

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin**

Influência das Interfaces sobre as Propriedades Óticas de Poços Quânticos de GaInP/GaAs

Edson Laureto

Orientador:

Prof. Dr. Eliermes A. Meneses

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eliermes A. Meneses (presidente)

Prof. Dr. Edilson S. Silveira (UFPR)

Prof. Dr. Fernando Iikawa (Unicamp)

Prof. Dr. Flávio O. Plentz (UFMG)

Prof. Dr. Peter A. Schulz (Unicamp)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

L374i
ópticas de

Laureto, Edson
Influência das interfaces sobre as propriedades
poços quânticos de GaInp/GaAs / Edson Laureto. --
Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientador: Eliermes A. Meneses.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Interfaces (Ciências físicas). 2. Poços
quânticos.
3. Heteroestruturas. 4. Teoria dos excitons. I.
Meneses,
Eliermes Arraes de. II. Universidade Estadual de
Campinas.
Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Agradecimentos

À Ana, por estar incansavelmente ao meu lado durante todos esses anos, pelo amor e pelo carinho;

À minha família, pelo constante apoio e incentivo;

Ao Prof. Eliermes, pela dedicação e amizade demonstradas durante a realização deste trabalho;

Aos Profs. José Leonil Duarte, Ivan Frederico Lupiano Dias e José B. B. de Oliveira, pelo incentivo e confiança em meu trabalho;

Aos amigos do GPO e da APGF, pelas valiosas discussões (não só as profissionais...);

Aos Profs. Roberto Luzzi e Áurea R. de Vasconcelos, pelo interesse e discussões muito proveitosas;

Ao Jefferson Bettini (CBE) e ao Wilson Carvalho Jr. (MOCVD), pelo crescimento das amostras e pelas discussões, e também aos amigos Dr. Evaldo Ribeiro e Dr. Ayrton A. Bernussi, pela sempre pronta disponibilidade em ajudar;

Aos técnicos da central de criogenia do IFGW, ao Milton M. Tanabe e à Marilene D. G. Raposeiro, pelo suporte técnico e amizade;

À Universidade Estadual de Londrina e à Capes/PICDT, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho realizamos um estudo sobre a influência das interfaces nas propriedades óticas de poços quânticos de GaInP/GaAs, através de técnicas de espectroscopia ótica como fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE). As questões envolvidas na dinâmica de formação das interfaces entre GaInP e GaAs são investigadas em amostras crescidas pelos métodos de Epitaxia por Feixe Químico (CBE) e de Deposição por Vapor Químico de Organometálicos (MOCVD). Os resultados desta investigação mostram que as propriedades de emissão das heteroestruturas são profundamente dependentes do procedimento adotado durante a deposição das camadas, principalmente durante a troca entre as fontes dos elementos que formam os materiais. Para avaliar os efeitos da desordem estrutural causada pelas imperfeições de interface sobre os espectros óticos, foi desenvolvido um tratamento teórico para a luminescência dos poços quânticos, baseado em uma mecânica estatística não convencional. O resultado deste tratamento é uma expressão para a forma de linha da PL dependente de parâmetros, os quais contém informações relacionadas à estrutura das interfaces e ao estado termodinâmico dos portadores confinados no poço. A comparação entre os valores obtidos para estes parâmetros, através dos ajustes desta expressão às curvas experimentais, com os dados provenientes das medidas óticas, demonstram que a expressão descreve muito bem os aspectos qualitativos da luminescência em poços quânticos com interfaces rugosas. Por fim, realizamos um estudo sobre o comportamento dos espectros óticos com a variação da temperatura da medida, o qual, segundo previsões teóricas da literatura científica, podem apresentar “anomalias” vinculadas às imperfeições de interface. Nós observamos estes comportamentos anômalos em um conjunto de poços quânticos de GaInP/GaAs crescidos

sob condições idênticas, mas com diferentes larguras de poço, e verificamos que o comportamento anômalo se torna mais evidente à medida que a largura do poço diminui. Um modelo, baseado na suposição de termalização incompleta em baixas temperaturas de medida, é utilizado para explicar esses resultados experimentais.

ABSTRACT

This work is a study on the influence of the interfaces in the optical properties of GaInP/GaAs quantum wells through optical spectroscopy techniques such as photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE). The questions involved in the interface formation dynamics are investigated in samples grown by Chemical Beam Epitaxy (CBE) and Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) methods. The results of this investigation show that the emission properties of the heterostructures are strongly dependent on the procedure adopted during the layer deposition, particularly during the exchange between the element sources that form the materials. In order to evaluate the effects of the structural disorder caused by interface imperfections on the optical spectra, a theoretical treatment was developed for the quantum wells luminescence, based on a non-conventional statistical mechanics. This treatment results in an expression for the PL line shape, which depends on parameters that contain information related to the structure of the interfaces and to the thermodynamic state of the carriers confined in the well. The comparison between the obtained values for the parameters, through the experimental curves, along with the data collected from the optical measures, demonstrated that such expression describes well the qualitative aspects of the luminescence in the quantum wells with interface roughness. Finally we did a study on the behavior of the optical spectra with to variation of the measurement temperature, which, according to the theoretical predictions of the scientific literature, may present “anomalies” related to the imperfections of the interface. We noticed these anomalous behaviors in a group of GaInP/GaAs quantum wells grown under identical conditions, but with different well width, and

we verified that the anomalous behavior becomes clearer as the width of the well diminished. A model, based on the assumption of incomplete thermalization of the carriers at low temperature of measurement, is used to explain these experimental results.

ÍNDICE

Capítulo I – INTRODUÇÃO GERAL

I.1 - Aspectos gerais do trabalho	01
I.2 - Influência das rugosidades de interface nos espectros óticos: efeitos globais	03
I.3 - Motivações	08
I.4 - Objetivos	11
I.5 - Apresentação	12

Capítulo II – POÇOS QUÂNTICOS DE GaInP/GaAs - efeitos de interface

II.1 - Resumo	13
II.2 - Técnicas experimentais	14
II.3 - Amostras crescidas por CBE	15
II.4 - Amostras crescidas por MOCVD	26

Capítulo III – LUMINESCÊNCIA DE POÇOS QUÂNTICOS COM INTERFACES RUGOSAS – análise da forma de linha por uma abordagem teórica baseada em mecânica estatística não convencional

III.1 - Resumo	31
III.2 - Características das amostras	31
III.3 - Abordagem teórica da forma de linha da PL	
III.3-1 - Justificativas	35
III.3-2 - Aspectos do tratamento teórico	38
III.3-3 - Comparação com resultados experimentais	40

Capítulo IV – EFEITO DAS INTERFACES SOBRE O PROCESSO DE TERMALIZAÇÃO DOS PORTADORES CONFINADOS	
IV.1 – Resumo	44
IV.2 – Efeitos da temperatura sobre os espectros óticos de poços quânticos semicondutores	45
IV.3 – Resultados experimentais	47
IV.4 – Discussão	
IV.4-1 – Influência da largura do poço quântico	55
IV.4-2 – Efeito da interface sobre a termalização dos portadores	56
IV.5 – Conexão entre os resultados experimentais e o parâmetro Θ proveniente da expressão teórica para a forma de linha de PL	58
Capítulo V – CONCLUSÕES GERAIS	63
BIBLIOGRAFIA	66
APÊNDICE 1 – Trabalhos científicos aceitos, submetidos ou em fase de redação, diretamente relacionados com a tese	70
APÊNDICE 2 – Trabalhos científicos publicados durante o curso de doutorado, sem relação direta com a tese	94

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

I.1- Aspectos gerais do trabalho

A proposta deste trabalho é estudar a influência das interfaces sobre as propriedades óticas de poços quânticos formados por materiais semicondutores. Apesar de ser objeto de intensa produção científica nas últimas décadas [Weisbuch81], [Jahn96], este tema ainda apresenta incógnitas que merecem investigação, e portanto continua despertando o interesse da comunidade científica, principalmente devido às suas implicações tecnológicas sobre dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados em heterojunções semicondutoras.

Seguindo esta proposta de trabalho, os estudos se concentraram sobre o sistema GaInP/GaAs[†], por diversas razões. Em primeiro lugar, ele se apresenta como uma boa alternativa ao sistema Al_xGa_{1-x}As/GaAs para aplicações tecnológicas, principalmente por ser livre do elemento Alumínio (cuja forte tendência para oxidação é prejudicial para o desempenho dos dispositivos). Resultados excelentes podem ser verificados em recentes publicações, o que torna promissora essa possibilidade de alternativa [Pereiaslavets97]. No entanto, as heterojunções formadas por GaInP e GaAs apresentam problemas do ponto de vista da dinâmica de crescimento que são de controle muito difícil, o que torna o entendimento desta dinâmica de certo modo incipiente com relação ao sistema AlGaAs/GaAs. Pode-se dizer que a física dos fenômenos de interface em GaInP/GaAs

[†] Estaremos sempre trabalhando com ligas Ga_xIn_{1-x}P de rede casada com o GaAs, onde a concentração de In é aprox. de 48,5%. Assim não nos preocuparemos em indicar as composições dos elementos da liga ao longo do texto.

atualmente é uma questão ainda em aberto na literatura científica [Kudela00]. Em segundo lugar, procuramos tomar vantagem do fato de estarmos próximos a fontes de amostras, o que nos permitiu realizar um trabalho mais sistemático e sustentado de análise, entendimento e aperfeiçoamento dos procedimentos de deposição dos materiais. Finalmente, realizamos estudos sobre fenômenos que até então ainda não haviam sido investigados neste sistema, fato que serviu como justificativa para esta etapa do trabalho.

Técnicas de espectroscopia ótica, como Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência de Excitação (PLE), são bastante adequadas e portanto vastamente empregadas no estudo de interfaces em heteroestruturas semicondutoras [Ploog97]. Sob condições experimentais adequadas, é possível identificar aspectos relacionados à estrutura das interfaces na forma de linha dos espectros experimentais. Deste modo, apesar de indiretamente, estas técnicas podem fornecer informações valiosas sobre as interfaces.

Utilizando técnicas óticas, obtivemos um vasto conjunto de dados experimentais que serviram de contribuição para o melhor entendimento da dinâmica de formação das interfaces e que, em contrapartida, puderam realimentar o processo de crescimento de heteroestruturas GaInP/GaAs. Este ciclo possibilitou a obtenção de um conjunto de amostras que nos permitiu estudar, de uma maneira sistemática, fenômenos importantes que afetam as propriedades óticas de poços quânticos e que estão intimamente relacionados com a estrutura das interfaces.

Concomitantemente, durante este trabalho de tese foi desenvolvido um tratamento teórico para a luminescência de poços quânticos com interfaces rugosas, utilizando uma abordagem inédita pautada por argumentos de uma mecânica estatística não-convencional [Vasconcelos02]. O resultado final deste tratamento é uma expressão que

descreve a forma de linha da PL em termos de parâmetros dependentes das particularidades da amostra sob investigação. Estes parâmetros retêm toda a informação sobre as interfaces das quais não temos acesso direto. Utilizaremos então esta expressão na análise dos espectros de PL de nossas amostras, e através dos valores obtidos para os parâmetros, teremos uma maneira de qualificá-las em termos de sua estrutura interfacial. Além disso, por meio desta análise, obteremos informações sobre o estado termodinâmico dos portadores confinados, as quais nos auxiliarão no estudo do processo de termalização destes portadores.

I.2- Influência das rugosidades de interface nos espectros óticos: efeitos globais

Nesta seção discutiremos como é possível extrair informações sobre as interfaces em poços quânticos semicondutores através de espectroscopia ótica. Isto se deve à interação dos portadores fotogerados com as imperfeições estruturais do poço.

Um poço quântico é formado pela sobreposição de materiais A e B, onde a energia de "band-gap" do material B é maior que a mesma no material A, e a espessura L_{qw} da camada A é da ordem ou menor que o raio de Bohr efetivo. Com esta disposição, mostrada na Figura I.2-1(a), o perfil de energia potencial criado pela heteroestrutura tem a forma de um poço quadrado finito, onde o efeito quântico se manifesta pela formação de sub-bandas de energia permitidas nas bandas de valência ($h1$) e de condução ($e1$) deste poço. Com excitação ótica de energia adequada, pares elétron-buraco são fotogerados, os quais tendem a relaxar para os níveis fundamentais dentro de suas respectivas bandas (veja Figura I.2-1(b)). Elétrons e buracos confinados na camada do poço podem se atrair por força de Coulomb para formar *excitons*. A energia do fóton gerado pela

recombinação ótica do par é dada pela soma das energias dos níveis individuais nas bandas e da energia de “band-gap” do material do poço, descontada da energia de ligação do exciton (por volta de 10 meV em poços quânticos de materiais III-V). A posição em energia dos níveis é função sensível da espessura do poço quântico [Bastard86], e também da altura da barreira de potencial.

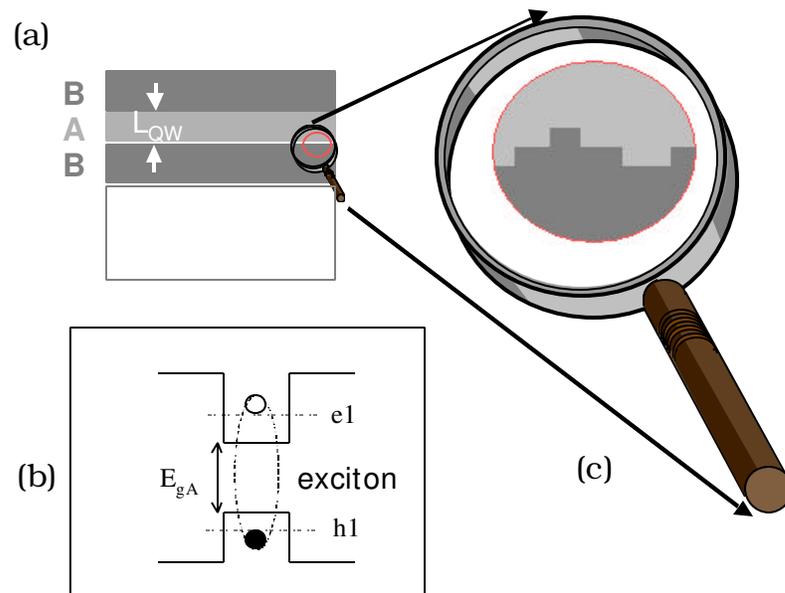


Figura I.2-1- (a) Esquema da estrutura real de um poço quântico. L_{QW} é a largura do poço. (b) Perfil de energia potencial criado pela alinhamento das bandas entre os materiais A e B. Os círculos representam elétron (círculo vazio) e buraco (círculo cheio) ocupando os níveis fundamentais da banda de condução (e1) e da banda de valência (h1). (c) Representação esquemática da visão microscópica da estrutura da interface.

No esquema das figuras I.2-1(a) e I.2-1(b), temos a situação ideal onde as interfaces entre os materiais são perfeitas. Mas uma visão microscópica mostrará que, por razões relacionadas à dinâmica de

deposição das camadas, as interfaces nunca são perfeitamente abruptas, inevitavelmente apresentando rugosidades. Estas imperfeições estruturais podem ser, como ilustradas na Figura I.2-1(c), ilhas de material B ocorrendo na região do material A e vales de material A em B. Imperfeições estruturais também podem estar relacionadas a interfaces composicionalmente difusas, como veremos no Capítulo II.

A interação entre os portadores foto gerados e essas rugosidades de interface pode ser esquematizada da seguinte maneira: consideremos a situação simplificada onde uma das interfaces é perfeitamente abrupta, e a outra possui uma rugosidade de altura igual a uma monocamada atômica (ML). Esta configuração de interfaces está mostrada na Figura I.2-2(a).

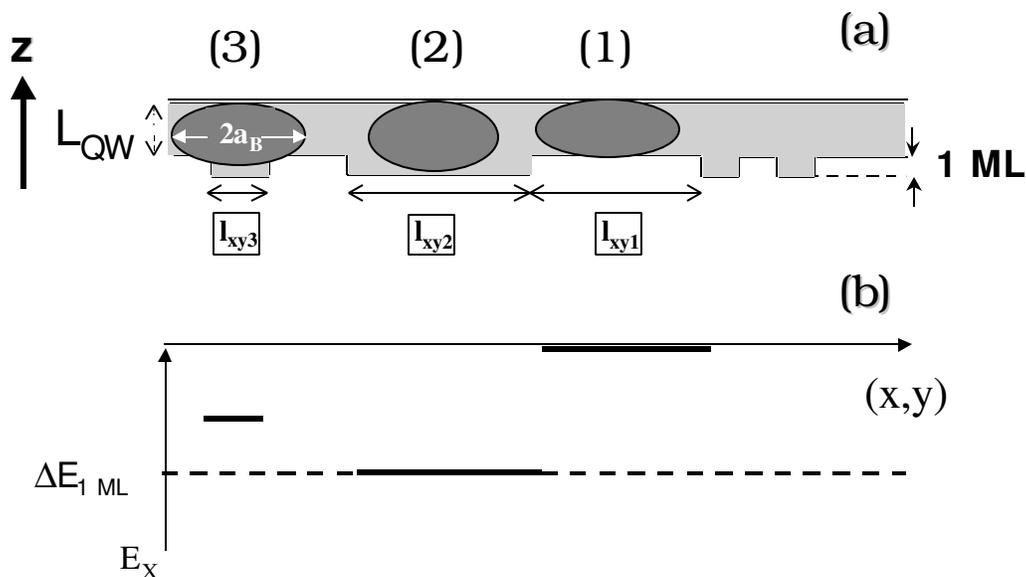


Figura I.2-2 - (a) Esquema da estrutura real de um poço quântico. A parte hachurada é a região de confinamento. As elipses escuras representam excitons, cujo raio de Bohr é a_B . (b) Posição da energia de excitons confinados em diferentes posições (x,y) do poço.

O plano x-y é perpendicular à direção z do crescimento. Na posição (1) indicada nesta figura, o poço quântico tem espessura igual a L_{QW} . Logo, os portadores que estão nesta região do poço sentem o potencial referente ao confinamento em um poço de espessura L_{QW} . Já na posição (2), a espessura do poço é $L_{QW} + 1 \text{ ML}$, e os portadores nesta região sentem agora o potencial referente ao confinamento em um poço desta espessura, cujos níveis de energia estão deslocados em relação ao primeiro caso por uma diferença dada por ΔE_{1ML} . Isto está esquematizado na Figura I.2-2(b). Assim, dependendo de sua posição ao longo do plano x-y, os portadores estarão submetidos a potenciais diferentes. Nesta análise devemos levar em conta também a dimensão das rugosidades ao longo deste plano. Quando esta dimensão é menor que o diâmetro de Bohr do exciton confinado, como indicado na posição (3) da Figura I.2-2(a), o potencial efetivo atuando sobre o par elétron-buraco é intermediário aos dois casos extremos citados acima. Neste caso, a energia do par tem um valor intermediário como indicado na Figura I.2-2(b).

A configuração resultante é a formação de um potencial que depende da posição no plano x-y, como visualizado na Figura I.2-3. Este potencial se torna aleatoriamente distribuído ao longo deste plano, devido à distribuição aleatória da forma (dimensão lateral e profundidade) das rugosidades de interface. Nos mínimos deste potencial aleatório são criados estados cujas energias são mais baixas que os da densidade de estados bidimensional do poço quântico, e para onde os portadores (excitons) podem relaxar antes de sua recombinação. A recombinação radiativa destes portadores gera o sinal medido numa experiência de PL.

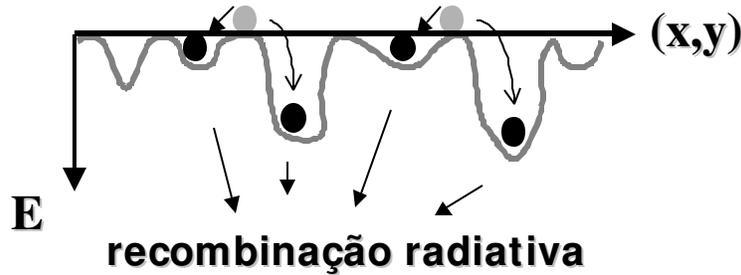


Figura I.2-3 – Potencial aleatório ao longo do plano (x,y) do poço quântico, formado pelas imperfeições de interface. Os círculos claros representam portadores foto-gerados confinados no poço, e os círculos escuros representam estes portadores (ou excitons) relaxados para os estados de menor energia criados pelas flutuações do potencial.

Em baixas temperaturas e com excitação ótica de baixa intensidade (condições em que podemos desprezar os efeitos térmicos da rede e as interações portador-portador), a forma da curva de PL refletirá a distribuição em energia desses mínimos do potencial, e então podemos usar a posição de máxima intensidade da curva (E_{PL}) e a sua largura a meia altura ($FWHM_{PL}$) para caracterizar essa distribuição. Um espectro típico de PL é mostrado na Figura I.2-4 pela linha pontilhada. Os parâmetros E_{PL} e $FWHM_{PL}$ estão indicados sobre a curva.

Fixando a energia de detecção em algum ponto sobre esta curva e variando a energia de excitação, construímos um espectro de PLE (linha contínua na Figura I.2-4), o qual reflete os processos de absorção ótica relacionados à emissão detectada. A separação em energia entre os máximos de PLE e de PL é denominada “Stokes shift” (SS), e pode ser usada como uma medida da intensidade média das flutuações do potencial aleatório, uma vez que, como dissemos, a PL é proveniente dos estados referentes aos mínimos deste potencial.

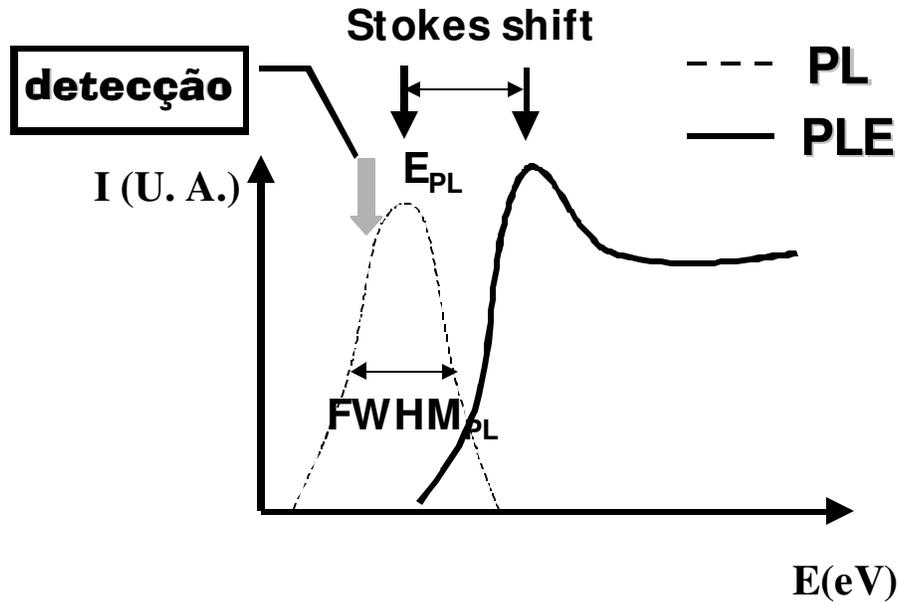


Figura I.2-4 - Esquema dos espectros óticos de PL (linha pontilhada) e PLE (linha contínua).

Deste modo, podemos ver como a existência de imperfeições nas interfaces podem afetar os espectros óticos. Assim, é possível relacionar a forma das curvas com a estrutura das interfaces. Teremos sempre em mente tais considerações nas discussões e análises dos resultados deste trabalho.

I.3 - Motivações

Dentre as motivações para este trabalho, a primeira é, como já mencionamos, a questão da dinâmica de formação das interfaces entre GaInP e GaAs. Vários fatores contribuem para manter esta questão em aberto. Um deles se deve aos efeitos do ordenamento atômico na liga [Zunger94]. É conhecido que, dependendo das condições de crescimento, a rede cristalina do GaInP pode se ordenar num arranjo alternado de sub-redes GaP e InP ao longo de determinados planos cristalinos [Ernst96]. O

ordenamento provoca mudanças significativas nas propriedades óticas da liga, as quais podem afetar, por exemplo, o “band-offset” entre o GaInP e o GaAs[‡]; mas a magnitude deste efeito ainda não encontrou consenso na literatura [Froyen96]. Outra questão referente à liga GaInP é o fenômeno de segregação superficial de In [Muraki92], que pode levar a uma incorporação indesejada de In nas camadas de GaAs depositadas sobre o GaInP [Mesrine96]. Os fenômenos ordenamento atômico e segregação superficial de In são profundamente dependentes do método e das condições de crescimento, principalmente dos fatores temperatura e razão de fluxo III/V [DeLong95]. Além disso, um ponto fundamental na dinâmica de formação das interfaces são as possíveis reações químicas entre o GaInP e o GaAs, decorrentes principalmente da troca entre as fontes dos elementos V. Isto pode levar à formação de compostos quaternários na região de transição entre os materiais, cujas composições químicas são profundamente dependentes dos procedimentos que o crescedor adota na troca das fontes durante a deposição. Este será o principal aspecto com o qual nos preocuparemos no capítulo II.

Outra motivação para este trabalho vem de previsões teóricas publicadas em um trabalho recente por R. Zimmermann e E. Runge [Zimmermann97]. Ali, os autores realizaram simulações do potencial aleatório produzido pelas imperfeições de interface, usando como modelo um poço quântico de AlGaAs/GaAs com a espessura de 50 Å, e obtiveram os espectros óticos referentes a medidas de PL e de PLE. Usando uma equação cinética, simularam também os espectros em diferentes temperaturas da rede (T_L). Com isso, foi possível acompanhar as variações de $FWHM_{PL}$ e de SS em função da temperatura, como mostrado nos gráficos da Figura I.3-1 extraídos desta referência.

