que com o aumento da temperatura de PL, partindo de 20K até a temperatura de 80K, ocorreu um pequeno aumento de energia dos picos de energia (*blueshift*). Após essa temperatura começou a ocorrer o *redshift*, normal para os picos de energia dos semicondutores. O incomum *blueshift* dos picos de energia para temperaturas entre 20 K a 80 K, está relacionado às regiões de concentrações ligeiramente diferentes de Índio nas amostras criando portadores de cargas distribuídos de forma não homogênea (XIN et al 1999; GRENOUILLET et al., 2000). Acredita-se que o *blueshift* dos picos de energia seja oriundo da sobreposição de dois picos associados a concentrações ligeiramente maiores e ligeiramente menores de Índio (XIN et al., 1999; GRENOUILLET et al, 2000; POLIMENI et al., 2000; PINAULT; TORUNIÉ, 2001). Após uma certa temperatura (nesse caso de 80K), esse efeito é perdido devido à termalização dos portadores das regiões menos confinadas (SHIRATAKA; KONDON; KITATANI, 2001; 2002). Percebe-se que entre essa faixa de temperatura, ocorre um pequeno *blueshift* não comum para os picos de energia. Conforme aumenta-se a temperatura, seria esperado que a energia do pico diminuísse. Isso sugere que o *blueshift* dos picos de energia é resultado da sobreposição desses dois picos.

Figura 26 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C, com concentração de Índio de 30%.

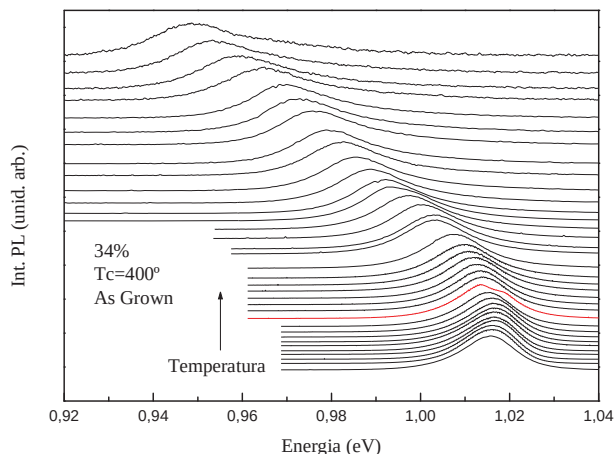


A porção mais baixa representa a curva a 10K e a curva da porção superior 305K. Fonte: próprio autor.

Observando a figura 27 (34% de índio), nota-se que há um espectro onde ocorrem dois picos de emissão, 70K (espectro em vermelho). O *blueshift* dos picos de energia ocorre conforme a temperatura de fotoluminescência foi aumentada até 70K e após essa temperatura, passou a ocorrer o *redshift* para os picos de energia. Acredita-se que esse efeito seja o mesmo já citado para as outras amostras, ou seja, que há a sobreposição de dois picos de energia: um para altas e outro para baixas concentrações de Índio da amostra. Na região onde ocorreu o *blueshift* dos picos, observou-se o pico nas regiões de mais baixas concentrações de Índio ($T < 70K$), enquanto que na região do *redshift*, após a termalização dos portadores das regiões de menores concentrações, passou a ocorrer a dominância dos portadores de maiores concentrações de Índio ($T > 70K$).

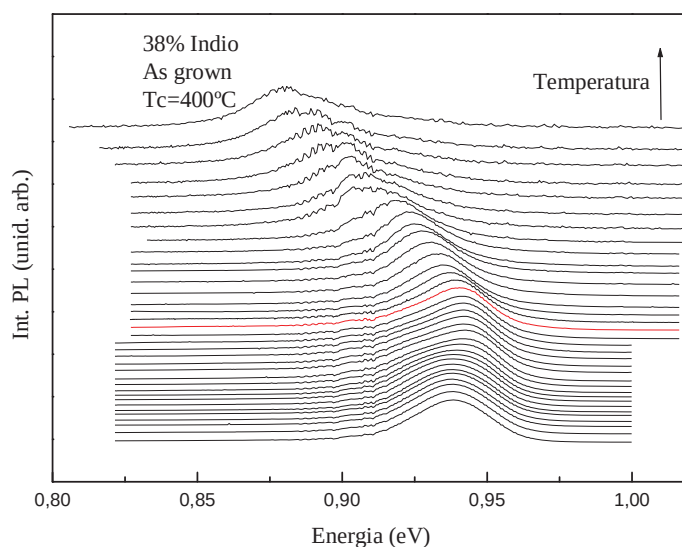
Para amostra com 38% de índio e crescida a 400°C (figura 28), observa-se que as larguras dos picos de energia são mais largas devido, provavelmente, ao início da relaxação, como visto no capítulo anterior. Ocorreu o *blueshift* dos picos de energia até a temperatura de 100K, depois começou a ocorrer o *redshift* natural para os picos de energia com o aumento da temperatura. Observou-se na figura que não houve a distinção dos dois picos e esse alargamento se deve pela baixa qualidade cristalina da amostra em relação às demais, devido à alta concentração de Índio que aumenta a tensão. Logo, esses picos são provavelmente, devido a portadores localizados que estão relacionados aos defeitos/impurezas e a não uniformidade da composição do material, ou também à regiões onde há duas regiões distintas: uma para alta e outra para baixa concentração de Índio (XIN et al., 1999).

Figura 27 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C, com concentração de Índio de 34%.



A porção mais baixa representa a curva a 10K e a curva da porção superior 300K. Fonte: próprio autor.

Figura 28 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C, com concentração de Índio de 38%.

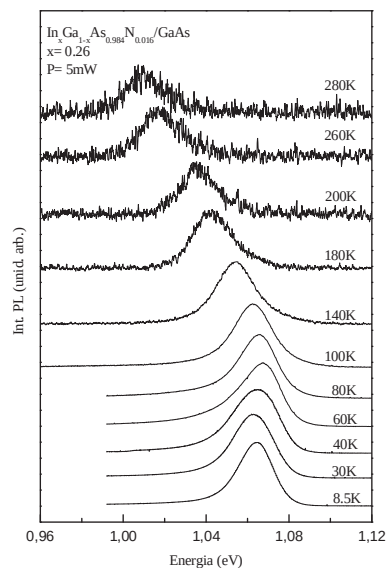


A porção mais baixa representa a curva a 10K e a curva da porção superior 305K. Fonte: próprio autor.

Foi estudado no capítulo anterior que quando há o crescimento desse tipo de liga à temperaturas mais altas, o Nitrogênio terá mais energia para ficar se movimentando no poço e liga-se ao Gálio formando ilhas de GaN em InGaAs, causando muita tensão na liga pela diferença muito grande do parâmetro de rede desses dois compostos. Por essa razão, para a composição de Índio de 38% e temperatura de crescimento de 430°C, nota-se que ocorreu a

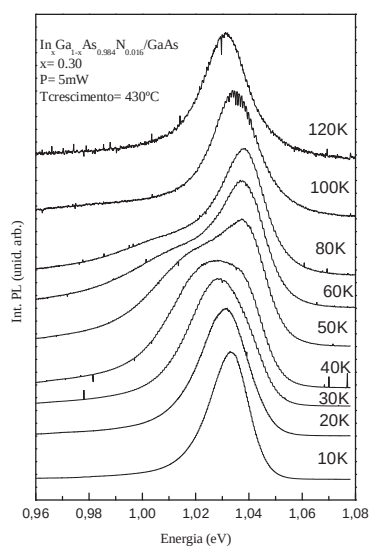
total degradação, enquanto que para amostra com mesma composição de Índio, mas temperatura de crescimento de 400°C, ela não está totalmente relaxada mas parcialmente.

Figura 29 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 430°C, com concentração de Índio de 26%.



Fonte: próprio autor.

Figura 30 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 430°C, com concentração de Índio de 30%.



Fonte: próprio autor.

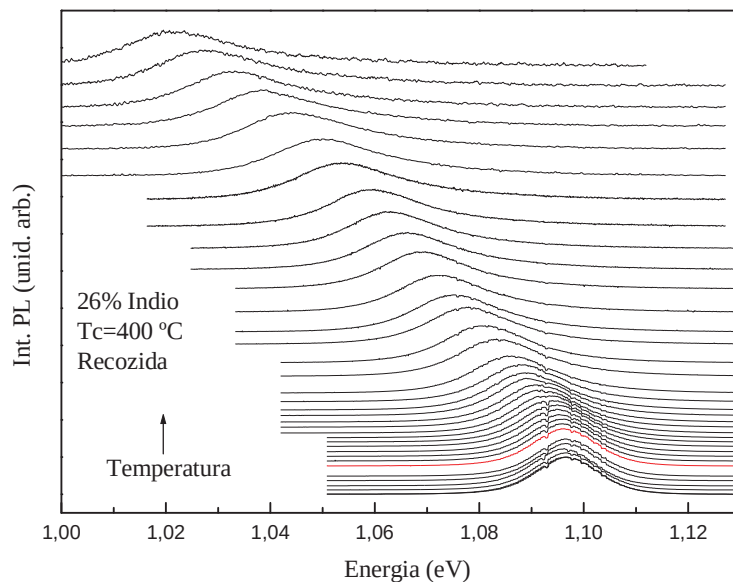
Para as amostras com temperatura de crescimento de 430°C e com concentração de Índio de 26% (figura 29), foi observado uma mudança dos picos de energia para um *blueshift* e a partir de 50K, ocorreu a mudança para o *redshift* dos picos de energia com o aumento da temperatura. Esse comportamento é o mesmo observado para amostras crescidas a 400°C causado pela sobreposição de dois picos de energia: um relacionado a altas concentrações e outro relacionado a baixas concentrações de Índio. Para as amostras com 30% de Índio (figura 30), este comportamento está bastante claro, detalhado nos espectros até a temperatura de 120K.

3.4.1 Amostras Recozidas

Observa-se nas figuras 31, 32, 33 e 34 que são os espectros de fotoluminescência para diferentes temperaturas das amostras crescidas a temperatura de 400°C e recozidas com concentrações de Índio de 26%, 30%, 34% e 38% respectivamente que, para concentrações de 30%, 34% e 38% não ocorrem o *blueshift* para baixas temperaturas, embora os picos de PL mantenham-se praticamente constantes. Para amostra com concentração de 26% (figura 31), observou-se que há um pequeno *blueshift* para temperaturas menores que 40K (indicado em vermelho) e depois dessa temperatura, ocorre o *redshift* normal para o aumento da temperatura. Também não é observada a separação em dois picos para temperaturas de aproximadamente 70K, como nas amostras não tratadas termicamente. Parece que este tratamento térmico homogeneizou, de alguma forma, a concentração de Índio dentro do poço quântico.

