

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

Departamento de Física da Matéria Condensada

Célula de Pressão Biaxial e aplicações em filmes semicondutores

Marcio Peron Franco de Godoy

Orientador:

Prof. Dr. Fernando Iikawa

Campinas, Fevereiro de 2002



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

G548c

Godoy, Marcio Peron Franco de
Célula de pressão biaxial e aplicações em filmes
semicondutores / Marcio Peron Franco de Godoy. --
Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientador: Fernando Iikawa.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Semicondutores - Propriedades óticas.
2. Instrumentação em física. 3. Magneto-ótica. 4. Filmes
semicondutores. I. Iikawa, Fernando. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb
Wataghin". III. Título.

 UNICAMP	 GRADUAÇÃO	Instituto de Física Gleb Wataghin	C.P. 6165 CEP: 13083-970 Tel. (19) 788-5305 e-mail: secpos@ifi.unicamp.br
--	--	--	--

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **MARCIO PERON FRANCO DE GODOY** – RA 940856 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 26/02/2002.

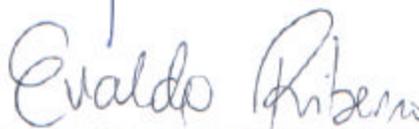
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Fernando Ikawa (Orientador do Candidato) – IFGW/UNICAMP



Profa. Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil – IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Evaldo Ribeiro – LNLS

"O maior gênio científico, no momento em que se torna acadêmico, um sábio oficial, reconhecido, decai inevitavelmente e adormece. Perde sua espontaneidade, sua ousadia revolucionária, e a energia incômoda e selvagem que caracteriza a natureza dos maiores gênios, sempre chamada a destruir os mundos envelhecidos e a lançar os fundamentos dos novos mundos. Ganha sem dúvida em polidez, em sabedoria utilitária e prática, o que perde em força de pensamento. Numa palavra, ele se corrompe".

Mikhail Bakunin

**Aos meus pais,
Oscar e Zilda
À minha esposa e filho,
Anabella e Lucca**

Agradecimentos

- Professor Fernando Iikawa, pela oportunidade, incentivo e orientação;
- Capes, Finep e FAPESP, pelo apoio financeiro;
- Milton Tanabe, Marcelo Nakaema, André (Oficina Mecânica), Milton e Ailton (Criogenia) por todas as contribuições essenciais no decorrer deste trabalho;
- Evaldo Ribeiro, Ângelo Gobbi, Wilson Carvalho Jr., Luis Carlos, Hélio Gazzeta, pelas amostras e todo o auxílio durante a preparação destas nos laboratórios do CPqD/LNLS;
- Heloísa Tudury, Edson Laureto, Prof. Peter Schulz, Prof. José Brum, Totó (LPD), Hugo Bonette, Luis Ogando, Lene e todos os membros do GPO;
- Aos companheiros da sala de estudos;
- Aos companheiros e amigos conhecidos durante estes anos em Campinas, em especial ao Ronaldo, Dirceu, Allan, Juliana, Vinícius, Mário Sérgio, Renata...;
- Aos meus pais, Oscar e Zilda, pelo companheirismo e paciência de toda uma vida;
- Aos meus irmãos Clayton e Fernando e aos cachorrões Lourenço, William e José Marcelo, pelos inigualáveis momentos vividos;
- Aos amigos que não me faltaram nas horas difíceis;
- À Anabella e Lucca, pelos sorrisos, choros e sobretudo paciência nos últimos tempos;
- Sem demagogia, ao povo brasileiro, em especial o paulista, financiador desta universidade e suas pesquisas, carente de um ensino fundamental e médio de qualidade.

Resumo

Neste trabalho, foi projetado e construído um dispositivo, denominado célula de pressão biaxial, onde é possível aplicar tração biaxial em filmes epitaxiais, em particular, semicondutores. Este sistema foi adaptado a um criostato de imersão com bobina supercondutora, que aplica campos de até 15 T, permitindo-nos o estudo de propriedades ópticas, magneto-ópticas e de magneto-transporte, a baixas temperaturas. A tensão máxima obtida foi de aproximadamente 3 kbar em filmes de GaAs. A tração biaxial acarreta mudança na estrutura eletrônica dos materiais, influenciando suas propriedades ópticas e elétricas. A célula de pressão foi utilizada no estudo de dois sistemas: poços quânticos de dopagem modulada GaAs/InGaP, por fotoluminescência, e magneto-éxcitons em InP-*bulk*, por magneto-fotoluminescência, demonstrando ser uma ferramenta complementar no estudo de filmes semicondutores.

Abstract

We had developed an apparatus, a biaxial pressure cell, which applies biaxial tensile strain in epitaxial semiconductor films. This system was customized to an immersion superconductor magnetocryostat, which applies magnetic fields up to 15 T. It is a powerful tool to study the optical, magneto-optical and magneto-transport properties in the presence of a biaxial strain at low temperatures. The maximum tensile strain obtained was 3 kbar on GaAs films. This biaxial tensile strain is enough to change the electronic structure of materials, influencing its optical and transport properties. The pressure cell was used for studying modulation-doped GaAs/InGaP quantum wells by photoluminescence and magneto-excitons in InP-*bulk* by magneto-photoluminescence. It has been demonstrated that this pressure cell is an important tool to study the properties of semiconductor films.

Índice

Introdução	1
Capítulo 1- Teoria	7
1.1 Cálculo do Perfil de Deformação de uma placa	7
1.2 Energia <i>versus</i> Tensão	14
1.3 Poços Quânticos	16
1.4 Éxcitons na Presença de Campo Magnético	18
Capítulo 2 – Amostras e Caracterização	22
2.1 Amostras	22
2.2 Caracterização	26
a) Magneto-Transporte	26
b) Fotoluminescência	29
c) Fotoluminescência de Excitação	33
Capítulo 3 – Célula de Pressão	38
3.1 Projeto e Construção	38
3.2 Teste com GaAs- <i>bulk</i> a 2K	44

Capítulo 4 – Aplicações	51
4.1 Estudo de Fotoluminescência de poços quânticos na presença de pressão externa	51
4.2 Estudo de magneto-éxcitons em InP- <i>bulk</i> na presença de pressão externa	59
Conclusões e Perspectivas	72
Referências	76

Introdução

As propriedades de semicondutores sujeitos à deformação (causada por uma pressão externa, por exemplo) têm sido estudadas sob diferentes aspectos durante muitos anos. Sob deformação, do ponto de vista microscópico, temos a alteração no parâmetro de rede acarretando mudanças na estrutura eletrônica do material e, em alguns casos, redução da simetria cristalina. Em geral, isto influencia as propriedades elétricas e ópticas destes materiais.

Nas últimas décadas, as heteroestruturas de semicondutores têm sido amplamente utilizadas em dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos e existe um grande interesse tecnológico em conhecer e desvendar as propriedades que possam ser utilizadas sob determinadas condições. Além disto, podemos estudar fenômenos interessantes nestes sistemas por apresentarem redução de dimensionalidade, chegando atualmente a tamanhos nanométricos com precisão de uma monocamada atômica.

Em geral, as deformações em heteroestruturas são inevitáveis, pois os parâmetros de rede dos materiais das camadas epitaxiais nem sempre são iguais ou próximos. Isto acarreta a deformação do filme que, em particular, fica sujeito a uma tensão biaxial. Nas últimas décadas, tem sido intensificada a investigação desta influência sobre as propriedades de filmes semicondutores.

O trabalho aqui apresentado é parte do projeto do Grupo de Propriedades Ópticas (GPO) sobre heteroestruturas de semicondutores de camadas tensionadas. Recentemente, foi estudada a transição *gap* direto-indireto em poços quânticos de dopagem modulada de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InP}$ [Tudury,2001]. Neste sistema, aumentando-se a concentração de Ga (x), aumenta-se o parâmetro de rede da liga ternária, introduzindo uma tração biaxial intrínseca devido a diferença no parâmetro de rede com relação ao substrato. Esta tensão intrínseca favorece a mistura das bandas de valência, devido a quebra de simetria cúbica, que, sob determinadas condições, acarreta a transição *gap* direto-indireto.

Através de uma célula de pressão desenvolvida pelo Professor Fernando Iikawa, foi aplicada uma tração biaxial externa nos poços de InGaAs/InP , sendo possível observar a mesma transição *gap* direto-indireto em uma mesma amostra. O princípio de funcionamento da célula foi baseado na deformação de uma placa colocada entre um anel e uma esfera [Liarokapis, 1992].

Como complemento a este estudo, a etapa inicial de nosso projeto visou a construção de uma nova célula de pressão biaxial (tração) que fosse adaptada a um criostato com bobina supercondutora afim de realizar medidas ópticas, magneto-ópticas e magneto-transporte em heteroestruturas de semicondutores.

Na literatura, encontramos estudos envolvendo campo magnético aliado apenas à compressão externa, sendo que a maioria é sob compressão hidrostática ([Smith, 1998]), e alguns trabalhos recentes com compressão uniaxial ([Kolokolov,1999]; [Hansen, 1996]).

Dentre estes trabalhos podemos destacar as medidas de magneto-transporte onde, sob compressão uniaxial, Hansen *et al* estudaram os efeitos no preenchimento de duas subbandas e suas conseqüências no aparecimento-desaparecimento dos platôs no Efeito Hall Quântico em heterojunções de AlGaAs/GaAs [Hansen, 1996] e, sob compressão hidrostática, Mercy *et al* verificaram a diminuição na concentração de portadores através da mudança da energia de ativação na camada dopada em heterojunções de AlGaAs/GaAs [Mercy, 1984], além do estudo da condução paralela em heterojunções de GaInAs/AlInAs [Gregoris, 1987].

Sistemas de pressão biaxial, por outro lado, foram pouco explorados ([Thewalt, 1997]; [Loechel, 1995]; [Liarokapis, 1992]; [Baptzanskii, 1979]; [Jaccodine, 1966]) e não encontramos nenhum trabalho na literatura que tenha sido montado na presença de campo magnético.

A tração biaxial promove a quebra de degenerescência no centro da zona de Brillouin em materiais “*bulk*” com simetria tipo blenda de zinco de *gap* direto (cristais de GaAs, InP e seus compostos), levantando a banda de buracos leves, assim como aproximando a banda de *split-off*. Em poços quânticos, onde a degenerescência já está quebrada, a tração biaxial promove uma mistura maior das sub-bandas de valência, podendo acarretar o cruzamento e inversão do estado fundamental dos buracos.

O objetivo deste trabalho foi a construção da célula de pressão biaxial. Através do sistema montado, conseguimos aplicar um tensão máxima de

aproximadamente 3 kbar através da aplicação de uma força da ordem de 200 N, relativamente baixa em comparação com outros sistemas. Além disso, as medidas ópticas exigem uma preparação relativamente simples em comparação com os aparatos utilizados em outras células convencionais de pressão. As amostras utilizadas devem ter dimensões de 10 mm X 10 mm e no ponto de aplicação temos uma deformação uniforme. A deformação máxima produzida no substrato de GaAs situa-se na faixa de 0,25% nas amostras utilizadas, podendo ainda ser otimizada.

Este limite alcançado, permite-nos deslocar a banda de buracos-leves por cerca de 25 meV em amostras GaAs-*bulk* de 360 μm de espessura. O deslocamento em heteroestruturas depende dos materiais utilizados e dos parâmetros com que foram crescidas. No caso de poços de GaAs/InGaP, este valor foi suficiente para misturar as bandas de valência e aparentemente elevar a banda de buracos leves acima da de buracos-pesados.

Medidas de magneto-transporte exige-nos cuidados suplementares na preparação das amostras. Por envolver amostras relativamente grandes em comparação com as dimensões da mesa Hall (3 mm X 3 mm), foi necessária a realização de alguns ajustes no processamento dessas. Entretanto, devido a problemas técnicos e administrativos de ordem superior, não foi possível realizar este estudo dentro do prazo proposto. Desta forma, apresentaremos aqui o trabalho relativo às propriedades ópticas e magneto-ópticas.

Não obstante, foi montado e está em funcionamento um sistema que associa campo magnético à tração biaxial externa, único pelo que conhecemos na literatura, e que abre-nos a porta para um novo parâmetro a ser utilizado em medidas de magneto-óptica e magneto-transporte.

Dentro desta perspectiva, discutimos no capítulo 1, dedicado à teoria, os princípios do mecanismo de pressão com base na deflexão de uma placa, a influência de uma tração biaxial na estrutura de bandas de um material tipo blenda de zinco e um breve resumo do que ocorre quando um sistema excitônico está sob influência de um campo magnético.

No capítulo 2, apresentamos as amostras utilizadas neste trabalho e a caracterização das amostras com poços de dopagem modulada tipo-n e p de InGaP/GaAs. Esta caracterização foi realizada por medidas de magneto-transporte (amostra tipo-n), fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE).