[‡] O “band-offset” é a fração da diferença entre os “band-gaps” dos materiais que fica nas bandas de condução e de valência, respectivamente, após o alinhamento das bandas.

Estas variações apresentaram comportamentos não esperados: ao invés de diminuir, monotonicamente tendendo a zero com o aumento de temperatura [Gurioli94], SS passa por um máximo em T_L diferente de zero. Praticamente no mesmo intervalo de temperatura, ocorre um “vale” na curva de $FWHM_{PL}$ contra T_L , contrariando a expectativa de um aumento proporcional ao incremento em temperatura. Os autores creditaram estes comportamentos anômalos à uma relaxação dos portadores que é incompleta em baixas temperaturas devido à presença do potencial aleatório. Nesta descrição, nem todos os portadores confinados conseguem alcançar os mínimos absolutos do potencial durante seu tempo de vida antes da recombinação ótica, e o equilíbrio só é estabelecido em temperaturas mais altas.

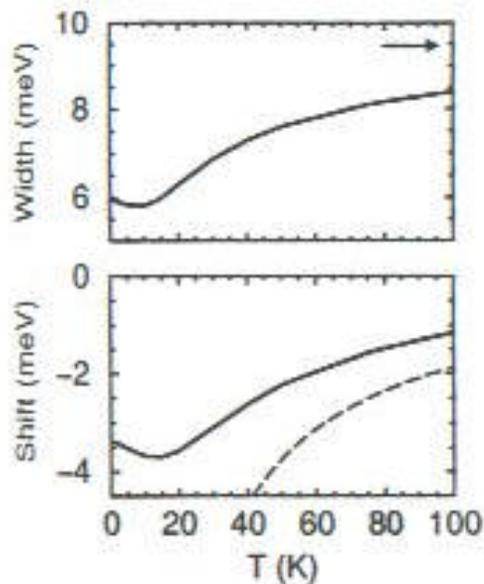


Figura I.3-1 - Gráficos mostrando as variações de $FWHM_{PL}$ (“width”) e “Stokes shift” (“shift”) obtidas teoricamente por Zimmermann e Runge (a curva tracejada não faz parte do contexto abordado aqui). Extraído da referência [Zimmermann97].

Com base nestas previsões, nós procuramos realizar um trabalho experimental visando, em primeiro lugar, confirmar tais previsões, ou seja, se, de fato, os comportamentos de SS e FWHM_{PL} com a temperatura apresentam “anomalias”; e, depois, verificar se este é um aspecto geral de sistemas quase-bidimensionais contendo interfaces não-ideais.

I.4 - Objetivos

Levando em conta o que foi discutido até aqui, foram traçados como objetivos para este trabalho:

- investigar a formação das interfaces em heteroestruturas de poços quânticos de GaInP/GaAs, uma etapa do trabalho a ser desenvolvida em parceria com os grupos de crescimento;

- estudar o processo de relaxação e termalização dos portadores confinados em poços quânticos de GaInP/GaAs. Para este fim, serão empregadas as técnicas de PL e PLE, com medidas realizadas em diversas temperaturas dentro de um largo intervalo de T_L ;

- analisar os efeitos de interface sobre a forma de linha da luminescência de poços quânticos, utilizando uma abordagem teórica construída a partir da mecânica estatística predictiva. A intenção aqui é incluir no tratamento teórico do problema a existência de interfaces cuja topografia não é facilmente acessível, ou seja, procurar contornar o inconveniente da falta de informação sobre a estrutura real das interfaces no cálculo da curva de PL. Com esta perspectiva, vamos procurar uma maneira de quantificar os efeitos das imperfeições estruturais a partir dos parâmetros extraídos desta abordagem. Então poderemos usar estes parâmetros como indicadores de qualidade das amostras em termos de suas heterointerfaces.

I.5 – Apresentação

Este trabalho é apresentado da seguinte maneira: no capítulo II, discutimos os processos de formação das interfaces em poços quânticos de GaInP/GaAs, utilizando para isso crescimentos obtidos pelos métodos de CBE e de MOCVD. No capítulo III, apresentamos o tratamento teórico para a forma de linha da PL, com base na mecânica estatística predictiva não convencional, e o aplicamos aos resultados experimentais provenientes de medidas feitas a 2 K. No capítulo IV, estudamos o processo de termalização dos portadores confinados em poços quânticos, utilizando medidas óticas tomadas em vários valores de temperatura. Por fim, o capítulo V traz um resumo das conclusões gerais do trabalho.

CAPÍTULO II

POÇOS QUÂNTICOS DE GaInP/GaAs - EFEITOS DE INTERFACE

II.1 - Resumo

Neste capítulo discutiremos os processos de formação das interfaces em poços quânticos de GaInP/GaAs. As amostras analisadas foram obtidas por dois métodos de crescimento: CBE e MOCVD. Estes métodos são bastante adequados para a deposição de materiais baseados em Fósforo, porque trabalham com fontes gasosas dos elementos. Mostraremos inicialmente um panorama geral da análise de amostras crescidas por CBE, e em seguida trataremos de uma investigação sobre as reações químicas ocorrendo na primeira interface do poço (do GaInP para o GaAs, seguindo o sentido do crescimento), interface esta que é a mais crítica nestas heteroestruturas obtidas tanto por CBE quanto por MOCVD. Para esta investigação utilizaremos, além de medidas óticas, dados adicionais de TEM (Microscopia por Transmissão de Elétrons), coletados no microscópio instalado no LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas-SP. Os resultados experimentais serão analisados a luz de previsões teóricas baseadas em um programa, desenvolvido durante este trabalho de tese, capaz de simular o perfil de potencial dos poços levando em conta possíveis camadas de ligas ternárias e/ou quaternárias indesejadamente formadas nas interfaces durante o processo de deposição. Deste perfil são calculadas as energias de transição ótica, que serão então comparadas com as energias observadas experimentalmente nos espectros óticos. Com esta metodologia, poderemos verificar quão forte é a influência das interfaces sobre as propriedades de

emissão dos poços quânticos de GaInP/GaAs. Por fim, analisaremos também os efeitos dos procedimentos adotados durante a formação das interfaces em crescimentos por MOCVD.

II.2 – Técnicas experimentais

Ao longo deste trabalho de tese, estaremos discutindo resultados experimentais obtidos basicamente pelas técnicas de PL e de PLE. As montagens experimentais destas técnicas estão esquematizadas na Figura II.2-1.

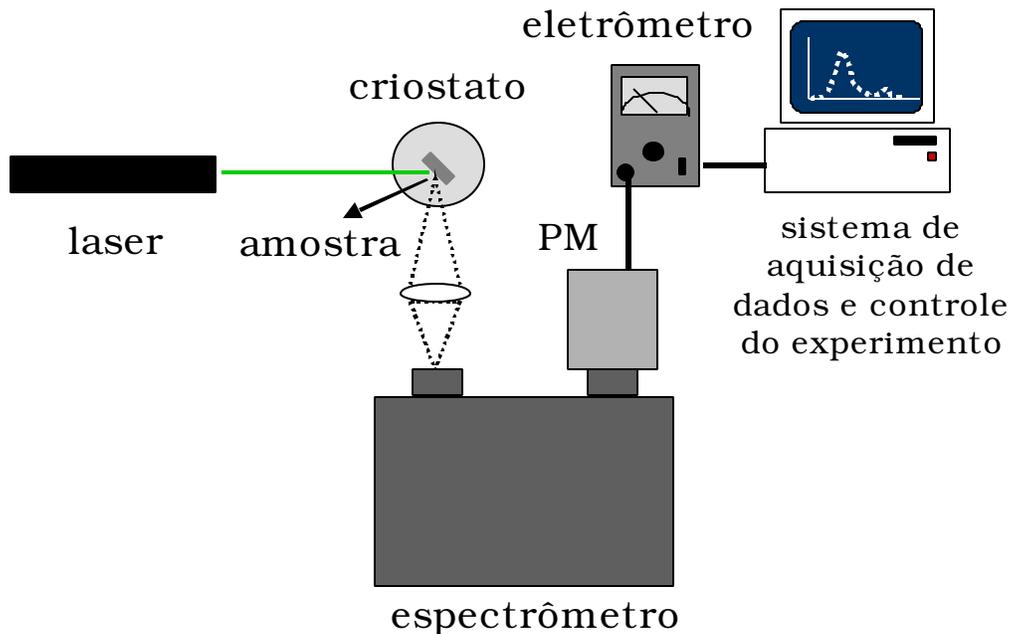


Figura II.2-1 – **Montagem experimental de PL. Para medidas de PLE, a montagem é a mesma, mas, neste caso, o espectrômetro é mantido em um comprimento de onda fixo, enquanto o comprimento de onda do laser (excitação) é variado mecanicamente pelo sistema de controle do experimento. PM significa fotomultiplicadora, a qual em nosso caso é ou de GaAs ou do tipo S1, dependendo da região de energia em que foi realizada a medida.**

Em todas as medidas que mostramos neste trabalho, a excitação em PL foi fornecida por um laser de Ti:Safira sintonizado em 730 nm (aproximadamente 1,7 eV), abaixo portanto do “band-gap” da barreira de GaInP; e o “spot” do laser sobre a amostra teve um diâmetro de cerca de 400 μm .

II.3 - Amostras crescidas por CBE

O sistema de CBE está instalado no Departamento de Física Aplicada do IFGW/Unicamp. As amostras foram crescidas sobre substratos de GaAs (100), numa temperatura fixa de 500 °C. Esta temperatura de crescimento foi escolhida por duas razões: primeiramente, devido a boa qualidade cristalina das camadas, principalmente as de GaInP, obtidas com esta temperatura, utilizando demais parâmetros de crescimento adequados [Bettini97]; e pelo fato, comprovado experimentalmente por medidas de TED (Difratometria por Transmissão de Elétrons), HRXRD (Difratometria por Raios-X de Alta Resolução) e PL, de que camadas de GaInP crescidas nestas condições apresentam um grau de ordenamento atômico praticamente desprezível [Bettini02], [Hayashi00]. Baseados nestes resultados prévios, podemos desprezar os efeitos do ordenamento nas amostras que serão analisadas aqui. Também a segregação superficial de Índio foi minimizada com as condições de crescimento escolhidas. Foi utilizada uma espessura nominal fixa de 50 Å para todos os poços (camada de GaAs) crescidos por CBE incluídos neste trabalho, enquanto que as barreiras de GaInP foram suficientemente espessas (maior que 300 Å) de modo a impedir o acoplamento de poços vizinhos no caso de amostras com múltiplos poços quânticos. Em todas as

amostras foi crescida uma camada "buffer" de GaAs (de espessura de aprox. 1000 Å) antes da deposição da heteroestrutura.

Na Figura II.2-1 são mostrados espectros de PL para diversas amostras crescidas por CBE (designadas pelos números à esquerda das curvas). Todas as medidas foram realizadas sob condições experimentais similares, em 2 K e com baixa intensidade de excitação ótica. Todas as amostras tem a mesma largura nominal de poço, determinada pela taxa de crescimento. O que muda de uma amostra para outra são os procedimentos adotados pelo crescedor durante a formação das interfaces, como, por exemplo, tempo de estabilização das superfícies, tempo de exposição da superfície do GaInP (GaAs) ao fluxo de As (P), etc.

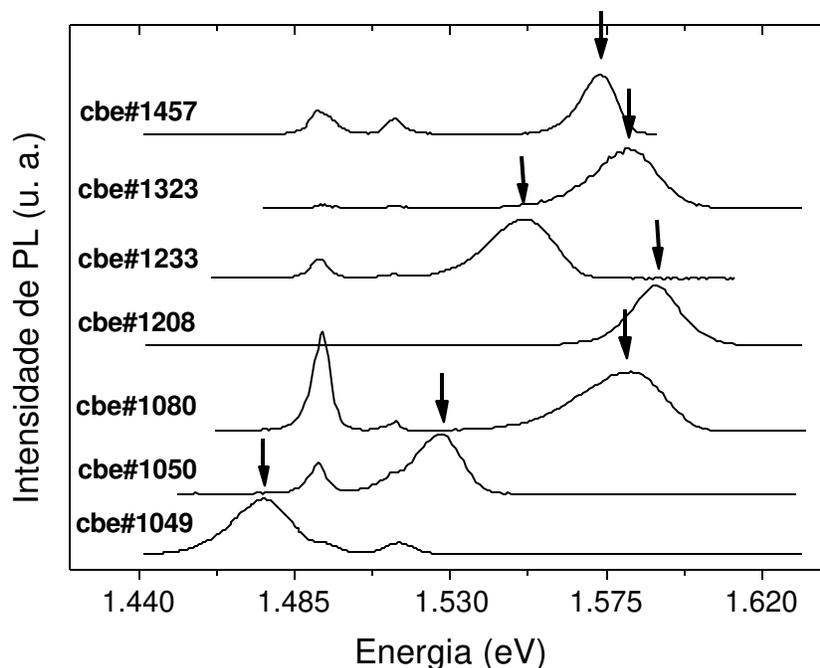


Figura II.2-1 - Espectros de PL de amostras crescidas por CBE. As estruturas observadas em 1,493 eV e 1,514 eV, em todos os espectros, vêm da camada "buffer" de GaAs. As bandas de PL indicadas por setas verticais são emissões provenientes dos poços quânticos.

Não vamos entrar nos detalhes destes procedimentos para cada amostra individualmente, pois o nosso interesse aqui é somente demonstrar que, mesmo com todos os poços tendo largura à princípio idênticas, é grande a dispersão tanto na posição em energia do máximo de intensidade quanto no valor da largura da linha da PL. Isto demonstra que as interfaces têm forte influência sobre as propriedades de emissão das heteroestruturas, e que portanto é fundamental o entendimento e o controle do processo de sua formação durante a deposição.

Com este objetivo em mente, foi realizado um extenso trabalho de análise de amostras, onde foram utilizados diversos procedimentos diferentes para a deposição das camadas na região das interfaces. Os resultados deste trabalho proporcionaram um avanço muito significativo na compreensão dos fenômenos ocorrendo na região das interfaces entre o GaInP e o GaAs em CBE, tema de poucos relatos na literatura científica [Aurand98], além de indicar, dentre estes diversos procedimentos, aqueles que poderiam fornecer interfaces mais próximas da ideal. Um aspecto relevante foi a verificação de que as propriedades de emissão dos poços quânticos são principalmente determinadas pela estrutura da primeira interface (do GaInP para o GaAs, seguindo o sentido do crescimento, a qual indicaremos por GaInP-GaAs). Isto também foi concluído por outros autores, os quais, no entanto, utilizaram-se de outros métodos de deposição epitaxial [Guimaraes92]. Assim, a formação desta interface mereceu uma atenção especial de nossa parte, e será o tema do estudo que apresentamos a seguir.

Para este estudo em específico, um conjunto de três amostras foi especialmente designado. Os esquemas do procedimento adotado durante o crescimento de cada amostra deste conjunto (denominadas CBE#A, B e C) são mostrados na Figura II.2-2. As linhas verticais separam diferentes eventos do procedimento, enquanto que as linhas horizontais indicam que

a fonte do elemento em questão está em atividade. Os números indicam o tempo dos eventos relevantes para nossa análise.

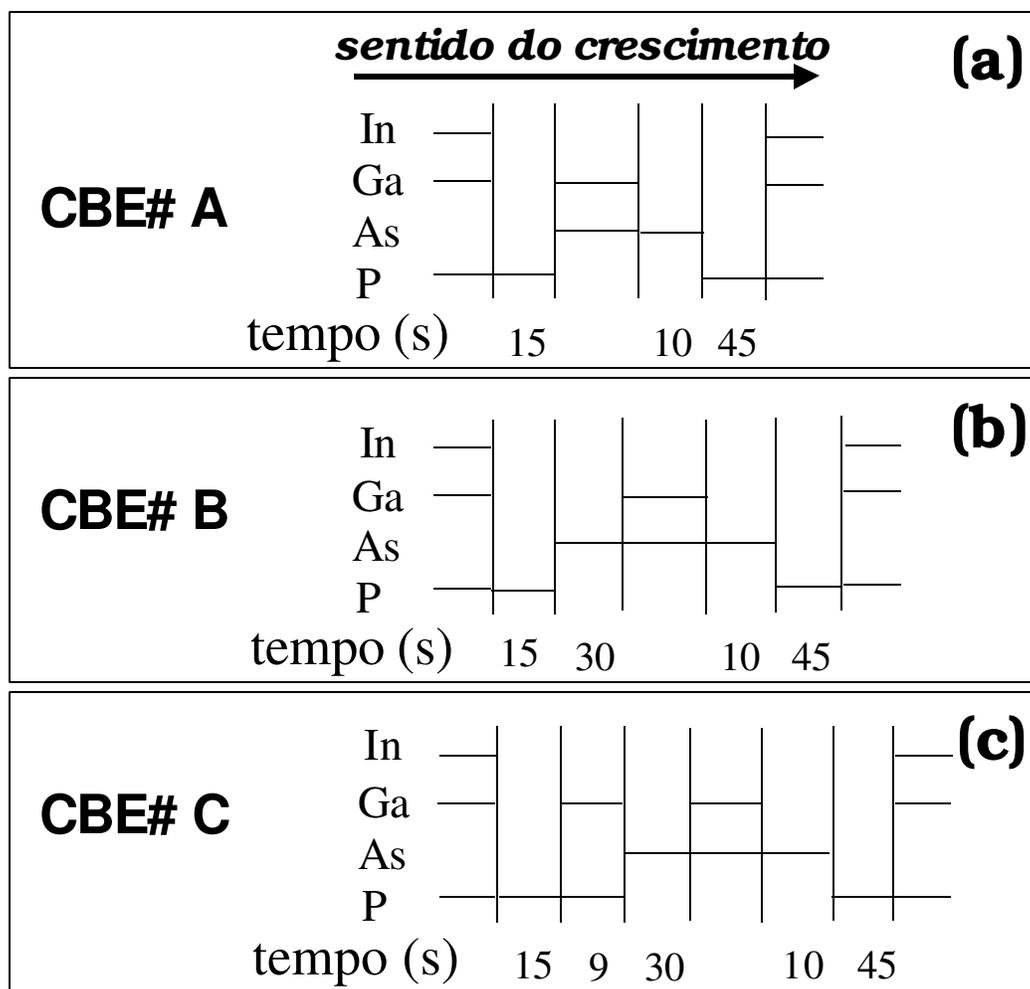


Figura II.2-2 - Procedimentos adotados nos crescimentos das amostras (a) CBE#A, (b) CBE#B e (c) CBE#C.

Em primeiro lugar, deve ser notado que a interface GaAs-GaInP (a segunda interface, segundo o sentido do crescimento) é formada seguindo procedimentos idênticos nas três amostras. Este procedimento envolve a estabilização da superfície de GaAs durante 10 segundos com fluxo de As,

e posteriormente uma exposição desta superfície ao fluxo de P durante 45 segundos. Este foi o procedimento mais adequado que encontramos para a composição desta interface, baseado em nosso trabalho sistemático de otimização dos parâmetros de crescimento do CBE. Deste modo, as variações se resumem nos procedimentos adotados para a primeira interface. Na amostra CBE#A, após a estabilização da superfície do GaInP com fluxo de P por 15 segundos, foi feita uma troca abrupta entre as fontes de P e de As, para então iniciar o crescimento do GaAs (veja fig. II.2-2-a). Na amostra CBE#B, depois da estabilização, a superfície do GaInP ficou exposta a As durante 30 segundos (fig. II.2-2-b). Finalmente, para a amostra CBE#C, sobre a superfície estabilizada do GaInP, foi depositado uma fina camada de GaP durante 9 segundos (o que resultou numa camada com espessura de aproximadamente 3 monocamadas, estimada pela taxa de crescimento utilizada), e então esta superfície ficou exposta a As também durante 30 segundos (fig. II.2-2-c).

Os espectros normalizados de PL e de PLE destas três amostras, tomados a 2 K e sob condições experimentais similares, assim como as imagens de TEM da região em torno dos poços quânticos, são mostrados na Figura II.2-3. Nestas imagens, o sentido de crescimento é de baixo para cima. Podemos observar que a espessura da camada de GaAs é aproximadamente 50 Å nos três casos, de acordo com a espessura nominal.

Nos espectros de PL observamos três picos, dois deles situados em energias idênticas nos três gráficos. Estes correspondem às recombinações ocorrendo na camada "buffer" de GaAs, como já mencionado. O outro sinal de PL (indicado por setas) vem da recombinação ótica envolvendo portadores confinados nos poços quânticos. As curvas de PLE apresentam dois máximos, distantes entre si por aproximadamente 35 meV nos três gráficos. Estas ressonâncias têm origem na recombinação envolvendo

elétrons e buracos pesados (menor energia) e elétrons e buracos leves (maior energia).

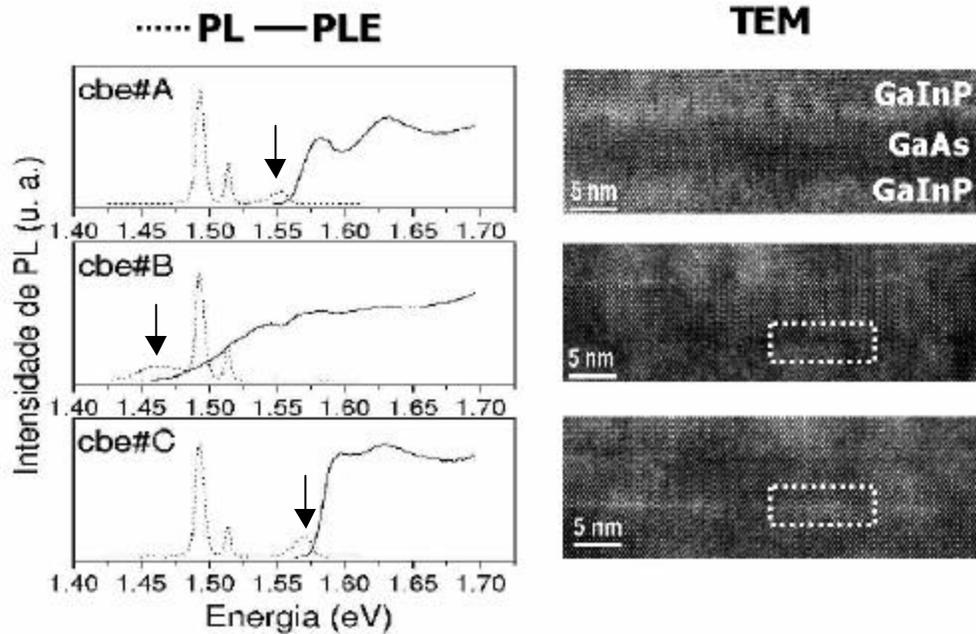


Figura II.2-3 - Espectros de PL, PLE, e imagens de TEM (Microscopia por Transmissão de Elétron) do conjunto de amostras crescidas por CBE. Os picos de PL (linha tracejada) observados em 1,493 eV e 1,514 eV e que aparecem igualmente em todos os espectros, são provenientes da camada “buffer” de GaAs. As emissões indicadas por setas verticais provêm dos poços quânticos.

Três aspectos devem ser observados neste conjunto de dados:

(a) As interfaces da amostra CBE#A apresentam-se muito mais rugosas que as interfaces das amostras CBE#B e CBE#C. Podemos relacionar este aspecto com a troca abrupta entre as fontes de P e As, realizada neste crescimento, a qual portanto parece ser pouco adequada na intenção de se obter interfaces abruptas. Por outro lado, a exposição do GaInP ao fluxo de As durante 30 seg. parece favorecer a planalização

superficial desta camada, como visto nas imagens referentes às amostras B e C, diminuindo sensivelmente o nível de rugosidade.

(b) Na amostra CBE#B, a emissão do poço quântico não ocorre na região de energia esperada (entre as emissões da camada “buffer” de GaAs e da barreira de GaInP). A emissão do poço aparece abaixo das emissões do GaAs, centrado aproximadamente em 1,475 eV. Algumas publicações trazem espectros de PL de poços quânticos de GaInP/GaAs apresentando essa emissão “anômala”, mas sua origem é controversa [Nittono95]. Alguns autores a relacionaram com um alinhamento de bandas do tipo II entre o GaAs e o GaInP provocado pelo ordenamento atômico na liga [Liu95]. No entanto, como já dissemos, nossos crescimentos foram desenvolvidos sob condições que não favorecem o ordenamento, de modo que podemos descartar essa possibilidade.

(c) Existem diferenças marcantes entre os contrastes das imagens nas regiões de interface de CBE#B e CBE#C. A região escura vista em CBE#B provavelmente advém do composto quaternário $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ com altos valores para as composições x e y , enquanto que a região clara na amostra CBE#C indica também a presença do quaternário, mas com baixos valores de x e y . A formação destes compostos parece ter relação direta com os procedimentos de interface adotados, como esquematizado na Figura II.2-2. Vemos também que as ressonâncias de menor energia na PLE destas duas amostras são distantes entre si por aproximadamente 50 meV! Mesmo levando em conta possíveis pequenas diferenças em largura de poço entre essas amostras, isto não pode explicar tamanha diferença em energia.

A nossa intenção aqui é conectar as particularidades dos espectros óticos, como comentado acima, com as informações extraídas das imagens de TEM. Dito de outro modo, queremos responder à seguinte questão: os

compostos de interface, sugeridos pelas imagens de TEM, podem afetar as propriedades de emissão destas amostras?