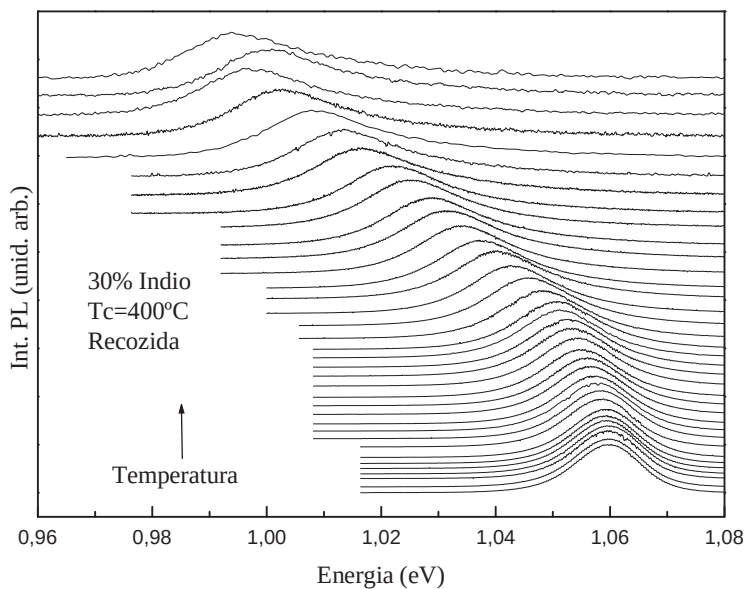
Já para as amostras com temperatura de crescimento de 430 °C, o recozimento térmico mudou drasticamente a estrutura das amostras. Ou seja, pode-se notar o aparecimento dos dois picos (figuras 35 e 36) muito evidentes. Vincula-se o aparecimento desses dois picos à separação bimodal, provocado pela segregação de Índio em duas fases (XIN et al., 1999). Ainda com a temperatura de crescimento maior, ocorre um aumento na rugosidade na interface que pode favorecer essa formação dos dois picos por causa das diferenças de tensão local na interface ser mais acentuada que na região média do poço quântico. Para as amostras crescidas com temperatura de 400°C não se notou a formação dos dois picos, muito provavelmente pela homogeneização da composição de Índio nas amostras.

Figura 31 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C e recozida, com concentração de Índio de 26%.



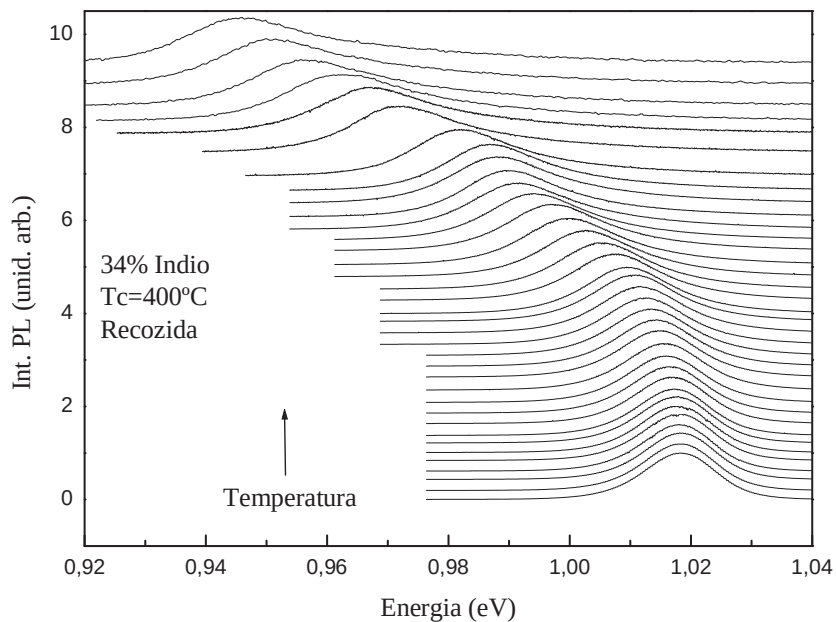
A porção mais baixa representa a curva a 10K e a curva da porção superior 305K. Fonte: próprio autor.

Figura 32 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C e recozida, com concentração de Índio de 30%.



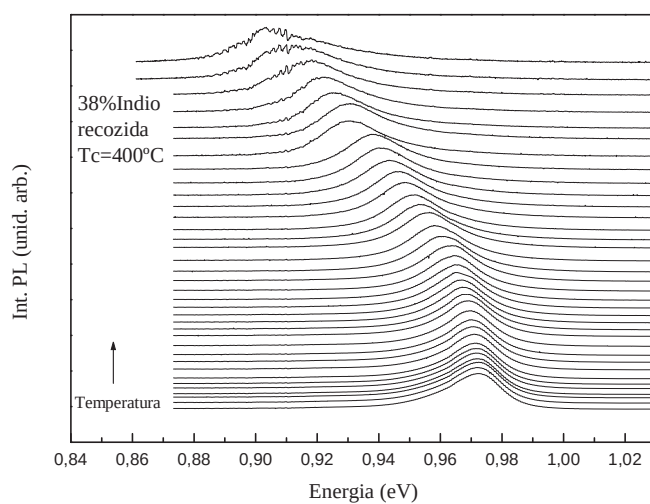
A porção mais baixa representa a curva a 10K e a curva da porção superior 305K. Fonte: próprio autor.

Figura 33 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C e recozida, com concentração de Índio de 34%.



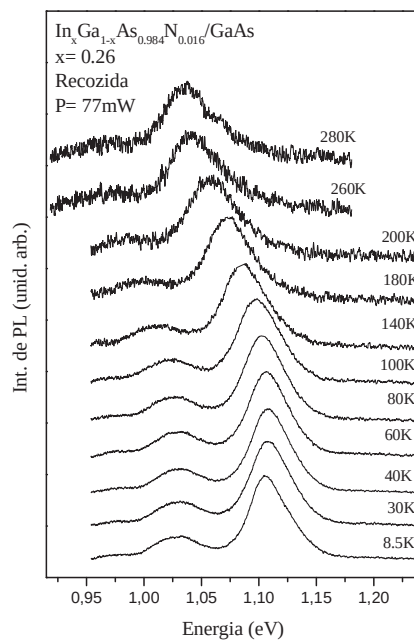
A porção mais baixa representa a curva a 10K e a curva da porção superior 305K. Fonte: próprio autor.

Figura 34 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 400°C e recozida, com concentração de Índio de 38%.



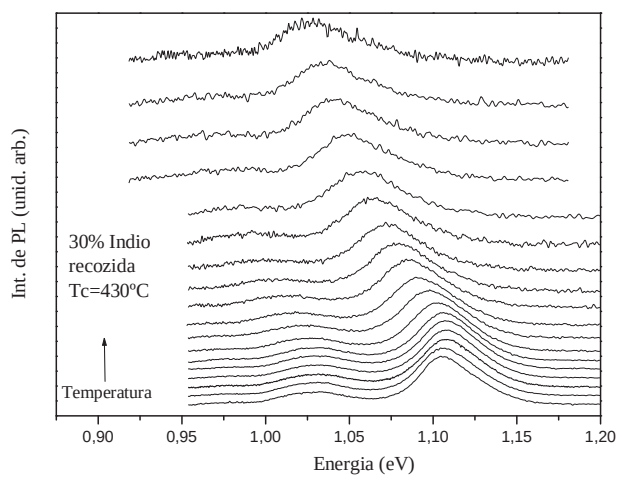
A porção mais baixa representa a curva a 10K e a curva da porção superior 305K. Fonte: próprio autor.

Figura 35 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostra crescida a 430°C e recozida, com concentração de Índio de 26%.



Fonte: próprio autor.

Figura 36 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para amostras crescidas a 430°C e recozida com concentração de Índio de 30%.



A porção mais baixa representa a curva a 8K e a curva da porção superior 300K. Fonte: próprio autor.

Tabela 5 – Temperatura, em Kelvin (K), dos espectros de fotoluminescência analisados para o estudo da evolução dos espectros de fotoluminescência com a temperatura.

Não Tratadas Termicamente				Tratadas Termicamente				
Temperatura Crescimento				Temperatura Crescimento				
400°C				400°C				430°C
Concentração de Índio nas Amostras (%)								
26%	30%	34%	38%	26%	30%	34%	38%	30
10	10	10	10	10	10	10	10	8
20	15	15	15	15	15	15	15	20
25	20	20	20	20	20	20	20	30
30	25	25	25	25	25	25	25	40
35	30	30	30	30	30	30	30	50
40	35	35	35	35	35	35	35	60
45	40	40	40	40	40	40	40	80
50	45	45	45	45	45	45	45	100
55	50	50	50	50	50	50	50	120
60	55	55	55	55	55	55	55	140
65	60	60	60	60	60	60	60	160
70	65	65	65	65	65	65	65	180
75	70	70	70	70	70	70	70	200
80	75	75	75	75	75	75	75	220
85	80	80	80	80	80	80	80	240
90	85	85	85	85	85	85	85	260
95	90	90	90	90	90	90	90	280
100	95	95	95	95	95	95	95	300
110	100	100	100	100	100	100	100	
120	110	110	110	110	110	110	110	
130	120	120	120	120	120	120	120	
140	130	130	130	130	130	130	130	
150	140	140	140	140	140	140	140	
165	150	150	150	150	150	150	150	
180	160	160	160	160	160	160	160	
195	170	170	170	170	170	170	170	
210	180	180	180	180	180	180	180	
230	190	190	190	190	190	190	190	
250	200	200	200	200	200	200	200	
300	215	210	215	215	215	215	215	
	230	220	230	230	230	230	230	
	245	230	245	245	245	245	245	
	260	240	260	260	260	260	260	
	275	255	275	275	275	275	275	
	290	270	290	290	290	290	290	
	305	285	305	305	305	305	305	
		300						

Fonte: próprio autor.

3.4.2 Análise da Largura à Meia Altura do Espectro de Fotoluminescência.

Nas figuras 37 e 38 estão os gráficos de FWHM para as amostras analisadas, tanto para as que não sofreram o tratamento térmico indicadas no gráfico (como *as grown*), como as que foram tratadas, indicadas no gráfico como recozidas. Também está apresentada, a curva $FWHM = 1,8K_B T$, no qual sabe-se que para valores menores que estes, a emissão de fotoluminescência está muito provavelmente associada à transição do tipo banda a banda (SHIRAKATA; KONDON; KITATANI, 2002). Abaixo desta curva, a emissão está associada a éxcitons (SHIRAKATA; KONDON; KITATANI, 2002), ou seja, a equação dá a temperatura de dissociação excitônica. A tabela 6 lista a temperatura que essa emissão ocorre.