No capítulo 3, relatamos os detalhes técnicos do sistema construído para aplicar pressão, além de sua calibração e teste através de uma amostra GaAs-*bulk*. Prosseguimos, no capítulo 4, com a aplicação desta célula de pressão no estudo de poços quânticos sob tração biaxial e de magneto-éxcitons em InP-*bulk*, onde estudamos a influência da tensão biaxial sobre os efeitos diamagnético e Zeeman.

No último capítulo, apresentamos as conclusões e perspectivas inerentes a este trabalho. Esperamos que esta dissertação contribua para a familiarização dos

procedimentos e “influência” que a aplicação de uma tração biaxial externa pode fornecer com relação às propriedades ópticas de semicondutores.

Capítulo 1: Teoria

Neste capítulo, abordaremos sucintamente os aspectos teóricos dos modelos envolvidos em nosso trabalho. Apresentamos a solução para o perfil de deflexão de uma placa, no molde da célula de pressão construída, e a solução para a deformação (*strain*) no centro da amostra. São dados importantes para a calibração e estudo do funcionamento de nosso dispositivo. Segue-se a introdução sobre a mudança na estrutura de bandas de um material sujeito à deformação biaxial, em particular para o centro da zona de Brillouin em blenda de zinco, terminando com uma exposição do efeito diamagnético e Zeeman em magneto-éxcitons em um semicondutor *bulk*.

1.1) Cálculo do Perfil de Deformação de uma placa

A célula de pressão biaxial proposta no projeto é baseada na deformação de uma placa plana colocada entre um anel e uma esfera ([Liarokapis,1992]; [Baptizmanskii,1979]). Faremos aqui uma breve descrição do cálculo da deformação, resolvendo a equação para o perfil da placa. O modelo de distribuição da deformação na amostra será aqui discutido tomando como base o

desenvolvimento já efetuado em livros sobre teoria da elasticidade [Filonenko-Borodich, 1966].

Aplicamos este modelamento em nosso trabalho considerando que a espessura do filme crescido sobre o substrato é muito menor que a espessura do substrato (em geral, o filme epitaxial tem alguns microns de espessura e o substrato, centenas de microns). Desta maneira, é conveniente considerar que a deformação em todo o filme acompanha a deformação da superfície ao longo do substrato e denominaremos este conjunto como apenas amostra ou placa.

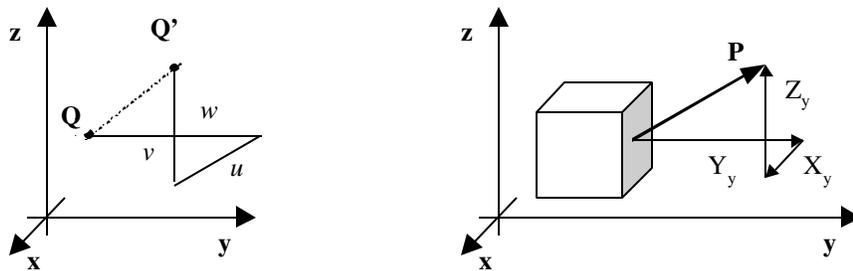


Figura 1.1: projeção das componentes do deslocamento de um ponto sujeito à tensão (esquerda); componentes de stress devido a P (direita).

Um ponto Q em um corpo rígido é movido para a posição Q' devido à deformação produzida (figura 1.1). Chamaremos as projeções de QQ' nos eixos do sistema de coordenadas como u (na direção x), v (na direção y) e w (na direção z). As deformações lineares ε_{ij} , que são elementos do tensor de deformação, são dadas por:

$$\begin{cases} \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} & \varepsilon_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \\ \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} & \varepsilon_{yz} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \\ \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} & \varepsilon_{zx} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \end{cases} \quad (1.1).$$

Denotaremos os elementos do tensor de tensão ou *stress* (força aplicada sobre determinada área) como X_j , onde a letra maiúscula indica a direção do eixo onde a tensão está sendo projetada e a subscrita caracteriza a orientação da área onde a tensão está sendo considerada (figura 1.1).

Consideramos a amostra como um disco de espessura h que é apoiado por um anel de raio a . Ele sofre um deslocamento (deflexão) $w(r)$, a uma distância r do centro, na direção perpendicular ao disco devido a uma força aplicada no centro do disco por uma esfera, como está ilustrado na figura 1.2.

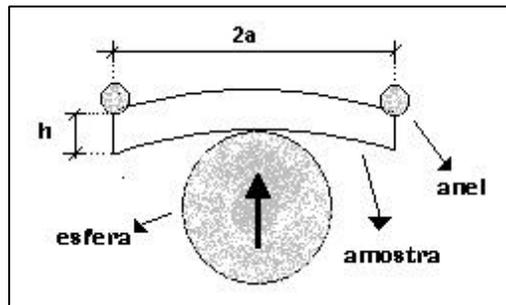
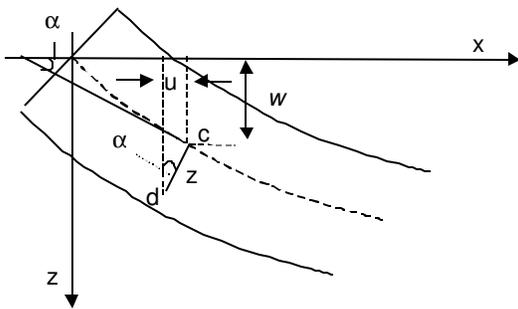


Figura 1.2: esquema funcional da célula de pressão.

Consideraremos aqui que a espessura da placa (amostra) h é bem menor que as outras dimensões e as deflexões w são também bem menores que sua espessura. Consideramos o eixo z como a direção perpendicular à placa (direção de crescimento do filme da amostra). Para uma deformação pequena do disco,

podemos considerar que o plano (paralelo à superfície do disco) que corta o disco ao meio (linha tracejada na figura 1.3) mantém-se livre de deformações ($u=v=0$), enquanto que, fora deste plano, existe uma compressão de um lado deste corte e uma tração do outro ($u,v \neq 0$). Levando em conta estas considerações e com o auxílio da figura 1.3, podemos obter as deformações ϵ_{ij} em função da deflexão w .

Chamemos de z a distância entre um ponto da placa (**d**) com relação ao plano central (**c**), de forma que:



$$cd = z \Rightarrow u = -z \operatorname{sen} \alpha \approx -z \tan \alpha$$

$$u = -z \frac{\partial w}{\partial x}$$

e, analogamente,

$$v = -z \frac{\partial w}{\partial y}.$$

Figura 1.3: considerações geométricas do modelo. As dimensões estão exageradas para facilitar a visualização. O ângulo α é muito pequeno.

Assim temos :

$$\begin{cases} \epsilon_{xx} = -z \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \\ \epsilon_{yy} = -z \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \\ \epsilon_{xy} = -2z \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \end{cases} \quad (1.2),$$

onde os outros elementos ϵ_{ij} são nulos.

Resolvendo as equações da Lei de Hooke para as tensões e integrando a componente do tensor de tensão Z_z na espessura da placa, podemos determinar a deflexão w , causada por uma pressão $q(x,y)$ aplicada no centro do disco pela esfera na direção perpendicular a este, através da equação diferencial:

$$\nabla^2 \nabla^2 w = \frac{q(x,y)}{D} \quad (1.3),$$

onde D é o coeficiente de rigidez do disco. Em função da simetria da deflexão do disco, é conveniente utilizarmos coordenadas cilíndricas na resolução da equação

1.3. As condições de contorno do problema são:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sigma}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) w(a) = 0 \\ w(a) = 0 \end{array} \right. \quad (1.4),$$

onde a primeira condição está relacionada com o torque nulo na borda, devido ao anel, e a segunda, com a deflexão nula (placa imóvel) também neste ponto.

A solução exata da equação acima apresenta alguns termos divergentes na solução homogênea no centro do disco no ponto em que é aplicada a pressão, ou seja, no ponto de contato entre a esfera e a placa. Estes termos são eliminados tomando seus respectivos coeficientes como nulos. A solução, neste caso, é dada por:

$$w(r) = \frac{w_0}{a^4} \frac{(1+\sigma)}{(5+\sigma)} \left\{ (a^2 - r^2)^2 + 4a^2 \frac{(a^2 - r^2)}{(1+\sigma)} \right\} \quad (1.5),$$

onde $w_0 = w(0) = \frac{qa^4}{64D} \left(\frac{5+\sigma}{1+\sigma} \right)$ é o deslocamento do centro do disco e σ é o fator de Poisson. Com este resultado, podemos obter a distribuição de deformação biaxial em função do deslocamento da esfera e da posição z ao longo do disco, na direção normal ao plano $\left(-\frac{h}{2} \leq z \leq \frac{h}{2} \right)$.

Nossas amostras são, em geral, crescidas sobre o substrato de GaAs (ou InP) na direção [001]. Podemos representar a Lei de Hooke de nosso sistema, que é uma rede com simetria cúbica, como:

$$\begin{pmatrix} X_x \\ Y_y \\ Z_z \\ Y_z \\ Z_x \\ X_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (1.6),$$

onde do lado esquerdo encontram-se os elementos do tensor de tensão, e do lado direito os elementos do tensor de constantes elásticas, C_{ij} , e de deformação

resultante ϵ_{ij} . Dessa relação, extraímos $D = \frac{h^3 C_{11}}{12}$ e $\sigma = \frac{C_{12}}{C_{11}}$.

No centro do disco, $r=0$, a deformação biaxial é simétrica, logo $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon$.

Neste caso, a relação (1.2) em coordenadas polares é dada por:

$$\epsilon = \frac{1}{C_{11}(1-\sigma)(1+2\sigma)} R_r \quad (1.7),$$

onde $R_r = -C_{11}z \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sigma}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) w(r)$.

Desta forma, chegamos a uma equação para a deformação no centro do disco dada por:

$$\varepsilon = \frac{4(1+\sigma)(3+\sigma)}{a^2(1-\sigma)(1+2\sigma)(5+\sigma)} w_0 z \quad (1.8).$$

Na superfície da amostra, do lado do anel, $z = +h/2$ teremos uma tração biaxial e uma dependência linear com a espessura h e com o deslocamento w_0 da esfera. Do lado oposto, $z = -h/2$, teremos uma compressão biaxial. No ponto intermediário ($z = 0$), a deformação é nula.

Dentro deste modelo, considerando $q = \frac{F}{\pi a^2}$ e fazendo uso da relação (1.5), podemos estimar a força F aplicada pela esfera na amostra por:

$$F = \frac{16\pi C_{11}}{3a^2} \left(\frac{1+\sigma}{5+\sigma} \right) w_0 h^3 \quad (1.9).$$

Notemos que a força possui dependência linear com o deslocamento da esfera e cúbica e com a espessura da amostra. Baseando-se na espessura das amostras utilizadas, o raio do anel e o deslocamento da esfera devem ser projetados de forma que a célula de pressão suporte a força necessária para obter a deformação desejada na amostra.

Em filmes epitaxiais, como no caso das nossas amostras, a sua espessura é, em geral, muito menor que a espessura do substrato, portanto, a deformação sobre o filme é praticamente uniforme. A espectroscopia óptica e raios-X são as

técnicas experimentais utilizadas com mais frequência na determinação direta da deformação ε . Neste trabalho, utilizamos espectroscopia de fotoluminescência (PL). Ela nos fornece a energia do *gap* e , a partir do deslocamento desta energia, podemos determinar ε , conforme mostraremos na próxima seção.

1.2) Energia *versus* Tensão

Na ausência de pressão, materiais de estrutura tipo blenda de zinco, como GaAs e InP, apresentam, considerando somente o potencial cristalino, todos os orbitais ligantes p da banda de valência degenerados no centro da zona de Brillouin. Com a interação spin-órbita, quebramos esta degenerescência resultando em orbitais, na notação de harmônicos esféricos, $p_{3/2}$ (4 vezes degenerados) e $p_{1/2}$ (2 vezes degenerados), este denominado *split-off* (so).

A influência da deformação biaxial sobre a estrutura eletrônica de um cristal é descrita pelo hamiltoniano de Bir-Pikus (ver, por exemplo, [Pollak, 1991]). Para uma tensão biaxial no plano (001) da amostra *bulk*, devido à quebra de simetria cúbica, ocorre a quebra da degenerescência entre buracos pesados e buracos leves no centro da zona de Brillouin. Descreveremos aqui somente os resultados finais de energia (em $k = 0$) em função da tensão biaxial, na notação utilizada em [Iikawa, 1988]:

$$\begin{aligned}
 E_g^{hh} &= E_g^0 + \delta E_c - \delta E_{v2} \\
 E_g^{lh} &= E_g^0 + \delta E_c - \delta E_{v1} \\
 \delta E_c &= 2a(1 - \sigma)\epsilon \\
 \delta E_{v1} &= -b(1 + 2\sigma)\epsilon + 2 \frac{b^2(1 + 2\sigma)^2 \epsilon^2}{\Delta_0} \\
 \delta E_{v2} &= b(1 + 2\sigma)\epsilon
 \end{aligned}
 \tag{1.10}$$

onde \mathbf{a} é o potencial de deformação hidrostática, \mathbf{b} é o potencial de deformação apropriado para a simetria tetragonal e δE_c é o deslocamento da banda devido à componente hidrostática.