Para este fim, construímos um programa de computador capaz de modelar o potencial do poço levando em conta a existência destas camadas interfaciais. A equação de Schrödinger independente do tempo será então resolvida numericamente de modo a obter os autovalores e autofunções para as partículas (elétron, buraco pesado e buraco leve) submetidas a este potencial resultante. Este problema é resolvido utilizando as subrotinas contidas no trabalho de Lamberti [Lamberti96]. Então, a partir dos níveis de energia calculados, estimamos as energias de transição ótica (levamos em conta a energia de ligação do exciton de 7 meV, obtida através de um cálculo variacional para o poço ideal [Vanelle98]). Estas energias estimadas para as transições serão finalmente comparadas com as obtidas experimentalmente por PLE. Julgamos que esta comparação é mais correta que a comparação com o máximo de PL feita por outros autores [Vanelle98], pois a PL está sujeita a estados de menor energia causados pelo potencial aleatório lateral, como discutido no Capítulo I, para os quais nossas estimativas não se aplicam.

A estrutura simulada de cada amostra é formada informando ao programa os materiais que a compõem, desde o substrato até a última camada crescida. Para construir o potencial, o programa se utiliza das energias de “band-gap” dos materiais e do “band-offset” entre materiais composicionalmente diferentes. Os “band-gaps” de ligas ternárias e quaternárias são deduzidos de interpolações entre os valores referentes aos ternários $Ga_xIn_{1-x}P$ e $Ga_xIn_{1-x}As$, obtidos da literatura. A estrutura como um todo é suposta crescida pseudomorficamente sobre o substrato de GaAs, e todos os efeitos de tensão entre as camadas descasadas com o GaAs são incluídos no cálculo do “band-gap”. O “band-offset” é calculado a partir de uma expressão dada na referência [Vanelle98], a qual foi

construída desprezando possíveis efeitos de ordenamento atômico no alinhamento de bandas entre GaInP e GaAs. Massas efetivas, constantes de rede, e demais parâmetros que entram nos cálculos, são obtidos através de interpolação linear entre seus valores para os binários. A relação destes parâmetros, e seus valores para os binários que utilizamos neste trabalho, está contida na Tabela II.2-1.

		GaAs	GaP	InAs	InP
Massa efetiva do elétron	m_e^*/m_o	0,067	0,17	0,024	0,077
Massa efetiva do buraco pesado	m_{hh}^*/m_o	0,38	0,45	0,34	0,48
Massa efetiva de buraco leve	m_{lh}^*/m_o	0,082	0,16	0,025	0,12
Potencial de deformação hidrostática (eV)	a	-8,16	-9,5	-5,9	-8
Potencial de deformação de cisalhamento (eV)	b	-1,7	-1,3	-1,8	-1,55
Constante de rede (Å)	ϵ	5,653	5,450	6,058	5,868
Constantes elásticas (10^{10} Pa)	C_{11}	11,9	14,05	8,33	10,11
	C_{12}	5,38	6,2	4,526	5,61

Tabela II.2-1 – Valores dos parâmetros utilizados nas simulações do perfil de potencial das amostras do CBE.

Para montar os perfis de potencial simulados usamos a seguinte metodologia: como a interface de cima foi formada seguindo o mesmo procedimento nas três amostras, considera-la-emos idêntica nos três casos, e, para simplificar os perfis resultantes, vamos supô-las composicionalmente abruptas. A camada do composto indesejadamente formado foi inserida unicamente na interface de baixo, e sua composição foi determinada de modo que a energia de transição calculada fosse a mais próxima possível das energias das transições vistas nos espectros de PLE. Procuramos a simulação mais simples possível em todos os casos, tanto

em termos de espessura quanto em termos de variedade dos compostos inseridos na interface.

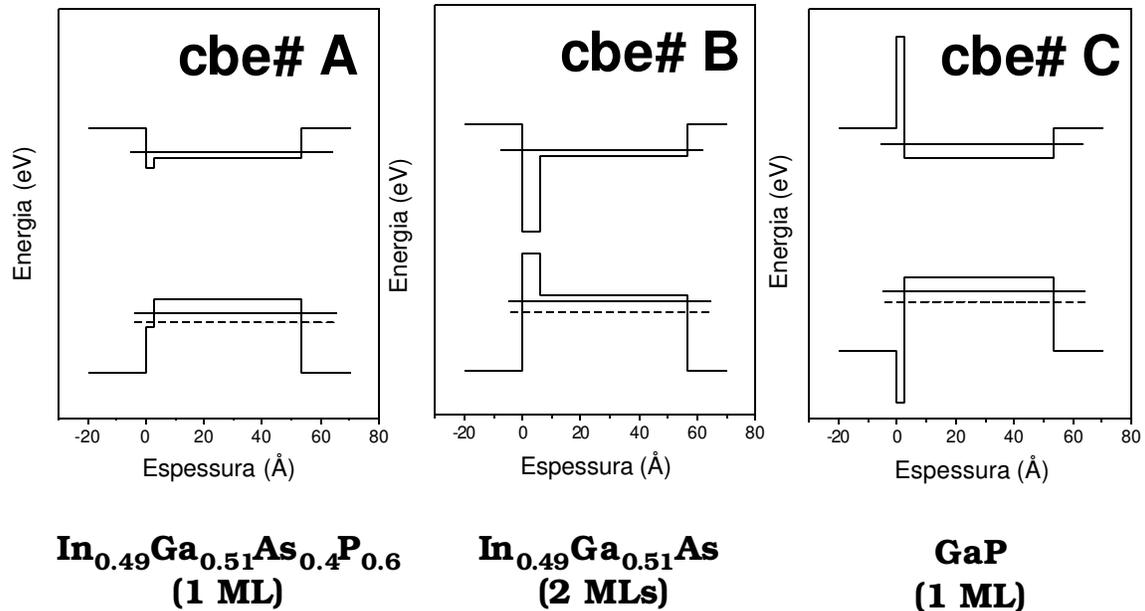


Figura II.2-4 – Perfis de potencial simulados para os crescimentos por CBE. As linhas horizontais são os níveis de energia calculados para cada perfil de potencial resultante. Os compostos de interface e suas espessuras estão indicadas abaixo de cada potencial.

As simulações que forneceram os melhores resultados são mostradas nas Figuras II.2-4(a) (para a amostra CBE#A), II.2-4(b) (para a amostra CBE#B) e II.2-4(c) (para a amostra CBE#C). A origem do eixo de espessura é tomada sobre a superfície do GaInP na interface de baixo. Os compostos interfaciais (e suas espessuras) que saem das simulações também estão indicados abaixo de cada uma destas figuras.

Vamos discutir os resultados obtidos para a amostra CBE#B. A análise realizada até aqui sugere que a exposição da superfície do GaInP ao fluxo de As durante 30 segundos, de acordo com o procedimento de interface adotado nesta amostra, provoca a formação de uma camada (2 MLs) de InGaAs, provavelmente causada pela reação de troca entre átomos

de P e átomos de As na superfície do GaInP [Aurand01]. A existência de material com estas características composicionais na interface da amostra CBE#B é indicada pela imagem de TEM. Ele perturba o perfil do potencial do poço desta amostra, fazendo com que os níveis se dêem em energias bem menores que o caso do poço ideal, o que explica as baixas energias das transições óticas vistas no espectro de PLE. Estados de energia ainda mais baixa podem ser formados devido à não uniformidade desta camada em termos de composição e espessura, podendo assim explicar o sinal de PL do poço se dando em energias menores que o “band-gap” do GaAs (como visto na fig. II.2-3).

Na Tabela II.2-2 mostramos os valores em energia das transições obtidas teoricamente e das obtidas experimentalmente por PLE. Podemos perceber que os valores são razoavelmente concordantes, apesar da simplificação utilizada nas estimativas. Simulações usando perfis mais complexos poderiam melhorar os resultados teóricos, e também espelhar melhor a estrutura real das interfaces. Porém, o objetivo aqui foi o de demonstrar a influência das camadas interfaciais sobre as energias de transição ótica, o qual consideramos satisfatoriamente cumprido.

Amostra		Experimental (eV)	Teórico (eV)
CBE#A	e1-hh1	1,581 (\pm 0,003)	1,581
	e1-lh1	1,630 (\pm 0,004)	1,623
CBE#B	e1-hh1	1,540 (\pm 0,004)	1,537
	e1-lh1	1,575 (\pm 0,005)	1,577
CBE#C	e1-hh1	1,596 (\pm 0,003)	1,595
	e1-lh1	1,632 (\pm 0,003)	1,642

Tabela II.2-2 - Valores experimentais (erro estimado entre parêntesis) e teóricos das energias de transição para o conjunto de amostras crescido por CBE.

Finalmente, mostramos na Tabela II.2-3 os valores de “Stokes Shift” (SS) e de $FWHM_{PL}$ para as amostras deste conjunto. Um ponto que chama a atenção vem da comparação destes valores para as amostras CBE#A e CBE#C.

Amostra	“Stokes shift” (meV)	$FWHM_{PL}$ (meV)
CBE#A	26	14
CBE#B	67	35
CBE#C	24	11

Tabela II.2-3 – Parâmetros SS e $FWHM_{PL}$ extraídos dos espectros óticos mostrados na Figura II.2-3. O erro estimado na determinação destes valores é de 10 % para SS e de 5 % para $FWHM_{PL}$.

Como já destacamos anteriormente, observamos uma marcante redução no nível de rugosidade e uma muito melhor definição das interfaces na amostra C, com relação à amostra A. Porém, contrariando o esperado, esta melhoria na qualidade de interface não está refletida nos parâmetros extraídos dos espectros óticos, os quais pouco se alteraram de uma amostra para outra. Assim, só nos resta relacionar este resultado com as imperfeições introduzidas na estrutura devido aos compostos indesejados; ou seja, *as camadas interfaciais têm papel expressivo dentre os fatores que contribuem para a desordem estrutural do sistema.*

II.4- Amostras crescidas por MOCVD

Passamos agora ao estudo de amostras obtidas por MOCVD. Heteroestruturas de muito boa qualidade podem ser adquiridas por este método [Omnes91]. No entanto, com relação às interfaces, a dinâmica de

formação também é problemática, com vários artigos reportando estudos sobre essa questão (por exemplo, em [Sharma00]). Também é praticamente consensual o fato de que a qualidade da interface GaInP-GaAs é fundamental para as propriedades óticas destes poços. No estudo apresentado aqui, utilizamos três amostras de poços quânticos múltiplos (para permitir caracterização estrutural por HRXRD), onde foram empregados os procedimentos de acordo com a Figura II.3-1.

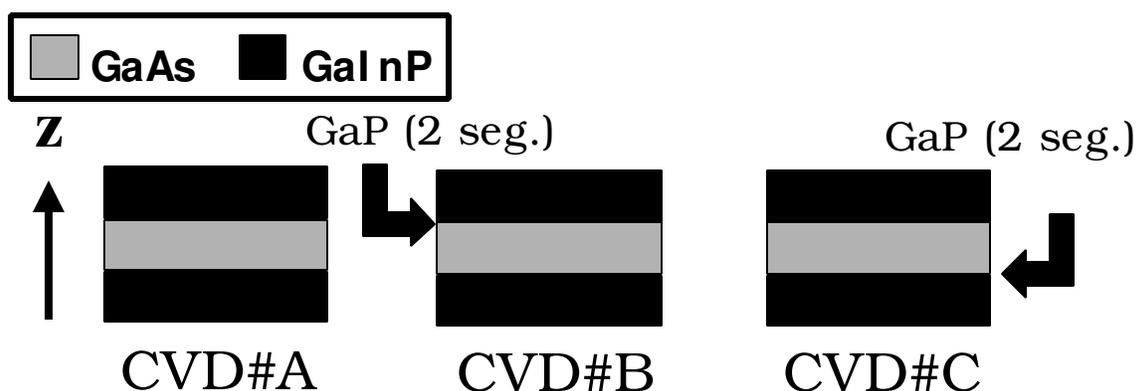


Figura II.3-1 - Esquema demonstrando os procedimentos dos crescimentos realizados por MOCVD.

Na amostra CVD#A, as fontes de P e As foram trocadas simultaneamente em ambas interfaces. Na amostra CVD#B, após o crescimento do GaAs, foi depositado GaP durante 2 segundos; e na amostra CVD#C, esta deposição de GaP foi feita antes do crescimento do GaAs. A espessura nominal dos poços (barreiras) é de 50 Å (250 Å), confirmadas por simulações das curvas de HRXRD. A temperatura de crescimento foi de 580 °C, na qual também são minimizados os efeitos de ordenamento atômico no GaInP [Ernst96].

Os espectros de PL e de PLE destas amostras, tomados a 2 K sob condições experimentais idênticas, são mostrados na Figura II.3-2.

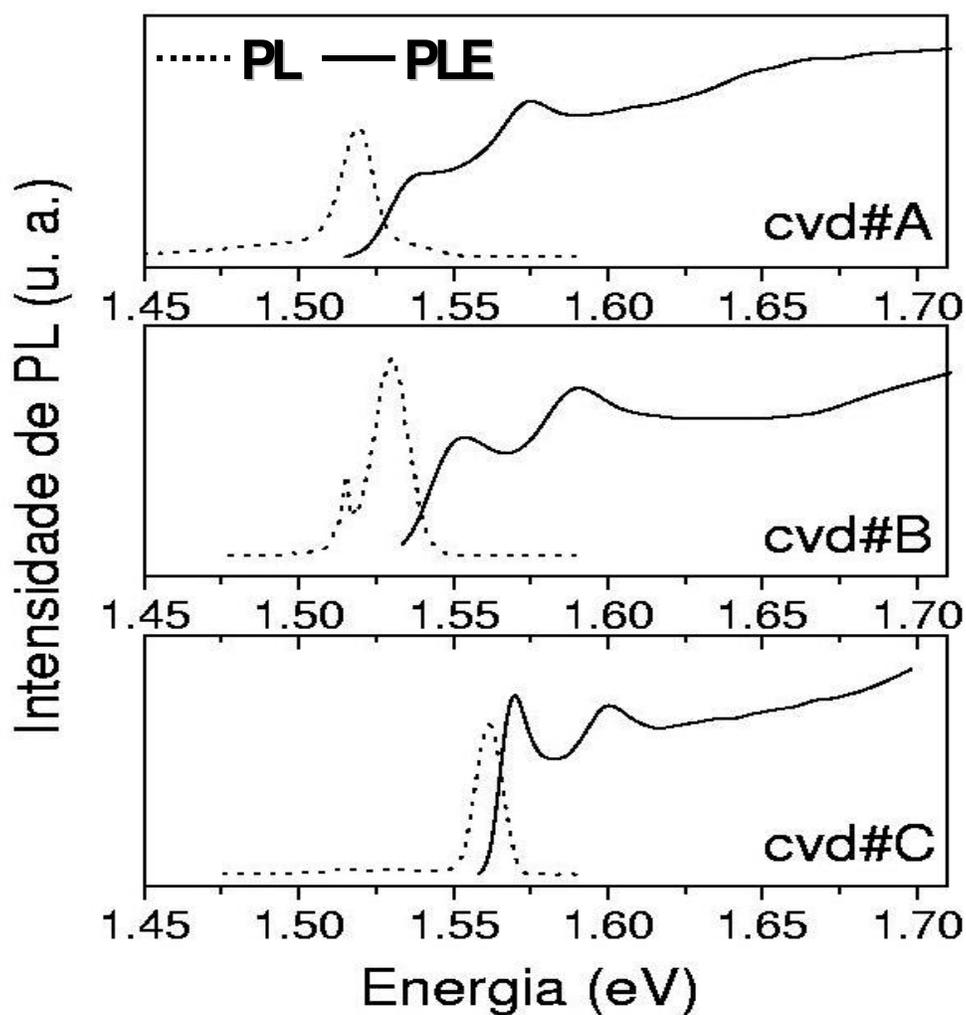


Figura II.3-2 – PL e PLE do conjunto de amostras crescido por MOCVD.

Devem ser destacados dois aspectos principais ao se comparar estes espectros: a inserção de GaP faz as transições se deslocarem para maiores energias, mais próximas dos valores esperados (caso ideal) quando o GaP é inserido na interface de baixo (caso da amostra CVD#C). Ao mesmo tempo, ocorre uma melhor definição e um estreitamento das linhas de PLE e de PL, além de uma diminuição considerável do “Stokes shift”. Estas

observações mostram que, primeiramente, a interface GaInP-GaAs é mais crítica que a inversa, como também observado em CBE e em outros trabalhos publicados; e que amostras de muito boa qualidade são produzidas sob as condições de crescimento utilizadas aqui, seguindo o procedimento de se adicionar uma fina camada de GaP durante o crescimento desta interface (como na amostra CVD#C). Julgamos que a inserção de GaP é um artifício que minimiza os efeitos da segregação de In, comuns em crescimentos por MOCVD de heteroestruturas envolvendo compostos com Índio [Muraki92].

Vale ressaltar que amostras do tipo da CVD#C possuem valores de “Stokes shift” e $FWHM_{PL}$ que são equivalentes aos melhores resultados reportados até esta data para poços quânticos de GaInP/GaAs, independentemente do método de crescimento adotado [M.-Pastor98]. A Figura II.3-3 traz uma imagem de TEM desta amostra, na qual fica evidente a alta definição e boa qualidade de suas interfaces (principalmente com relação à interface crítica GaInP-GaAs).

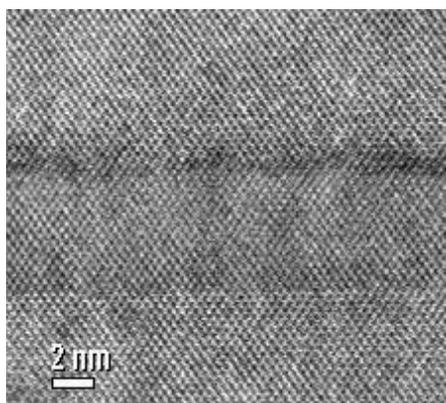


Figura II.3-3 – Imagem de TEM da amostra cvd#C, mostrando a região das interfaces. A escala da imagem está indicada (20 Å). O sentido do crescimento é de baixo para cima.

O crescimento de heteroestruturas GaInP/GaAs por MOCVD, com este nível de perfeição, possibilitou a obtenção das amostras utilizadas nas investigações relatadas nos capítulos seguintes.

CAPÍTULO III

LUMINESCÊNCIA EM POÇOS QUÂNTICOS COM INTERFACES RUGOSAS – análise da forma de linha através de mecânica estatística não-convencional

III.1 - Resumo

Neste capítulo apresentaremos um estudo da forma de linha de PL em poços quânticos semicondutores com interfaces rugosas. Como não temos acesso à estrutura real destas interfaces, as condições de contorno para as funções de onda das partículas confinadas no poço não são conhecidas, o que torna impossível (a não ser recorrendo-se a modelos) a solução do problema nos moldes usuais. Para sobrepor essa dificuldade, recorreremos a um tratamento utilizando uma mecânica estatística não-convencional, onde procura-se contornar o inconveniente da falta de informação sobre a morfologia das interfaces utilizando distribuições de probabilidade diferentes das canônicas usuais. Com esse tratamento obtivemos uma expressão para a curva de PL que depende de parâmetros, os quais englobam os aspectos do problema que não temos conhecimento prévio. Esta expressão é ajustada aos espectros experimentais de amostras especialmente designadas para este estudo. Os parâmetros extraídos desta análise descrevem muito satisfatoriamente os aspectos de cada amostra em particular, e portanto podem ser utilizados como indicadores da “qualidade interfacial” de heteroestruturas semicondutoras de maneira geral.

III.2 - Características das amostras

O conjunto de amostras que descreveremos a seguir foi

especialmente designado para os estudos que apresentaremos neste e no próximo capítulo. Os dados experimentais serão obtidos de espectros de PL e de PLE, com medidas feitas em um largo intervalo de valores de temperatura. No entanto, neste capítulo trabalharemos somente com espectros tomados a 2 K. No capítulo seguinte lidaremos com as medidas obtidas nas outras temperaturas mais altas.

O conjunto utilizado contém cinco amostras: a primeira delas é uma estrutura de múltiplos poços quânticos de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$, crescida por MBE (pelo grupo do Dr. K. Ploog), com largura de poço (nominal) de 80 Å. Esta amostra já havia sido utilizada em outros trabalhos dentro de nosso grupo [Oliveira99], porém com um enfoque diferente daquele que nos interessa aqui. Já sabíamos, baseados nas análises realizadas nestes trabalhos anteriores, que esta amostra é de alta qualidade, tanto que a usaremos como referência para os estudos desenvolvidos neste e no próximo capítulo. Os espectros de PL e PLE desta amostra, tomados a 2 K, são mostrados na Figura III.3-2-1.

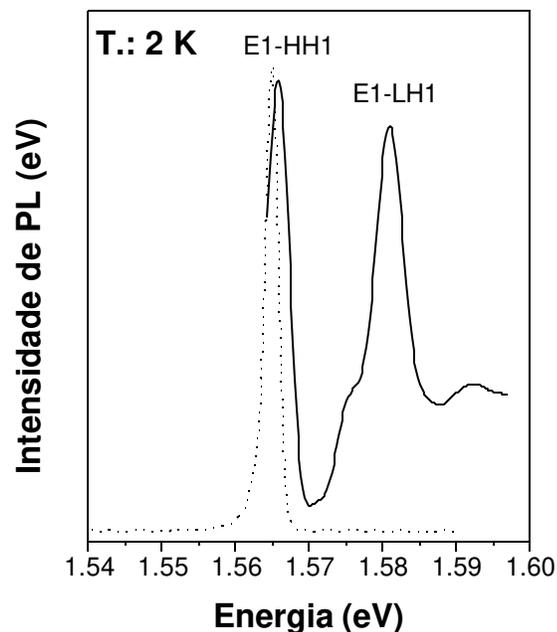


Figura III.3-2-1 – Espectros de PL (linha tracejada) e PLE (linha contínua) para a amostra referência ($\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$). Medidas feitas a 2 K.

As demais amostras são poços quânticos simples de GaInP/GaAs crescidos por MOCVD, usando as melhores condições de deposição para este método, de acordo com a discussão realizada no capítulo anterior. Todas estas amostras foram obtidas, uma após a outra, na mesma data, seguindo cuidadosamente idênticas condições de crescimento. O único parâmetro variado dentro do conjunto foi a espessura da camada do poço. Os valores nominais para esta espessura em cada amostra são 15, 30, 50 e 80 Å. Nossa intenção em manter as mesmas condições de crescimento é ter, a princípio, a mesma configuração de interface nas diferentes amostras. No entanto, é de se esperar que as imperfeições se tornem mais importantes à medida que a largura do poço diminui. Com isso, a única propriedade que esperamos estar variando dentro deste conjunto é a relação entre dimensões de rugosidade e largura de poço.

Nas figuras III.3-2-1 e III.3-2-2 mostramos os espectros de PL (linha tracejada) e de PLE (linha contínua) da amostra referência e do conjunto de poços de GaInP/GaAs, respectivamente. Todas as medidas foram realizadas sob condições experimentais idênticas, com baixa intensidade de excitação ótica e a 2 K. Todas as curvas estão normalizadas com relação à sua intensidade.

Os espectros da fig. III.3-2-2 estão deslocados em energia para facilitar a comparação entre curvas de diferentes amostras. Eles foram transladados de modo que a origem do eixo de energias coincide com a posição de máxima intensidade de PL. Todas as curvas de PLE apresentam ressonâncias equivalentes às transições elétron-buraco pesado (E1-HH1) e elétron-buraco leve (E1-LH1), exceto para a amostra C15, devido à limitação em energia da emissão do laser de Ti:Sa. Podemos observar que essas ressonâncias são mais distantes entre si para os poços mais estreitos, condizente com a conhecida relação entre os níveis de energia e a

largura do poço.

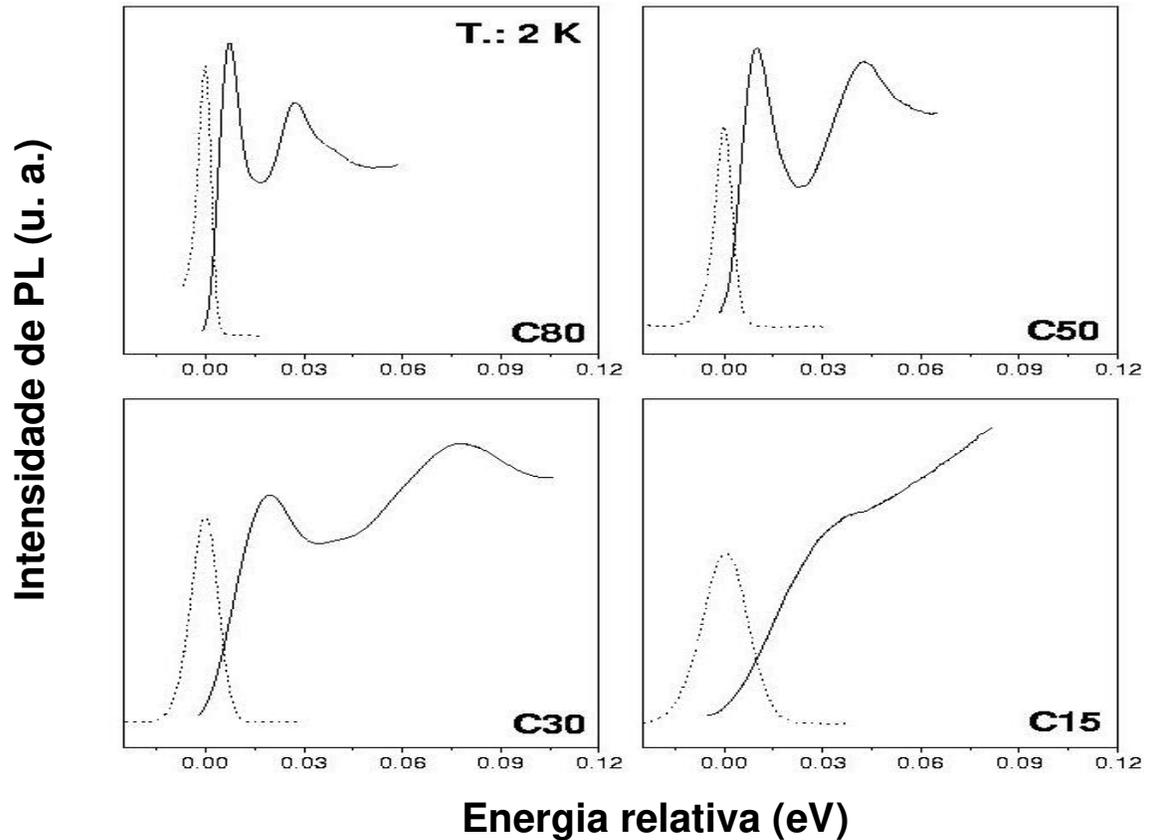


Figura III.3-2-2 – Espectros de PL (linha tracejada) e PLE (linha contínua) para as amostras de poço quântico simples de GaInP/GaAs. As amostras são rotuladas segundo a largura do poço quântico. Por ex., C80 equivale à amostra com $L_{\text{qw}}=80 \text{ \AA}$.