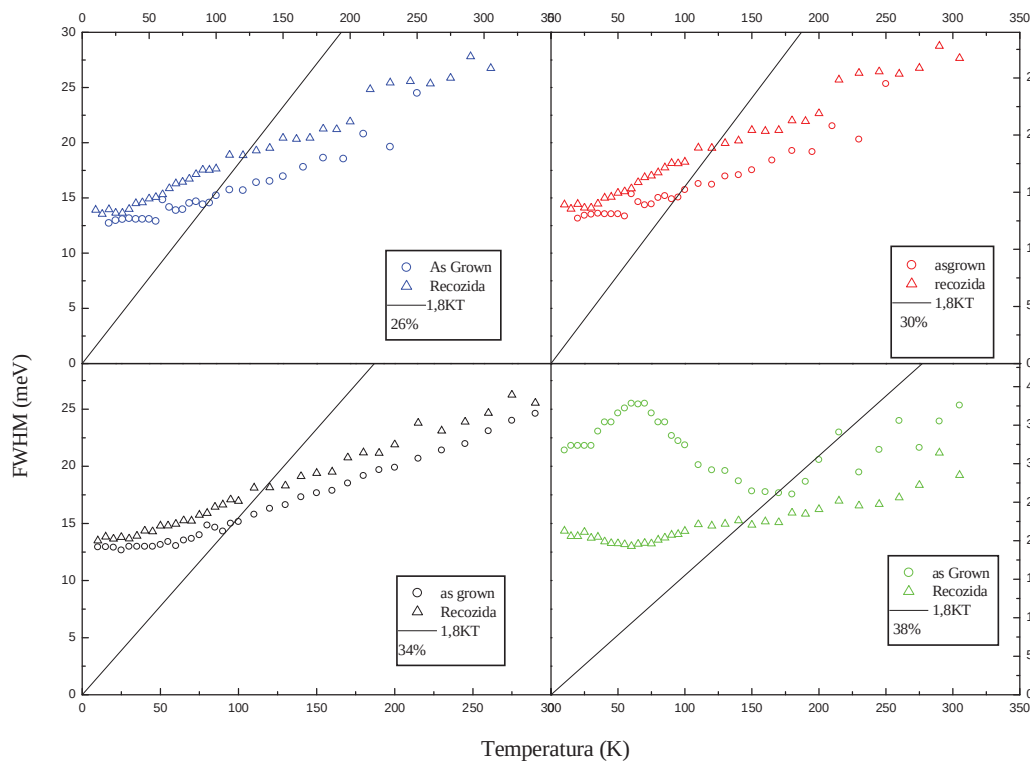
Para todas as amostras, com excessão da 38%, observa-se que o comportamento é um crescimento gradual do FWHM com a temperatura que simplesmente reflete a dependência de FWHM com a temperatura dos portadores. Quanto maior a tempertura, maior o termo $K_B T$ e maior o FWHM. Contudo, uma análise mais detalhada das figuras mostra que para as amostras crescidas a 400 °C, na região de menores temperaturas, o valor de FWHM tem, inicialmente, uma pequena queda em seu valor para depois subir monotonicamente. Este comportameto está associado a já citada presença da sobreposição de dois picos no espectro de PL em baixa temperatura. Com o aumento da energia térmica, satura-se a emissão de um deles e tem-se a emissão de um só pico, diminuindo a largura do pico de PL. Para amostras de 38% crescidas a 400°C, o efeito está bastante acentuado e pode ser visto de forma bastante clara.

Tabela 6 – Temperatura de dissociação excitônica

Concentração De Índio (%)	Temperatura de Dissociação Excitônica			
	Tc=400 °C		Tc=430°C	
	<i>As Grown</i> (K)	Recozida(K)	<i>As Grown</i> (K)	Recozida(K)
26	95	120	150	> 300
30	95	120	180	280
34	95	120		
38	140	200		

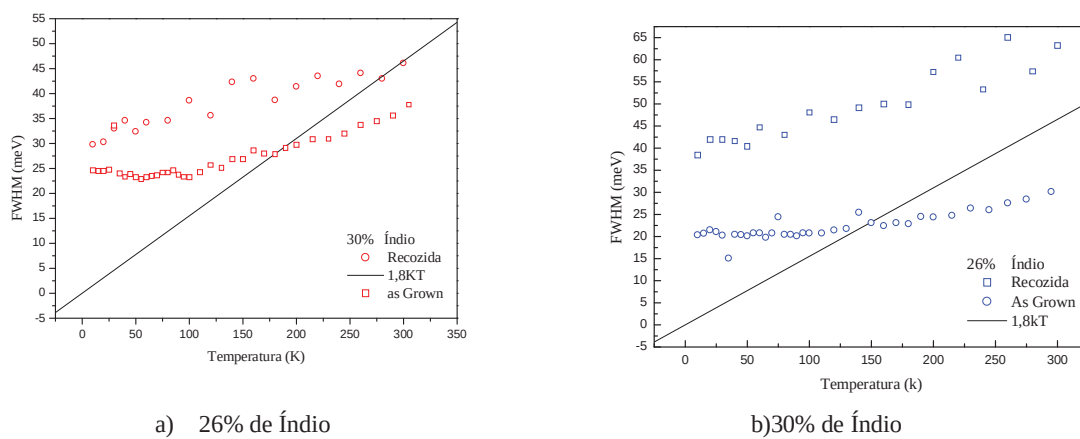
Fonte: próprio autor.

Figura 38: Gráficos de largura a meia altura (FWHM- *Full Width at Half Maximum*) para a temperatura de crescimento de 400°C, com diferentes concentrações de Índio.



Fonte: próprio autor.

Figura 39 – Gráfico de largura a meia altura (FWHM-*Full Width at Half Maximum*) para a temperatura de crescimento de 430°C.



Fonte: próprio autor.

3.4.3 Estudos da Dependência dos Picos de Energia em Função da Temperatura

Nesta seção, será analisada a relação entre a posição em energia dos picos de emissão com a evolução da temperatura. Essa análise será feita pelo modelo empírico de Varshini (VARSHINI, 1967). Esses estudos podem oferecer uma visão interessante de portadores de cargas e do tipo de transição que está ocorrendo em poços quânticos. Foi feita a análise da dependência da energia de emissão em função da temperatura para estimar seu potencial de localização (LAI et al, 2006).

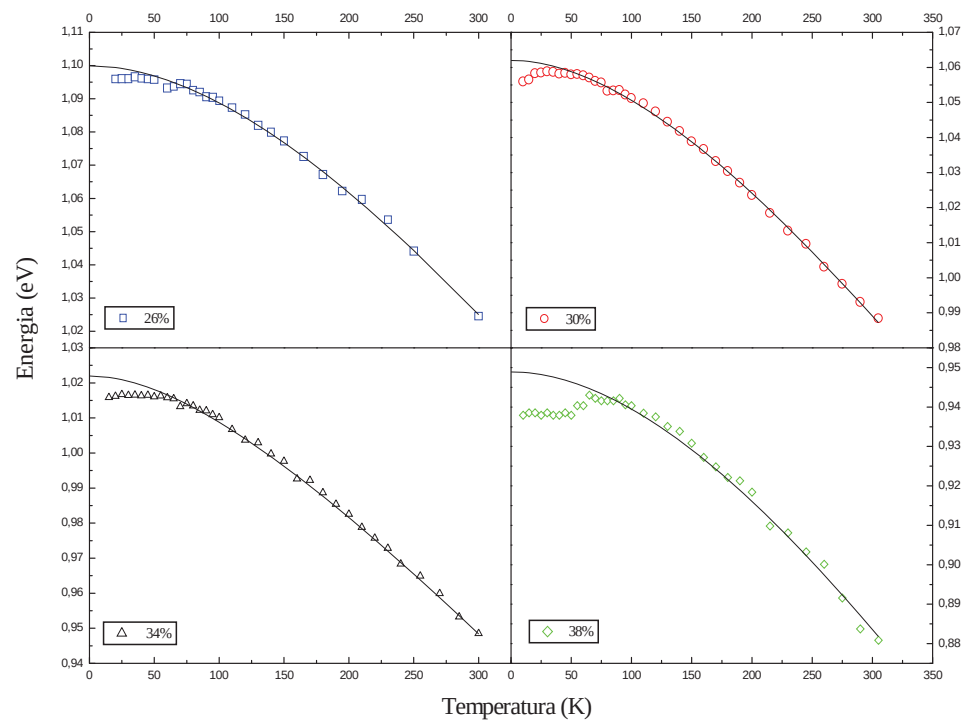
A relação para a variação do gap de energia (E_g) com a temperatura (T) em um semiconductor é a seguinte (VARSHINI, 1967):

$$E_g = E_0 - \alpha \left(\frac{T^2}{T + \beta'} \right). \quad (23)$$

Onde E_g é a energia do *gap*, E_0 é o valor da energia para 0 K e, α e β são dois parâmetros das curvas que estão associados a $T \rightarrow \infty$, limite de entropia do gap $-dE_g(T)/dT$ e β' está associado à Temperatura de Debye do material (VARSHINI, 1967).

Os melhores valores encontrados para os ajustes entre os dados teóricos da equação 23, com os dados experimentais obtidos através da análise da posição da energia dos picos de fotoluminescência, encontram-se na tabela 7 para as amostras crescidas a temperatura de 400°C; na tabela 8 para amostras crescidas a 430°C; na tabela 9 para amostras crescidas a temperaturas de 400°C e recozidas e na tabela 10 para amostras crescidas a 430° e recozidas. O gráfico com os resultados experimentais com o ajuste teórico da equação 23 para as amostras com temperatura de crescimento de 400°C, estão mostrados nas figuras 39 e para as amostras recozidas na figura 40. Para as amostras crescidas a 430°C, os resultados encontram-se nas figuras 41 (não tratadas) e 42 (termicamente tratadas). Iniciou-se as análises pelas amostras crescidas em mais baixa temperatura (figura 39).

Figura 39 – Gráfico de Varshini para amostras crescidas a temperatura de 400°C, com diferentes concentrações de Índio.



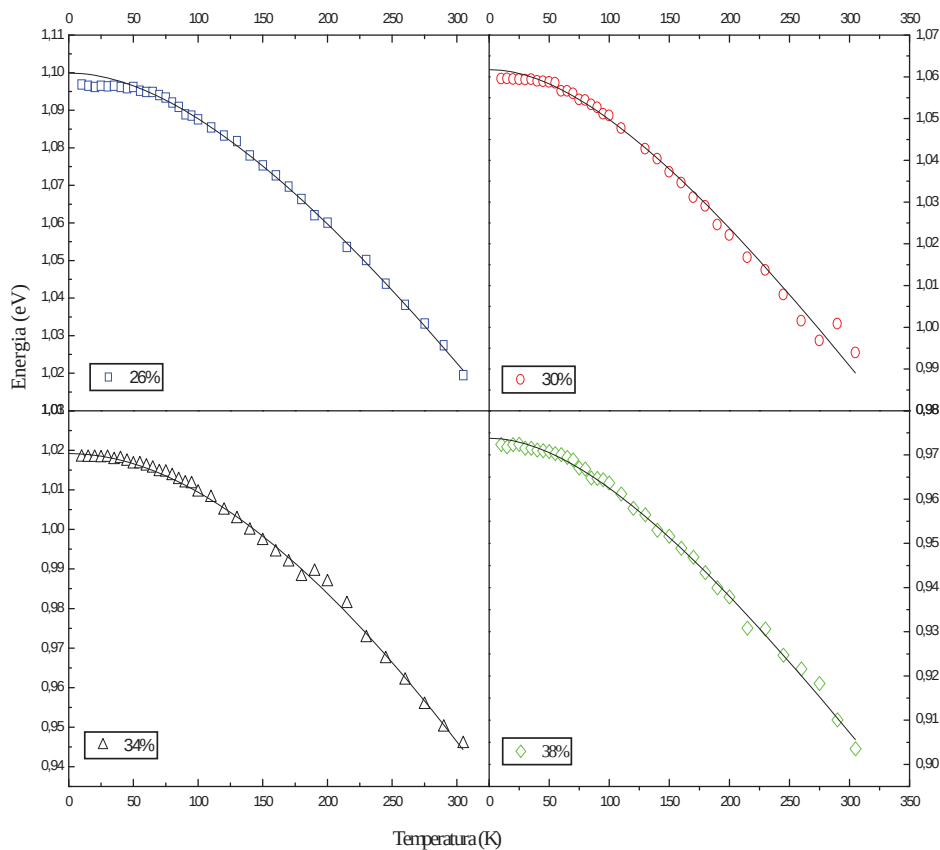
Os valores utilizados para a curva estão na tabela 7. Fonte: próprio autor.

Tabela 7 – Melhores valores obtidos para α , β' , E_0 e a E_{loc} (discrepância entre a curva teórica e os dados experimentais) para amostras crescidas a 400°C.