Conhecendo-se o deslocamento em energia da banda através da medida de fotoluminescência podemos obter as correspondentes tensões na amostra.

Na figura 1.4 temos um esquema das sub-bandas de energia de um material *bulk* sob tração e compressão biaxial. Sob tração biaxial, temos uma diminuição das energias de *gap*, onde no estado fundamental a recombinação é devida a éxcitons de buracos-leves, enquanto que sob compressão biaxial temos

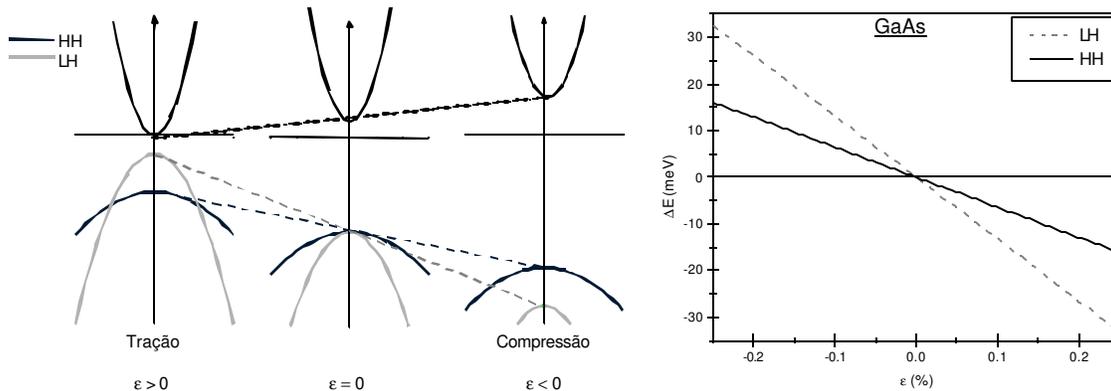


Figura 1.4: Dispersão de energia considerando sub-bandas parabólicas na presença de tensão biaxial (esquerda); diferença na energia de *gap* com relação à deformação em GaAs-*bulk*.

uma separação entre as sub-bandas de valência, aumentando a energia de *gap*, que é devida à excitons de buracos-pesados.

Na tabela 1.1, encontram-se os parâmetros do GaAs e InP utilizados neste trabalho.

Tabela 1.1: constantes elásticas, fator de Poisson, potenciais de deformação e *split-off* de GaAs e InP.

Grandezas	GaAs	InP
C_{11} (10^{11} dyn/cm ²)	11,90	10,22
C_{12} (10^{11} dyn/cm ²)	5,34	5,76
C_{44} (10^{11} dyn/cm ²)	5,96	4,56
σ	0,4520	0,5636
a (eV)	-8,93	-8,00
b (eV)	-1,76	-1,55
Δ_0 (eV)	0,34	0,14

1.3) Poços Quânticos

O confinamento quântico em poços quânticos de semicondutores (GaAs e InP) quebra a degenerescência no topo da banda de valência, em $J=3/2$, separando $m_j = 3/2$ (buracos pesados-HH) e $m_j = 1/2$ (buracos leves- LH) devido à redução de simetria translacional na direção de crescimento dos poços. Forma-se assim, sub-bandas de buracos-leves e pesados na banda de valência e sub-bandas de elétrons na banda de condução, como ilustrado na figura 1.5.

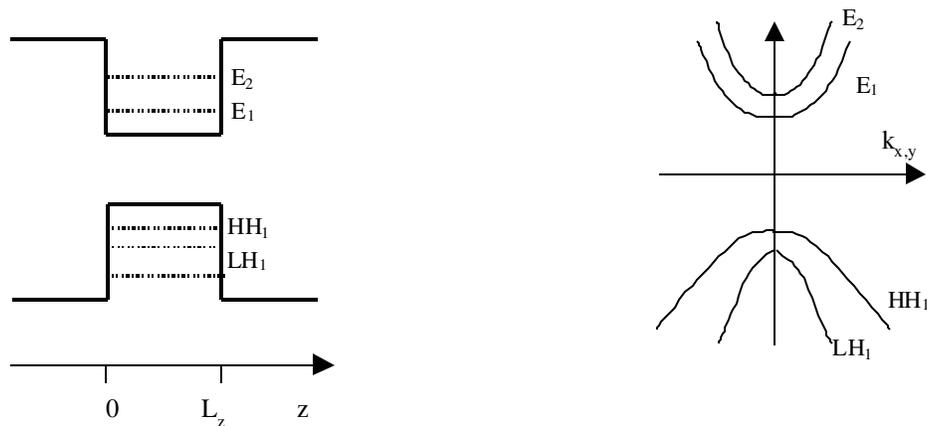


Figura 1.5: Perfil de potencial com os mínimos em energia das sub-bandas (esquerda); dispersão de energia no poço quântico.

Em GaAs e InP, a sub-banda de buracos pesados encontra-se no topo da banda de valência devido a sua massa efetiva maior. Na ausência de deformação, a diferença em energia entre as bandas depende de diversos fatores, tais como a largura dos poços, *band-offset* dos materiais e, no caso de poços com dopagem modulada, também da dopagem utilizada e da espessura da camada de espaçamento [Marzin, 1991].

Nos poços de GaAs/InGaP intrínseco (sem dopagem), o perfil de potencial é quadrado como no caso da figura 1.5. As sub-bandas podem ser calculadas por aproximação da função envelope [Bastard, 1992], considerando as funções periódicas de Bloch como sendo iguais em todas as camadas. Nossas amostras são poços quânticos de dopagem modulada e, no caso, seria necessário um cálculo auto-consistente para obter-se as sub-bandas de energia, o qual não é realizado neste trabalho.

1.4) Éxcitons na Presença de Campo Magnético

Apresentaremos a seguir algumas discussões teóricas sobre as propriedades magneto-ópticas, a fim de analisar resultados experimentais da aplicação da célula de pressão aliada ao campo magnético, aplicado na direção de crescimento da amostra (\mathbf{z}).

Um éxciton livre em um semicondutor de *gap* direto III-V é formado por um elétron fotocriado da banda de condução e um buraco da banda de valência ligados pela interação coulombiana no meio dielétrico, análogo a um átomo de hidrogênio. Utilizando a mesma notação de estrutura eletrônica em átomos, o estado fundamental $1s$ é formado por um elétron de spin $\frac{1}{2}$, associado ao mínimo da banda de condução e um buraco, com momento angular $j = \frac{3}{2}$ no centro da zona de Brillouin. Obtem-se assim éxcitons com momento angular total $j_z = 1$ e 2 .

Dentre estes estados, são opticamente ativos aqueles onde $m_j = +1$ e -1 . Os demais estados são conhecidos como *éxcitons escuros*. Trataremos apenas dos éxcitons opticamente ativos. Por conservação de momento, estes éxcitons são formados para as componentes de momento angular tais que $m_{\text{elétron}} + m_{\text{buraco}} = m_{\text{fóton}}$ e, conforme veremos a seguir, irá envolver diferentes buracos na transição óptica.

Na presença de um campo magnético externo, temos o efeito diamagnético. Para campos magnéticos baixos, tratamos o éxciton como um sistema tipo átomo

de hidrogênio isotrópico. Neste limite, considera-se o campo magnético como uma perturbação do estado ligado excitônico, onde temos uma variação em energia com relação ao campo, dada por [Cohen, 1977]:

$$\Delta E = \frac{e^2 B^2}{8\mu c^2} \langle \Psi_{exc} | r^2 | \Psi_{exc} \rangle \quad (1.11),$$

chamada de deslocamento diamagnético. Nesta expressão, μ é a massa efetiva

reduzida $\left(\mu = \frac{m_{el\acute{e}tron} m_{buraco}}{m_{el\acute{e}tron} + m_{buraco}} \right)$ e r é a coordenada de centro de massa

$\left(r = \frac{m_{el\acute{e}tron} r_{el\acute{e}tron} + m_{buraco} r_{buraco}}{r_{el\acute{e}tron} + r_{buraco}} \right)$ do éxciton. Em experiências de fotoluminescência a

recombinação excitônica dá-se a partir deste estado fundamental e o máximo do pico de fotoluminescência desloca-se para maiores energias quadraticamente com o campo magnético em uma aproximação de primeira ordem.

Um efeito mais fraco observado é o Efeito Zeeman, que consiste na quebra de degenerescência de spin de cada portador de carga. Nas transições ópticas, isto reflete-se em dubletos. Os fótons possuem momento angular 1 e as componentes $m_{f\acute{o}ton} = \pm 1$ são selecionadas polarizando a luz circularmente (σ_+ para $m_{f\acute{o}ton} = +1$ e σ_- para $m_{f\acute{o}ton} = -1$). Podemos selecionar estas transições escolhendo os momentos angulares dos elétrons e buracos. Em semicondutores, em $k=0$, temos éxcitons de buracos pesados ($m_{buraco} = 3/2$) e de buracos leves ($m_{buraco} = 1/2$) e eles seguem a regra de seleção ilustrada na figura 1.6.

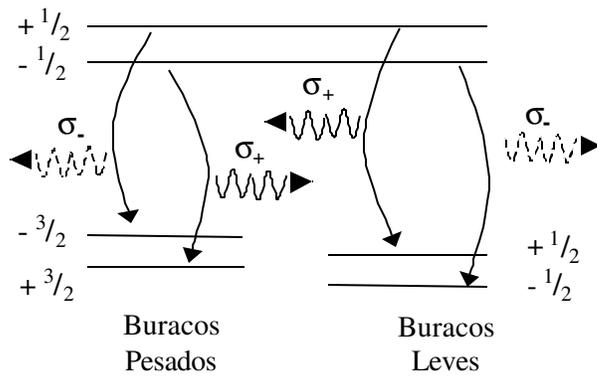


Figura 1.6: esquema das regras de seleção onde $m_{\text{elétron}} + m_{\text{buraco}} = m_{\text{fóton}} = \pm 1$

No limite de baixos campos, o desdobramento devido ao Efeito Zeeman é linear e dado por:

$$\Delta E_{jh} = g_{jh} \mu_B B \quad (1.12),$$

onde j =elétron e h =buraco. Temos, dessa forma dois fatores- g efetivos, um devido ao éxciton de buraco leve e outro devido ao éxciton de buraco pesado.

Dentro deste limite discutido, foi negligenciado o valor da energia de troca. No limite de campos mais altos, a função de onda do éxciton passa a ser sensível ao valor da energia de troca. Em outras palavras, o comportamento das bandas de valência é anisotrópico com relação ao campo magnético, o que implica que nosso sistema passa a ser tipo um átomo de Hidrogênio anisotrópico. Existem na literatura cálculos incluindo a interação de troca na análise de dados de magneto-reflectância para GaAs e InP [Ekaradt,1979] e utilizando aproximação adiabática [Bimberg, 1977]. O enfoque a essa questão, entretanto, foge do escopo deste trabalho.

Os efeitos diamagnético e Zeeman sofrem também influência da deformação do cristal. Como o cálculo da estrutura eletrônica incluindo \vec{B} e ε é complexo, faremos aqui somente uma análise qualitativa do que deve ocorrer em nossa aplicação.

Para a deformação biaxial, que é nosso caso, a energia de *gap* das bandas de buracos pesados e buracos leves são diferentes devido à quebra de degenerescência da banda de valência no centro da zona de Brillouin, como descrito anteriormente. A nossa célula de pressão, como montada, aplica uma tração biaxial sobre o filme ($\varepsilon > 0$), logo a emissão óptica de menor energia é correspondente à banda de buracos leves. Portanto o sistema tensionado e não tensionado devem apresentar comportamentos diferentes.

No caso do efeito diamagnético, a mudança que pode ser observada na presença de tração biaxial é a diminuição da massa efetiva reduzida μ , o que corresponde a um deslocamento diamagnético maior.

Para o efeito Zeeman a influência não é tão imediata. Para campos magnéticos baixos, a mudança no fator-g do elétron deve ter pouca influência para InP, que é o material estudado. A influência maior deve ser nos buracos pois, sem tensão, o fator-g da banda de valência é uma mistura entre buracos leves e pesados, enquanto que, com tração biaxial, o fator-g passa a ser devido apenas à banda de buracos leves.