Na tabela III.3-2-1, estão indicados, para cada amostra deste conjunto, os valores de largura nominal, “Stokes shift” e largura de linha a meia altura da PL (FWHM_{PL}), estes últimos tomados dos espectros mostrados na figura III.3-2-2. Vemos que estes parâmetros variam inversamente com a largura nominal do poço (L_{qw}), indicando que, como o esperado, a desordem estrutural, a princípio idêntica em todas as amostras, se manifesta mais fortemente nos poços mais estreitos.

Amostra	L_{GW} (Å)	“Stokes shift” (meV)	$FWHM_{PL}$ (meV)
C80	80	7,1	3,6
C50	50	9,7	4,7
C30	30	19	8,4
C15	15	34	13,6

Tabela III.3-2-1 – Relação dos valores de “Stokes shift” e $FWHM_{PL}$, extraídos de medidas feitas a 2 K, das amostras de poço quântico de GaInP/GaAs. As larguras L_{GW} são as espessuras nominais das camadas de GaAs que formam o poço quântico. O erro implícito nestes valores é de 5 %.

As curvas experimentais de PL, mostradas nas figuras III.3-2-1 e 2, serão utilizadas mais adiante como base de teste para uma expressão descrevendo a forma de linha da luminescência de poços quânticos com interfaces rugosas, determinada a partir da *mecânica estatística predictiva*. Este é o assunto que abordamos a seguir.

III.3 - Abordagem teórica da forma de linha de PL

III.3-1 - Justificativas

Existe nos dias atuais um grande interesse sobre a questão das propriedades óticas de poços quânticos. Estas heteroestruturas semicondutoras foram extensivamente investigadas nas últimas décadas desde que elas são de grande relevância para o bom desempenho de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [Singh93].

Para lidar com este tipo de sistema, devido à geometria restringida que eles apresentam (onde os fenômenos se desenvolvem em escala nanométrica), o pesquisador enfrenta dificuldades com a análise teórica.

Uma questão muito relevante que precisa ser levada em conta é aquela relacionada à rugosidade de interface, com uma estrutura tipo-fractal, a qual gera um confinamento espacialmente variante, resultando em condições de contorno espacialmente correlacionadas para as energias e funções de onda dos portadores confinados. Como consequência, as propriedades físicas destes sistemas se tornam, digamos, “anômalas” quando os resultados são comparados com aqueles observados em materiais “bulk”. Um caso particular é a fotoluminescência (PL) que consideraremos aqui.

O tratamento mecânico-estatístico através do formalismo de ensemble de Gibbs - tomado ou em torno do equilíbrio, como na teoria usual de função resposta [Martin67], ou para sistemas arbitrariamente longe do equilíbrio [Luzzi01], [Luzzi00], [Luzzi00a] - tem sua aplicação limitada devido às correlações espaciais resultantes do confinamento espacialmente variável (como comentado acima), as quais redundam em informação da qual não temos acesso (obviamente as rugosidades de interface variam de amostra para amostra e não se tem qualquer possibilidade de determinar sua topografia). Para o caso de um modelamento específico, através de simulações geradas por computador, Runge e Zimmermann [Runge98] obtiveram uma descrição detalhada dos espectros óticos, e puderam determinar o “Stokes shift” entre a absorção e a luminescência, assim como a largura da linha de luminescência, para diferentes temperaturas, evidenciando um comportamento em boa concordância qualitativa com o observado nos experimentos [G.-Alessi00].

Para contornar a dificuldade prática em aplicar o tratamento usual do formalismo de ensemble de Gibbs a estes sistemas fortemente correlacionados espacialmente, foram recentemente introduzidas abordagens estatísticas - que são dependentes de parâmetros - que se mostraram bastante apropriadas para lidar com sistemas apresentando

algum tipo de característica fractal.

Hoje em dia a Mecânica Estatística está fundamentada no formalismo da maximização da entropia informacional restrita (MaxEnt) - melhor denominada quantidade de incerteza de informação para evitar a palavra entropia, o que pode causar confusão com a entropia termodinâmica de Clausius - introduzida nos artigos seminais de E. T. Jaynes [Jaynes57]. Isto consiste em uma reformulação básica da mecânica estatística nos moldes de uma Teoria Informacional no estilo de Shannon-Brillouin [Shannon49], [Brillouin62], originalmente para o caso de equilíbrio [Grandy87] e depois estendida a situações próximas e bem afastadas do equilíbrio [Luzzi01], [Luzzi00], [Luzzi00a]. Desta maneira foi introduzida a *Mecânica Estatística Predictiva* [Jaynes96], usando um formalismo denominado MaxEnt-NESOM (NESOM significando Método de Operador Estatístico Fora do Equilíbrio) [Luzzi01], [Luzzi00], [Luzzi00a], [Zubarev96]. A construção baseada na entropia estatística (ou quantidade de incerteza de informação) de Gibbs-Jaynes-Shannon é a mais geral que pode ser proposta. Deve ser ressaltado que o procedimento variacional está sujeito a um conjunto de vínculos (valores dados de observáveis e de sugestões iniciais teóricas) que dependem de cada situação particular.

Entretanto, podemos nos deparar com situações onde a incerteza pode estar associada com diferentes graus de obscuridade sobre dados e informação, como no caso que consideramos aqui, a qual consiste nas correlações espaciais impostas pelas microrugosidades tipo-fractal nas bordas do poço quântico. Em circunstâncias como esta, a dificuldade é sobreposta recorrendo-se ao uso de entropias estatísticas generalizadas (chamadas entropias estruturais), isto é, outras entropias estatísticas (que são dependentes de parâmetros) que não sejam aquelas convencionais de Gibbs-Jaynes-Shannon (por exemplo, nas refs. [Luzzi01] e [Kapur92]). Um grande número de alternativas está disponível, e dentre estas, duas são

presentemente usadas em física estatística. Elas são a entropia- α informacional (também referida como entropia informacional de Tsallis [Tsallis88]), e a entropia informacional de Renyi, também dependente de um parâmetro α [Renyi61]. Elas levam a distribuições de probabilidades formalmente similares, mas com a estatística de Renyi é possível remover certas dificuldades presentes nos outros tratamentos [Martinez00].

Neste trabalho realizamos um estudo da PL em poços quânticos recorrendo a tais estatísticas generalizadas, construídas com o formalismo MaxEnt-NESOM, apropriado para este tipo de experimento em sistemas bem distantes do equilíbrio. O parâmetro α em aberto é determinado dos dados experimentais, e está relacionado com as características morfológicas das superfícies, com a largura do poço quântico, e com as condições termodinâmicas de não-equilíbrio presentes no sistema.

III.3-2 - Aspectos do tratamento teórico

Consideremos um sistema de portadores (elétrons e buracos) produzidos no poço quântico de uma heteroestrutura por excitação ótica. Eles estão fora do equilíbrio, e seu estado macroscópico pode ser descrito em termos da denominada termodinâmica estatística informacional [Luzzi00a]. Ele é caracterizado pelas quantidades energia e densidade, que evoluem no tempo, ou alternativamente, pelas variáveis intensivas pseudo-temperatura T_C^* (t) e pseudos-potenciais químicos μ_e (t) e μ_h (t) para elétrons e buracos, respectivamente. Os níveis de energia para esses portadores são dados, na aproximação de potencial infinito, por

$$\varepsilon_{nk_{x,y}}^{e(h)} = n^2 \frac{\hbar^2}{L_{GW}^2 m_{e(h)}} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{x,y}^2}{2m_{e(h)}} \quad (\text{III.3-2-1})$$

onde $n=1,2,\dots$ é o índice do nível, k é o número de onda referente ao movimento no plano (x,y) do poço, $m_{e(h)}$ são as massas efetivas dos portadores confinados, e L_{gw} é a largura do poço. A Eq. III.3-2-1 é a expressão dos livros texto de mecânica quântica correspondente a um poço de potencial com bordas perfeitamente lisas. No entanto, ao se incluir rugosidades nestas bordas, as condições de contorno a serem impostas sobre as funções de onda são espacialmente dependentes. Assim, introduz-se correlações espaciais complicadas às quais invariavelmente não se tem acesso (informação), como discutido no item III.3-3. Diante desse problema, o tratamento convencional fica prejudicado, e então pode-se tentar sobrepor o problema introduzindo uma estatística não-convencional dependente de parâmetro.

Nosso objetivo é expressar a PL de poços quânticos com interfaces rugosas usando a estatística generalizada dependente de parâmetro baseada no enfoque estatístico de Renyi, entretanto numa forma modificada, introduzindo dois parâmetros ajustáveis: além de α , o parâmetro relacionado com as características morfológicas das interfaces (denominado índice entrópico informacional), também Θ , a medida, em Kelvin, da energia cinética média dos portadores confinados no poço.

Os detalhes do desenvolvimento dessa abordagem teórica podem ser encontrados na referência [Vasconcelos02], contida no Apêndice 1. Escolhendo um enfoque apropriado para o problema em duas dimensões, chegamos à Eq. III.3-2-2, que expressa a luminescência de poços quânticos com interfaces rugosas em termos dos parâmetros citados acima:

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

(III.3-2-2)

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

$$\beta = 1,38 \cdot \Theta \quad (\text{III.3-2-3}).$$

É importante chamar a atenção para o fato de que as distribuições dos portadores na Eq. III.3-2-2 se reduzem à forma da função distribuição de Fermi-Dirac (usual para o caso de interfaces perfeitas) quando o parâmetro α é igual a 1. Assim, dentro dessa abordagem, a forma de linha de PL de um poço quântico com interfaces ideais seria dada pela Eq. III.3-2-2 com α assumindo o valor 1.

III.3-3 - Comparação com resultados experimentais

Agora vamos utilizar a Eq. III.3-2-2 para descrever os resultados experimentais do conjunto de amostras discutido no item III.2. Até o momento, nosso tratamento permite trabalhar somente com o lado de altas energias das curvas de luminescência (a descrição usual da parte de baixa energia da PL envolve os estados de cauda da banda- “Urbach tail” – a qual não foi considerada no tratamento empregado aqui). Portanto, os dados experimentais que utilizaremos são a parte de alta energia das curvas de PL tomadas a 2 K, mostradas na Fig. III.2-2. Na Figura III.3-3-1 mostramos estes dados experimentais representados por pontos (com forma quadrada, circular, triangular e de diamante para as amostras C15, C30, C50 e C80, respectivamente). As linhas contínuas são os melhores ajustes da expressão teórica sobre esses pontos, deixando livres os parâmetros α e Θ .

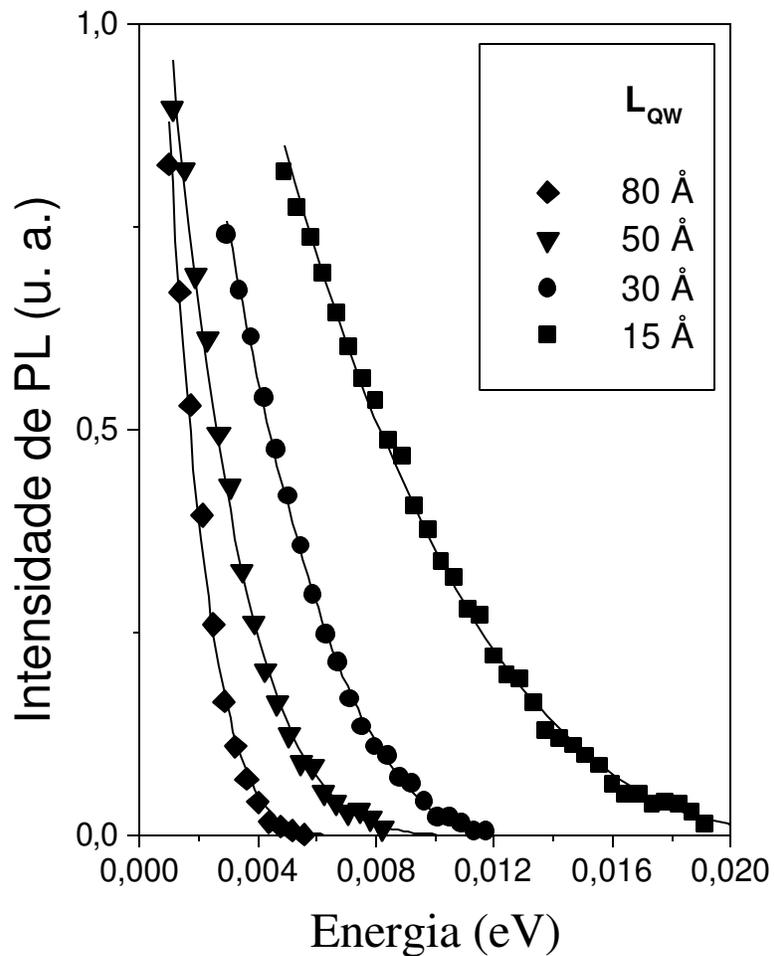


Figura III.3-3-1 - Ajustes da expressão teórica (Eq. III.3-2-2) às curvas experimentais de PL. Cada curva experimental tem seus pontos mostrados em formato de símbolo, e se referem a determinada amostra, como indicado na legenda.

Na Tabela III.3-3-1 relacionamos os valores encontrados para esses parâmetros pelos ajustes mostrados na figura acima. Na última linha desta tabela também incluímos os valores obtidos pelo ajuste da expressão teórica sobre a curva de PL experimental da amostra referência.

L_{qw} (Å)	α	Θ (K)
15	0.698	48
30	0.714	26
50	0.745	17
80	0.764	10
referência	0.801	4,5

Tabela III.3-3-1 - Valores dos parâmetros α e Θ provenientes dos melhores ajustes mostrados na Fig. III.3-3-1. O erro em α está no último dígito; em Θ é de 5 %.

Podemos observar que, à medida que o poço se alarga, α se aproxima de 1. O valor mais próximo de 1 para α vem do ajuste sobre a curva da amostra referência. Isto nos permite dizer que o parâmetro α pode ser usado como um indicador de qualidade em termos da desordem estrutural gerada pelas rugosidades de interface, sendo mais próximo de 1 quanto mais ordenadas forem as interfaces. Percebemos também que α mais se afasta de 1 quanto menor é a largura do poço para o conjunto GaInP/GaAs. Isto vem de encontro com nossa expectativa de que as imperfeições de interface vão se tornando mais importantes à medida que L_{qw} diminui. Tal fato se deve a maior penetração das funções de onda dos portadores na região das interfaces quando o poço é mais fino. Dito de outra forma, são os efeitos da desordem estrutural percebida pelos portadores confinados que estão contidos no parâmetro α .

Na coluna da direita da Tabela III.3-3-1 estão relacionados os valores de Θ , o qual, como já mencionado, exprime a energia cinética média (expressa em Kelvin) dos portadores confinados. Vemos que esta energia (temperatura) é cada vez maior para poços quânticos cada vez mais estreitos. Reservaremos essa discussão para o próximo capítulo, onde

faremos a conexão deste resultado com os dados extraídos de espectros óticos obtidos em diferentes temperaturas de medida.

CAPÍTULO IV

EFEITO DAS INTERFACES SOBRE O PROCESSO DE TERMALIZAÇÃO DOS PORTADORES CONFINADOS EM POÇOS QUÂNTICOS

IV.1 – Resumo

Este capítulo diz respeito ao estudo que realizamos sobre o processo de termalização dos portadores fotogerados em estruturas de poço quântico com interfaces rugosas. Este estudo foi motivado pelas previsões teóricas de R. Zimmermann e E. Runge, como mencionado no capítulo I, as quais sugerem que, devido à desordem estrutural provocada pelas imperfeições de interface, surgem “anomalias” nas variações da magnitude do “Stokes shift” e da largura a meia altura da PL com a temperatura da medida. A intenção primeira de nossa investigação experimental é verificar se tais comportamentos anômalos efetivamente ocorrem. As amostras utilizadas para este fim são aquelas descritas no capítulo anterior, a saber, a amostra de múltiplos poços quânticos de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ (referência), e o conjunto de amostras com um único poço quântico de GaInP/GaAs , crescidas sob idênticas condições, porém com diferentes larguras de poço. Os parâmetros analisados são a posição em energia do pico de PL (E_{PL}), a magnitude do “Stokes shift” (SS), e a largura a meia altura da linha de PL (FWHM_{PL}) de espectros óticos tomados em diversas temperaturas de medida. Os resultados experimentais mostram que as variações destes parâmetros com a temperatura realmente apresentam um comportamento diferente do esperado, mas isso depende tanto do grau de imperfeição das interfaces quanto dos aspectos geométricos da amostra (no caso investigado aqui, este aspecto é a largura do poço quântico). O

comportamento “anômalo” se torna mais evidente para as heteroestruturas GaInP/GaAs com poços de menor largura. Estes resultados são então discutidos em termos de um modelo qualitativo, no qual assume-se que a relaxação dos portadores pode ocorrer ou para mínimos relativos ou para mínimos absolutos do potencial aleatório, dependendo da temperatura da rede. Somente a partir de uma certa temperatura, diferente para cada amostra do conjunto, o comportamento segue o esperado. Veremos que os valores observados para esta temperatura (denominada T_C) são muito próximos dos valores que encontramos para o parâmetro Θ (relacionado com a energia média dos portadores fotoexcitados), através dos ajustes às curvas experimentais da expressão para a PL obtida via mecânica estatística predictiva não-convencional. Isto indica que, em baixas temperaturas da rede, a termalização dos portadores é incompleta, e portanto a recombinação ótica acaba ocorrendo entre portadores com excesso de energia. A média estatística deste excesso é dada pelo valor de Θ .

IV.2 - Efeitos da temperatura sobre os espectros óticos de poços quânticos semicondutores

O efeito do incremento de temperatura da rede T_L em, por exemplo, GaAs “bulk”, é a redução gradual do valor do “band-gap” do material. Isto pode ser observado por medidas óticas [Lautenschlager87], como PL, absorção ótica ou fotorefletância (PR), onde se verifica que a transição ótica relacionada ao “band-gap” do material sofre um deslocamento para menores energias com o aumento da temperatura em que a medida é realizada. Em heteroestruturas tipo poço quântico, o “band-gap” fundamental do material é redefinido em termos dos níveis de energia no poço (gerados pelo confinamento na direção perpendicular ao crescimento),

mas essa “renormalização” não deveria afetar o seu comportamento com relação a T_L . Desta maneira, a transição ótica envolvendo os níveis fundamentais de uma heteroestrutura tendo, por exemplo, o GaAs como material do poço, deveria seguir a mesma variação em energia que o “band-gap” do GaAs “bulk”. No entanto, devemos levar em conta nesta análise a existência das interfaces, as quais são elemento adicional com relação ao caso “bulk”. Poderiam as imperfeições de interface influenciar a maneira com que as transições óticas variam em energia em função da temperatura da medida? Nas seções seguintes veremos que a posição do máximo da PL apresenta um comportamento com a variação de temperatura que, dependendo da configuração de interface e da largura do poço, pode ser bastante diferente da variação esperada do “band-gap”.

Um dos efeitos provocados pelas imperfeições de interface é o “Stokes shift”, como discutido no capítulo I. Ele aparece devido à relaxação dos portadores, antes de sua recombinação ótica, para estados de mais baixa energia gerados nos mínimos do potencial de confinamento ao longo do plano x-y do poço, causando um deslocamento do máximo da PL para menores energias com relação à absorção ótica. No entanto, a experiência mostra que a magnitude do “Stokes shift” (SS) tende a zero à medida que a temperatura da rede aumenta. A primeira interpretação para este comportamento foi dada em termos de um modelo considerando a interação entre excitons e defeitos de interface [Delalande85]. Neste modelo, para temperaturas bastante baixas, os excitons ficam aprisionados pelo potencial dos defeitos. Com o incremento de temperatura, deveria ocorrer uma liberação gradual destes excitons (aqueles presos a defeitos menores sendo liberados mais facilmente), o que faria com que o máximo da luminescência se deslocasse para maiores energias, diminuindo gradualmente o valor de SS. No entanto, essa interpretação tem como pressuposto o fato de que o único efeito do

acréscimo de temperatura é a anulação da influência do defeito sobre o exciton; ou seja, dependendo da relação entre a energia de ligação do exciton ao defeito (E_b) e o k_bT da rede (onde k_b é a constante de Boltzmann), o exciton está ou livre ($k_bT > E_b$) ou ligado ($k_bT < E_b$) ao defeito. Através dos nossos resultados experimentais, veremos que esta interpretação é insuficiente para a descrição do processo físico envolvido na variação de SS com a temperatura, e que é necessário considerar, além da dependência da relaxação dos portadores com a configuração de potencial gerada pelas imperfeições de interface, também uma dependência da relaxação com T_L .

Por fim, vamos analisar o comportamento da largura de linha da PL ($FWHM_{PL}$) com a temperatura da medida. Como dissemos no capítulo I, a magnitude de $FWHM_{PL}$ dos espectros tomados a baixas temperaturas deve refletir a distribuição dos mínimos de energia do potencial aleatório, já que a luminescência é resultado da recombinação radiativa dos portadores que relaxam para estes mínimos. Porém, se a dinâmica da relaxação for dependente da temperatura da rede, qual deve ser o comportamento de $FWHM_{PL}$ com a variação desta? Veremos que o modelo que empregaremos na seção IV.4 também será capaz de explicar as variações de $FWHM_{PL}$ manifestadas em nosso conjunto de dados experimentais.

IV.3 - Resultados experimentais

Iniciamos esta seção pela apresentação dos resultados experimentais obtidos para nossa amostra referência. Na Figura IV.3-1 mostramos a variação da posição em energia do máximo de intensidade da PL (E_{PL}) desta amostra com a temperatura da medida.

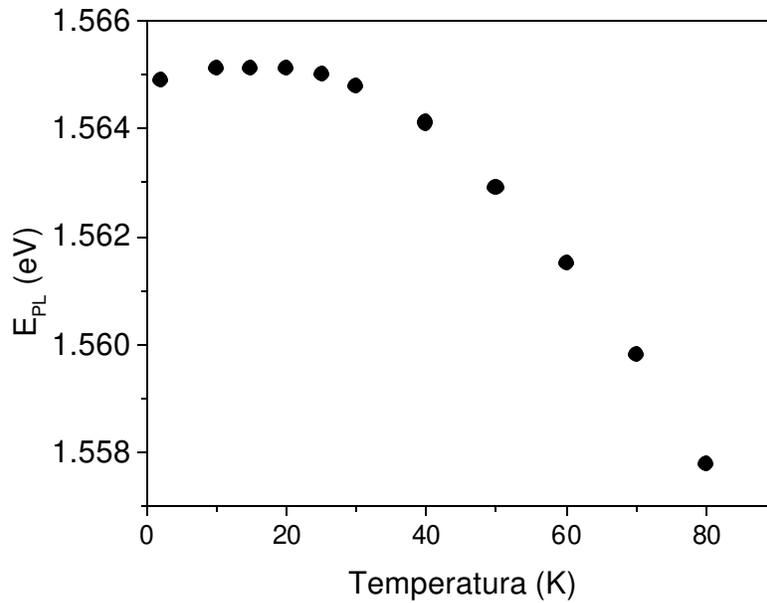


Figura IV.3-1 - **Variação da posição do máximo da PL em função da temperatura da medida para a amostra referência (AlGaAs/GaAs). O erro estimado na determinação dos pontos é de 0,5 meV.**

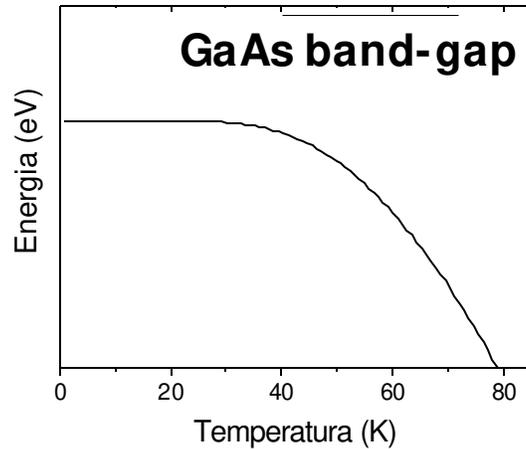


Figura IV.3-2 - **Forma da curva de variação do “band-gap” do GaAs em função da temperatura (de acordo com [Lautenschlager87]).**

Podemos observar que, a partir de aproximadamente 30 K, ocorre um decréscimo gradual desta posição com o incremento da temperatura.