T _{crescimento} =400°C					
Concentração de Índio					
(%)	α (10 ⁻⁴ eV)	β' (K)	E_0 (eV)	E_{loc} (meV)	
26	6,5	480	1,1000	3,42	
30	5,6	391	1,0620	5,91	
34	5,5	394	1,0200	5,76	
38	6,3	566	0,9489	10,89	

Fonte: próprio autor.

Figura 40 – Gráfico de Varshini para amostras crescidas a temperatura de 400°C e recozidas, com diferentes concentrações de Índio.



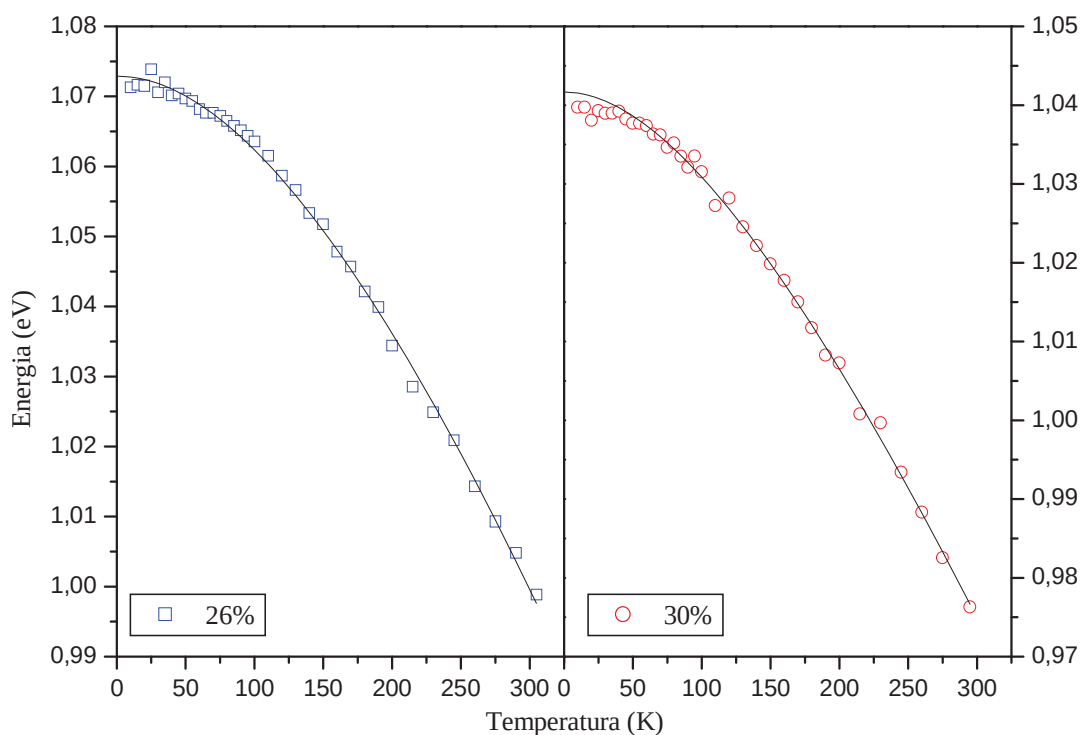
Os valores utilizados para a curva estão na tabela 8. Fonte: próprio autor.

Tabela 8 – Melhores valores obtidos para α , β' , E_0 e a E_{loc} (discrepância entre a curva teórica e os dados experimentais) para amostras crescidas a 400°C e recozidas.

T _{crescimento} =400°C Recozidas					
Concentração de Índio					
(%)	α (10 ⁻⁴ eV)	β' (K)	E_0 (eV)	E_{loc} (meV)	
26	5,8	378	1,0999	3,1	
30	4,6	288	1,0617	2,4	
34	9,4	861	1,0192	~ 0	
38	4,3	280	0,9738	1,59	

Fonte: próprio autor.

Figura 41 – Gráfico de Varshini para amostras crescidas a temperatura de 430°C, com diferentes concentrações de Índio.



Os valores utilizados para a curva estão na tabela 9. Fonte: próprio autor.

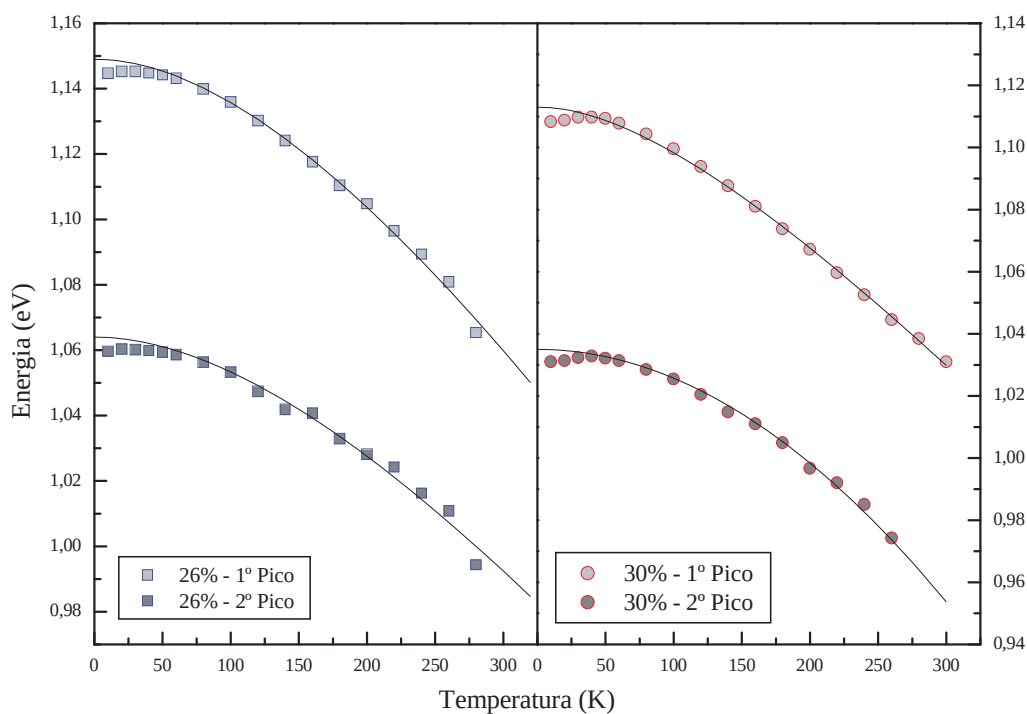
Tabela 9 – Melhores valores obtidos para α , β' , E_0 e a E_{loc} (discrepância entre a curva teórica e os dados experimentais) para amostras crescidas a 430°C.

T _{crescimento} =430°C				
Concentração de Índio				
(%)	α (10^{-4} eV)	β' (K)	E_0 (eV)	E_{loc} (meV)
26	7,2	578	1,0729	1,73
30	4,7	337	1,0417	3,08

Fonte: próprio autor.

A equação de Varshini é uma equação empírica que descreve o comportamento aproximado da banda proibida de um semiconductor em função da temperatura. Para um material binário da família III-V (Al, Ga, In)-(N, P, As), os valores das constantes α e β' são de aproximadamente 10^{-4} eV/K e centenas de K, respectivamente, ou seja, os valores obtidos estão próximos, ou muito próximos, dos valores esperados.

Figura 42 – Gráfico de Varshini para amostras crescidas a temperatura de 430°C e recozidas, com diferentes concentrações de Índio.



Os valores utilizados para a curva estão na tabela 10. Fonte: próprio autor.

A equação de Varshini descreve o comportamento volumétrico do material, de modo que, nenhum fator de confinamento ou de localização (armadilhamento de portadores ou de éxcitons em flutuações de potenciais) são levados em conta por essa teoria. É de se esperar que este modelo descreva os dados experimentais para as condições em que não haja qualquer tipo de localização. Isto acontece quando as transições passam de éxcitons (livres ou ligados) para transição do tipo banda a banda (ou portadores livres). De acordo com os resultados de FWHM (em função da temperatura), isto ocorre para temperaturas em torno de 100K onde os dados experimentais cruzam a curva $1,8K_B T$. Desta forma, ao observar as figuras 39 a 42, isto realmente acontece: há um excelente acordo entre os dados experimentais e o esperado pelo modelo de Varshini.

A discrepância observada para baixa temperatura (principalmente para as amostras crescidas a temperatura de 400°C e que não sofreram o tratamento térmico) está associada a algum tipo de localização e a maior diferença em energia entre os dados experimentais, em relação à curva de Varshini, resulta nesta energia de localização (E_{loc}). Pela tabela 7 observa-

se que este valor aumenta com o aumento da composição de Índio. Isto poderia estar ligado a um aumento da rugosidade da interface devido ao aumento das tensões na interface. Isto está mais ou menos confirmado pelo brusco aumento desta energia para a amostra de 34% no qual, é sabido que se trata de uma amostra em início de relaxação de tensões.

Tabela 10 – Melhores valores obtidos para α , β' , E_0 e E_{loc} (discrepância entre a curva teórica e os dados experimentais) para amostras crescidas a 430°C.

T _{crescimento} =430°C – Recozida								
Concentração de Índio (%)	α(10 ⁻⁴ eV)		β' (K)		E ₀ (eV)		E _{loc} (meV)	
	1ºPico	2ºPico	1ºPico	2ºPico	1ºPico	2ºPico	1ºPico	2ºPico
26	84,7	99,4	8336	12005	1,73	1,0597	1,87	2,03
30	5	68,7	240	7300	1,1130	1,0350	4,5	3,9

Fonte: próprio autor.

Com o recozimento (figuras 40 e 42 e tabelas 8 e 10), podemos perceber que ocorre uma redução na energia de localização. Esse comportamento indica que houve uma melhora na qualidade cristalina das amostras ou da interface (SHIRATAKA; KONDON; KITATANI, 2001; 2002).

3.5 Energia de Ativação

Nesta seção, será discutido a dinâmica de portadores associados ao poço quântico das amostras para diferentes concentrações de Índio. A dependência da intensidade integrada da emissão de fotoluminescência pela temperatura será mostrada num gráfico do tipo Arrhenius, em função do inverso da temperatura. O modelo de fuga de portadores que foi utilizado para ajustar os resultados experimentais, baseia-se na solução da equação de taxas em um modelo simples de dois níveis (LAMBKIN et al., 1990; VENING; DUNSTAN; HOMEWOOD, 1993; BOTHA; LEITCH, 1994).

De acordo com o gráfico de Arrhenius das amostras para baixas temperaturas, a intensidade integrada da emissão de fotoluminescência permanece constante. Para temperaturas intermediárias, a intensidade cai bruscamente e para altas temperaturas, a intensidade permanece caindo de forma linear. A porção linear para altas temperaturas é de

suma importância, uma vez que corresponde ao mecanismo termicamente ativado, isto é, a fuga de portadores do poço para a barreira e a subsequente recombinação na barreira. O coeficiente angular da porção linear da curva fornece a energia de ativação dos portadores do poço quântico para a barreira (LAMBKIN et al., 1990).

3.5.1 Teoria para a Fuga de Portadores

O modelo para a fuga de portadores baseia-se na equação de fluxo e está esquematizado na figura 43, no qual n e m são as populações dos pares elétrons-buracos em cada um dos dois níveis, P é a taxa de excitação, R a taxa de perda radiativa, R' a taxa de perda não radiativa, e U é a taxa de captura de portadores pela barreira ou pelo poço. A recaptura de portadores pela barreira está associada ao fator de Boltzmann e será explicada abaixo.