Capítulo 2: Amostras e Caracterização

Neste capítulo, apresentamos as amostras utilizadas neste trabalho, GaAs e InP *bulk* e poços quânticos de dopagem modulada tipo-n e tipo-p de GaAs/InGaP, e suas caracterizações, sem a aplicação de pressão externa, em medidas de fotoluminescência, fotoluminescência de excitação e magneto-transporte.

2.1) Amostras

Para as aplicações de nossa célula de pressão, utilizamos dois conjuntos de amostras. Seus crescimentos epitaxiais foram feitos com o sistema MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) do LNLS e as larguras dadas são os valores nominais utilizados neste sistema:

- *Bulk* - GaAs e InP

Tratam-se de amostras não dopadas, onde um filme de 4000 Å de GaAs e InP são crescidos em substratos semi-isolantes de GaAs e InP na direção [001] respectivamente.

- Poços Quânticos- InGaP/ GaAs/ InGaP

O conjunto de amostras crescidas foi de heterojunções e poços quânticos de GaAs/InGaP de dopagem modulada tipo-n e p crescidas sobre o substrato semi-isolante de GaAs na direção [001]. As heterojunções foram projetadas para estudos de magneto-transporte. Foram realizadas medidas de magneto-transporte sem a presença de tensão em algumas amostras projetadas, porém, devido ao fechamento do laboratório de processos do convênio CPqD/LNLS, onde as amostras eram processadas, não foi possível concluir a preparação das amostras para medidas de magneto-transporte com pressão externa. Por este motivo, não incluímos os resultados referentes às heterojunções nesta dissertação.

Descreveremos brevemente a formação do gás bidimensional nas heterojunções e poços quânticos de dopagem modulada.

As heteroestruturas com dopagem modulada são formadas com materiais distintos, por exemplo, semicondutores 1 e 2 com energia de *gap* diferentes. A heterojunção é formada com o crescimento, a partir do substrato (de material 2), de camadas do semicondutor 2 (camada *buffer*), seguida pelo material 1. A dopagem modulada consiste em crescer o material 1 (com energia de *gap* maior) com uma parte das camadas dopadas com impurezas rasas, em alguns casos, a uma determinada distância da interface com o material 2 (figura 2.1-esquerda). Esta distância é chamada de camada de espaçamento. No equilíbrio termodinâmico, os portadores provenientes das impurezas rasas são confinados no material 2, formando um gás de portadores bidimensional em torno da interface. O perfil de potencial na interface é triangular (figura 2.1-direita). Este tipo

de estrutura apresenta uma alta mobilidade de portadores, graças à separação espacial entre o gás bidimensional formado e as impurezas ionizadas, que são centros espalhadores.

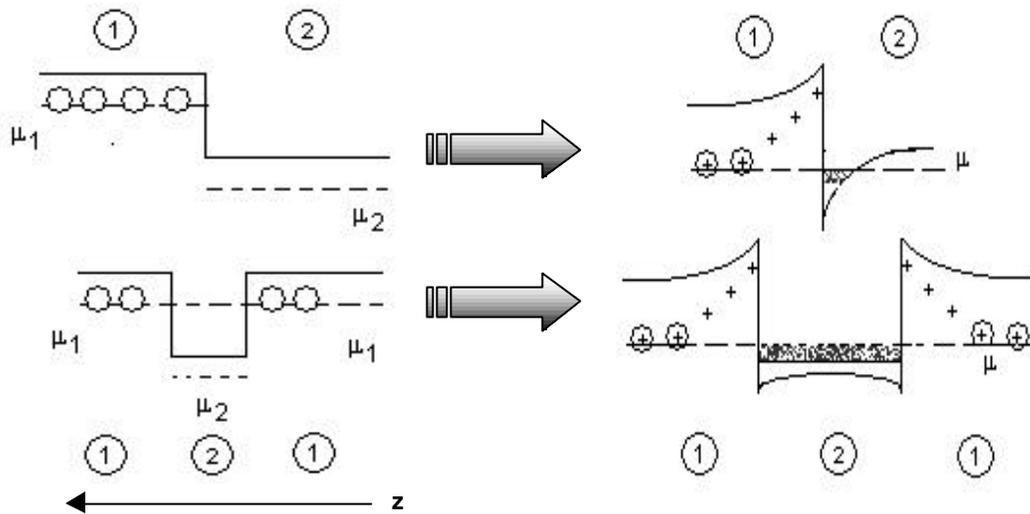


Figura 2.1: formação de um gás de elétrons, esquematizando a banda de condução. Acima, heterojunção antes e depois do equilíbrio termodinâmico, dando origem a um potencial triangular. Abaixo, poço quântico, antes e depois do equilíbrio termodinâmico e potencial característico.

Os poços quânticos de dopagem modulada exibem também um gás bidimensional de forma equivalente. Eles são formados pelo crescimento do material 1, seguido do 2 e novamente do 1. Os portadores ficam confinados no material 2, como nas heterojunções (figura 2.1). No poço quântico, em função da presença de duas interfaces, obtém-se uma mobilidade menor dos portadores. Por outro lado, por apresentar estados ligados na banda de valência e condução, este tipo de heteroestrutura apresenta a vantagem de poder ser caracterizada opticamente. Do ponto de vista da estrutura de bandas, o confinamento quântico

acarreta a formação de sub-bandas tanto na banda de condução como na banda de valência, conforme foi discutido no capítulo 1.

Tem-se observado que, em heteroestruturas de GaAs/ InGaP, a interface de passagem de GaAs para InGaP (casada) é mais abrupta do que o inverso. Essa assimetria é atribuída a instabilidade do P quando passa o crescimento de InGaP para GaAs. Os poços quânticos, por exemplo, onde tem-se as duas interfaces, apresentam efeitos muito fortes de rugosidade na segunda interface observados em estudos com espectros de fotoluminescência e de raio-X. Foram realizados alguns testes com a inclusão de algumas monocamadas de GaP na segunda interface e tem-se observado uma boa melhora na qualidade da interface. Em nossas amostras foram introduzidas monocamadas de GaP em ambas interfaces apresentando as estruturas esquematizadas na figura 2.2.

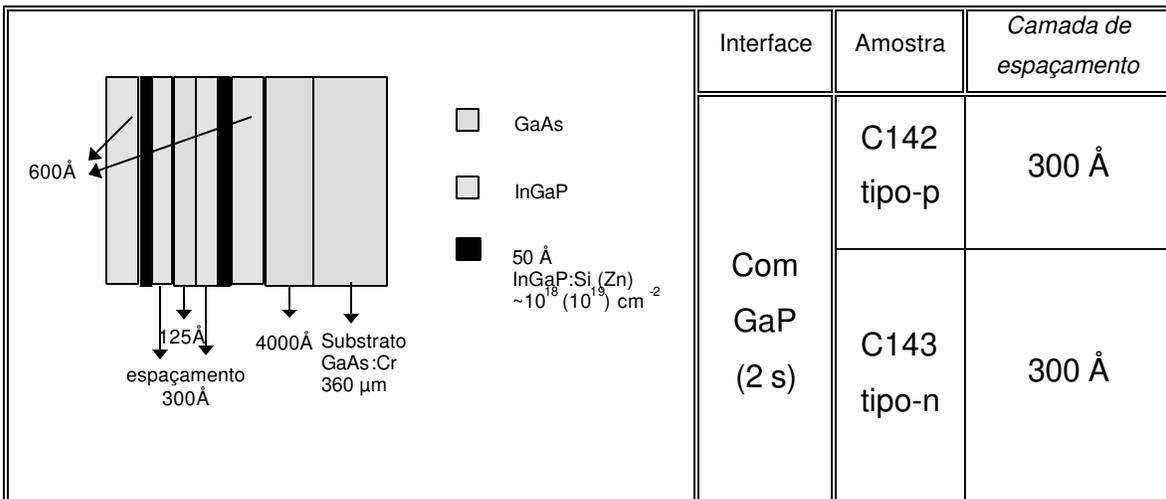


Figura 2.2: Poços de GaAs/InGaP: os dados entre parênteses referem-se à dopagem do poço tipo-p.

2.2) Caracterização

a) Magneto-transporte

Como parte do projeto inicial, realizamos uma série de medidas de magneto-transporte em heteroestruturas de GaAs/InGaP tipo-n. Apresentamos aqui os dados obtidos para a amostra C143 (poço quântico tipo-n).

Para realizar estas medidas, é confeccionada uma mesa Hall na amostra com o intuito de isolar o sinal medido no gás de elétrons bidimensional de qualquer outra contribuição paralela. Esta parte do processo foi realizada nos laboratórios do LNLS/CPqD com a colaboração dos pesquisadores Evaldo Ribeiro e Ângelo Gobbi e consistiu na preparação da amostra envolvendo os seguintes processos :

- limpeza da amostra e uso de sala limpa;
- confecção da mesa Hall : aplicação de fotoresiste negativo; exposição à máscara na fotoalinhadora, gravando a mesa sobre a amostra; ataque químico-RIE (*reactive ion etching*), corroendo a área não fotografada de InGaP; checagem de perfil;
- fotogração, metalização e difusão de contatos Au/Ge/Ni/Au; *lift-off*;
- Solda de contatos em uma soldadora *wedge-bond* Hybond.

A amostra é soldada em um *chip* e encaixada em um soquete montado no suporte que é colocado dentro do criostato. As medidas da tensão longitudinal (na direção da corrente aplicada) e Hall (perpendicular à corrente aplicada) são feitas

através dos “lock-ins” PAR 124 e Stanford SR 530 respectivamente, a 2 K e no escuro. A corrente AC senoidal aplicada foi de 10 nA com frequência de 13 Hz, utilizando a saída do PAR 124.

A aplicação de um campo magnético perpendicular ao plano que contem o gás bidimensional acarreta a quantização dos níveis de energia dos portadores em níveis discretos altamente degenerados, denominados níveis de Landau. A separação entre estes níveis é $\hbar\omega_c$, onde $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ é a frequência ciclotrônica. A presença de impurezas ou defeitos introduz estados localizados entre os níveis de Landau (estados estendidos). Ao aplicarmos uma corrente no plano do gás, a variação do campo magnético altera a condutividade (resistividade) na direção paralela à corrente. Isto acontece porque, considerando o nível de Fermi fixo, à medida que o campo é variado, ele alterna-se entre estados localizados, acarretando o comportamento de um sistema isolante, e estendidos, ocasionando um comportamento metálico. Com isto, a voltagem longitudinal (proporcional à resistividade ρ_{xx}) oscila periodicamente. Estas oscilações são conhecidas como oscilações de Shubnikov-de-Haas e caracterizam um sistema bidimensional. A partir delas podemos obter a concentração (n_s) e mobilidade (μ) dos portadores através das relações:

$$n_s = \frac{2e}{h} \frac{1}{T} \quad \mu = \frac{1}{en_s \rho_0} \quad (2.1),$$

onde $T = \frac{1}{B_{v+1}} - \frac{1}{B_v}$, e é a carga do elétron, h é a constante de Planck e ρ_0 é a resistividade a campo nulo. B_v e B_{v+1} representam dois máximos (ou mínimos) consecutivos.

Na figura 2.3 está apresentado o gráfico das resistividades longitudinal (ρ_{xx}) e Hall (ρ_{xy}) da amostra C143. Pode-se notar claramente as oscilações de Shubnikov-de-Haas e os platôs do Efeito Hall Quântico. Estes resultados mostram a presença de um gás bidimensional de elétrons no poço quântico. A presença de apenas um período de oscilação indica a ocupação de somente uma sub-banda de energia. A partir das relações (2.1), determinamos a densidade e mobilidade dos elétrons, conforme a tabela abaixo.

	C143
Densidade de portadores	$4,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$
Mobilidade	$46800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Esta densidade de elétrons corresponde ao vetor de onda de Fermi:

$$k_F = \sqrt{2\pi n_s} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1},$$

e equivale a uma energia de Fermi $E_F = 15 \text{ meV}$.