Este comportamento segue muito aproximadamente a variação esperada do “band-gap” do GaAs “bulk” com a temperatura, mostrada na Figura IV.3-2, o qual também se mantém aproximadamente constante até cerca de 30 K, e em seguida se desloca para menores energias.

A seguir, mostramos o comportamento de FWHM_{PL} em função da temperatura da medida para esta mesma amostra (Figura IV.3-3). Observamos que qualquer acréscimo de temperatura a partir de 2 K induz um aumento em FWHM_{PL} .

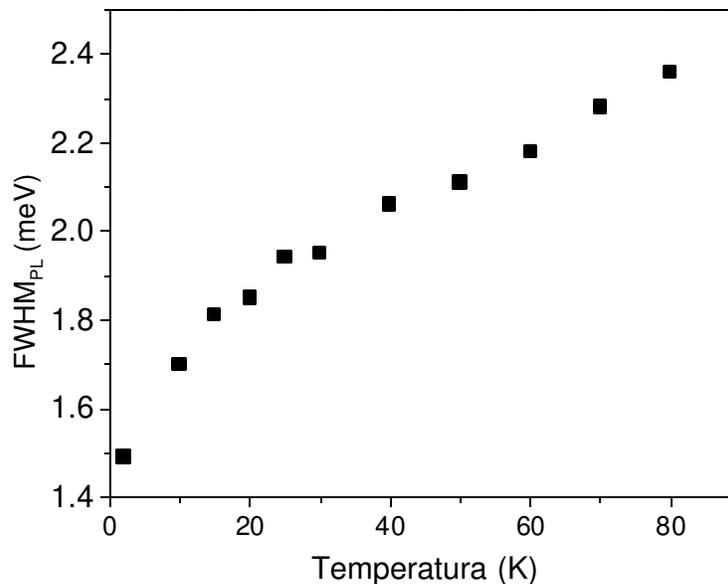


Figura IV.3-3 - Dependência da largura de linha a meia altura da PL (FWHM_{PL}) com a temperatura da medida, para a amostra referência (AlGaAs/GaAs). O erro estimado na determinação dos pontos é de 5 %.

Finalmente, analisamos o comportamento de SS com a temperatura da medida, a partir da Figura IV.3-4. Vemos que SS tende a zero de uma maneira praticamente monotônica com o incremento da temperatura.

Agora vamos mostrar os dados adquiridos do conjunto de amostras com poços quânticos de GaInP/GaAs. Convém lembrar que, neste

conjunto de amostras, as condições de crescimento foram mantidas idênticas, enquanto que a largura do poço L_{GW} foi variada de uma amostra para outra. Deste modo temos, a princípio, a mesma configuração de interface em todas elas, mas esperamos que a influência das imperfeições de interface seja magnificada com o decréscimo de L_{GW} .

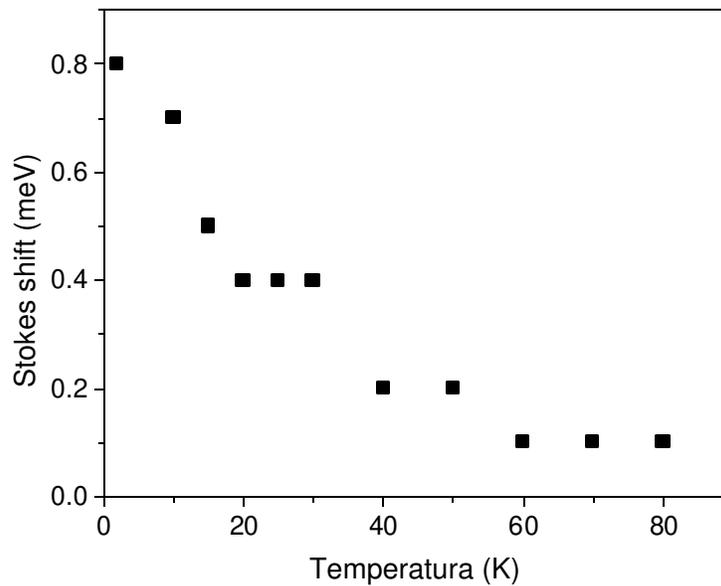


Figura IV.3-4 - Dependência de SS com a temperatura da medida para a amostra referência (AlGaAs/GaAs). O erro estimado na determinação dos pontos é de 5 %.

Na Figura IV.3-5, são mostrados os valores de E_{PL} em função da temperatura para as quatro amostras deste conjunto. Qualquer linha ligando os pontos é meramente um guia para os olhos. Pontos na forma de diamante se referem aos máximos dos espectros de PL da amostra C80 ($L_{GW}=80 \text{ \AA}$). Vemos que, para esta amostra, a curva resultante inicialmente se desloca para maiores energias; depois, a partir de aproximadamente 30 K, o seu comportamento é bastante parecido com o daquela mostrada na

fig. IV.3-2, referente à variação do “band-gap” do GaAs “bulk” com a temperatura, o qual também é seguido pela amostra referência (fig. IV.3-1).

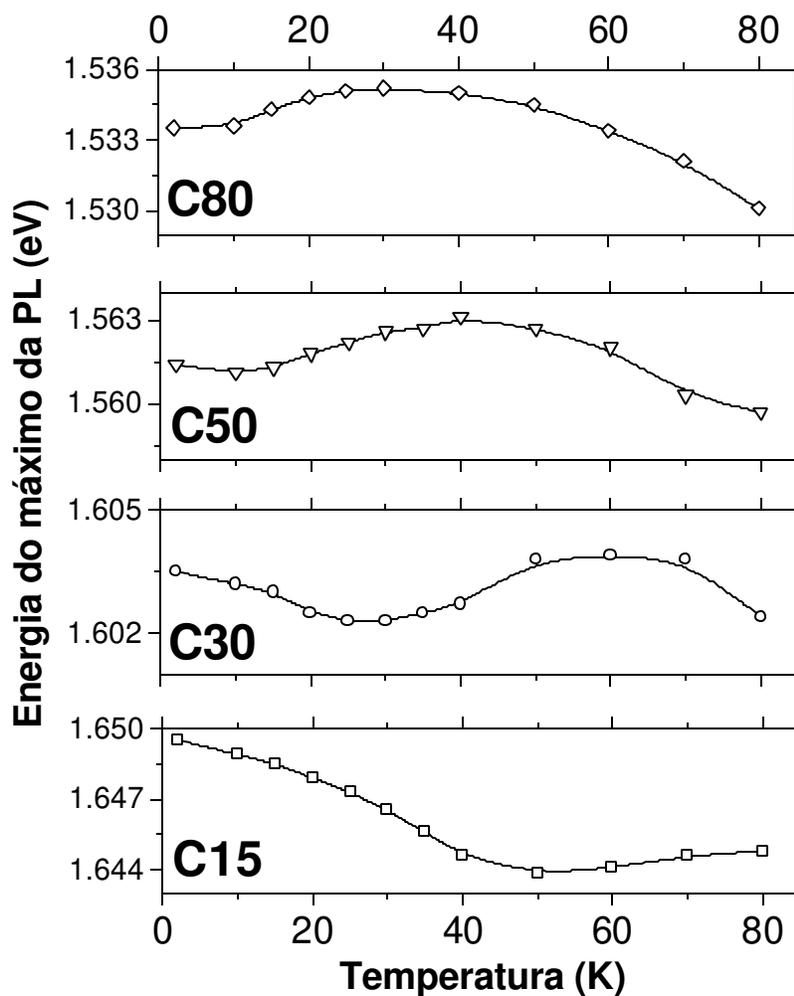


Figura IV.3-5 - Variação em energia dos máximos de PL em função da temperatura da medida para os poços de GaInP/GaAs. O erro estimado na determinação dos pontos é de 0,5 meV.

Os pontos na forma de triângulo se referem à amostra C50 ($L_{gw}=50$ Å). Já podemos notar diferenças consideráveis no comportamento desta

curva em função da temperatura, com relação ao comportamento da curva anterior e, por conseguinte, da curva de variação do “band-gap” do GaAs. Nota-se que é desenvolvido um “vale” na região de baixas temperaturas, e só então, depois de aproximadamente 40 K, os pontos seguem a redução esperada do “band-gap” com o aumento da temperatura. Vemos que o vale também se manifesta nas curvas resultantes de E_{PL} contra temperatura das amostras C30 ($L_{GW}=30 \text{ \AA}$) e C15 ($L_{GW}=15 \text{ \AA}$), indicadas na fig. IV.3-5 por símbolos em forma de círculo e de quadrado, respectivamente. No entanto, o fundo deste vale se desloca para temperaturas cada vez maiores à medida que L_{GW} diminui. Podemos observar que o comportamento da curva de E_{PL} da amostra C15 é muito diferente do observado na variação do “band-gap” do GaAs. Somente a partir de temperaturas bem mais altas (em torno de 80 K) a curva parece tender ao deslocamento para menores energias desenvolvido pelo “band-gap”.

Na Figura IV.3-6 são mostradas as variações de SS em função da temperatura para estas amostras (de acordo com a legenda à direita do gráfico). O comportamento de SS contra a temperatura para a amostra C80 tende quase que monotonicamente para zero a partir de aproximadamente 10 K. Contudo, nas amostras de menor largura de poço, a magnitude de SS parece ligeiramente aumentar com o acréscimo da temperatura, até começar a diminuir a partir de um determinado valor de temperatura, o qual é cada vez maior quanto menor é o L_{GW} da amostra.

A dispersão existente na curva referente à amostra C15 está ligada à dificuldade de se determinar a posição do máximo de PLE, devido à forma deste espectro (como mostrado na figura III.3-2-2). Mesmo assim, podemos observar claramente que a curva de SS contra temperatura para esta amostra tem um comportamento efetivamente diferente da curva obtida, por exemplo, para a amostra referência (fig. IV.3-4).

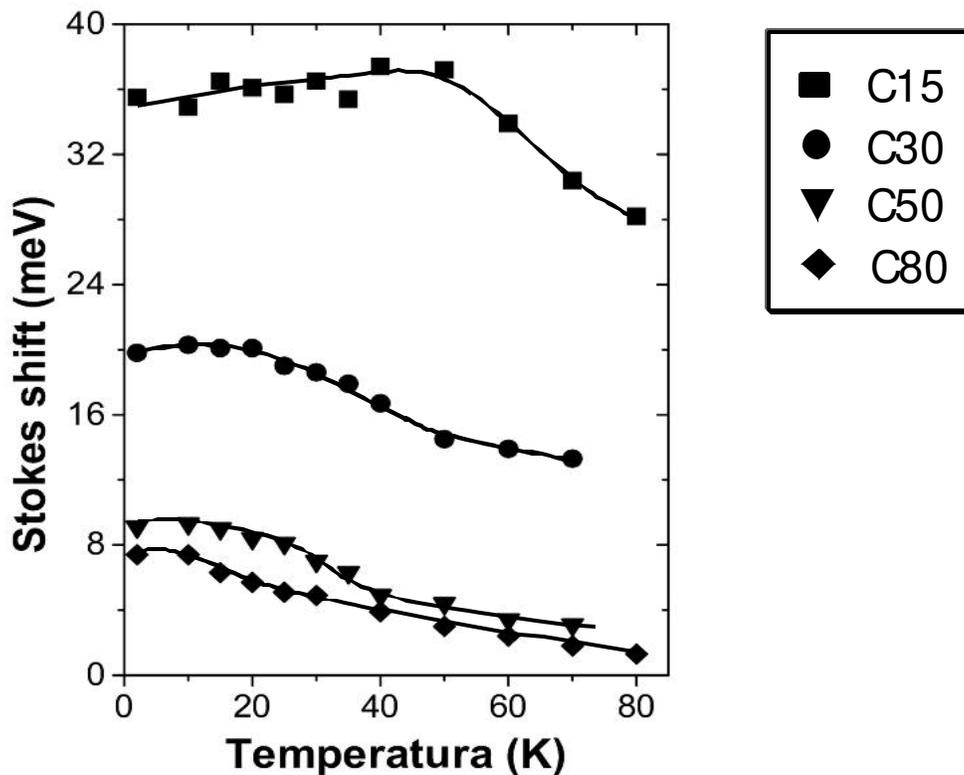


Figura IV.3-6 - Dependência de SS com a temperatura da medida para os poços quânticos de GaInP/GaAs. As linhas são somente guia para os olhos. O erro estimado é de 7 % para os dados da amostra C15, e de 5 % nos demais casos.

Finalmente, mostramos no gráfico da Figura IV.3-7 as variações da $FWHM_{PL}$ com a temperatura. Em primeiro lugar, podemos ver que o comportamento da curva para a amostra C80 (pontos em forma de diamante) é novamente bastante parecido com o da amostra referência (fig. IV.3-3). Entretanto, as demais curvas não se comportam desta maneira: podemos observar que um aumento efetivo em $FWHM_{PL}$ ocorre somente a partir de temperaturas que são cada vez mais altas quanto menor é L_{QW} , bem diferente do caso da amostra referência.

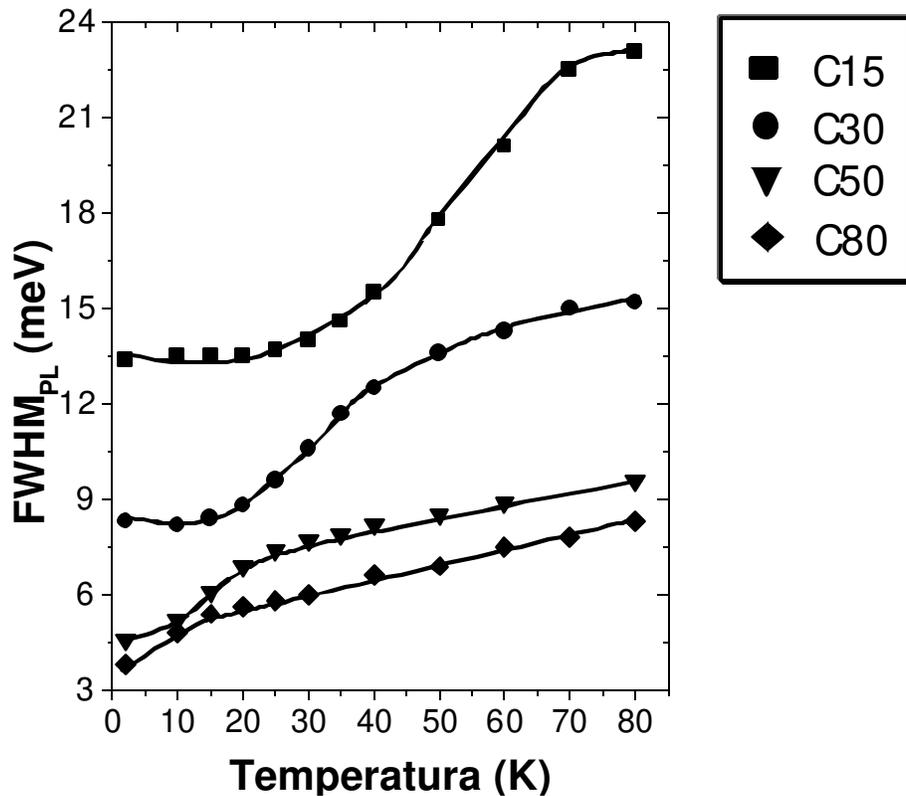


Figura IV.3-7 – Variação da largura de linha a meia altura da PL ($FWHM_{PL}$) em função da temperatura da medida, para os poços quânticos de GaInP/GaAs. As linhas são somente guia para os olhos. O erro estimado na determinação dos ponto é de 5 %.

Uma visão global deste conjunto de dados experimentais mostra uma tendência bastante clara: os comportamentos de E_{PL} , SS e $FWHM_{PL}$ em função da temperatura da medida se desviam mais fortemente daqueles da amostra referência quanto menor é a largura do poço quântico. No restante deste capítulo buscaremos entender por que estes desvios ocorrem.

IV.4 - Discussão

IV.4-1 – Influência da largura do poço quântico

Recordando o que dissemos no item I.3, uma das motivações para este trabalho se baseia nas previsões teóricas de R. Zimmermann e E. Runge [Zimmermann97] sobre as variações de SS e $FWHM_{PL}$ com a temperatura da rede. O nosso intuito foi procurar verificar experimentalmente os comportamentos anômalos destas variações previstos nesta publicação, particularmente em um sistema (GaInP/GaAs) que fosse diferente do usado por seus autores (AlGaAs/GaAs). Se compararmos os resultados experimentais apresentados na seção anterior com as curvas extraídas do trabalho mencionado (fig. I.3-1), poderemos constatar que o modelo adotado por Zimmermann consegue descrever os aspectos observados nos espectros óticos como função da temperatura da medida, pelo menos qualitativamente. Resultados de um trabalho experimental recentemente publicado confirmam também estes aspectos [G.-Alessi00]. Entretanto, através de nossos resultados, observamos que os comportamentos são sistematicamente “mais anômalos” nas amostras com menor largura de poço. Deste modo, detectamos uma dependência adicional destas anomalias com as características das amostras: elas não só dependem do grau de imperfeição das interfaces, como também de seus aspectos geométricos (no caso, a largura do poço quântico). Com o estreitamento do poço, ocorre uma maior penetração da função de onda dos portadores na região das interfaces. Logo, os portadores confinados em poços mais estreitos se tornam mais susceptíveis às imperfeições das interfaces, o que reforça os efeitos destas sobre os espectros óticos e sobre

os comportamentos de seus parâmetros (E_{PL} , SS e $FWHM_{PL}$). Resta-nos agora entender porque estas anomalias são observadas.

IV.4-2 – Efeito da interface sobre a termalização dos portadores

O modelo que usaremos para explicar as dependências anômalas com a temperatura, observadas em nossas medidas óticas, está baseado na seguinte suposição: *em baixas temperaturas, a termalização dos portadores não é completa*, em virtude das flutuações do potencial de confinamento ao longo do plano do poço. Descrevemos a seguir os aspectos qualitativos do processo físico envolvido no fenômeno de termalização.

Após a fotoexcitação, os portadores tendem a relaxar, via emissão de fônons, para os estados de mais baixa energia gerados pelo potencial de confinamento [Umlauff98]. Esta relaxação deve ocorrer durante seus tempos de vida antes da recombinação ótica. No entanto, quando a temperatura da rede é bastante baixa (por exemplo, em torno de 2 K), o portador pode ficar preso a um mínimo que é meramente um mínimo local do potencial (e não um mínimo global, referente ao estado de mais baixa energia possível, de acordo com o esperado para o caso de termalização completa). Esta situação pode ser visualizada no esquema da Figura IV.4-2-1.

Na configuração do potencial de confinamento representada nesta figura, existem mínimos mais profundos que aquele ao qual o portador está aprisionado. Mas a energia que o portador ainda possui é insuficiente para que ele possa sobrepor as barreiras de potencial impostas pela vizinhança deste mínimo local.

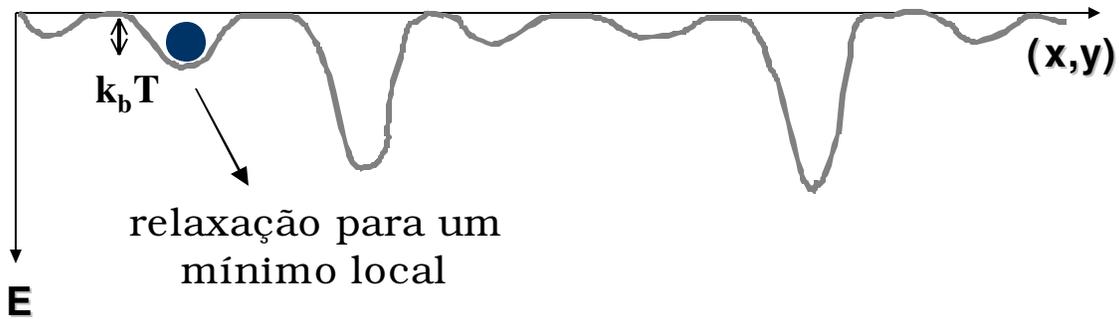


Figura IV.4-2-1 - Esquema representativo do processo de relaxação de portadores para um mínimo local do potencial de confinamento ao longo do plano x - y do poço quântico. $k_b T$ representa a energia térmica da rede.

Com incremento da temperatura T_L , é possível que a energia adquirida ($k_b T_L$) seja suficiente para que o portador escape do potencial local e assim, com alguma probabilidade, ele pode acabar sendo aprisionado em um mínimo ainda mais profundo que o anterior. Esta situação está esquematizada na Figura IV.4-2-2.



Figura IV.4-2-2 - Esquema representativo da relaxação de portadores para um mínimo absoluto do potencial aleatório lateral. Com o incremento de $k_b T$, os portadores adquirem energia suficiente para sobrepor a barreira de potencial imposta pelo mínimo relativo.

Com a recombinação ótica se dando predominantemente a partir de mínimos mais profundos do potencial, ocorre um deslocamento do máximo da PL para menores energias, o que também faz aumentar SS. Caso a

distribuição de mínimos absolutos seja menos alargada que a de mínimos relativos, será observada uma redução em $FWHM_{PL}$.

Para $k_b T_L$ ainda maior, os portadores ganham energia para sobrepor quaisquer mínimos, sejam eles locais ou globais, e a recombinação pode então ocorrer a partir de qualquer estado da densidade de estados do poço quântico. Com isso, o máximo de PL volta a se deslocar para maiores energias, e SS diminui; $FWHM_{PL}$, por sua vez, aumenta, pois agora os portadores estarão se recombinando através de uma distribuição de estados muito mais ampla.

A partir desta situação, o comportamento dos espectros em função da temperatura deve seguir a dependência esperada, já que os efeitos de temperatura superam os efeitos de localização pelo potencial aleatório. Contudo, mais anômalo será o comportamento quanto maior for a intensidade das flutuações do potencial de confinamento. É isso precisamente o que observamos em nosso conjunto de dados referente às amostras com poços de diferentes larguras.

Para concluir: desde que a energia térmica $k_b T_L$ seja maior que a diferença entre máximos e mínimos do potencial aleatório lateral, os portadores serão capazes de relaxar até os estados de mais baixa energia da estrutura. Caso contrário, a termalização é incompleta e, por conseguinte, observam-se comportamentos anômalos nas variações dos espectros óticos com a temperatura da medida.

IV.5 – Conexão entre os resultados experimentais e o parâmetro Θ proveniente da expressão teórica para a forma de linha de PL

Como dissemos, a partir de um certo valor de T_L suficientemente alto, os portadores se tornam livres da influência das flutuações do potencial aleatório. Tendo isso em mente, retornamos aos dados

experimentais referentes ao conjunto de amostras de GaInP/GaAs (figs. IV.3-5 a IV.3-7) e estimamos, dentro de cada conjunto de pontos, a temperatura T_C a partir da qual os aspectos anômalos desaparecem, ou seja, a temperatura acima da qual a curva de E_{PL} , SS e $FWHM_{PL}$ contra T_L passa a seguir o comportamento esperado. Os valores estimados para T_C estão graficados na Figura IV.5-1 para cada amostra do conjunto.

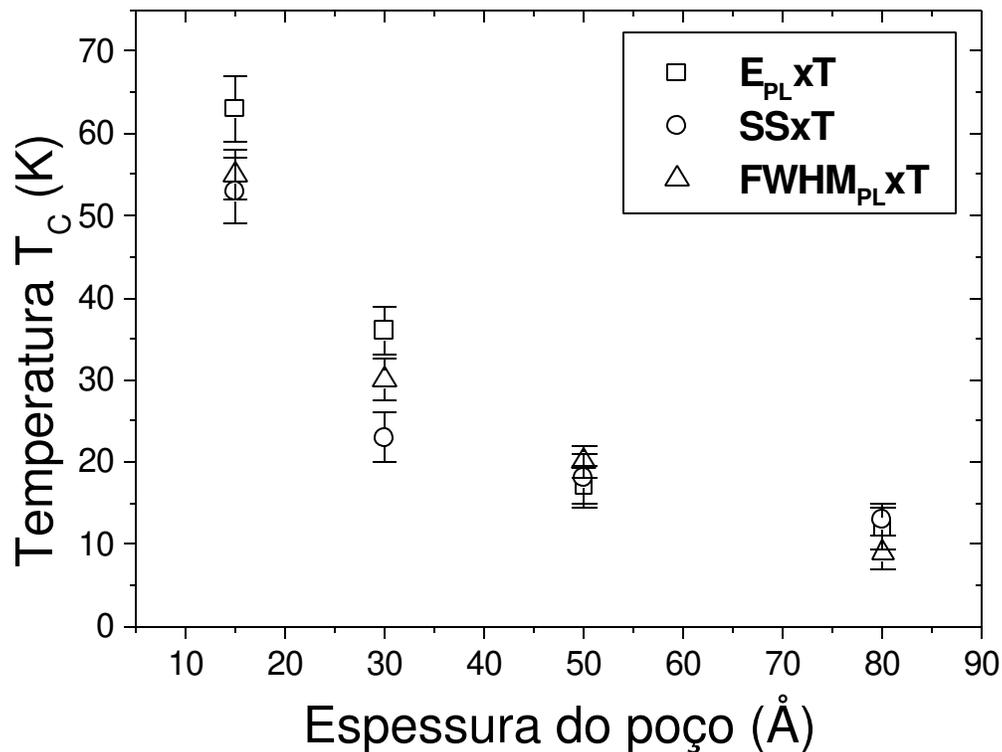


Figura IV.5-1 - Temperaturas T_C estimadas dos comportamentos de E_{PL} (quadrados), SS (círculos) e $FWHM_{PL}$ (triângulos) em função da temperatura da medida. T_C equivale àquela temperatura a partir da qual esses comportamentos deixam de ser “anômalos”. As barras de erro impostas sobre estes pontos registram a incerteza embutida nestas estimativas.