Com esse modelo, pode-se inferir que a excitação forma par elétron-buraco na barreira de GaAs (BOTHÁ; LEITCH, 1994). Parte da população se recombina não radiativamente e parte é transferida para o poço quântico. No poço, parte da população se recombina radiativamente, dando origem ao sinal de PL e parte é recapturada ou emitida termicamente para a barreira. O controle das populações n e m acontecem pelo armadilhamento e desarmadilhamento térmico (MARTINI et al., 2001).

Pode-se escrever as equações de taxa para as duas populações e na condição de equilíbrio, as duas equações devem ser iguais a zero:

$$\frac{dn}{dt} = P - (U + R')n + U\beta m = 0. \quad (24)$$

$$\frac{dm}{dt} = Un - (U\beta + R)m = 0. \quad (25)$$

Resolvendo simultaneamente essas duas equações, a intensidade integrada da emissão de PL para o poço é dada por:

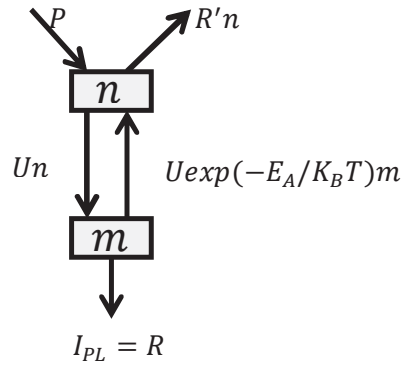
$$I = Rm = \frac{1}{1 + A\beta}. \quad (26)$$

Onde, A = constante que não depende da temperatura e

$$\beta = \exp\left(\frac{-E_A}{K_B T}\right). \quad (27)$$

A dependência dessa curva está vinculada ao fator de Boltzmann β . No qual E_A é a energia térmica de ativação, K_B é a constante de Boltzmann e, T a temperatura. Ao ajustar os dados experimentais com a equação 26, observa-se que para altas e baixas temperaturas, há um bom ajuste entre a teoria e os dados experimentais como pode-se observar na figura 44.

Figura 43 – Esquema do modelo de taxa para dinâmica de fuga de portadores.



Onde: n e m são as populações dos pares elétrons-buracos em cada um dos dois níveis, P é a taxa de excitação, R a taxa de perda radiativa, R' a taxa de perda não radiativa, e U é a taxa de captura de portadores pela barreira ou pelo poço. Fonte: adaptado de (VENING; DUNSTAN; HOMEWOOD, 1993).

Figura 44 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C para a concentração de 38% de Índio.

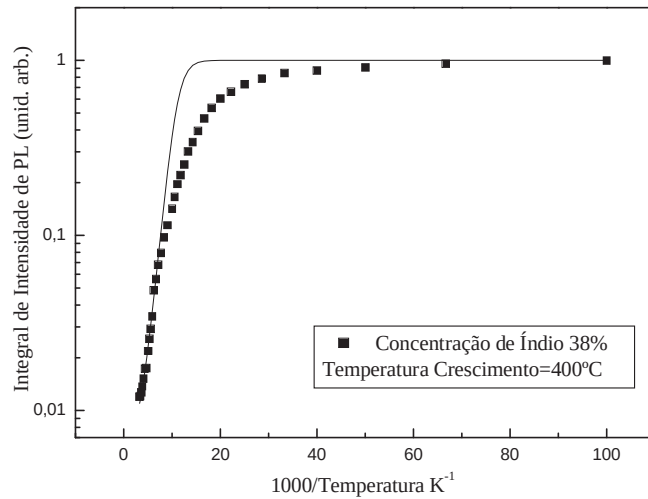


Gráfico concorda com os dados teóricos para altas e baixas temperaturas, entretanto para temperaturas intermediárias não teve acordo entre teoria e experimental. Fonte: próprio autor.

Já para as temperaturas intermediárias ($50 < T < 150 \text{ K}$) esse ajuste não é bom. Entretanto, pode-se determinar a energia de ativação térmica pela porção linear da região de altas temperaturas. Calculou-se a energia de ativação (E_A) através da inclinação da reta. Essa consideração foi encontrada e realizada em todas as amostras analisadas.

A região linear do gráfico de Arrhenius está relacionada à energia de ativação dos portadores mais confinados. Eles necessitam de maiores energias para poderem vencer a barreira de potencial do poço e se tornarem livres. Já na região de temperaturas entre $50 < T < 150 \text{ K}$ da curva de Arrhenius, ocorre a energia de ativação de portadores menos confinados que podem ser éxcitons armadilhados ou portadores livres em potenciais de flutuações oriundos de regiões de potenciais localizados nas amostras (SHIRAKATA; KONDON; KITATANI, 2002; LAI et al., 2006;)

Para calcular a contribuição deste tipo de desarmadilhamento, colocou-se nas equações de taxa este novo fator para os portadores menos confinados. Esse modelo é um simples ajuste no modelo teórico abordado anteriormente, adicionando uma taxa de desarmadilhamento $U_1\beta_1$ para os portadores menos confinados (BOTHÁ; LEITCH, 1994):

$$\beta_1 = \exp\left(\frac{-E_B}{K_B T}\right). \quad (28)$$

Onde E_B é definido como a energia de confinamento dos portadores e U_1 é associado agora como a constante dessa taxa. Agora a equação da taxa será dada por:

$$\frac{dn}{dt} = P - (U + R')n + U\beta m = 0 \quad (29)$$

e,

$$\frac{dm}{dt} = Un - (U\beta + U_1\beta_1 R)m = 0. \quad (30)$$

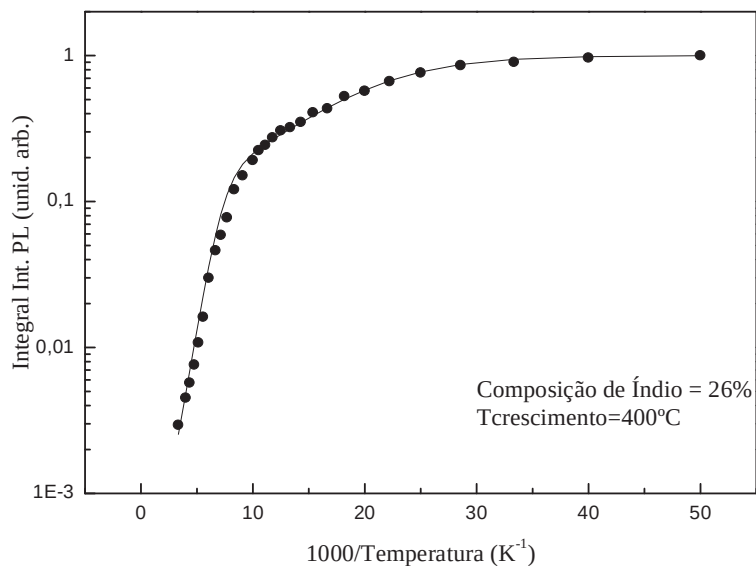
Resolvendo essas duas equações simultaneamente, tem-se que a intensidade integrada de PL é dada por:

$$I = Rm = \frac{1}{1 + B\beta_1 + A\beta}. \quad (31)$$

Novamente A e B são constantes que não dependem da temperatura.

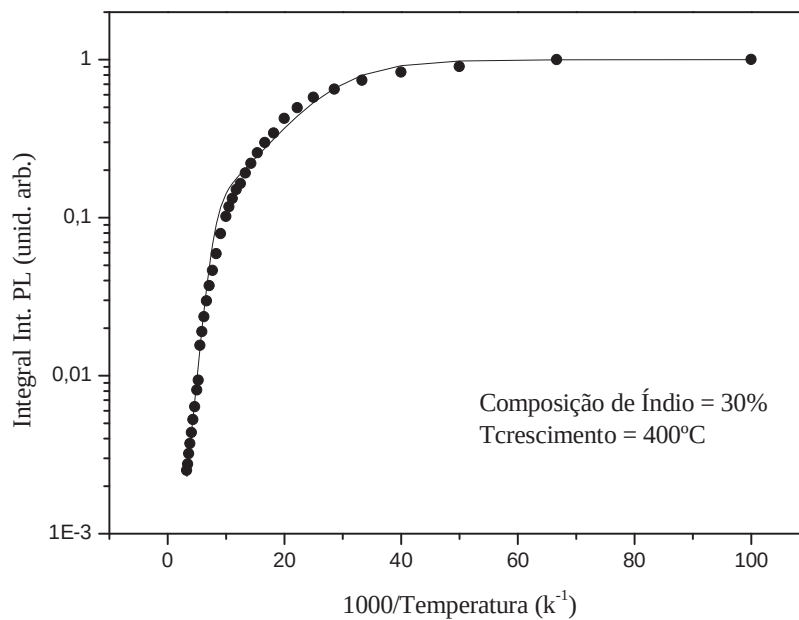
Os resultados experimentais, com o ajuste teórico e usando a equação 31 encontram-se nas figuras 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55 e 56.

Figura 45 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C para a concentração de 26% de Índio.



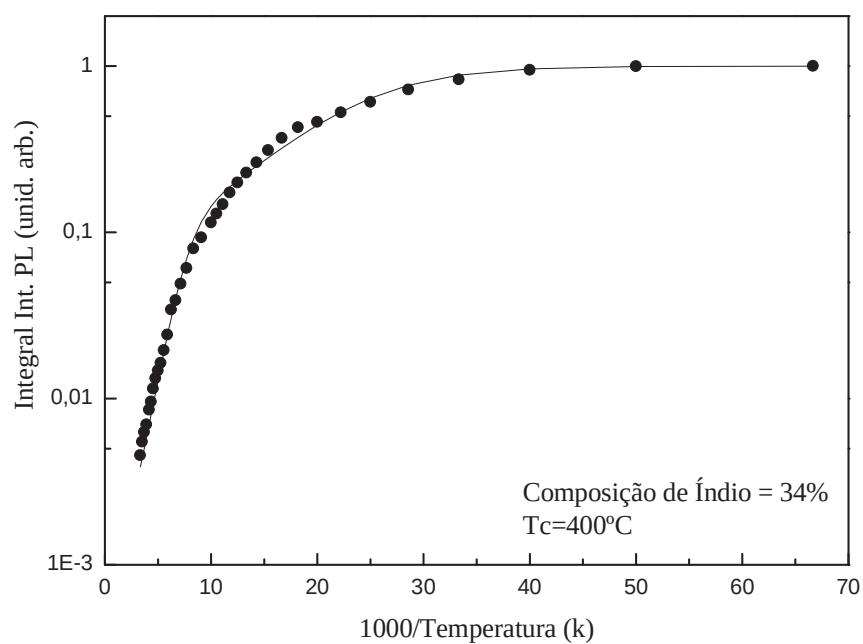
Fonte: próprio autor.

Figura 46 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C para a concentração de 30% de Índio.