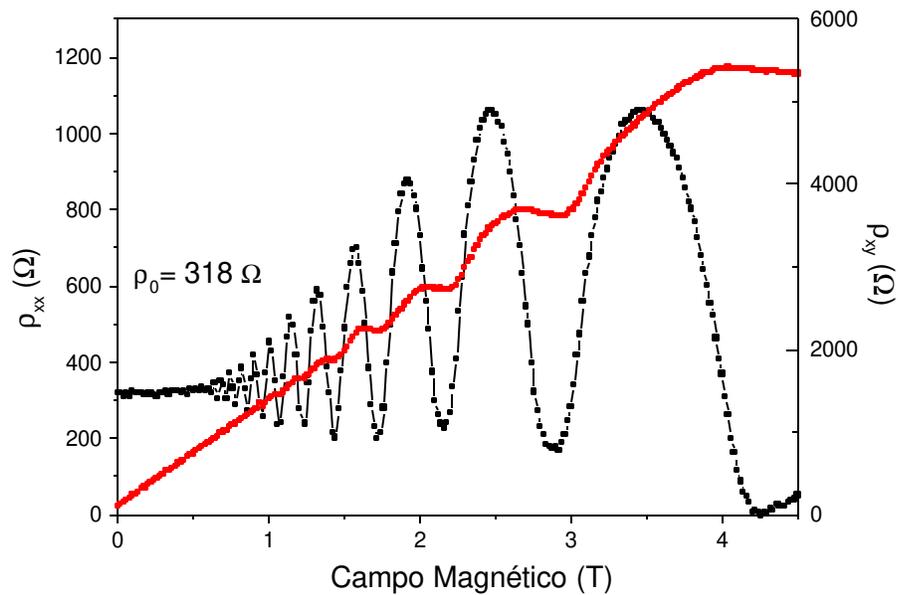


Figura 2.3: medidas de magneto-transporte do poço quântico tipo-n.

b) Fotoluminescência

Estudamos por meio da técnica de espectroscopia de fotoluminescência (PL) as amostras contendo um poço quântico tipo-n (C-143) e um poço quântico tipo-p (C-142).

A montagem experimental é mostrada na figura 2.4. Utilizamos um laser de He-Ne (632,8 nm) para excitar opticamente os portadores de carga. O sinal de fotoluminescência é levado até um monocromador triplo Jobin-Yvon com câmara CCD, localizado no laboratório μ -Raman, através de uma fibra óptica de 200 μ m de diâmetro a partir do laboratório que contém a bobina. A potência do laser

utilizada foi de 600 nW e as medidas foram realizadas com temperatura de 2 K (Hélio superfluido) em um criostato com bobina supercondutora.

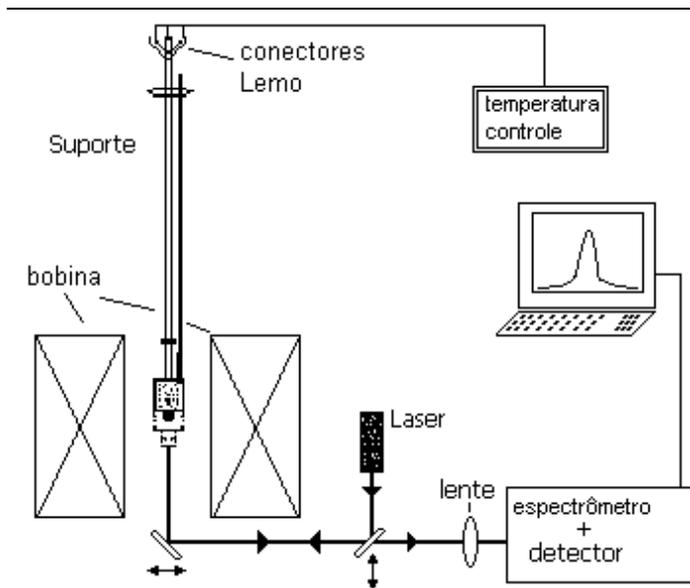


Figura 2.4: montagem experimental para medidas de Fotoluminescência. A célula de pressão é introduzida no magneto-criostato e o controle de temperatura é realizado pelo monitoramento de um resistor *Carbon-Glass*.

Abaixo, na figura 2.5, temos os espectros típicos de fotoluminescência, sem pressão externa, dos poços quânticos de dopagem modulada tipo-n e p. Ambas amostras apresentam três picos nesta região espectral. A linha de emissão mais forte e estreita é devida a éxcitons ligados, provenientes da camada *buffer* de GaAs. A linha mais fraca, na região de menor energia, é também atribuída a emissão da camada *buffer* de GaAs, porém é devida à recombinação doador-aceitador, conforme veremos adiante. A banda de emissão intermediária é atribuída ao poço quântico de GaAs. Esta linha de emissão poderia ser também devido à recombinação de impurezas da camada de GaAs. Porém, conforme veremos no capítulo 4, seu comportamento tem características de uma emissão do poço.

Notemos que a energia do pico de emissão do poço encontra-se abaixo da energia de *gap* do GaAs, o que não é possível em poços quânticos ideais de GaAs/InGaP. Em poços quânticos ideais, onde temos uma mudança abrupta no perfil de potencial nas interfaces, temos a quantização em sub-bandas de energia dentro do poço quântico (figura 2.6-a). A recombinação de portadores ocorrerá entre as sub-bandas de energia dos estados fundamentais de elétrons e buracos, portanto a energia de *gap* observada deve encontrar-se acima da energia de *gap* do GaAs.

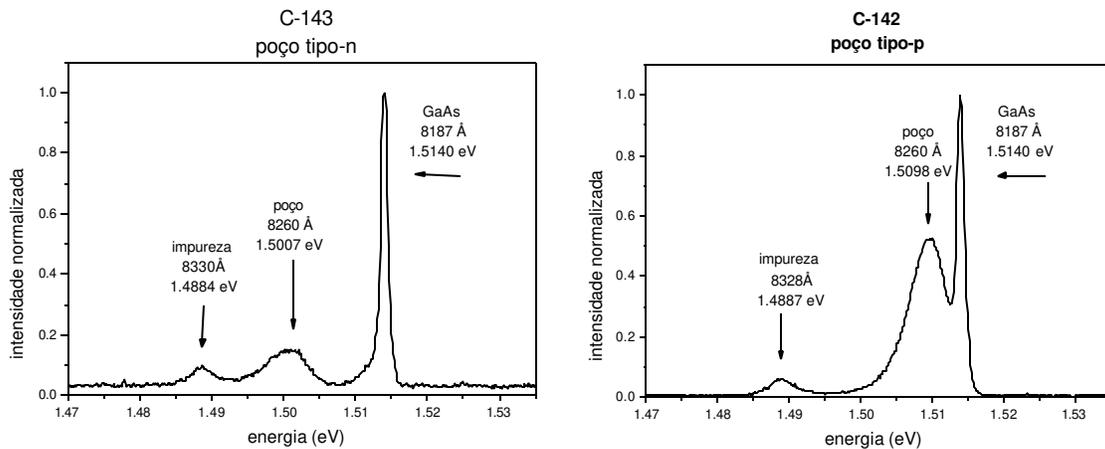


Figura 2.5: espectros de fotoluminescência nos poços tipo-n (C143), à esquerda, e tipo-p (C142) à direita.

Alguns fatores podem alterar esta situação ideal. Um deles é uma possível assimetria do poço quântico de dopagem modulada, ou seja, no processo de crescimento a concentração de dopantes pode ser diferente para as duas barreiras, acarretando um entortamento do perfil de potencial e conseqüente mudança na emissão do poço quântico (figura 2.6-b).

Outros fatores significantes são a segregação de In na camada de GaAs, onde os átomos de In buscam a superfície da amostra durante seu crescimento, e a instabilidade do P, conforme comentado na seção 2.1. Apesar da introdução de GaP (2 s a 600 °C), esta camada pode não ter sido suficiente para impedir a formação de uma liga quaternária de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ na interface. A mudança no perfil de potencial (figura 2.6-c) acaba por acarretar uma linha de emissão abaixo da linha do GaAs-*buffer* ([Vanelle, 1998], [Laureto,2002]).

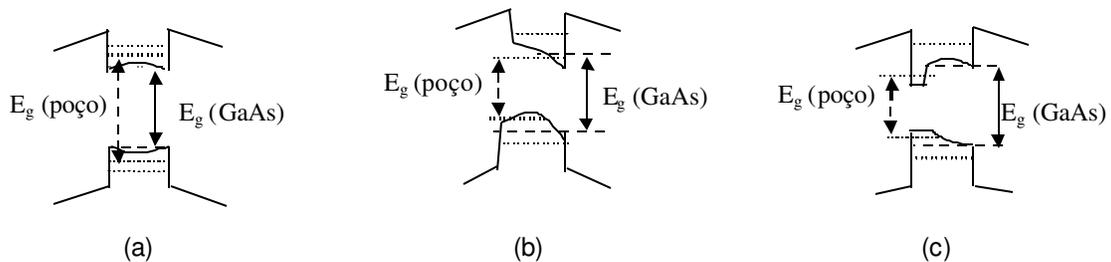


Figura 2.6: esquemas exemplificando níveis de energia em: (a) poço ideal; (b) com dopagem assimétrica; (c) com defeitos de interface. Nos casos (b) e (c), a energia de *gap* do poço é menor que a energia de *gap* do GaAs-*bulk*.

Com relação ao pico de energia com emissão em 1,488 eV, em ambas amostras, veremos no capítulo 4 que, nas medidas com pressão externa, este pico de emissão acompanha a linha de emissão do éxciton de GaAs. Além disso, em medidas variando a potência de excitação do laser é verificada a saturação de sua intensidade com relação à intensidade do poço e o deslocamento da posição do seu pico para altas energias, características estas de uma emissão doador-

aceitador. Sua posição em energia está de acordo com a da literatura para o nível aceitador de Carbono [Skrome, 1982].

c) Fotoluminescência de Excitação

Nas medidas de fotoluminescência de excitação (PLE), a amostra foi colocada em um criostato de imersão de He, e excitada com um feixe de Ti-Sa, com espelhos ajustados para emissão no intervalo de 700-850 nm, bombeado por um laser de Ar de alta potência. Nesta medida, o sinal foi coletado em um monocromador duplo *SPEX* (1200 linhas/mm) e analisado em uma fotomultiplicadora de GaAs. As medidas foram realizadas a 2 K.

Nesta técnica, o monocromador é mantido na posição do pico de fotoluminescência do poço quântico e o comprimento de onda do laser é variado. Assim, a intensidade de luminescência medida apresentará um pico toda vez que a luz absorvida corresponder à ressonância com a energia de absorção entre as sub-bandas do poço.

Os espectros de PLE das duas amostras estão apresentados nas figuras 2.7a e 2.8a. Para identificarmos a origem das bandas largas de absorção utilizamos as figuras 2.7b e 2.8b, onde estão ilustradas as estruturas de bandas parabólicas nos poços tipo-n e p, respectivamente.

No poço tipo-n, com o aumento da energia de excitação, observamos uma banda larga de absorção na região de menor energia sobreposta a uma linha

estreita em 1,514 eV, seguida de um outro aumento suave na absorção em torno de 1,53 eV. Esta linha estreita, presente em ambas amostras na mesma posição em energia (1,514 eV), corresponde exatamente ao pico de absorção de éxcitons livres de GaAs. Esse sinal de PLE é proveniente da camada espessa de GaAs - *buffer* em ambas as amostras. O monocromador centrado no pico de luminescência atribuída ao poço quântico está detectando também uma pequena parcela da luminescência devido à recombinação doador-aceitador e aos éxcitons ligados da camada de GaAs, contribuindo no aumento do sinal de PLE. No espectro de PL do poço tipo-p (figura 2.5), por exemplo, fica evidente a superposição da linha de emissão do poço quântico com a do éxciton de GaAs.

A primeira banda larga de absorção, cujo pico está em torno de 1,515 eV (não confundir com o pico de GaAs-*buffer*), é devida à transição indicada com a letra A na figura 2.7b, correspondente à transição eletrônica entre as sub-bandas de buracos pesados e elétrons nos estados fundamentais para $k > k_F$.

O segundo limiar de aumento de absorção, onde a posição em energia não é bem definida, está aproximadamente em 1,538 eV (onde observamos um pequeno platô) devido a transição indicada com a letra “B” no esquema da figura 2.7b. Ele corresponde à transição entre as sub-bandas de buracos leves e elétrons do poço, também para $k > k_F$.

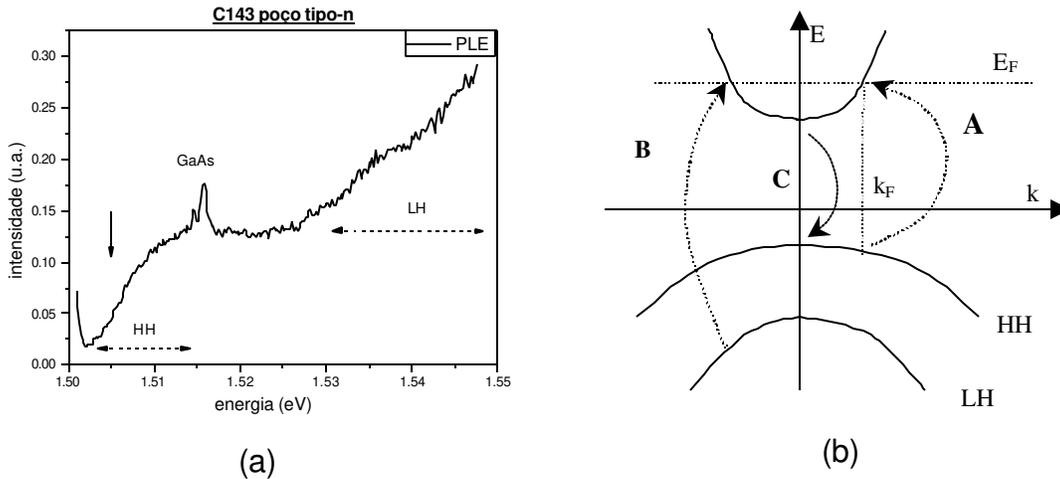


Figura 2.7: a) espectro de PLE para a amostra C143 (poço tipo-n); b) ilustração explicativa do caso.