Obviamente, a influência da temperatura sobre os portadores é um processo estatístico, e portanto temos uma indeterminação intrínseca

sobre estas estimativas, a qual procuramos representar pelas barras de erro sobrepostas aos pontos deste gráfico.

Um aspecto a ser notado na figura IV.5-1 é que os valores de T_C em cada amostra (em cada L_{GW}) são próximos, qualquer que seja o conjunto de dados de onde T_C foi extraído (E_{PL} , SS ou $FWHM_{PL}$). Podemos também relacionar o comportamento de T_C em função de L_{GW} como reflexo da influência das flutuações do potencial: nesta figura, tudo indica que, à medida que a largura do poço aumenta, os efeitos de interface tendem a desaparecer, e T_C tende a T_L , como seria no caso de uma amostra “bulk”.

No capítulo III, utilizamos uma expressão teórica para ajustar as curvas experimentais (de medidas feitas em 2 K) das amostras de GaInP/GaAs, de onde foram extraídos valores para os parâmetros α e Θ contidos nesta expressão, os quais estavam relacionados com as particularidades da amostra (em termos de interfaces) e com o estado termodinâmico dos portadores foto gerados. Vimos, neste mesmo capítulo, que os valores obtidos para o parâmetro α se mostraram condizentes com os fatores estruturais de cada amostra em termos das imperfeições de interface. Os valores encontrados para o outro parâmetro, Θ , foram também mostrados naquela ocasião, e são agora novamente listados na Tabela IV.5-1.

Vemos que Θ aumenta à medida que L_{GW} diminui. Lembramos que, na expressão teórica para a forma de linha da PL, Θ está exprimindo a energia cinética média dos portadores foto gerados na heteroestrutura. Aqui o expressamos como uma “temperatura” efetiva (dada em Kelvin) da distribuição dos portadores. A dependência de Θ com L_{GW} mostra, portanto, que, no momento da recombinação ótica, os portadores ainda contém um certo valor de energia cinética que, em média, é maior quanto menor é a largura do poço quântico.

L_{gw} (Å)	Θ (K)
80	10
50	17
30	26
15	48

Tabela IV.5-1 – Valores obtidos (no Capítulo III) para o parâmetro Θ contido na expressão que descreve a forma de linha da PL em poços quânticos com interfaces rugosas (Eq. III.3-2-2). O erro implícito na determinação de Θ é de 5 %.

Este resultado demonstra claramente que, nas heteroestruturas GaInP/GaAs estudadas, a termalização dos portadores é incompleta, ou seja, os portadores se recombinam antes de atingir o equilíbrio térmico com a rede. Isto se deve, como já discutimos, às flutuações do potencial de confinamento. Como os efeitos das flutuações são realçados quando L_{gw} diminui, a termalização é mais “prejudicada” quanto menor é a largura do poço quântico.

Faremos a seguir a conexão desta “temperatura” Θ com T_c . Na Figura IV.5-2 incluímos os valores de Θ (de acordo com a Tab. IV.5-1) sobre os valores de T_c da fig. IV.5-1. Fica evidente que a variação de Θ em função da largura do poço descreve muito bem o comportamento dos resultados experimentais. Deste modo, podemos utilizar o parâmetro Θ como uma boa estimativa para a “temperatura” que descreve o estado termodinâmico do sistema em estudo, o qual está, por sua vez, intimamente relacionado à desordem estrutural provocada pelas interfaces.

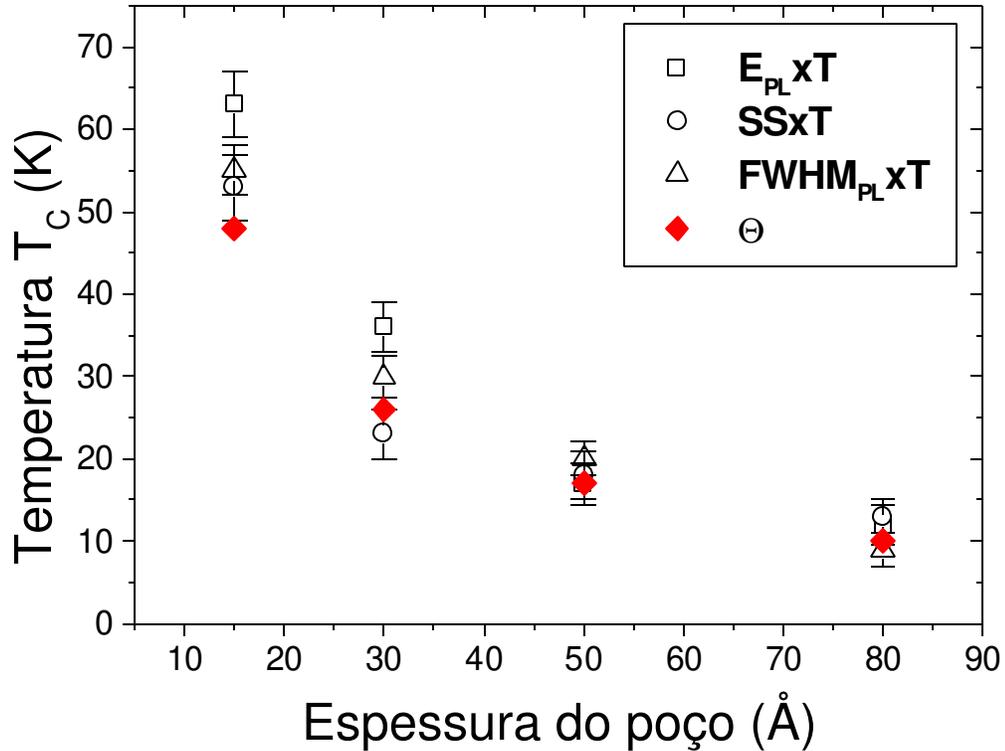


Figura IV.5-2 – Mesmo que a fig. IV.5-1, agora incluídos os pontos equivalentes aos valores obtidos para Θ nos ajustes mostrados no Capítulo III.

A concordância observada nesta figura, juntamente com aquela obtida em relação ao parâmetro α (como discutido no capítulo III), demonstra que o tratamento utilizado neste trabalho, baseado na mecânica estatística predictiva não convencional, é qualitativamente adequado para descrever a luminescência em poços quânticos, levando em conta os efeitos das rugosidades de interface e da termalização dos portadores confinados.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES GERAIS

O presente trabalho tratou da influência das interfaces sobre as propriedades óticas de poços quânticos semicondutores, particularmente daqueles formados por heterojunções GaInP/GaAs com rede casada. Amostras crescidas pelos métodos de CBE e de MOCVD foram estudadas. As técnicas experimentais utilizadas foram basicamente a PL e a PLE.

Na primeira parte do trabalho, a ênfase recaiu sobre a questão do processo de formação das interfaces no sistema GaInP/GaAs. Para isso foi analisado um grande número de amostras, cada uma sendo crescida adotando uma sequência de crescimento particular, com o que buscamos o aprimoramento do procedimento de deposição e a otimização do processo de crescimento. Ficou evidente desta análise que a primeira interface do poço (indo do GaInP para o GaAs) é a mais crítica para o que diz respeito às propriedades óticas da heteroestrutura. No intuito de esclarecer melhor essa questão, foi realizado um estudo sobre um conjunto de amostras designadas especificamente para este fim. Combinando os dados experimentais com resultados teóricos, fornecidos por um programa de computador capaz de calcular a energia de transição ótica de um poço quântico considerando a formação de compostos nas interfaces (o qual foi desenvolvido durante esta tese de doutorado), e também com imagens de TEM, foi possível identificar o papel das camadas formadas indesejadamente nas interfaces devido às reações químicas entre o GaInP e o GaAs, as quais dependem profundamente do procedimento adotado pelo crescedor durante a deposição dos materiais. O entendimento destas

particularidades envolvidas no crescimento de heteroestruturas de GaInP/GaAs possibilitou uma melhoria significativa na qualidade ótica e estrutural de amostras crescidas tanto por CBE quanto por MOCVD.

Na segunda etapa deste trabalho, apresentamos um tratamento inédito para a luminescência de poços quânticos, onde a desordem estrutural relacionada às rugosidades de interface desenvolve um papel fundamental. Para este tratamento recorreremos a uma mecânica estatística não convencional (MaxEnt-NESOM), onde o inconveniente da falta de informação sobre a morfologia das interfaces é contornado utilizando distribuições de probabilidade diferentes das canônicas usuais. O resultado final foi uma expressão para a curva de PL que depende de dois parâmetros, α e Θ , os quais englobam os aspectos do problema a que não temos acesso. Esta expressão foi ajustada aos espectros experimentais de um conjunto de amostras especialmente designadas para este estudo, uma delas sendo uma estrutura de AlGaAs/GaAs de muito boa qualidade cristalina, a qual usamos como referência, e as demais sendo poços quânticos de GaInP/GaAs crescidos por MOCVD sob condições idênticas, o único aspecto variado sendo a largura do poço. Vimos que os valores obtidos para o parâmetro α , extraídos destes ajustes, foram muito satisfatoriamente condizentes com os aspectos estruturais de cada amostra, o que credenciou α como um bom indicador da “qualidade” da heteroestrutura em termos de suas interfaces.

Por fim, utilizando esse mesmo conjunto de amostras, realizamos um estudo sobre o processo de termalização dos portadores confinados em poços quânticos, motivados por previsões teóricas da literatura científica. Pudemos observar comportamentos “anômalos” dos espectros óticos em função da temperatura da medida, confirmando as previsões teóricas, os quais se tornaram mais evidentes à medida que a largura do poço quântico foi reduzida. Para interpretar esses resultados, usamos um modelo no qual

assumiu-se que a termalização dos portadores fotogerados é incompleta em baixas temperaturas, em virtude das flutuações do potencial de confinamento ao longo do plano do poço. Em poços mais estreitos, ocorre uma maior penetração da função de onda dos portadores na região das interfaces, provocando uma maior sensibilidade às suas imperfeições. Verificamos também que essas anomalias desaparecem a partir de certa temperatura de medida, a qual é maior quanto menor é a largura do poço. Observamos que os valores desta temperatura são muito próximos dos valores encontrados para o parâmetro Θ da expressão teórica para a PL. As concordâncias dos valores assumidos por α e Θ com os resultados experimentais mostraram que o tratamento utilizado neste trabalho pode ser empregado na avaliação dos efeitos de interface sobre a luminescência de poços quânticos semicondutores.

BIBLIOGRAFIA

- [Aurand98] - A Aurand, J. Laymarie, A. Vason, A. M. Vason, M. Mesrine, C. Deparis, M. Leroux, *Thin. Sol. Films* 336, 358 (1998).
- [Aurand01] - A. Aurand, J. Laymarie, A. Vason, M. Mesrine, J. Massies, M. Leroux, *J. Appl. Phys.* 89, 3775 (2001).
- [Bastard86] - G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Éditions de Physique, Paris, 1986).
- [Bettini97] - J. Bettini, Tese de Mestrado no IFGW/Unicamp, 1997.
- [Bettini02] - J. Bettini, Tese de Doutorado no IFGW/Unicamp, 2002.
- [Brillouin62] - L. Brillouin, *Science and Information Theory* (Academic, New York, 1962).
- [Delalande85] - C. Delalande, M. H. Meynadier, M. Voos, *Phys. Rev. B* 31, 2497 (1985).
- [DeLong95] - M. C. DeLong, D. J. Mowbray, R. A. Hogg, M. S. Skolnick, J. E. Williams, K. Meehan, S. R. Kurtz, J. M. Olson, R. P. Schneider, M. C. Wu, M. Hopkinson, *Appl. Phys. Lett.* 66, 3185 (1995).
- [Ernst96] - P. Ernst, C. Geng, F. Scholz, H. Schweizer, *Phys. Stat. Sol. (b)* 193, 213 (1996).
- [Froyen96] - S. Froyen, A. Zunger, A. Mascarenhas, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2852 (1996).
- [G.-Alessi00] - M. G. Alessi, F. Fragnano, A. Patane, M. Capizzi, E. Runge, R. Zimmermann, *Phys. Rev. B* 61, 10985 (2000).
- [Grandy87] - W. T. Grandy, *Foundations of Statistical Mechanics, Vols. 1 e 2* (Kluwer-Reidel, Dordrecht, 1987).
- [Guimaraes92] - F. E. G. Guimaraes, B. Elsner, R. Westphalen, B. Spangenberg, H. J. Geelen, P. Balk, K. Heime, *J. Cryst. Growth* 124, 199 (1992).

- [Gurioli94] - M. Gurioli, A. Vinattieri, J. M-Pastor, M. Colocci, *Phys. Rev. B* 50, 11817 (1994).
- [Hayashi00] - M. A. Hayashi, Tese de Doutorado no IFGW/Unicamp, 2000.
- [Jahn96] - U. Jahn, S. H. Kwok, M. Ramsteiner, R. Hey, H. T. Grahn, E. Runge, *Phys. Rev. B* 54, 2733 (1996).
- [Jaynes57] - E. T. Jaynes, *Phys. Rev.* 106, 620 (1957); *ibid.* 108, 171 (1957).
- [Jaynes86] - E. T. Jaynes, *Frontiers of Nonequilibrium Statistical Physics*, G. T. Moore e M. O. Scully, editores (Plenum, New York, 1986).
- [Kapur92] - J. N. Kapur, H. K. Kesavan, *Entropy Optimization Principles and Applications* (Academic, San Diego, 1992).
- [Kudela00] - R. Kudela, M. Kucera, B. Olejnikova, P. Elias, S. Hasenöhrl, J. Novak, *J. Cryst. Growth* 212, 21 (2000).
- [Lamberti96] - C. Lamberti, *Comp. Phys. Comm.* 93, 56 (1996).
- [Lautenschlager87] - P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, M. Cardona, *Phys. Rev. B* 35, 9174 (1987).
- [Liu95] - Q. Liu, S. Derksen, A. Lindner, F. Scheffer, W. Prost, F. J. Tegude, *J. Appl. Phys.* 77, 1154 (1995).
- [Luzzi90] - R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, *Fortsch. Phys.* 38, 887 (1990).
- [Luzzi00] - R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, J. G. Ramos, *J. Mod. Phys. B* 14, 3189 (2000).
- [Luzzi00a] - R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, J. G. Ramos, *Statistical Foundations of Irreversible Thermodynamics* (Teubner-Bertelsmann-Springer, 2000).
- [Luzzi01] - R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, J. G. Ramos, *Predictive Statistical Mechanics, A Nonequilibrium Statistical Ensemble Formalism* (Kluwer Academic, Dordrecht, *em impressão*).
- [Martin67] - P. C. Martin, *The Many-Body Problem*, C. de Witt e R. Balian, editores (Gordon and Breach, New York, 1967).

- [Martinez00] - S. Martinez, F. Nicolas, F. Penini, A. P. Plastino, *Physica A* 286, 489 (2000).
- [Mesrine96] - M. Mesrine, J. Massies, C. Deparis, N. Grandjean, E. Vanelle, *Appl. Phys. Lett.* 68, 3579 (1996).
- [M.-Pastor98] - J. M.-Pastor, L. Gonzalez, G. Aragon, Ch. Guenaud, E. Deleporte, *J. Appl. Phys.* 84, 6832 (1998).
- [Muraki92] - K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, R. Ito, *Appl. Phys. Lett.* 61, 557 (1992).
- [Nittono95] - T. Nittono, S. Sugitani, F. Hyuga, *J. Appl. Phys.* 78, 5387 (1995).
- [Oliveira99] - J. B. B. de Oliveira, E. A. Meneses, E. C. F. da Silva, *Phys. Rev. B* 60, 1519 (1999).
- [Omnes91] - F. Omnes, M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1034 (1991).
- [Pereiaslavets97] - B. Pereiaslavets, G. H. Martin, L. F. Eastman, R. W. Yanka, J. M. Ballingall, J. Braustein, K. H. Bachem, B. K. Ridley, *IEEE Trans. Electron Devices* 44, 1341 (1997).
- [Ploog97] - K. Ploog, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 4025 (1997).
- [Renyi61] - A. Renyi, *Proc. 4th. Berkeley Symposium Math. Stat. Prob.* 1, 547 (1961).
- [Runge98] - E. Runge, R. Zimmermann, *Adv. Sol. Stat. Phys.* 38, 251 (1998).
- [Shannon49] - C. E. Shannon, W. Weaver, *The Mathematical Theory of Communication* (Univ. Illinois Press, Urbana, 1949).
- [Sharma00] - T. K. Sharma, M. R. Gokhale, B. M. Arora, *J. Crys. Growth* 213, 241 (2000).
- [Singh93] - J. Singh, *Properties of Semiconductors and Their Heterostructures* (McGraw-Hill, London, 1993).
- [Tsallis88] - C. Tsallis, *J. Stat. Phys.* 52, 479 (1988).

[Umlauff98] – M. Umlauff, J. Hoffmann, H. Kalt, W. Langbein, J. M. Hvam, M. Scholl, J. Söllner, M. Heuken, B. Jobst, D. Hommel, *Phys. Rev. B* 57, 1390 (1998).

[Vasconcelos02] - A. R. Vasconcelos, E. Laureto, E. A. Meneses, R. Luzzi, submetido para publicação no *Phys. Rev. B*.

[Vanelle98] – E. Vanelle, M. Mesrine, N. Grandjean, C. Deparis, J. Massies, *Jap. J. Appl. Phys.* 37, 15 (1998).

[Weisbuch81] - C. Weisbuch, R. Dingle, A. C. Gossard, W. Weigmann, *Sol. State Comm.* 38, 709 (1981).

[Zimmermann97] - R. Zimmermann, E. Runge, *Phys. Stat. Sol. (a)* 164, 511 (1997).

[Zubarev96] - D. N. Zubarev, V. Morosov, G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes* (Academie-Wiley VCH, Berlin, 1996).

[Zunger94] - A. Zunger, S. Mahajan, em *Handbook on Semiconductors*, T. S. Moss, editor (Elsevier, 1994), pg. 1399.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – Trabalhos científicos aceitos, submetidos ou em fase de redação, diretamente relacionados com a tese

1. “Optical studies of the correlation between interface disorder and the photoluminescence line shape in GaAs/InGaP quantum wells”

E. Laureto, E. A. Meneses, E. Ribeiro, W. Carvalho Jr, A. A. Bernussi, E. C. F. da Silva, J. B. B. de Oliveira.

aceito para publicação no Brazilian Journal of Physics em março de 2.002 (cópia em anexo).

2. “Luminescence in quantum wells with fractal-like structures”

A. R. Vasconcellos, E. Laureto, E. A. Meneses, R. Luzzi.

Submetido ao Physical Review B (cópia em anexo).

3. “Interface roughness effects on the thermalization of excitons confined in InGaP/GaAs quantum wells”

E. Laureto, E. A. Meneses, E. Ribeiro, A. A. Bernussi, W. Carvalho Jr., E. C. F. da Silva.

Em fase de redação.

4. "Influence of interface chemical composition on the emission of InGaP/GaAs quantum wells"

E. Laureto, J. Bettini, M. M. G. de Carvalho, E. A. Meneses.

Em fase de redação.

Optical studies of the correlation between interface disorder and the photoluminescence line shape in GaAs/InGaP quantum wells

E. Laureto, E. A. Meneses

Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas - SP, Brazil

W. Carvalho Jr., A. A. Bernussi, E. Ribeiro

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 13088-902 Campinas - SP, Brazil

E. C. F. da Silva

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 05508-900, São Paulo - SP, Brazil

J. B. B. de Oliveira

*Departamento de Física, Universidade Estadual Paulista,
Av. Eng. Luis Edmundo C. Coube, s/n,
17033 - 360, Bauru - SP, Brazil*

Photoluminescence (PL) and excitation PL measurements have been performed at different temperatures in a number of lattice-matched GaAs/In_{0.49}Ga_{0.51}P quantum wells, where the fluctuations of the potential energy are comparable with the thermal energy of the photocreated carriers. Two samples with different well widths allow to observe a series of anomalous effects in their optical response. The observed effects are related to the disorder in the interface, characterizing fluctuations in the confinement potential energy. It is proposed that the carrier relaxation processes occur either at the local minima or at the absolute minimum of the confinement potential, depending on the ratio of the thermal energy and the magnitude of the potential fluctuations.

I. INTRODUCTION

Semiconductor heterostructures like quantum wells (QW), quantum wires and quantum dots, have been extensively investigated in the last decade, since they are extremely important for the high performance of the electronic and optoelectronic devices [1]. In these systems the excitonic properties are strengthened due to the carriers confinement potential [2,3]. In the QW case, variations in the quantum well width and alloy chemical compositions cause localized fluctuations in this potential. Such fluctuations modulate the local profile of the valence and conduction bands, then affecting the optical properties of semiconductor heterostructures. Optical spectroscopy such as photoluminescence (PL) and excitation PL (PLE) are powerful tools for investigating these properties. The excitons created by optical absorption relax to lower energy states before radiative recombination. Therefore PL and PLE together can give information about the confinement potential fluctuations through the peak position and the line shape of excitonic spectra.

In this work we study the influence of the fluctuations of the confinement potential on the optical properties of the excitons in GaInP/GaAs quantum wells. Similar results were observed by Grassi Alessi *et al.* [3] for InGaAs/GaAs quantum wells. We have used two single quantum well samples with the same growing conditions, but different nominal QW widths. PL and PLE

spectra were taken at 2 K and as a function of temperature up to 100 K. We show that the shape and the temperature dependence of the PL lines are governed by the exciton energy relaxation. A qualitative fluctuation potential model is proposed where the carrier relaxation processes occur either at the local minima or at the absolute minimum of the confinement potential, depending on the ratio of the thermal energy and the magnitude of the potential fluctuations.

II. EXPERIMENTAL RESULTS

The samples used in this study were grown on GaAs (100)-oriented substrates by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) at 580 °C. The samples consist of a GaAs buffer, a 500 Å GaInP barrier, a GaAs layer of width L_{QW} and another 500 Å GaInP layer. In order to avoid chemical reactions, in the first GaAs/GaInP interface a GaP layer was grown during 1 sec. The samples are nominally undoped and the measured lattice mismatch is less than 10^{-3} . The optical measurements were done in a He immersion cryostat using a Ti-sapphire laser as excitation source (with energy fixed in 1.71 eV for PL measurements) and excitation intensity of ~ 0.5 W/cm² for all spectra. The luminescence was detected and analyzed by a standard lock-in technique. The PLE spectra were detected in the low energy side of PL curve in order to optimize the e1-hh1 transition line shape. In Table I we list relevant information about the two samples, from

now on referred to as sample A and sample B.

Sample	$L_{QW}(A)$	$FWHM_{PLE}$	$FWHM_{PL}$	SS
A	80	3.8	3.6	7.4
B	30	11.5	8.4	19.4

TABLE I: QW width (L_{QW}), FWHM for PLE and PL, and the measured Stokes Shift (SS) for samples A and B. Experimental values are given in meV (uncertainties of about 5%) and were taken at 2 K.

In Fig. 1 we show the PL (dotted line) and PLE (continuous line) spectra at 2 K for samples A [Fig. 1(a)] and B [Fig. 1(b)]. In this figure the energy scale was adjusted so that the zero energy corresponds to the position of the intensity maximum of the PL line. The objective of this choice is to emphasize the difference between the positions of the energy maximum of PL and PLE spectra (Stokes shift, SS) and the full width at half maximum of PL and PLE spectra (FWHM). The PLE spectra show the absorption resonances of the heavy hole (e1-hh1) and light hole (e1-lh1) excitons. We can see in Fig. 1 that the distance ΔE between these two peaks is larger in sample B than in sample A, in qualitative agreement with the energy levels as a function of L_{QW} , calculated by an effective-mass model ($\Delta E \simeq 1/L_{QW}$) [4]. We can also observe that the ratio between the e1-lh1 and e1-hh1 peak intensities in PLE spectra is inverted in Fig. 1(a) and 1(b). Similar effect was observed by Jahn et al [5]. They associated the reduction of PLE resonance intensity relative to the heavy hole (e1-hh1) to strong localization of recombining excitons in the potential fluctuations. The $FWHM_{PLE}$, $FWHM_{PL}$ and the SS values obtained from Fig.1 are presented in Table I. We can see in this Table that sample B presents $FWHM_{PLE}$, $FWHM_{PL}$ and SS values greater than the corresponding ones for sample A.

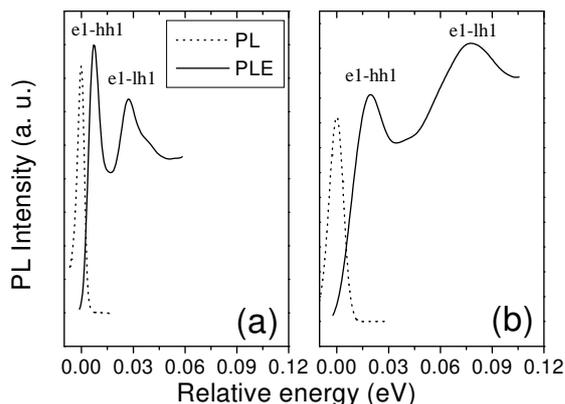


FIG. 1: PL (dotted line) and PLE (continuous line) spectra for samples (a) A and (b) B. Measurements were done at 2 K. The energy scale is redefined so that the zero corresponds to the PL peak energy for each sample.

In Fig. 2 we show the variation with the temperature of the energy peak position for PL (circles) and PLE

(squares) spectra for sample A [Fig. 2(a)] and sample B [Fig. 2(b)]. This provides the temperature dependence of the Stokes shift (SS) as indicated at 10 K by the double-headed arrow in Fig. 2(b). The PLE peak energy decreases with increasing temperature roughly following the GaAs energy band gap [inset in Fig. 2(a)]. On the contrary, the dependence on T of PL peak energy exhibits an anomalous behaviour, more pronounced in sample B where the behaviour is sigmoid, nonmonotonic.