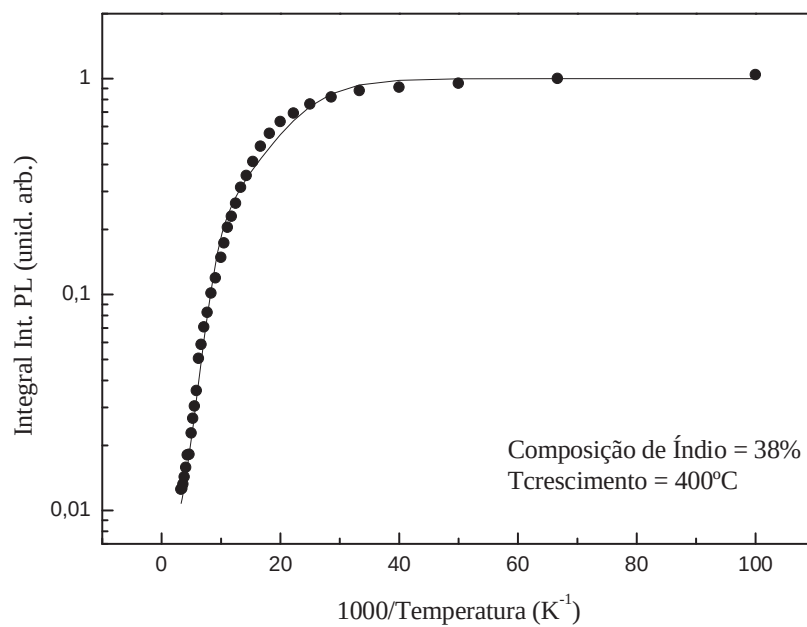
Fonte: próprio autor.

Figura 47 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C para a concentração de 34% de Índio.



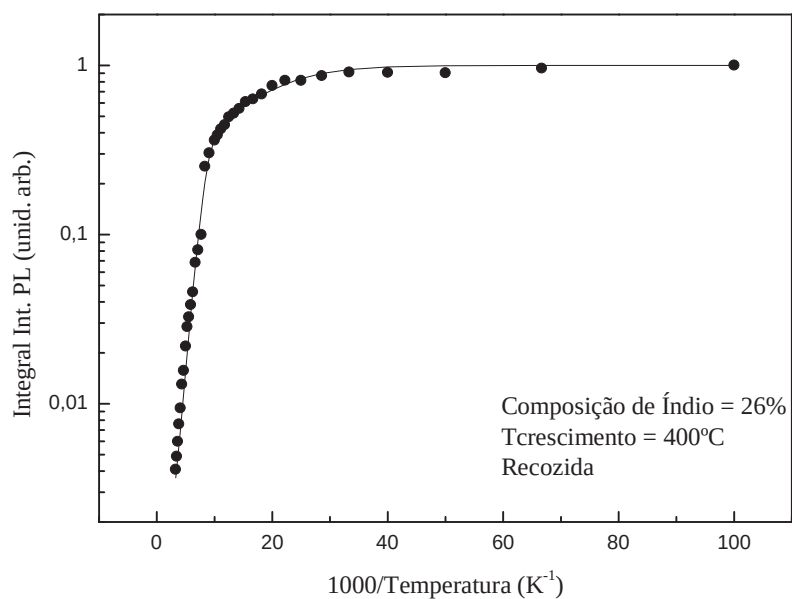
Fonte: próprio autor.

Figura 48 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C para a concentração de 38% de Índio.



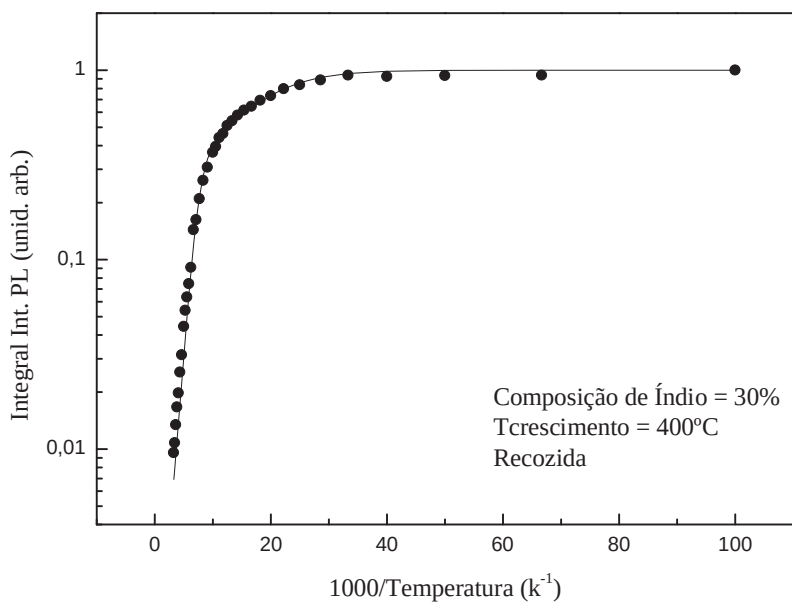
Fonte: próprio autor.

Figura 49 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C e recozida para a concentração de 26% de Índio.



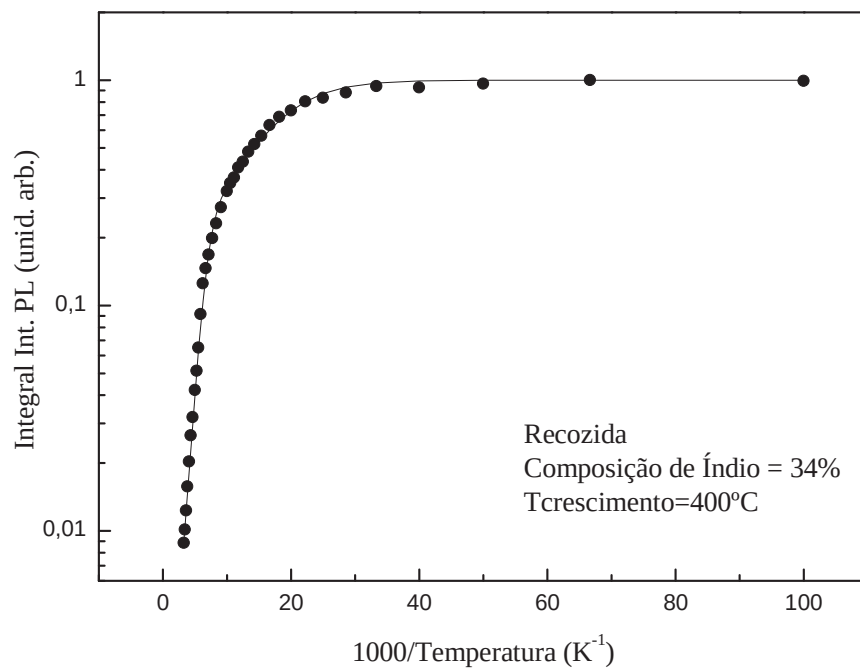
Fonte: próprio autor.

Figura 50 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C e recozida para a concentração de 30% de Índio.



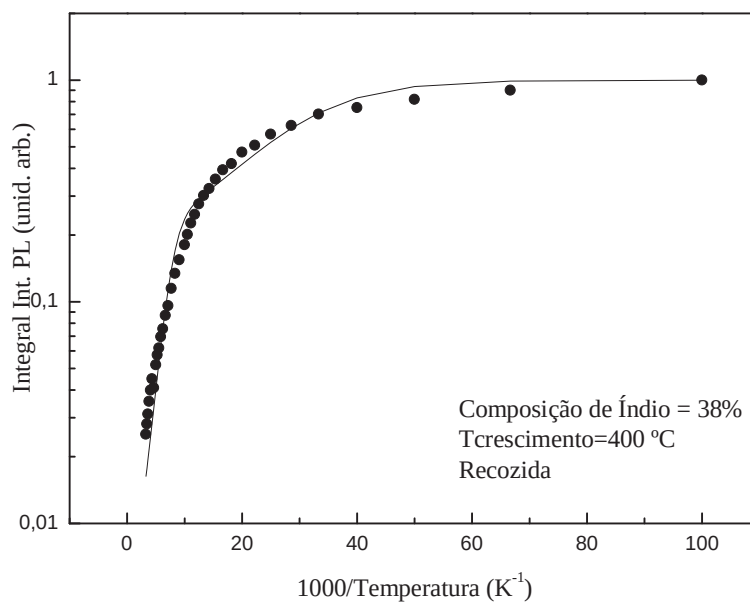
Fonte: próprio autor.

Figura 51 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C e recozida para a concentração de 34% de Índio.



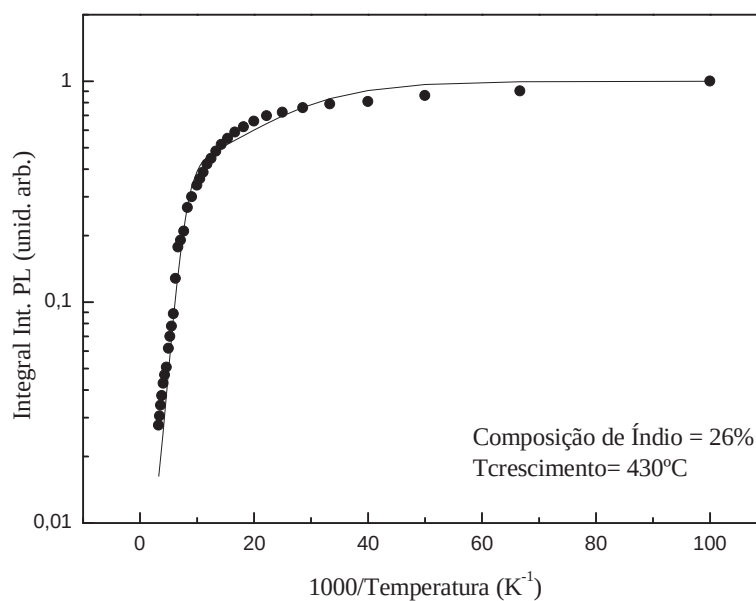
Fonte: próprio autor.

Figura 52– Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 400°C e recozida para a concentração de 38% de Índio.



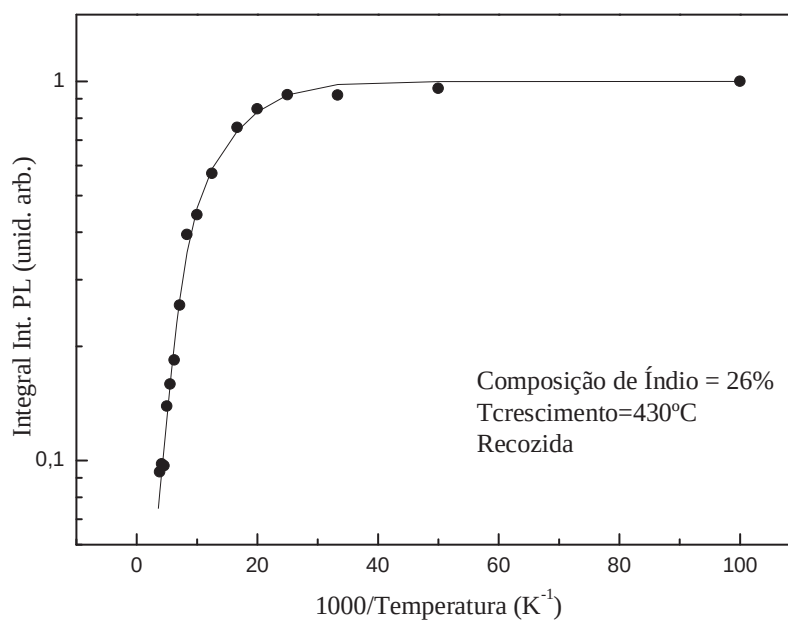
Fonte: próprio autor.

Figura 53 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 430°C para a concentração de 26% de Índio.