Seguindo ainda a figura de estrutura de banda simplificada, a partir da diferença de energia dos limiares de transição A e B, podemos estimar a separação de energia das subbandas de buraco leve e pesado em k_F . O valor de k_F ($0,016 \text{ \AA}^{-1}$), para essa amostra, foi determinado a partir da medida de magneto-transporte na seção 2.2a. Devido à diferença de massas efetivas entre as duas subbandas, caso as consideremos degeneradas em $k=0$, temos em k_F :

$$|E_{HH} - E_{LH}| = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2} \left| \frac{1}{m_{HH}^*} - \frac{1}{m_{LH}^*} \right| = 9,7 \text{ meV}$$

Dada a diferença medida no espectro de PLE em k_F ($\sim 23 \text{ meV}$), corrigimos este valor para nosso caso, onde as sub-bandas não são degeneradas, obtendo uma separação de aproximadamente 13 meV . Este resultado está dentro do valor esperado para um poço quântico nominal de 125 \AA , considerando que a sub-banda de buracos leves é, em geral, não parabólica em torno do centro da zona

de Brillouin [Bastard,1992] e a incerteza na determinação da posição do limiar de transição acarreta um erro de ± 5 meV no valor da separação entre as sub-bandas de valência.

Nos poços tipo-p, observamos um comportamento muito similar no espectro de PLE, porém a linha estreita, neste caso, está superposta com a banda de absorção larga e com o deslocamento nas energias dos limiares das mudanças de absorção.

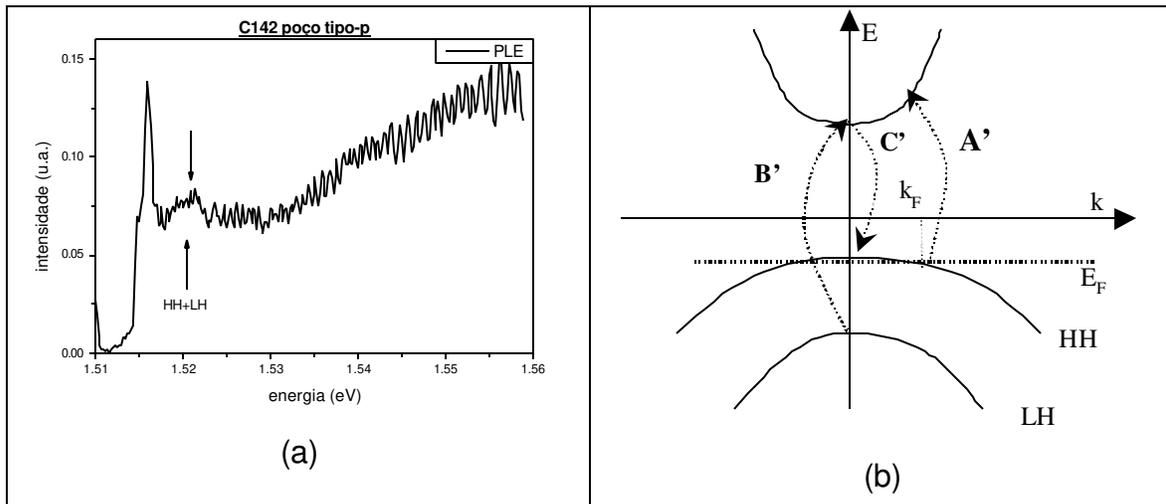


Figura 2.8: a) espectro de PLE para a amostra C142 (poço tipo-p); b) ilustração explicativa do caso.

A análise do espectro de PLE do poço tipo-p, baseando-se no esquema da figura 2.8.b, não é imediata. É necessário dados adicionais para identificar as bandas de absorção. As transições indicadas por A' e B' podem dar-nos limiares de transição em posições próximas, dependendo da concentração de buracos ou k_F . Infelizmente, nesta amostra não foi possível medir magneto-transporte. A informação que nós temos sobre a concentração de impurezas aceitadoras

nominal não ajuda muito, pois a conversão efetiva para criar portadores livres no poço é diferente entre tipo-n e p.

Supondo que a concentração de buracos seja da mesma ordem de grandeza da do poço tipo-n, os limiares de transição entre A' e B' podem estar próximos. Seguindo essa consideração a primeira banda de absorção no espectro de PLE, cujo limiar de transição está em torno de 1.52 eV, pode ser atribuída à superposição das transições entre as sub-bandas de buracos pesados e de elétrons para $k > k_F$ e entre as sub-bandas de buracos leves e de elétrons para $k \sim 0$. É esperado que a transição envolvendo o buraco leve tenha uma forte contribuição excitônica por ter a sub-banda vazia e isso faz com que a absorção tenha um pico. No espectro da figura 2.8a, podemos dizer que temos um máximo da banda de absorção em torno de 1.52 eV, indicado pela seta no espectro.

Para determinarmos a separação entre as sub-bandas de buracos leves e pesados utilizamos o valor deste suposto pico. Como a luminescência ocorre no centro da zona de Brillouin, indicado por C', a separação em energia na banda de valência pode ser obtida a partir da diferença de energia de entre as transições B' e C'. Essa separação é, portanto, de aproximadamente 10 meV.

Os dados da separação de energia entre as subbandas de buraco pesado e leve podem ajudar na interpretação de dados de fotoluminescência nestas mesmas amostras na presença de tensão biaxial apresentados no capítulo 4.

Capítulo 3: Célula de Pressão

Neste capítulo, apresentamos os procedimentos experimentais utilizados no projeto e construção da célula de pressão, item fundamental deste trabalho, seu funcionamento e calibração. Através de testes incluindo medidas com *GaAs-bulk*, observamos as mudanças nos espectros de fotoluminescência na presença de uma deformação biaxial externa devido à quebra de degenerescência das bandas de valência. Obtemos, com este procedimento, o valor da deformação a que são sujeitas nossas amostras.

3.1) Projeto e Construção

Nosso objetivo principal foi projetar e construir uma célula de pressão que possa tracionar biaxialmente as amostras e que, adaptando-se a um criostato de imersão com bobina supercondutora, propicia-nos medidas ópticas, magneto-ópticas e de magneto-transporte em função da tensão externa aplicada.

Conforme descrito, a deformação é causada pelo deslocamento de uma esfera em uma amostra apoiada por um anel. Desta forma, faz-se necessário um controle rigoroso deste deslocamento.

Uma célula deste tipo já havia sido confeccionada no GPO e adaptada a criostatos de imersão convencionais. Uma vez que a janela óptica destes criostatos são laterais, seu projeto baseia-se em um parafuso de rosca infinita que girando uma engrenagem no mesmo plano desloca a esfera localizada em outro parafuso no seu eixo (figura 3.1-a).

No magneto-criostato, a janela óptica localiza-se em sua base inferior e o campo magnético está na direção vertical (z). Assim, o parafuso de rosca infinita não deve localizar-se no mesmo plano da engrenagem mas perpendicularmente a ela (figura 3.1-b).

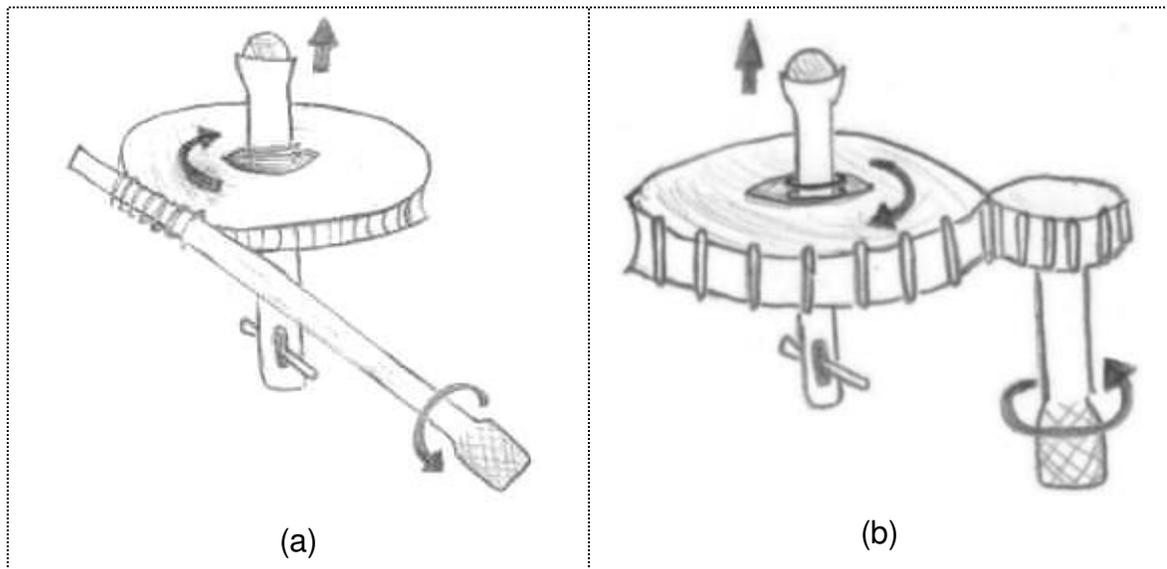
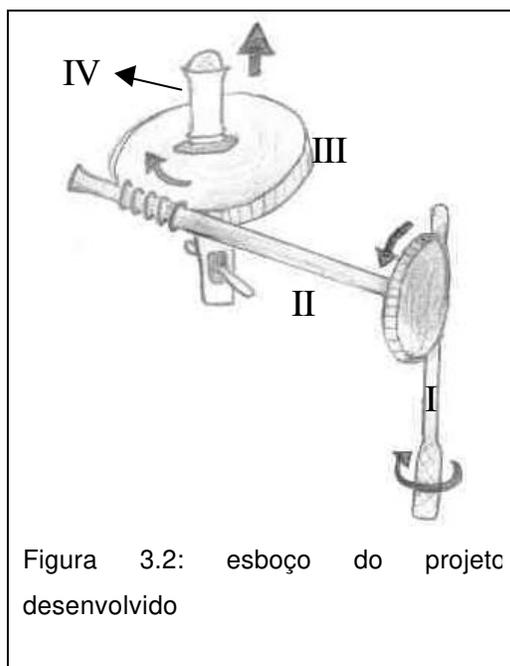


Figura 3.1: a) esboço do dispositivo para criostatos com janela óptica lateral; b) esboço de um projeto para criostatos com janela óptica vertical.

Na oficina mecânica do DFMC-IFGW é possível obter roscas de passo até 0,5 mm, o que tem sido suficiente para medidas de precisão. Como fator limitante,

o local onde são colocadas as amostras no interior do magneto-criostato possui 35 mm de diâmetro e observamos a impossibilidade de construir esse aparato dentro desta geometria, uma vez que a razão entre os raios da engrenagens deveriam ser em torno de 1:100 para obter-se um deslocamento da ordem de poucos microns.

Fez-se necessário, portanto, uma sofisticação do instrumento, acoplando os dois sistemas descritos anteriormente da seguinte maneira (figura 3.2):



O parafuso de rosca infinita (peça I) desloca a engrenagem acoplada a outro parafuso de rosca infinita (peça II). Esta tem a função de girar a engrenagem centrada (peça III), que contém uma peça (IV), que possui a esfera, rosqueada em seu eixo. Através de um encaixe, a peça IV fica impedida de girar, o que faz a rotação da peça III deslocar a peça IV verticalmente.

Dentro desta configuração, foi confeccionada a primeira versão da célula em latão. Os parafusos possuem um guia em seu extremo e todas as roscas são de passo 0,5 mm. Em primeira aproximação, desprezando possíveis folgas, o deslocamento esperado é de aproximadamente 0,4 μm por volta da peça I. A esfera é de inox não magnético com diâmetro de 7 mm.