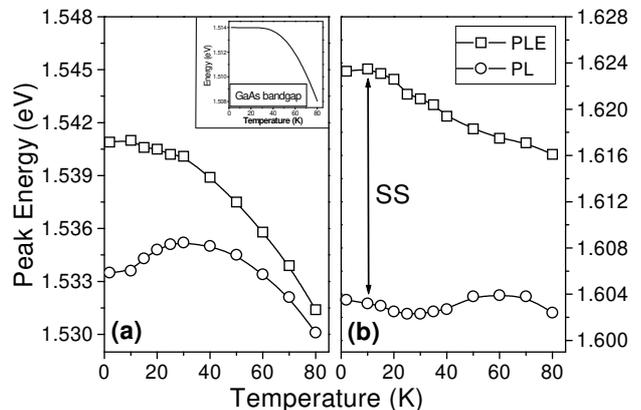


FIG. 2: PLE (squares) and PL (circles) peak energy as a function of the temperature for samples (a) A and (b) B. Continuous lines are only a guide to the eyes. Inset presents the GaAs band gap dependence with the temperature.

In Fig. 3 we plot the dependence of $FWHM_{PL}$ on temperature for samples A and B. We observe that for sample A the $FWHM_{PL}$ increases fastly with temperature increase. Differently, for sample B the $FWHM_{PL}$ grows fast only for temperatures $T \gtrsim 20$ K.

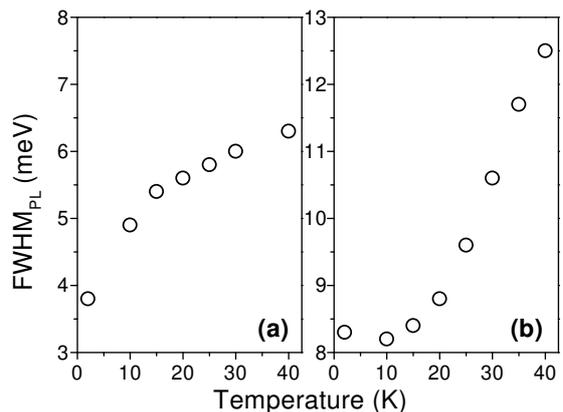


FIG. 3: PL FWHM as a function of the temperature for samples (a) A and (b) B.

III. DISCUSSION

We discuss the experimental results presented in the previous section based on a qualitative model that takes

into account the interaction of the photogenerated carriers with the fluctuations of the confinement potential. The exciton energy level depends on L_{QW} as well as on the QW depth, parameters that define the confinement potential in the growth direction (z axis). However, variations in L_{QW} and in the chemical composition of the barrier material along the plane perpendicular to the growth direction (xy plane) lead to fluctuations of the confinement potential along this plane. Since the variations in the L_{QW} and in the chemical composition are random, the fluctuation magnitude is statistically distributed. Such a random potential fluctuation is sketched in Fig. 4. The exciton energy level is locally dependent on the full confinement potential. Since the PLE spectrum reflects the absorption process, there is a direct relationship between the line width of the PLE resonances and the intensity of the confinement potential fluctuations [3].

Before recombining, the photogenerated excitons lose their excess energy and in this process they feel the variation of the confinement potential. According to the energy excess and the magnitude of the potential variation, the excitons will relax either to local minima or to the absolute minimum of the confinement potential via phonon emission before radiative recombination. Thus, the $FWHM_{PL}$ of PL spectra reflects the distribution of excitons in the energy states generated by the potential fluctuations. The energy difference between PLE and PL peaks, the Stokes shift, represents then the average of the difference between the energy of photocreated and minimum localized excitons. The higher the SS, the higher the confinement potential fluctuations magnitude.

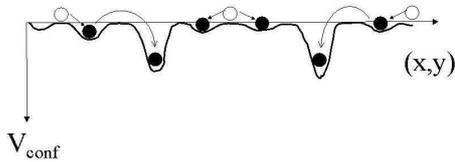


FIG. 4: Sketch of the confinement potential V_{conf} along the xy plane of the QW. Open circles represent free excitons. Arrows indicate the relaxation processes to the local or absolute potential minima. Full circles represent excitons still localized at these minima.

The exciton dynamics is determined by the amount of thermal energy (kT) and the magnitude of the local potential. With the increase of kT the exciton in a given potential minimum can jump to a deeper one or eventually recombine from the higher energy level. The relaxation to deeper minima causes the displacement of the PL peak towards lower energy values. Such a displacement is not observed in sample A [Fig. 2(a)], but is evident in sample B [Fig. 2(b)], which shows that the exciton relaxation is incomplete in sample B for low temperatures. In fact, the potential fluctuation magnitude

should be higher in sample B than in sample A due to the thinner L_{QW} . Also in Fig. 2 we can see that the SS decreases in the higher temperature region. This is expected since the two-dimensional density of states is higher than the localized density of states generated by the potential fluctuations. In the same way, we can see in Fig. 3 that the $FWHM_{PL}$ presents different behaviour for samples A and B. In the second one the curve goes through a shallow minimum in the low temperature region ($T \lesssim 20$ K) before it starts to increase for increasing temperature, as observed for sample A. The comparison of the $FWHM_{PL}$ behaviour then reinforces the previous conclusion that in samples with smaller L_{QW} excitons are more sensitive to the interface disorder. Finally, the reduction of the intensity of the heavy hole (e1-hh1) PLE resonance for sample B relative to sample A, as shown in Fig. 1(b), is also a direct consequence of the larger L_{QW} of sample A, in agreement with Jahn *et al.* interpretation [5].

IV. SUMMARY

In this work we report a comparative study of optical properties of two InGaP/GaAs quantum wells with same growth conditions but different L_{QW} . The peak position of PL and PLE, and the $FWHM_{PLE}$ and $FWHM_{PL}$ as a function of temperature are presented. The different behaviour of these parameters for the two samples can be described by a qualitative model that accounts for the interaction of photogenerated excitons with the in-plane potential topography related to the interface disorder. The confinement potential fluctuations present minima that capture excitons, and prevent the complete relaxation of the excitonic population. From the global analysis of the data we see that anomalous temperature dependencies are more pronounced in the sample with smaller L_{QW} , in which excitons are more sensitive to the interface disorder.

Acknowledgements:

The authors gratefully acknowledge financial support from FAPESP, CAPES and CNPq.

REFERENCES

- [1] J. Singh, "Properties of Semiconductors and their Heterostructures", McGrawHill (London 1993).
- [2] M. Grundmann, D. Bimberg, Phys. Rev. B38, 13486 (1988).
- [3] M. Grassi Alessi, F. Fragano, A. Patanè, M. Capizzi, E. Runge, and R. Zimmermann, Phys. Rev. B61, 10985 (2000).
- [4] G. Bastard, "Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures", Les Éditions de Physique (Paris 1988).
- [5] U. Jahn, M. Ramsteiner, R. Hey, H. T. Grahn, E. Runge, and R. Zimmermann, Phys. Rev. B56, R4387 (1997).

”Anomalous” Luminescence in Nanometric Quantum Wells of Semiconductor Heterostructures

A. R. Vasconcellos, E. Laureto, E. A. Meneses, R. Luzzi

Instituto de Fisica ”Gleb Wataghin”,

UNICAMP, 13083-970, Campinas,SP, Brazil

(Dated: June 10, 2002)

Abstract

Luminescence spectra in quantum wells of semiconductor heterostructures have shown some kind of anomalous behavior, when compared with the usual one in bulk matter. This is a result of the occurrence of the phenomena in constrained geometries (nanometer scales and fractal-like structures). This also sets difficulties with the theoretical treatment when done in terms of the conventional statistical mechanics. However these kind of problems are tractable resorting to some type of unconventional statistical mechanics. We demonstrate the fact here using an approach for dealing with far-from-equilibrium many-body systems based on the use of a particular unconventional statistic for the construction of the probability distribution. Comparison with experimental results in GaAs/GaInP devices is done and a discussion of the results is presented.

I. INTRODUCTION

There exists nowadays a large interest on the question of optical properties of quantum wells in semiconductor heterostructures, which have been extensively investigated in the last decades as they are of large relevance for the high performance of electronic and optoelectronic devices¹. To deal with these kind of systems, because of the constrained geometry that they present (where phenomena develop in nanometer scales) the researcher has to face difficulties with the theoretical analysis. A most relevant question to be dealt with is the one related to the interface roughness, of a fractal-like structure, that is, a spatially varying confinement, which leads to spatially-correlated energies and wavefunction boundary conditions. As a consequence the different physical properties of these systems appear as, say, "anomalous" when the results are compared with those that are observed in bulk materials. A particular case is the one of photoluminescence which we consider here.

The mechanical-statistical treatment via Boltzmann-Gibbs formalism - let it be around equilibrium (as in the usual response function theory²) or for systems arbitrarily away from equilibrium³⁻⁵, has its application impaired because of the spatial correlations resulting from the spatially varying confinement (as noticed above), which is an information one does not have access to (obviously the interface roughness varies from sample to sample and one does not have any easy possibility to satisfactorily determine the topography of the interfaces). For the case of a specific modelling, using a computer simulation Runge and Zimmermann⁶ have obtained a detailed description of the spectra, and have determined the Stokes shift between absorption and luminescence, as well as luminescence line widths, for different temperatures, evidencing a behavior in good qualitative agreement with the one observed in experiments.

For circumventing the practical difficulty of applying the usual approach of the Gibbs ensemble formalism to these highly spatially correlated systems, it has recently been introduced statistical approaches - which are parameter dependent - appearing to be quite appropriate for dealing with systems presenting some kind or other of fractal characteristics.

A present approach to statistical mechanics is founded on the formalism of constrained informational entropy maximization (MaxEnt) - better called quantity of uncertainty of information to avoid the word entropy and possible confusion with the physical entropies of Clausius and Boltzmann - initiated with the seminal articles by E. T. Jaynes⁷. It consists

in a basic reformulation of statistical mechanics in the framework of a Shannon-Brillouin-style Information Theory^{8,9}, originally in the case of equilibrium and later on extended to near and far-away-from equilibrium situations³⁻⁵. In that way it was introduced Predictive Statistical Mechanics¹⁰, and the formalism is referred to, for short, as MaxEnt-NESOM (NESOM, short for Nonequilibrium Statistical Operator Method)^{3-5,11}. The construction based on Boltzmann-Gibbs-Shannon-Jaynes statistical entropy (or quantity of uncertainty of information) is the most general that can be proposed and a universal one. We recall that the variational procedure is subjected to a set of constraints (given values of observables and theoretical guessing) which depends on each particular situation.

However, we may face situations where uncertainty can be associated to different degrees of fuzziness in data and information as in the case we are considering here, which consists in the lack of information on the space correlations imposed by the fractal-like microroughness of the boundaries in the quantum well. In a circumstance like this the difficulty is circumvented resorting to the use of structural statistical entropies, i.e. statistical entropies (which are parameter-dependent) other than the Boltzmann- Gibbs-Shannon-Jaynes one. A large number of alternatives are available, and out of them two are presently being used in statistical physics. They are the structural α -entropy (also referred-to as informational Tsallis-entropy¹²) and informational Renyi-entropy, also dependent on a parameter called infoentropic-index α ^{13,14}. They lead to formally similar probability distributions, but with Renyi-statistics removing certain difficulties present in the other approach¹⁵.

We report here a study of photoluminescence in quantum wells resorting to such unconventional statistics, specifically the one resulting from Renyi approach, built in MaxEnt-NESOM, an appropriate theory for these kind of experiments in systems far-away from equilibrium. The open infoentropic-index α is determined from the experimental data, being related to the morphological characteristics of the surfaces, the width of the quantum well, and the nonequilibrium thermodynamic conditions present in the system.

II. STATISTICS OF CARRIERS IN QUANTUM WELLS

Let us consider a system of carriers (electrons and holes) produced, in the quantum well of a heterostructure, by a laser pulse. They are out of equilibrium and their nonequilibrium macroscopic state can be described in terms of a MaxEnt-NESOM-based statistical

thermodynamics¹⁶. It is characterized by the time evolving quantities energy and density or alternatively by the intensive nonequilibrium variables (Lagrange multipliers in MaxEnt-NESOM) quasi-temperature $T_c^*(t)$ and quasi-chemical potentials $\mu_e(t)$ and $\mu_h(t)$ (e for electrons and h for holes)¹⁷. Let us call $\epsilon_{n\mathbf{k}_\perp}$ the energy levels (an index $n = 1, 2, \dots$, for the discrete levels and \mathbf{k}_\perp for the free movement in the x - y plane)

$$\epsilon_{n\mathbf{k}_\perp}^{e(h)} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{e(h)}^* L_{QW}^2} + \frac{\hbar^2 k_\perp^2}{2m_{e(h)}^*}, \quad (1)$$

where L_{QW} is the quantum well width and $m_{e(h)}^*$ is the effective mass.

This is the textbook expression corresponding to the use of perfectly smooth bidimensional boundaries. But the roughness of the boundaries needs be taken into account in these nanometric-scale geometries, and then the boundary conditions to be placed on the wavefunctions are space dependent. Hence complicated space correlations are present to which we do not have access (information), as already noticed in the Introduction. Then, as there also noticed, the use of Boltzmann- Gibbs-Shannon-Jaynes construction in MaxEnt-NESOM is impaired, because of lack of this relevant information and then one can try to circumvent the difficulty introducing a statistics based on a parameter-dependent structural informational entropy. In a similar problem, but involving only one roughened surface in fractal electrodes, the use of a generalized statistics based on Renyi statistical entropy, yields a very good description of the phenomenon of "anomalous" diffusion¹⁸.

We deal here with the question of photoluminescence in fractal-like quantum wells, using a single-parameter unconventional statistics based on Renyi statistical entropy, depending on the infoentropic index α and the value of the excess energy of the hot carriers averaged in time over the experimental resolution time. Taking as basic variables, in the nonequilibrium thermodynamic state of the carrier system, the energy $E_c(t)$ and electron and hole particle number (or density), $N_e(t)$ and $N_h(t)$ ¹⁷ (the thermodynamically conjugated intensive variables are the quasitemperatures $T_c^*(t)$ and quasi-chemical potentials $\mu_e(t)$ and $\mu_h(t)$), and using Renyi statistical entropy, the statistical operator in MaxEnt-NESOM is³

$$\rho_{\alpha\epsilon}(t) = \bar{\rho}_\alpha(t, 0) - \int_\infty^t dt' \exp[\epsilon(t - t')] \frac{d}{dt'} \bar{\rho}_\alpha(t', t' - t), \quad (2)$$

where $\bar{\rho}_\alpha$ is the auxiliary operator¹³

$$\bar{\rho}_\alpha(t, 0) = \frac{1}{\bar{\eta}_\alpha(t)} [1 + (\alpha - 1)\beta_{c\alpha}(\Delta\hat{H}_c - \mu_e\Delta\hat{N}_e - \mu_h\Delta\hat{N}_h)]^{-\frac{1}{\alpha-1}}, \quad (3)$$

where

$$\bar{\eta}_\alpha(t, 0) = Tr[1 + (\alpha - 1)\beta_{c\alpha}(\Delta\hat{H}_c - \mu_e\Delta\hat{N}_e - \mu_h\Delta\hat{N}_h)]^{-\frac{1}{\alpha-1}} \quad (4)$$

ensures the normalization. Moreover, we have introduced the quantities

$$\beta_{c\alpha}^{-1} = k_B T_{c\alpha}^*(t) \quad ; \quad \Delta\hat{H}_c = \hat{H}_c - E_c(t), \quad (5)$$

where

$$\hat{H}_c = \sum_{nk_\perp} [\epsilon_{nk_\perp}^e c_{nk_\perp}^\dagger c_{nk_\perp} + \epsilon_{nk_\perp}^h h_{nk_\perp}^\dagger h_{nk_\perp}] \quad (6)$$

is the carriers' Hamiltonian (as usual c (c^\dagger) and h (h^\dagger) are the annihilation (creation) operators for electrons and holes respectively),

$$\Delta\hat{N}_a = \hat{N}_a - N_a(t), \quad (7)$$

($a=e$ or h) where

$$\begin{aligned} \hat{N}_e &= \sum_{nk_\perp} c_{nk_\perp}^\dagger c_{nk_\perp}; \\ \hat{N}_h &= \sum_{nk_\perp} h_{nk_\perp}^\dagger h_{nk_\perp}, \end{aligned} \quad (8)$$

are the electron and hole number operators. The basic macro-variables are

$$E(t) = Tr\{\hat{H}_c \mathfrak{R}_{\alpha\epsilon}(t)\}; \quad (9)$$

$$N_a(t) = Tr\{\hat{N}_a \mathfrak{R}_{\alpha\epsilon}(t)\}, \quad (10)$$

with

$$\mathfrak{R}_{\alpha\epsilon}(t) = \frac{\rho_{\alpha\epsilon}^\alpha(t)}{Tr\{\rho_{\alpha\epsilon}^\alpha(t)\}}, \quad (11)$$

and ϵ goes to zero after the operation of trace in the calculation of averages has been performed^{3,13}.

We recall that within the tenets of the unconventional statistics, the average values are calculated in terms of the operator of Eq.(11), i.e. for any dynamical operator \hat{A} we have that

$$\langle A|t\rangle = Tr\{\hat{A}\mathfrak{R}_{\alpha e}(t)\} = Tr\{\hat{A}\bar{\mathfrak{R}}_{\alpha}(t,0)\} + Tr\{\hat{A}\mathfrak{R}'_{\alpha e}(t)\}, \quad (12)$$

the last expression on the right-hand-side of this Eq.(12) is a consequence that it can be introduced a separation of the form

$$\mathfrak{R}_{\alpha e}(t) = \bar{\mathfrak{R}}_{\alpha}(t,0) + \mathfrak{R}'_{\alpha e}(t), \quad (13)$$

composed of a part $\bar{\mathfrak{R}}$ which is the so-called "instantaneously-frozen or quasi-equilibrium" contribution, and of \mathfrak{R}'_e which accounts for the evolution of the dissipative processes that are evolving in the system^{3,13}. In Eq.(13) we have introduced

$$\bar{\mathfrak{R}}_{\alpha}(t,0) = \frac{[\bar{\rho}_{\alpha}(t,0)]^{\alpha}}{Tr\{\bar{\rho}_{\alpha}(t,0)\}} \quad (14)$$

To perform the calculation of the basic macro-variables [Eq.(9) and Eq.(10)] we need to handle the expressions

$$E(t) = \sum_{k_{\perp}na} \epsilon_{k_{\perp}n}^{(\alpha)} f_{k_{\perp}n}^{(a)}(t); \quad (15)$$

$$N_a(t) = \sum_{k_{\perp}na} f_{k_{\perp}n}^{(\alpha)}(t), \quad (16)$$

where $a = e, h$ (electrons, holes), and

$$f_{k_{\perp}n}^{(e)}(t) = Tr\{c_{nk_{\perp}}^{\dagger} c_{nk_{\perp}} \bar{\mathfrak{R}}_{\alpha}(t,0)\}, \quad (17)$$

$$f_{k_{\perp}n}^{(h)}(t) = Tr\{h_{nk_{\perp}}^{\dagger} h_{nk_{\perp}} \bar{\mathfrak{R}}_{\alpha}(t,0)\}, \quad (18)$$

are the populations of carriers in states with energies $\epsilon_{nk_{\perp}}$. Performing the calculations it follows that

$$f_{k_{\perp}n}^{(a)}(t) \simeq \{[1 - (1 - \alpha)\beta'_{c\alpha}(t)\{\epsilon_{nk_{\perp}}^{(a)} - \mu_a(t)\}]^{\frac{\alpha}{\alpha-1}} + 1\}^{-1}, \quad (19)$$

where the approximate sign means that it has been neglected a contribution which is much smaller than the written one, which contains correlation effects between the single-particle states¹³. It can be noticed that taking the limit of α going to 1, the distribution in Eq.(19) goes over the usual Fermi-Dirac distributions, and when the term to the power $\alpha/(\alpha - 1)$ is much larger than 1 we can write

$$f_{k_{\perp}n}^{(a)}(t) \simeq [1 - (1 - \alpha)\beta'_c(t)\{\epsilon_{n\vec{k}_{\perp}}^{(a)} - \mu_a(t)\}]^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}. \quad (20)$$

In Eq.(19) and Eq.(20) $\beta'_c(t)$ is related to the Lagrange multiplier $\beta_{c\alpha}$ by the equation

$$\beta'_c(t) = \frac{\beta_{c\alpha}(t)}{[1 + (1 - \alpha)\beta_{c\alpha}(E(t) - \mu_e(t)N_e(t) - \mu_h(t)N_h(t))]} \quad (21)$$

Moreover for α going to 1 Eq.(20) goes over a distribution which resembles, at any time t , Maxwell-Boltzmann distribution, so we call the distribution given in Eq.(20) the distribution in a nondegenerate-like limit. It can be rewritten as

$$f_{k_{\perp}n}^{(a)}(t) = A_{\alpha n}^a(t)[1 - (1 - \alpha)\beta''_{a\alpha}(t)\epsilon_{\vec{k}_{\perp}}^{(a)}]^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}, \quad (22)$$

where the normalization constant $A_{\alpha n}^a$ is given by

$$A_{\alpha n}^a(t) = A_{\alpha}^a(t)[1 - (1 - \alpha)\beta''_{a\alpha}(t)\epsilon_n^{(a)}]^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}, \quad (23)$$

and we have introduced the quantities

$$A_{\alpha}^a(t) = n_c L_{QW} \frac{2\pi\hbar^2}{m_{\alpha}^*} \beta''_{a\alpha}(t) \left\{ \sum_n [1 - (1 - \alpha)\beta''_{a\alpha}(t)\epsilon_n^{(a)}]^{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \right\}, \quad (24)$$

$$\beta''_{a\alpha}(t) = \frac{\beta''_{a\alpha}(t)}{(1 - (1 - \alpha)\beta''_{a\alpha}(t)\epsilon_n^{(a)})} \quad (25)$$

$$\beta''_{a\alpha}(t) = \frac{\beta''(t)}{(1 + (1 - \alpha)\beta''(t)\mu_a(t))}, \quad (26)$$

$$\epsilon_n^{\epsilon(h)} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_{e(h)}^*} \frac{n^2}{L_{QW}^2} \quad ; \quad \epsilon_{k_{\perp}}^{\epsilon(h)} = \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_{e(h)}^*}. \quad (27)$$

In Eq.(24) $n_c L_{QW}$ is the expression for the transverse-surface density N/A , with A being the transverse area of the quantum well, and n_c the concentration of carriers.

Moreover, using Eq.(22) in Eqs.(15) and (16), we can relate the basic variables, *viz.* energy and number of carriers, with the Lagrange multipliers. After some mathematical handling, we do find that the kinetic part of the energy (i.e. associated to the free movement in the transverse part of the QW) can be expressed as

$$N(t)[k_B T_{e\alpha n}^{**} + k_B T_{h\alpha n}^{**}] \equiv 2N(t)k_B \Theta(t), \quad (28)$$

where we have used the definition $\beta''_{\alpha n}(t) = [k_B T_{\alpha n}^{**}(t)]^{-1}$ and that $N_e(t) = N_h(t) = N(t)$, *i.e.* equal densities of electron and of holes. Furthermore, it follows a relation between the quasitemperatures above, namely

$$\frac{T_{h\alpha n}^{**}(t)}{T_{e\alpha n}^{**}(t)} = \left(\frac{m_h}{m_e}\right)^{\alpha-1}, \quad (29)$$

and we have introduced a "kinetic temperature"¹⁹, Θ , associated to the free movement of the carriers in the transverse plane of the QW.

In possession of the statistics of the carriers in fractal-like structures, let us look on their optical properties in quantum wells.

III. THE PHOTOLUMINESCENCE SPECTRUM IN QW

Let us consider the luminescence spectrum arising out of the recombination of electron-hole pairs in a quantum well²⁰, occurring in conditions such that is present a photo-injected plasma with mobile electrons and holes and the nondegenerated limit is valid.

The intensity of the photoluminescence is given, in the case of a time-resolved experiment, by

$$I(\omega, t) = \sum_{nm' \mathbf{k}_\perp} C_{nm'} f_{n\mathbf{k}_\perp}^e(t) f_{n'\mathbf{k}_\perp}^h(t) \delta(\epsilon_{n\mathbf{k}_\perp}^e + \epsilon_{n'\mathbf{k}_\perp}^h - \hbar\tilde{\omega}), \quad (30)$$

where $\hbar\tilde{\omega} = \hbar\omega - E_g$ (E_g is the energy gap), the photon momentum has been neglected (and then \mathbf{k}_\perp is the same for the electron and the hole), and C is a proportionality constant (containing the square modulus of the carrier-radiation interaction taken as \mathbf{k}_\perp independent). We can see that there is a sequence of bands corresponding to transitions between the different states characterized by n and n' .