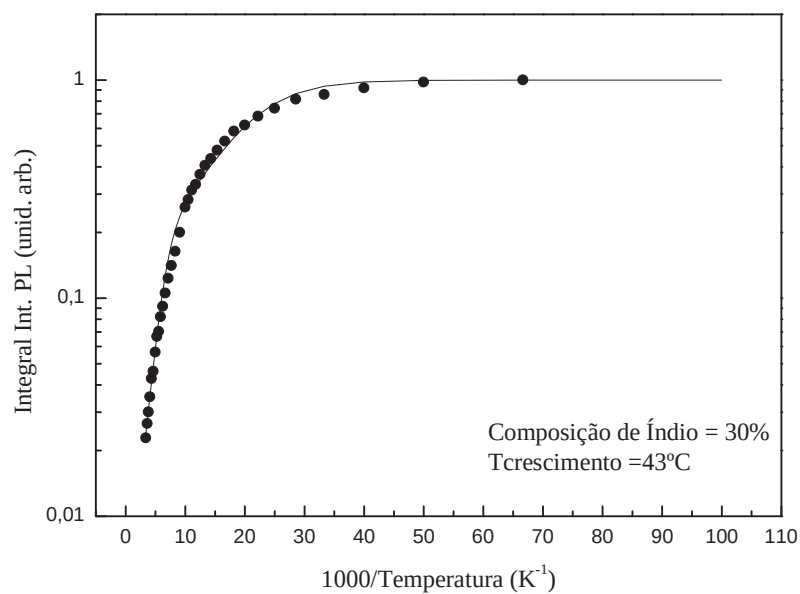
Fonte: próprio autor.

Figura 54 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 430°C e recozida para a concentração de 26% de Índio.



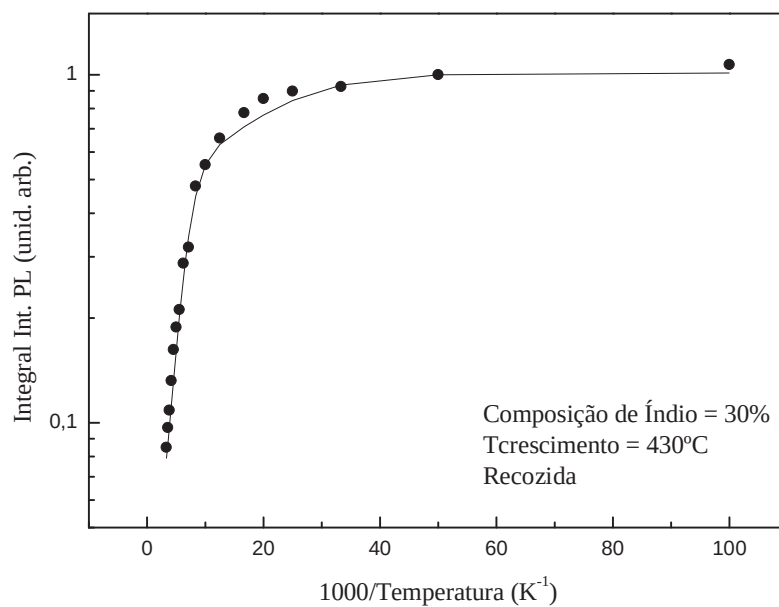
Fonte: próprio autor.

Figura 55 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 430°C para a concentração de 30% de Índio.



Fonte: próprio autor.

Figura 56 – Gráfico de Arrhenius para amostra crescida a 430°C e recozida para a concentração de 30% de Índio.



Fonte: próprio autor.

Tabela 11 – Energia de ativação para portadores mais confinados e de portadores menos confinados para temperatura de crescimento de 400°C.

Temperatura de Crescimento 400°C				
Concentração Índio	E_A (eV)	E_B (eV)	Recozida	
			E_A (eV)	E_B (eV)
26%	0.110	0.0194	0.096	0.0158
30%	0.096	0.0157	0.100	0.0174
34%	0.087	0.0179	0.103	0.0199
38%	0.079	0.0224	0.072	0.0113

Fonte: próprio autor.

Tabela 12– Energia de ativação para portadores mais confinados e de portadores menos confinados para temperatura de crescimento de 430°C.

Temperatura de Crescimento 430°C				
Concentração Índio	E_A (eV)	E_B (eV)	Recozida	
			E_A (eV)	E_B (eV)
26%	0.087	0.0111	0.0641	0.0188
30%	0.080	0.0178	0.0800	0.0148

Fonte: próprio autor.

Observando as figuras, pode-se notar que a introdução de um novo fator de fuga de portadores provocou um bom ajuste entre a curva teórica com os dados experimentais. Os resultados obtidos para a energia de ativação (E_A) e para a energia de ativação de portadores menos confinados (E_B) encontram-se na tabela 11 para amostras crescidas a 400°C e na tabela 12 para amostras crescidas a temperatura de 430°C.

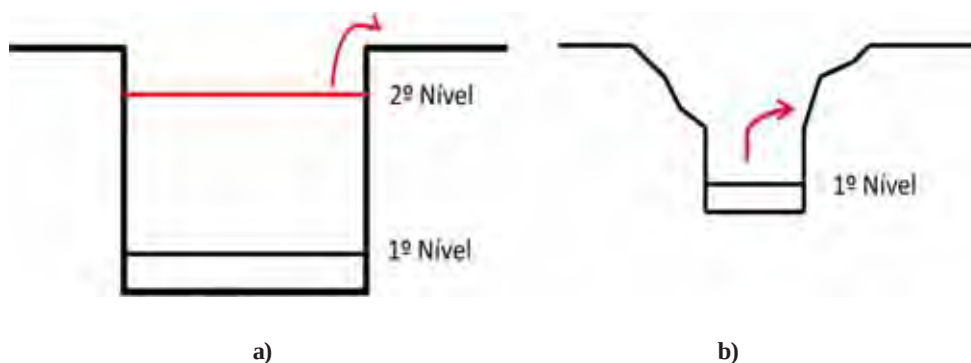
Uma primeira análise do comportamento da intensidade integrada da emissão de PL em função da temperatura é o fato de que a intensidade entre a menor temperatura e a temperatura ambiente diminui em torno de 100 vezes. Esse fato sugere que a amostra tem uma ótima eficiência e boa qualidade estrutural (SHIRAKATA; KONDON; KITATANI, 2002). Outro aspecto importante diz respeito à energia de ativação da fuga de portadores que está em torno de 100 meV em todas as amostras analisadas, tanto as tratadas termicamente como as não tratadas.

Este resultado é muito importante porque pode-se descartar qualquer perda de portadores por reemissão para as barreiras. Este processo necessitaria de uma energia de ativação de aproximadamente 300 a 400 meV que é aproximadamente a profundidade do

poço quântico das amostras. Desta forma, acredita-se que a fuga de portadores esteja ligada a algum tipo de defeito ou outro nível de energia intermediário. Essa hipótese está esquematizada na figura 57. A figura 57 (a) representa a fuga a partir de outro nível de energia (2º nível) e (b) esquematiza o processo de perda de portadores assistido por defeito.

O fato da energia de ativação ser maior para amostras cuja concentração de Índio é menor acontece devido a menores acúmulos de defeitos e menores tensões na interface do poço quântico. Para E_B , o pequeno valor de energia de ativação está associado a éxcitons armadilhados ou pela termalização de portadores a partir de regiões de potenciais localizados, oriundos de flutuações dos poços quânticos. Isso sugere que o processo de emissão é limitado por uma taxa de espalhamentos de éxcitons (que leva a dissociação dos éxcitons) (BOTHÁ; LEITCH, 1994).

Figura 57– Hipóteses para os processos de perda de portadores.



Em a) emissão por outro nível de energia. Em b) assistido por um defeito. Fonte: próprio autor.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho tomou como base a análise de espectros de fotoluminescência. Essa análise, além de permitir discussões sobre as propriedades ópticas de poços quânticos de InGaAsN/GaAs, podem permitir discussões sobre as propriedades morfológicas. As ligas foram obtidas através do crescimento por Epitaxia de Feixe Molecular (MBE- *Molecular Beam Epitaxy*), no qual foram utilizadas duas temperaturas de crescimento das amostras: 400° e 430°C. As amostras foram crescidas com diferentes concentrações de Índio (26%, 30%, 34%, 38%, 43%) na liga com a finalidade de observar os efeitos para cada concentração. As amostras foram tratadas termicamente com o objetivo de obter os efeitos desse processo sobre a liga. No primeiro capítulo foi feita a introdução geral; no segundo capítulo, foram analisados as características morfológicas, como a espessura crítica; no terceiro capítulo, foram feitas análises sobre as propriedades ópticas.

Os quatro modelos estudados para espessura crítica foram: Voisin, People e Bean, Matthews e Blakslee e Tomić e O'Reilly. Infelizmente, os modelos de Voisin e Matthews e Blakslee mostraram-se subestimados comparando-os com os dados experimentais, enquanto que o modelo de People e Bean mostrou-se superestimado. O modelo que melhor se adequou aos resultados experimentais foi de Tomić e O'Reilly. Infere-se isso, por se tratar de uma análise volumétrica, e pode ocorrer ou não flutuações na concentração de Índio de uma região para outra, fato comprovado pela amostra de 38% onde nessa amostra foi observado uma fase de transição entre relaxação e tensão. Não se sabe qual seria a faixa de variação na concentração de Índio que provoca essa fase de transição entre tensão e relaxação. Outro fator, talvez o mais importante, é que o modelo de Tomić e O'Reilly prevê a relaxação para a amostra de 43%, uma vez que esse modelo prediz que para concentrações acima de 41% estariam relaxadas.

A menor temperatura de crescimento promoveu menor difusão dos átomos levando a duas composições GaAs + InN. Para a temperatura de 430°C, fornece mais energia térmica e os átomos de Nitrogênio tem mais energia para difundirem-se e, com isso, a composição de GaN + InAs é favorecida, entretanto, essa composição promove muita tensão na rede. A menor temperatura de crescimento mostra-se adequada para alcançar melhores configurações morfológicas e diminuição da tensão nas amostras. Isso é comprovado pelas amostras com temperaturas de 38% de Índio que, para temperatura de crescimento maior (430°C) está

totalmente relaxada, enquanto que para temperatura menor (400°) encontra-se numa fase de transição entre relaxação/tensão.

O tratamento térmico mostrou-se eficaz apenas para amostras crescidas a 400°C e com concentração de 38%, pois promoveu a homogeneização de Índio na amostra e a diminuição da tensão dessa amostra. Isso foi observado pelo *blueshift* do pico de emissão de energia em fotoluminescência para essa amostra. Nenhum efeito importante foi notado para as demais amostras crescidas com a mesma temperatura. Para as amostras crescidas a 430°C o tratamento térmico promoveu a segregação de duas fases de Índio: uma de menor e outra de maior concentração de Índio. Isso provavelmente esteja vinculado a saída não homogênea dos átomos de Índio do poço.

Para o mecanismo de recombinação observou-se para todas as amostras, com diferentes temperaturas de crescimento e tratadas termicamente, o mesmo mecanismo de recombinação sendo puramente excitônico indicando que as amostras estão bem eficientes.

Um fato incomum ocorreu com a variação da temperatura de fotoluminescência a partir de 8,5 K até aproximadamente 70K: o *blueshift* dos picos de energia de emissão de fotoluminescência. Acredita-se que esse efeito ocorreu pela não homogeneidade na concentração de Índio em todas as amostras. Com o aumento da temperatura (>100K), ocorreu o *redshift* dos picos de energia de emissão de fotoluminescência comum a semicondutores. Com o tratamento térmico, esse efeito para amostras crescidas a 400°C, deixou de ocorrer, entretanto, para temperatura de crescimento de 430°C, promoveu a segregação em duas fases com concentrações diferentes de Índio para cada fase. Esse fato foi observado pelo aparecimento de dois picos de energia de emissão de fotoluminescência.