O raio do anel que suporta a amostra é de 4 mm. A pressão aplicada na amostra é da ordem de kbar e a força exercida pela esfera é da ordem de 200 N para 50 μm de deflexão em uma amostra de GaAs de 500 μm de espessura. Desta maneira, a peça contendo o anel deve ter uma espessura capaz de suportar esta força sem deformar-se. A espessura de nossa peça, a qual chamaremos de porta-amostra, é de 4 mm.

Um dos pontos importantes é a verificação da centralização do anel em relação ao eixo da peça IV. Realizamos estes testes utilizando a reflexão de um feixe de laser em uma amostra de silício tensionada. A imagem formada em um anteparo deve ser simétrica quando a esfera estiver centralizada.

Outro detalhe importante é a respeito da qualidade do anel. No processo de fabricação das peças, geralmente sobram algumas rebarbas, que acabam por gerar algumas rugosidades na superfície do anel. À medida que a amostra é tensionada, estes pontos imprimem uma força irregular e ocasionam a quebra da amostra antes da tensão limite de uma deformação biaxial ideal. É necessário um ajuste dessa superfície, polindo-a e verificando algum desnível ao tensionarmos uma lâmina de microscópio com a face voltada para o anel pintada com tinta preta, onde qualquer irregularidade fica estampada nesta lâmina.

Durante os testes em temperatura ambiente, o latão mostra-se não ser um material adequado à constante rotação da peça I. A fricção entre esta peça e o corpo da célula acaba introduzindo uma folga, que compromete profundamente o funcionamento da célula de pressão. Desta maneira, foi construída a versão

definitiva da célula de pressão em um material duro o suficiente: aço inox não magnético. Realizamos os mesmos testes anteriores, adequando o dispositivo à sua aplicação, inclusive a baixas temperaturas (2 K).

Neste ponto, temos uma célula de pressão pronta para medidas ópticas e magneto-ópticas, através da adaptação de uma lente e um pequeno orifício centrado no ponto de aplicação da pressão externa (figura 3.3). Com o ajuste correto desta lente, podemos obter espectros de fotoluminescência do centro da amostra, onde a tensão é maior e uniforme.



Figura 3.3: célula de pressão e adaptação para medidas ópticas e magneto-ópticas.

A realização de medidas de transporte exige-nos alguns ajustes suplementares. Diferentemente do caso de medidas ópticas, o manuseio das amostras, uma vez processadas e aptas às medidas, torna-se um ponto-chave de nossa instrumentação. Foram fabricados e testados alguns porta-amostras iguais de forma que cada um fosse utilizado para apenas uma amostra, eliminando

possíveis problemas como quebra de amostras durante uma troca no mesmo porta-amostra.

Nestes porta-amostras são adaptadas placas de circuito impresso contendo trilhas de cobre que farão contatos com os fios soldados na amostra (figura 3.4-a). Na periferia desta peça, é feita uma conexão entre a célula e o suporte onde esta é presa. No topo deste suporte, encontram-se três conectores Lemo, que fazem a conexão com os instrumentos de medida (figura 3.4-b).

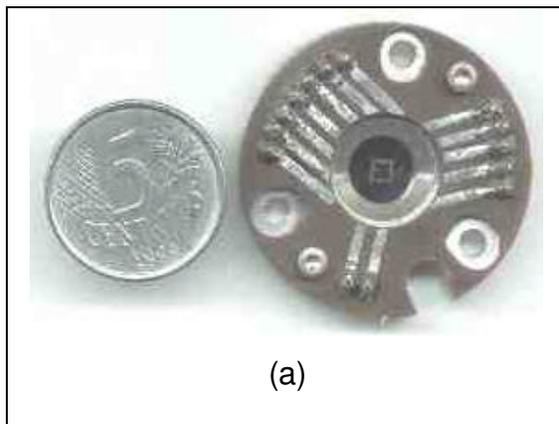
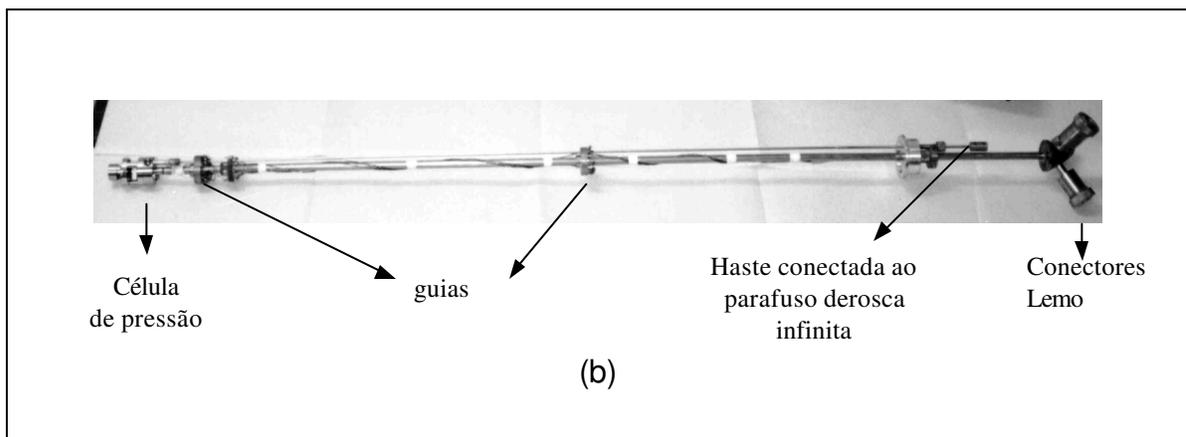


Figura 3.4:

- a) porta-amostra adaptado para medidas de transporte: no centro encontra-se a amostra com a mesa Hall confeccionada. A partir dos pontos mais claros, são puxados fios que conectam-se à parte superior.
- a) Suporte com a célula de pressão, que é introduzido no magneto-criostato.



Realizamos o monitoramento da temperatura da amostra através de um resistor *Carbon-Glass* calibrado, utilizado como sensor de temperatura, acoplado no corpo da célula de pressão.

Infelizmente, o sistema de medidas de magneto-transporte descrito não foi ainda testado por problemas técnicos ocorridos durante a preparação de amostras.

3.2) Teste com GaAs-*bulk* a 2 K

Uma vez construído, torna-se importante estudar o funcionamento da célula de pressão. Como todo novo sistema, fez-se necessário sua caracterização como instrumento de medida, de modo que ele possa ser utilizado sistematicamente, com base em rotinas pré-estabelecidas.

Com o objetivo de testar a célula de pressão, realizamos medidas em uma amostra de GaAs-*bulk* a 2 K, onde através da técnica de espectroscopia de fotoluminescência obtemos as características peculiares de nosso sistema aplicado à medidas ópticas. A montagem experimental é a mesma descrita no capítulo 2.

Os espectros de fotoluminescência estão ilustrados na figura 3.5. Logo após a aplicação, com pouca deformação alcançada ($\epsilon = 0,016\%$, equivalente a um *stress* de 200 bar), a intensidade de PL diminui consideravelmente. Isto ocorre porque a força do oscilador de éxcitons de buracos leves e pesados são

diferentes [Bastard,1992]. Sem tensão, a luminescência é dominada pela recombinação de éxcitons de buracos pesados. Com a quebra de degenerescência em $k=0$, a banda de buracos leves torna-se responsável pela emissão no estado fundamental. Os valores de ε foram determinados a partir da equação (1.10) utilizando os valores dos parâmetros de GaAs listados na tabela 1.1.

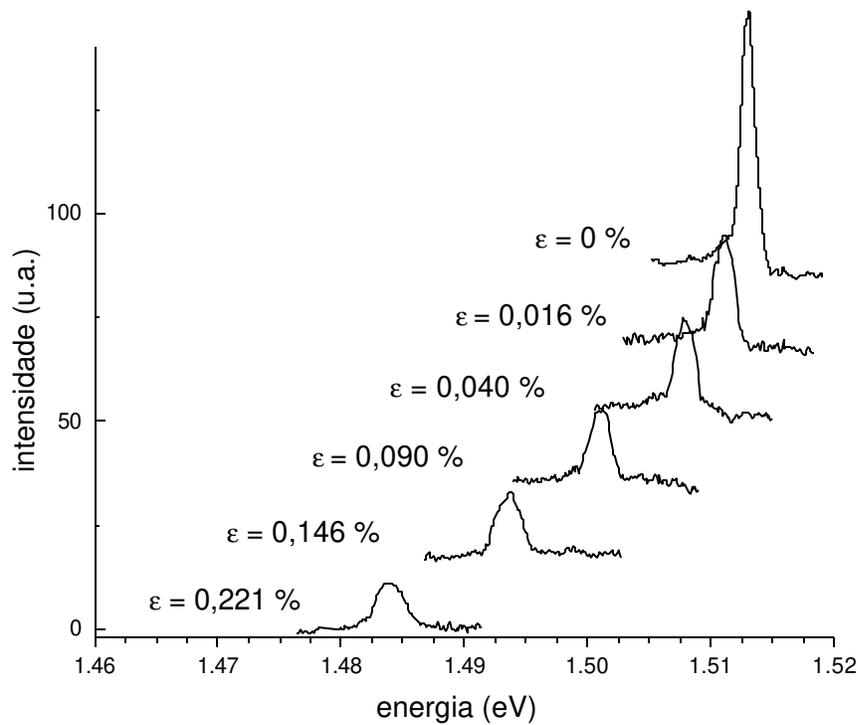


Figura 3.6: espectros de fotoluminescência de GaAs sujeito a uma deformação biaxial.

Notemos também que existe um alargamento na forma da linha. Este alargamento possui relação com o comprimento de penetração da luz e o tamanho do feixe do laser aplicado. O feixe de laser possui um diâmetro que, no caso de nossa montagem, deve situar-se na faixa de centena de micra, que corresponde a

uma pequena variação em ε . Dentro do diâmetro de 1 mm, a variação em energia do pico de PL é menor que 1 meV. Entretanto, como existe um gradiente na deformação na direção z e o comprimento de penetração do He-Ne em GaAs situa-se em torno de 3000 Å, este alargamento corresponde a contribuição das camadas abaixo da superfície da amostra. Em nosso caso, considerando o alargamento da largura de linha a meia altura na deformação máxima alcançada (figura 3.7), podemos estimar um erro $\Delta\varepsilon \sim 1.2 \cdot 10^{-4}$ para $\varepsilon = 0,22\%$, o que equivale a $\Delta\varepsilon / \varepsilon$ de 5,5 %. Devemos esperar um alargamento maior (com maior $\Delta\varepsilon$) no caso de um feixe de laser com penetração maior.

Na figura 3.7, temos o comportamento da intensidade e da largura de linha a meia altura com relação a deformação ε . A razão entre a força de oscilador de buraco leve e pesado é de 1:3, o que concorda aproximadamente com nossas medidas.

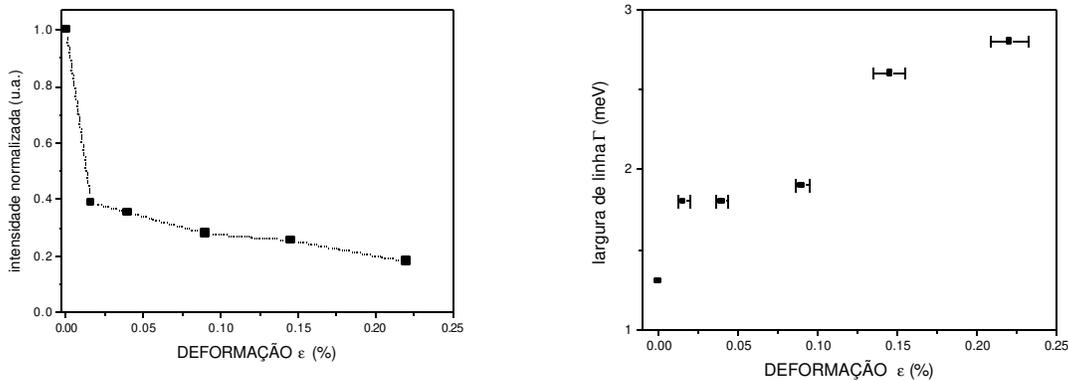


Figura 3.7: diminuição da intensidade (à esquerda) e aumento da largura de linha a meia altura (à direita).

Em medidas ópticas, quando utilizamos materiais com estrutura tipo blenda de zinco de *gap* direto, temos as relações (1.10) que podem nos indicar qual a deformação do sistema. Para situações onde não é possível realizar medidas ópticas, como medidas de magneto-transporte, que devem ser feitas no escuro, não temos como medir diretamente esta deformação. A calibração, nestes casos, torna-se fundamental, pois através do número de voltas dadas temos o deslocamento da esfera e , conseqüentemente, sua deformação ϵ pela relação (1.8). A determinação de uma referência, neste caso, é essencial.