We take for analysis the case $n = n' = 1$ (the main band), and of a time-integrated experiment, i.e.,

$$I_{11}(\omega) = \int_0^{\Delta t} dt I_{11}(\omega, t), \quad (31)$$

where Δt is the resolution in time of the spectrograph. Further, we assume that on the interval Δt , we can write

$$I_{11}(\omega) = C_{11} \sum_{\mathbf{k}_\perp} A_{\alpha 1}^e [1 - (1 - \alpha) \beta''_{e1\alpha} \epsilon_{1k_\perp}^e]^{1-\alpha} A_{\alpha 1}^h [1 - (1 - \alpha) \beta''_{h1\alpha} \epsilon_{1k_\perp}^h]^{1-\alpha} \delta(\hbar\tilde{\omega} - \epsilon_{1k_\perp}^x), \quad (32)$$

where $\epsilon_{1k_\perp}^x = \frac{\hbar^2 k_\perp^2}{2m_x}$, with $m_x^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$, α is the adjustable infoentropic index in Renyi statistical entropy and $\beta''_{e1\alpha}$ and $\beta''_{h1\alpha}$ are given in *Eq.(25)*. Hence, these quantities (which are α -dependent) are determined, using *Eq.(21)*, by the quasi-temperature and quasi-chemical potentials. We notice that we are taking all these quantities as mean values in time over the interval of resolution of the detection apparatus. They are determined by the values of the carriers' energy and number of *Eq.(15)* and *Eq.(16)*.

Performing the integration in *Eq.(32)* we find that

$$I_{11}(\omega) = C_{11}(\alpha, \beta, \mu_e, \mu_h) [1 - (1 - \alpha) \beta''_{e1\alpha} \frac{m_x \hbar\tilde{\omega}}{m_e}]^{1-\alpha} [1 - (1 - \alpha) \beta''_{h1\alpha} \frac{m_x \hbar\tilde{\omega}}{m_h}]^{1-\alpha} = \\ C_{11}(\alpha, \beta, \mu_e, \mu_h) [1 - (1 - \alpha) \beta_x \hbar\tilde{\omega} + (1 - \alpha)^2 \tilde{\beta}^2 (\hbar\tilde{\omega})^2]^{1-\alpha} \quad (33)$$

where C is a proportionality constant, with the dependence on frequency present only in the coefficient within the square brackets, and $\beta_x = (\frac{m_h}{M}) \beta''_{e1\alpha} + (\frac{m_e}{M}) \beta''_{h1\alpha}$, $\tilde{\beta}^2 = \frac{m_e m_h}{M^2} \beta''_{e1\alpha} \beta''_{h1\alpha}$, $M = m_e + m_h$.

We make contact with experiment showing in Figure 1 a best fitting (adjusting α and Θ) of experimental data²⁰ in terms of the expression of *Eq.(33)*. The different spectra correspond to several values of the quantum well length L_{QW} . Table I shows the corresponding values of L_{QW} , α and Θ . It has been compared the high-frequency side of the spectra, once the low-frequency side includes Urbach's tail not considered in our calculations. This high-energy side is related to the Roosbroecke-Shockley law²¹, and determined exclusively by the properties of the electron system.

In Figure 2 is shown the dependence of the parameter α with the quantum well width. As expected, α increases together with L_{QW} , tending asymptotically to the value 1. An approximate extrapolation tells us that α is very near 1 for L_{QW} being of the order of 500 to 1000 Å. As said, this is an expected result once as L_{QW} increases becomes less and less relevant the influence of the microroughness of the boundary walls.

The variation of the kinetic temperature Θ (which, we recall, is a measure in Kelvin degrees of the average kinetic energy of the photoexcited carriers in the interval of duration of the measurement) with L_{QW} is displayed in Figure 3. It keeps decreasing with L_{QW} increasing, what can be interpreted on the basis that as the geometry becomes less and less constrained, the relaxation processes are more effective. There is a clear tendency to approach the reservoir temperature, which in these experiment is near 2 K, to which tends asymptotically, and in an extrapolation we find that is quite near 2 K for L_{QW} being of the order of 500 to 1000 Å. This is a similar limit to the one in the case of the parameter α approaching 1, as we noticed above, what can also be seen in Figure 4, where is shown the mutual relationship of α and Θ .

In Figure 5 is considered the variation of the width at half maximum of the spectra of Fig. 1 with the quantum well width. We can see that it keeps increasing together with L_{QW} , that is, as α tends to 1 and Θ tends to the reservoir temperature (the "normal" situation as opposed to the "anomalous" one). This behavior is the result that the fermion distribution functions, *cf.* Eq.(19), for $\alpha < 1$ are at the low energy region higher than the conventional Fermi-Dirac distribution.

Finally, it can be said that through measurements of luminescence it can be done determinations of quality in the growth of the samples, what implies in a kind of method for quality control. On this we may comment that the interface structural properties in quantum wells (QW's) have been extensively investigated, as they are extremely important for the high performance of the electronic and optoelectronic QW-based devices²²⁻²⁴. Semiconductor heterostructures interfaces have been investigated by means of direct or indirect characterization techniques. Direct investigations of the interfacial quality have been obtained, for instance, by scanning tunnelling microscopy, atomic force microscopy, and transmission electron microscopy (TEM)²⁵. However, interfaces are not accessible in the present case through direct investigation methods, so optical techniques (which indirectly probe the interfaces) have been intensively used in semiconductor-interface characterization in QW system, and

we do present here an alternative one.

Further on this question, in Figure 6 is shown the luminescence spectrum of a sample with $L_{QW} = 80 \text{ \AA}$, which presents boundaries with smoother microroughness than the one in Fig. 1. It can be noticed that the fitting provided a value of $\alpha = 0.80$, and a kinetic temperature $\Theta = 4.5 \text{ K}$, hence, an α larger and a Θ smaller than for the other more imperfect samples. This reinforces the statement that α keeps approaching the value 1 when the boundaries approach ideal totally smooth surfaces when then the conventional Predictive Statistical Mechanics is applicable.

Moreover, we can empirically derive what we term as a law of "*path to sufficiency*", namely, it follows from Table I that

$$\alpha(L) \simeq \frac{L + L_1}{L + L_2}, \quad (34)$$

where, by fitting, $L_1 \simeq 139 \pm 17$, $L_2 \simeq 204 \pm 24$, all values given in Angstroms. We do have here that as L largely increases, the entropic index tends to 1, when one recovers the expressions for the populations in the conventional situation, but as L decreases α tends to a finite value L_1/L_2 , in this case $\sim 0.7 \pm 0.06$. This indicates that the insufficiency of description when using $Eq.(2)$ in the calculations (the ideal energy levels) becomes less and less relevant as the size of the system increases (the interpretation was discussed above). Furthermore, we recall what has already been noticed that there exist computer-modelled experiments, where a certain controlled roughness of the quantum-well boundaries is introduced, Schroedinger equation is solved and the corresponding energy levels are obtained⁶. The conventional statistics is applied, and the results, for this model, qualitatively agrees with the experimental ones in real systems, and it can be shown that the results of the computer-modelled system with the principle of sufficiency being satisfied can be qualitatively reproduced using the ideal eigenvalues of $Eq.(2)$ once Renyi statistics is used by means of adjusting the infoentropic index α .

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge financial support provided to our Groups by the São Paulo State Research Foundation (FAPESP). E. Laureto is a CAPES - PICD Program fellow, and the other three (ARV, EAM, RL) are National Research Council (CNPq) fellows.

REFERENCES

- ¹ J. Singh *Properties of Semiconductor and their Heterostructures* (McGraw-Hill, London, UK, 1993).
- ² P. C. Martin *The Many-Body-Problem* (Gordon and Breach, New York, US, 1967).
- ³ R. Luzzi, A. R. Vasconcellos and J. G. Ramos *Predictive Statistical Mechanics: A Nonequilibrium Statistical Ensemble Formalism*(Kluwer Academic, Dordrecht, 2002).
- ⁴ R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, Fortsch. Phys. / Prog. Phys. **38**, 887 (1990).
- ⁵ R. Luzzi, A. R. Vasconcellos and J. G. Ramos, J. Mod. Phys. B **14**, 3189 (2000).
- ⁶ E. Runge and R. Zimmermann, Adv. Solid State Phys. **38**, 251 (1998).
- ⁷ E. T. Jaynes, Phys. Rev. **106**, 620 (1957).
- ⁸ C. E. Shannon and W. Weaver *The Mathematical Theory of Communication* (Univ. Illinois Press, Urbana, US, 1949).
- ⁹ L. Brillouin, *Science and Information Theory* (Academic Press, New York, US, 1962).
- ¹⁰ E. T. Jaynes *Frontiers of Nonequilibrium Statistical Physics (Predictive Statistical Mechanics)* edited by J. T. Moore and M. O. Scully (Plenum Press, New York, US, 1986).
- ¹¹ D. N. Zubarev, V. Morosov and G. Ropke *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes, Vol 1 and 2* (Academie Verlag Wiley VCH, Berlin, Germany, 1966 and 1967).
- ¹² C. Tsallis, J. Stat. Phys. **52**, 479 (1998).
- ¹³ R. Luzzi, A. R. Vasconcellos and J. G. Ramos *Unconventional Predictive Statistical Mechanics*, IFGW - UNICAMP Internal Report, (Campinas, SP, Brasil, 2002), and J. Stat. Phys., Submitted.
- ¹⁴ A. Renyi, Proc. 4th. Berkeley Symposium Math. Prob. **1**, 547 (1961).
- ¹⁵ S.Martinez, F. Nicolas, F. Penini and A. P. Plastino, Physica A **286**, 429 (2000).
- ¹⁶ R. Luzzi, A. R. Vasconcellos and J. G. Ramos *Statistical Foundations of Irreversible Thermodynamics* (Teubner-Bertelsmann Springer, Stuttgart, Germany, 2000).
- ¹⁷ A. C. Algarte, A. R. Vasconcellos and R. Luzzi, Phys.Stat. Solidi (b) **173**, 487 (1962).
- ¹⁸ A. R. Vasconcellos, A. Gorestein, M. Kleinke and R. Luzzi *"Anomalous" Cyclic Voltammetry in Fractal Eelectrodes in Microbatteries*, IFGW - UNICAMP Internal Report, (Campinas, SP, Brasil, 2002), and future publication.
- ¹⁹ R. E. Nettleton, Can. J. Phys. **72**, 106 (1994).
- ²⁰ E. Laureto, E. A. Meneses, W. Carvalho Jr., A. A. Bernussi, E. Ribeiro, E. C. da Silva

and J. B. B. de Oliveira *Optical Studies of Correlation Between Interface Disorder and the Photoluminescence Line Shapes in GaAs/InGaP Quantum Wells*, IFGW - UNICAMP Internal Report, (Campinas, SP, Brasil, 2001), and future publication.

- ²¹ G. Lasher and F. Stern, Phys. Rev. **133**, A533 (1964).
- ²² J. Singh and K.K. Bajaj, J. Appl. Phys. **57**, 5433 (1985).
- ²³ P. Borri, M. Gurioli, M. Collocci, F. Martelli, M. Capizzi, A. Paten and A. Patimeni, J. Appl. Phys. **80**, 3011 (1966).
- ²⁴ K. Fujiwara, K. Kamamoto and N. Tsukuda, Phys.Rev. B **40**, 9698 (1989).
- ²⁵ U. Jahn, S. H. KnoK, M. Ramsteiner, R. Hey and H. T. Grahn, Phys. Rev. B **54** 2733 (1996).

TABLE I: Values of α and Θ (from Fig.1).

$L_{QW}(\text{\AA})$	α	$\Theta (K)$
15	0.698	48
30	0.714	26
50	0.745	17
80	0.764	10

FIG. 1: The high-energy side of the photoluminescence spectra for the quantum-well widths indicated in the upper right inset.

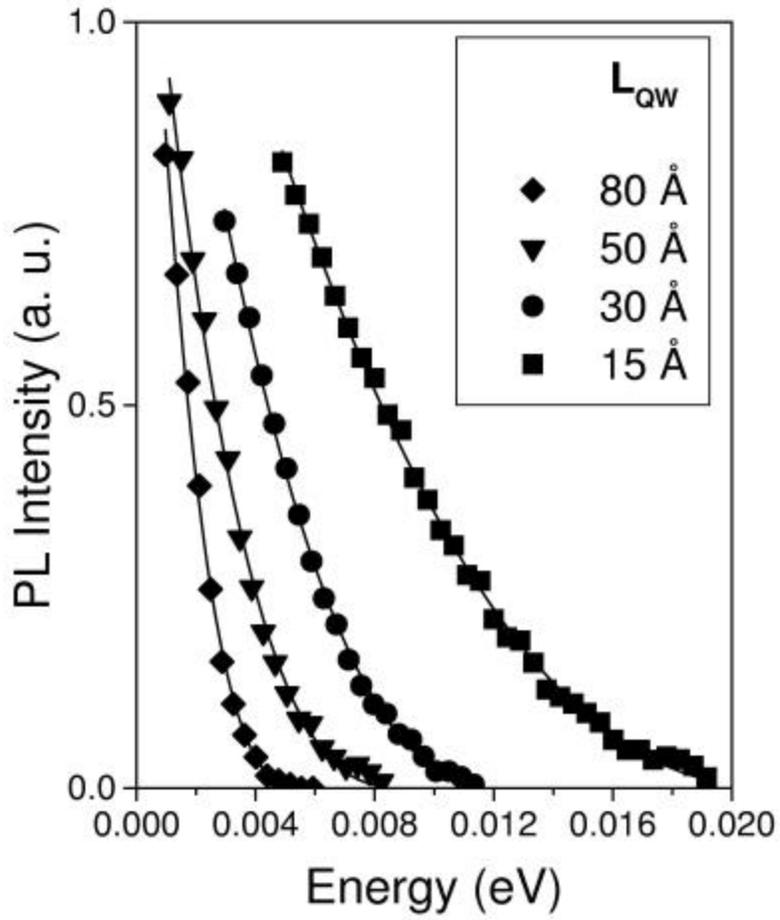
FIG. 2: Dependence of the infoentropic index α with the quantum well width (cf. Table I).

FIG. 3: Dependence of the kinetic temperature index Θ with the quantum well width (cf. Table I).

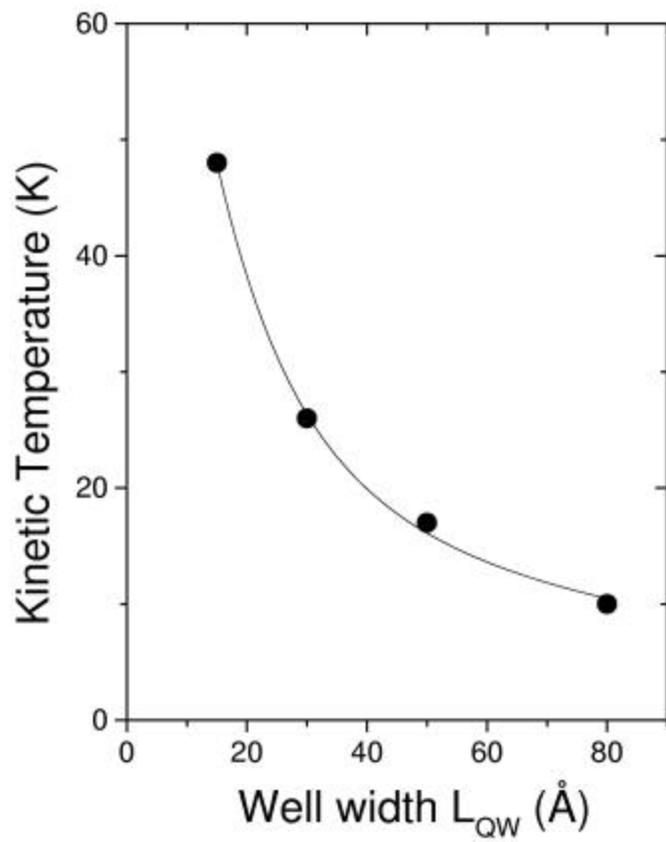
FIG. 4: The relation between infoentropic index α and the kinetic temperature.

FIG. 5: Dependence of full width at half maximum of PL line with the quantum well width.

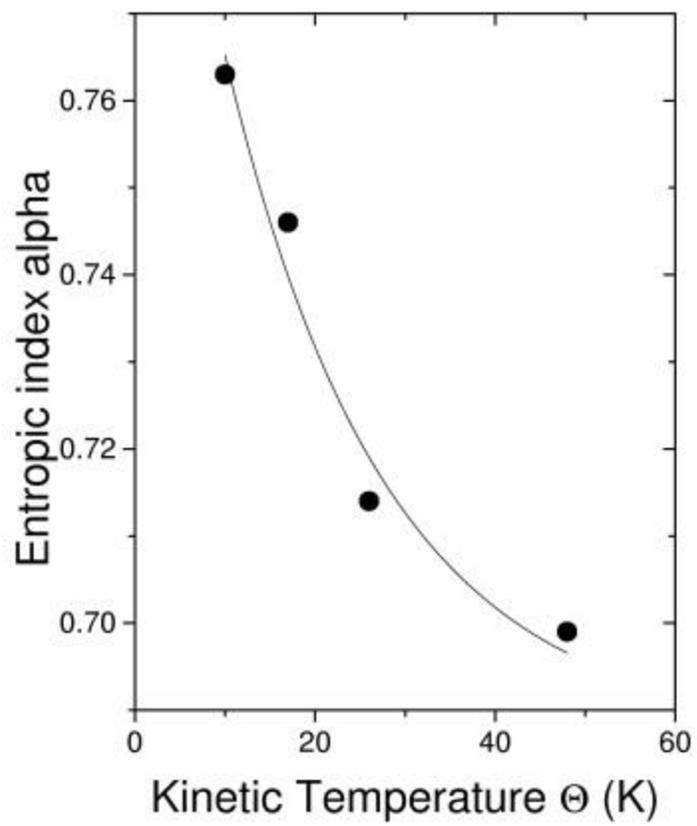
FIG. 6: Luminescence spectrum of a sample with $L_{QW} = 80 \text{ \AA}$, with a smoother micro-roughness than the one of Fig. 1.



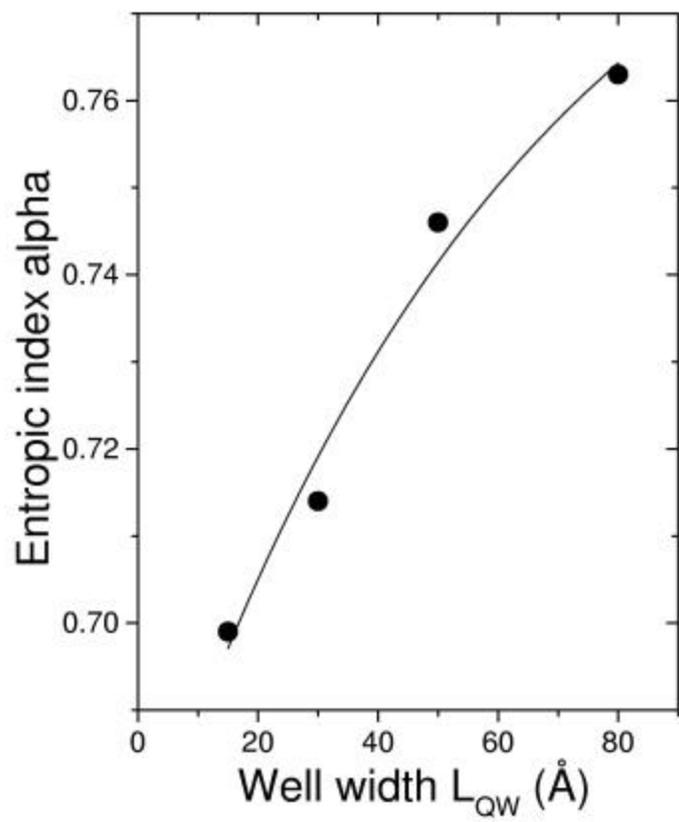
Vasconcellos et. al (Fig. 1)



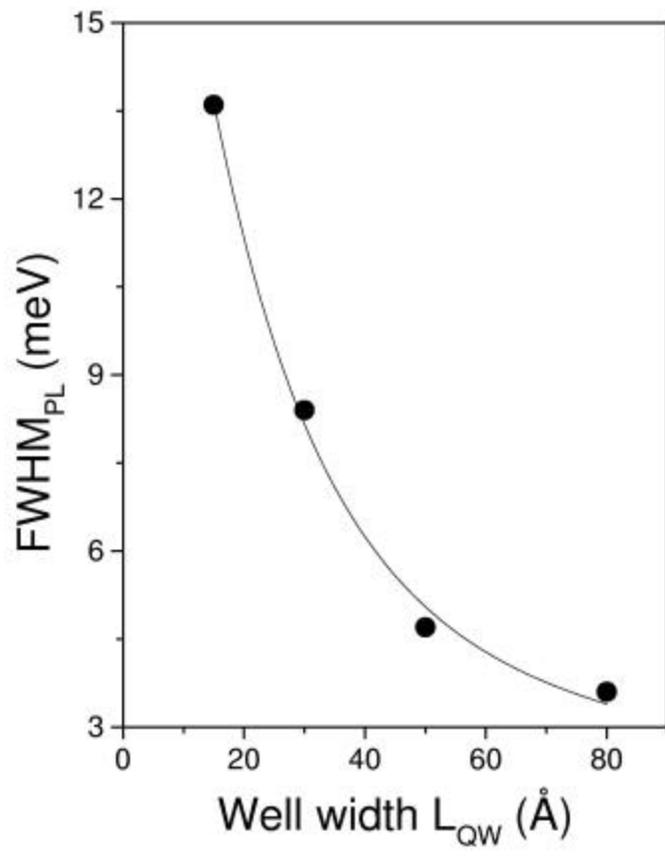
Vasconcellos et. al (Fig. 2)



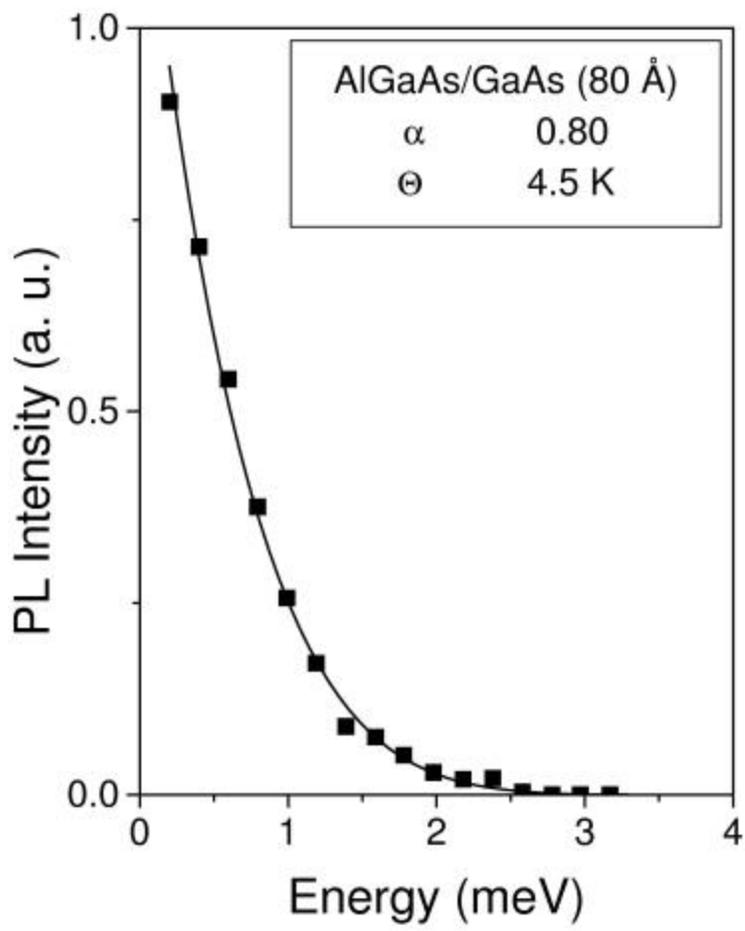
Vasconcellos et. al (Fig. 3)



Vasconcellos et. al (Fig. 4)



Vasconcellos et. al (Fig. 5)



Vasconcellos et al. (Fig. 6)

APÊNDICE 2 – Trabalhos científicos publicados durante o curso de doutorado, sem relação direta com a tese

1. “Influence of Al content on temperature dependence of excitonic transitions in quantum wells”

S. A. Lourenço, I. F. L. Dias, E. Laureto, J. L. Duarte, D. O. Toghinho Filho, E. A. Meneses, J. R. Leite, European Physical Journal B 21, 11 (2001).

2. “Temperature dependence of optical transitions in AlGaAs”

S. A. Lourenço, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, E. A. Meneses, J. R. Leite, I. Mazzaro, Journal of Applied Physics 89, 6159 (2001).

3. “Temperature dependence of excitonic transitions in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum wells”

S. A. Lourenço, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, H. Iwamoto, E. A. Meneses, J. R. Leite, Superlattices and Microstructures 29, 225 (2001).

4. “Electrical and optical characteristics of a Si-doped (Al)GaInAs digital alloy/AlInAs-distributed Bragg mirrors on InP”

I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, R. V. Gelamo, E. A. Meneses, J. C. Harmand, Superlattices and Microstructures 28, 29 (2000).

5. “Investigation of optical properties of interfaces between heavily doped $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}:\text{Si}$ and InP (Fe) substrates by photorefectance analysis”

E. Laureto, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Di Mauro, H. Iwamoto, M. T. P. Freitas, S. A. Lourenço, D. O. Toghinho Filho, J. C. Harmand, Journal of Applied Physics 85, 4184 (1999).

6. **“Band-edge modifications due to photogenerated carriers in single p-type delta-doped GaAs layers”**
A. Levine, E. C. F. da Silva, G. M. Sipahi, A. A. Quivy, L. M. R. Scolfaro, J.R. Leite, I. F. L. Dias, E. Laureto, J. B. B. de Oliveira, E. A. Meneses, A. G. Oliveira, Physical Review B 59, 4634 (1999).

7. **“On the optical properties of InAs/InP systems: The role of two-dimensional structures and three-dimensional islands”**
C. A. C. Mendonça, E. Laureto, M. J. S. P. Brasil, M. A. Cotta, M. M. G. de Carvalho, E. A. Meneses, Applied Physics Letters 72, 1015 (1998).