Com a análise pelo modelo de Varshni viu-se que para menores temperaturas (<100K), há uma discrepância (oriunda de um tipo de localização) entre os dados experimentais e teóricos. Para FWHM, há duas transições diferentes: para temperaturas maiores que 100K a transição é de banda a banda; já para temperaturas menores que 100K, ocorreu um outro tipo de emissão. Esse resultado está de acordo com o encontrado por Varshni.

Com o cálculo para energia de ativação, observou-se duas energias de ativação: uma para portadores menos confinados e outra para o processo de fuga de portadores mais confinados. Para a primeira, obteve-se valores de 6-11meV; para a segunda, obteve-se valores

em torno de 100meV em todas as amostras. Dessa forma, descarta-se qualquer tipo de perda de portadores por reemissão para a barreira, pois esse processo necessitaria de 300-400meV. Assim, acredita-se que o processo de fuga esteja associado a defeitos ou a níveis de energia em estados superiores ao estado fundamental do poço quântico (exemplo, 2º nível de energia).

Por fim, como o foco desse trabalho era estudar as propriedades ópticas dessa liga para aplicação em dispositivos optoeletrônicos com emissão próxima de 1.3 μ m (~0.95eV), observou-se que as amostras que tiveram energia de emissão próximas a 0.95eV em temperatura ambiente e que possuem boa qualidade estrutural, foram as amostras crescidas a 400°C com 34% de concentração de índio, tanto para a amostra que foi como a que não foi tratada termicamente.

REFERÊNCIAS

ALBRECHT, M. et al.. Effect of annealing on the In and N distribution in InGaAsN quantum wells. **Applied Physics Letters**, New York, v. 81, n. 15, p.2719-2721, 2002.

ARTHUR, J. R.. Molecular beam epitaxy. **Surface Science**, Amsterdam, v. 500, p.189-217, 2002.

BASTARD, G.. **Wave Mechanics Applied to semiconductor heterostructures**.:Wiley-Interscience, 1991. Cap. 2, p. 31-49

BOTHA, J. R.; LEITCH, A. W. R.. Thermally activated carrier escape mechanisms from In_xGa_{1-x}As/GaAs quantum wells. **Physical Review B**, New York, v. 50, p.18147-18152, 15 dez. 1994.

CARRON, R. et al.. Dilute nitride InGaAsN/GaAs V-groove quantum wires emitting at 1.3μm wavelength at room temperature. **Applied Physics Letters**, v. 99, New York, p.101017, 2011.

Correios de Macau. **Fibras Ópticas**. Disponível em: <http://macao.communications.museum/por/exhibition/secondfloor/moreinfo/2_8_3_OpticalFibres.html>. Acesso em: 9 dez. 2011.

DUBOZ, J-Y.. Energy levels and intersubband transitions in InGaAsN/AlGaAs quantum wells. **Physical Review B**, New York, v. 75, p.045327, 2007.

DUBOZ, J-Y et al.. Infrared detectors based on InGaAsN/GaAs intersubband transitions. **Applied Physics Letters**, New York, v. 94, p.022103, 2009.

FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M.. Semicondutores. In: FEYNMAN, R.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M.. **Lições de física de Feynman: Volume III**. Porto Alegre: Bookman, 2008. Cap. 14, p. 14-1 - 14-13.

FRIEDMAN, D.j. et al.. 1eV solar cells with GaInNAs active layer. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 195, p.409-415, 1998.

GALLO, P. et al. Integration of site-controlled pyramidal quantum dots and photonic crystal membrane cavities. **Applied Physics Letters**, New York, v. 92, p.263101, 2008.

GRENOUILLET, L. et al.. Evidence of strong carrier localization below 100K in a GaInNAs/GaAs single quantum well. **Applied Physics Letters**, New York, v. 76, n. 16, p.2241-2243, 2000.

HULL, R.; BEAN, J. C.. PRINCIPLES AND CONCEPTS OF STRAINED-LAYER EPITAXY. In: PEARSALL, T. P. (Comp.). **Strained-Layer Superlattices: Materials Science and Technology**. New York: Academic Press, I N C., 1991. Cap. 1, p. 26-34.

IVANOVA, L. et al.. Nitrogen-induced intermixing of InAsN quantum dots with the GaAs matrix. **Applied Physics Letters**, New York, v. 92, p.203101, 2008.

JIN, S.; ZHENG, Y.; LI, A.. Characterization of photoluminescence intensity and efficiency of free excitons in semiconductor quantum well structures. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 82, n. 8, p.3870-3873, 1997.

JOYCE, B. A.. Molecular beam epitaxy. **Rep. Prog. Phys**, Bristol, v. 48, p. 1637-1697, 1985.

KOMSA, H-P; AROLA, E; RANTALA, T. T. Band offset of InGaAs(N) /GaAs interfaces from first principles. **Applied Physics Letters**, New York, v. 92, New York, p.262101, 2008.

KONDON, M. et al.. GaInAsN: A novel Material for Long-Wavelength-Range Laser Diodes with Excellent High-Temperature Performance. **Jpn. J. Appl. Phys**, Tokyo, v. 35, n. 1, p.1273-1275, 8 nov. 1995.

KUDRAWIEC, R. et al.. Explanation of annealing-induced blueshift of the optical transitions in GaInAsN/GaAs quantum wells. **Applied Physics Letters**, New York, v. 83, New York, p.2772-2774, 2003.

LAI, F.-I. et al.. Effect of nitrogen contents on the temperature dependence of photoluminescence in InGaAsN/GaAs single quantum wells. **J. Vac. Sci. Technol. A**, New York, v. 24, n. 4, p.1223-1227, 2006.

LAMBKIN, J. D. et al.. Thermal quenching of the photoluminescence of InGaAs/GaAs and InGaAs/AlGaAs strained-layer quantum wells. **Applied Physics Letters**, New York, v. 57, p.1986-1988, 5 nov. 1990

LIU, H. F. et al.. Anneal effects on optical and structural properties of 1.3- μm GaInNAs/GaAs quantum wells samples capped with dielectric layers. **Applied Physics Letters**, New York, v. 84, p.478, 2004.

LIU, H. F.; XIANG, N.. Influence of GaNAs strain-compensation layers on the optical properties of GaIn(N)As/GaAs quantum wells upon annealing. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 99, p.053508, 2006.

LIU, H. F.; DIXIT, V.; XIANG, N.. Anneal-induced interdiffusion in 1.3- μm GaInNAs/GaAs quantum wells structures grown by molecular-beam epitaxy. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 99, p.013503, 2006.

LIU, H. Y. et al.. Effects of growth temperature on the structural and optical properties of 1.6 μm GaInNAs/GaAs multiple quantum wells. **Applied Physics Letters**, New York, v. 88, p.191907, 2006.

MARTINI, S. 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**, New York, v. 90, n. 5, p.2280-2289, 2001.

MARTINI, Sandro. **Estudo da Segregação de Índio em Camadas Epitaxiais de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Crescidas sobre Substratos de GaAs(001)**. 2002. 137 f. Dissertação (Doutor) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002

MATTHEWS, J. W.; BLAKESLEE, A. E.. Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 27, p.118-125, 1974

MATTHEWS, J. W.. Defects associated with the accommodation of misfit between crystals. **J. Vac. Sci. Technol.**, New York, v. 12, p.126-133, 1975.

PAN, Z. et al.. Conduction band offset and electron effective mass in GaInNAs/GaAs quantum-well structures with low nitrogen concentration. **Applied Physics Letters**, New York, v. 78, n. 15, p.2217-2219, 9 abr. 2001.

PAVALESCU, E.-M. et al.. Growth-temperature-dependent (self-)annealing-induced blueshift of photoluminescence from 1.3 μm GaInNAs/GaAs quantum wells. **Applied Physics Letters**, New York, v. 83, n. 8, p.1497-2000, 6 out. 2003.

PEOPLE, R.; BEAN, J. C.. Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures. **Applied Physics Letters**, New York, v. 47, n. 3, p.322-324, 1985.

PINAULT, M.-A.; TOURNIÉ, E.. On the origin of carrier localization in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ quantum wells. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 11, p.1562-1564, 2001.

POLIMENI, A. et al.. Effect of temperature on the optical properties of (InGa)(AsN)/GaAs single quantum wells. **Applied Physics Letters**, New York, v. 77, n. 18, p.2870-2872, 2000.

REYES, D. F. et al.. Inhibition of In desorption in diluted nitride InAsN quantum dots. **Applied Physics Letters**, New York, v. 98, p.071910, 2011.

RUDNO-RUDZISKI, 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.

SHIRAKATA, S.; KONDOW, M.; KITATANI, T.. Photoluminescence and photoreflectance of GaInNAs single quantum wells. **Applied Physics Letters**, New York, v. 79, n. 1, p.54-56, 2001.

SHIRAKATA, S.; KONDOW, M.; KITATANI, T.. Temperature-dependence photoluminescence of high-quality GaInNAs single quantum wells. **Applied Physics Letters**, New York, v. 80, n. 12, p.2087-2089, 2002.

SINGH, J.; BAJAJ, K. K.; CHAUDHURI, S.. Theory of photoluminescence line shape due to interfacial quality in quantum well structures. **Applied Physics Letters**, New York, v. 44, n. 8, p.805-807, 1984.

SINGH, J.; BAJAJ, K. K.. Role of interface roughness and alloy disorder in photoluminescence in quantum-well structures. **Journal of Applied Physics**, New York, p. 5433-5437. 15 jun. 1985.

TOMIĆ, S.; O, E. P.. Optimization of Material Parameters in 1.3- μm InGaAsN-GaAs Lasers. **IEEE Photonics Technology Letters**, New York, v. 15, p.6-8, 2003.

TOMIĆ, S.. Electronic structure of $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs(N)}$ quantum dots by ten-band $k\cdot p$ theory. **Physical Review B**, New York, v. 73, p.125348, 2006.

VARSHINI, Y. P.. Temperatura 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 $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{AlGaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ multiple-quantum-well structures. **Physical Review B**, New York, v. 48, p.2412-2417, 15 jul. 1993.

VOISIN, 1988 apud O'REILLY, E. P.. Valence Band engineering in strained-layer structures. **Semicond. Sci. Technol.**, London, v. 4, p.121-137, 1989.

VURGAFTMAN, I. et al.. (In)GaAsN-based type-II "W" quantum-well lasers for emission at $\lambda=1.55\ \mu\text{m}$. **Applied Physics Letters**, New York, v. 83, n. 14, p.2742-2744, 6 out. 2003.

XIN, H. P. et al.. Observation of quantum dot-like behavior of GaInNAs in GaInNAs/GaAs quantum wells. **Applied Physics Letters**, New York, v. 74, n. 16, p.2337-2339, 1999.

YAMAGUCHI, M.. Conduction band offset and electron effective mass in GaInNAs/GaAs quantum-well structures with low nitrogen concentration. **Physica E**, Amsterdam, v. 14, p.84-90, 2002

YANG, X. et al.. Photoluminescence of as-grown and thermally annealed InGaAsN/GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy. **J. Vac. Sci. Technol. B**, New York, v. 17, n. 3, p.1144-1146, 1999