Nossa primeira intenção era relacionar o número de voltas dadas, a partir de uma referência, com a deformação da superfície da amostra, obtendo uma curva de calibração dada pelo deslocamento do pico de luminescência de uma amostra de GaAs com mesma espessura do substrato por nós utilizado. A referência escolhida foi o contato físico da esfera com o substrato de nossa amostra.

Foram metalizados filmes de Ti/Pt/Au (no CPqD/LNLS) ou simplesmente Al (no GPO) na parte inferior da amostra e a nossa referência passou a ser o sinal de resistência nula dado no contato da esfera com o filme. O substrato, no caso, deve ser isolante. A escolha dessa referência é apropriada para os processos de resfriamento-aquecimento da amostra devido à dilatação térmica do sistema.

Primeiramente, acreditávamos que a partir de um ponto em que a amostra estivesse tensionada, poderíamos retornar a esfera até um ponto qualquer, onde

não houvesse contato físico entre a amostra e a esfera e, ao subir novamente a esfera, retornaríamos ao “zero” de referência (sinal de contato).

Após repetidas medidas, notamos que ora começávamos a tensionar na 1^a volta, ora na 20^a volta, ora na 50^a volta. Descobrimos que essa flutuação no zero de referência é devida aos resquícios de metalização grudados na esfera alterando a posição de resistência nula de referência. Foi observado que, uma vez estipulada uma referência, a variação de ε ($\Delta\varepsilon$) com o intervalo no número de voltas N (ΔN) mantém-se praticamente constante.

A forma encontrada de sanar este problema foi tomar o zero de referência como o primeiro sinal de contato entre amostra e esfera, com ambas previamente limpas antes de introduzidas no criostato e aferir as folgas nas engrenagens na subida e descida da esfera. Com estes cuidados obtivemos uma curva de calibração com o pico de PL da camada de GaAs da amostra C143 (figura 3.8). Apesar de realizarmos este mesmo teste na amostra *GaAs-bulk*, mostraremos apenas os dados da amostra C143 por ter mais pontos com menor incremento de N . Para cada N , foi necessário esperar em torno de 5 minutos antes de medir a fotoluminescência, de modo que o conjunto amostra-célula se acomode à tensão. Notamos também que existe uma fase de acomodação do conjunto célula-amostra em torno do zero de referência, dado o impulso inicial, para posteriormente termos um aumento linear da tensão aplicada a partir da 20^a volta.

O deslocamento da esfera foi obtido através da regressão linear e a relação (1.9), aqui repetida:

$$\varepsilon = \frac{4(1+\sigma)(3+\sigma)}{a^2(1-\sigma)(1+2\sigma)(5+\sigma)} w_0 \frac{h}{2}$$

onde h é a espessura do substrato (360 μm) e a é o raio do anel (4 mm). Temos, portanto, um deslocamento de 0,54 μm por volta $\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta N} = 2,1 * 10^{-5}\right)$ na região linear da figura 3.8.

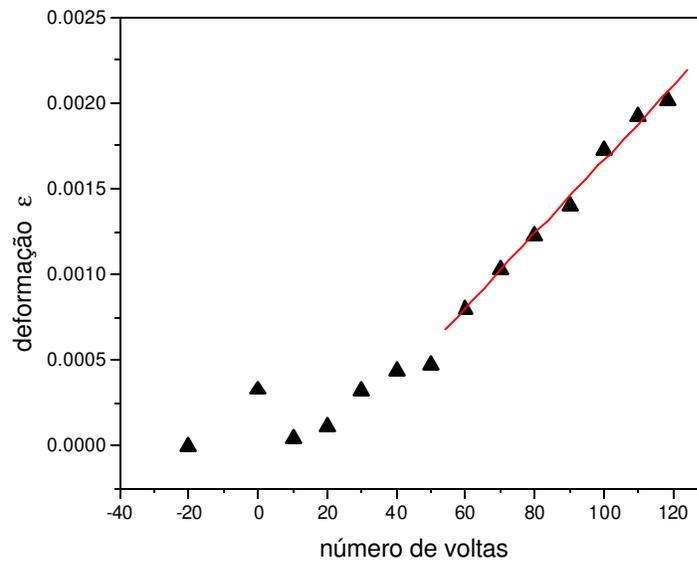


Figura 3.8: curva de calibração obtida a partir das medidas de PL da camada de GaAs da amostra C143.

Essa inclinação é praticamente independente do referencial adotado para a contagem do número de voltas, ou seja, conhecendo-se um ponto da reta podemos obter outros pontos relacionando com o número de voltas dado.

Outro ponto importante refere-se a folga mecânica do sistema. Ela ocorre sempre que é invertida a direção de deslocamento da esfera. Desta maneira, monitoramos determinada deformação através do pico de fotoluminescência (E_1).

Subindo a esfera com N_1 voltas, alcançamos um pico com deformação maior (E_2). Ao retornarmos para E_1 , não basta apenas retornar N_1 voltas, mas $N_1 + N_d$, onde N_d é a folga de descida do sistema. Através deste procedimento para diferentes deformações, foi possível obter as folgas de descida e subida (N_s) como 40 voltas ($\sim 22 \mu\text{m}$) para ambas as direções.

Capítulo 4: Aplicações

Aplicamos a célula de pressão em dois sistemas: no estudo de poços quânticos de dopagem modulada tipo-n e p, por medidas de fotoluminescência, e de magneto-éxcitons em uma amostra de InP-*bulk*, por medidas de magneto-fotoluminescência. Em ambos, observamos as modificações nas bandas de energia, em particular em $k = 0$, devido à pressão biaxial aplicada e realizamos discussões qualitativas sobre os resultados.

4.1) Estudo de Fotoluminescência de poços quânticos na presença de pressão externa.

Neste item, apresentamos uma aplicação da célula de pressão para estudar os poços quânticos de dopagem modulada de GaAs/InGaP tipo-n e p. Vimos no capítulo 2 os resultados de caracterização óptica por PL e PLE destas amostras. A linha de emissão atribuída ao poço quântico está localizada na região de menor energia comparada com a emissão de éxcitons de GaAs, ao contrário de poços quânticos ideais. Os dados apresentados aqui, de PL na presença de tensão biaxial externa reforçam esta interpretação.

Na figura 4.1 estão apresentados os espectros de fotoluminescência das duas amostras em função da pressão biaxial. Como no capítulo 3, os valores das deformações são encontrados através do pico de emissão da camada de GaAs. Estes dados encontram-se na tabela 4.1, junto com a tensão (*stress*) equivalente e deslocamento da esfera.

Tabela 4.1: deformação, *stress* (tensão) e deflexão das amostras C142 e C143.

Tipo-p			Tipo-n		
ϵ (%)	Tensão (kbar)	w_0 (μm)	ϵ (%)	Tensão (kbar)	w_0 (μm)
0,002	0,028	0,6	0,005	0,057	1,2
0,009	0,113	2,3	0,011	0,142	2,9
0,018	0,227	4,6	0,032	0,396	8,1
0,028	0,349	7,1	0,044	0,547	11,1
0,032	0,396	8,0	0,080	0,988	20,1
0,045	0,556	11,3	0,103	1,278	26,0
0,069	0,857	17,4	0,123	1,521	30,9
0,116	1,437	29,2	0,140	1,736	35,3
0,132	1,633	33,2	0,192	2,377	48,3
0,147	1,829	37,2	0,201	2,488	50,6
0,154	1,913	38,9	-	-	-
0,186	2,312	47,0	-	-	-
0,208	2,581	52,5	-	-	-

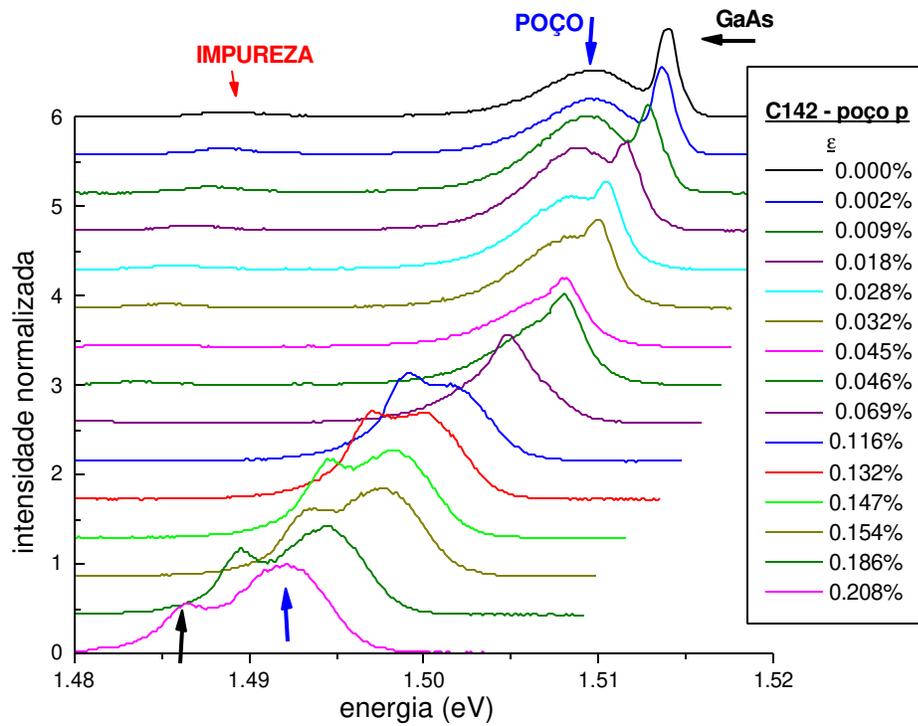
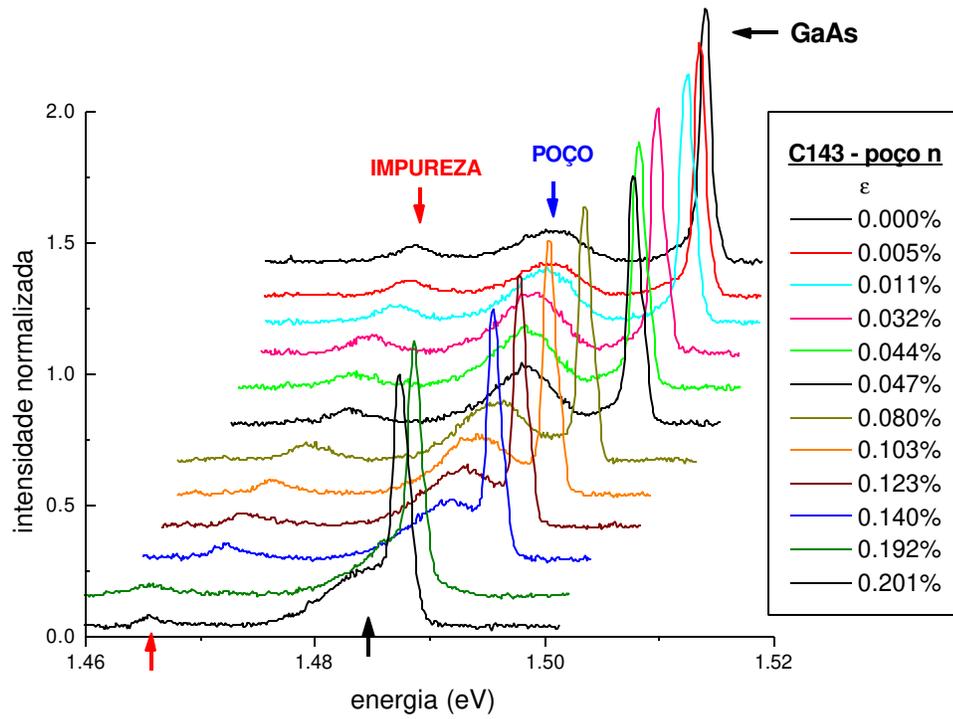


Figura 4.1: espectros das amostras C143 (poço tipo-n), acima, e C142 (poço tipo-p), abaixo.

Os espectros sem tensão foram discutidos no capítulo 2. Nos espectros da figura 4.1, percebe-se claramente o deslocamento dos 3 picos de emissão à medida em que tensionamos as duas amostras. A linha correspondente à camada *buffer* desloca-se mais rapidamente que a linha relativa ao poço.

Este comportamento é consistente com a previsão teórica se atribuirmos as linhas de emissão de GaAs como sendo dominadas pela recombinação envolvendo a banda de buracos leves com o aumento da tensão (em nosso caso, tração biaxial) e para a linha de emissão do poço como sendo, até determinada tensão, devida à banda de buracos pesados, como veremos adiante. Vimos no capítulo 1 que a variação do *gap* de buraco leve é maior do que de buracos pesados devido a sua massa efetiva menor.

Em ambos espectros, as linhas de emissão referente ao GaAs e poço se aproximam com o aumento da tensão e, no caso do poço tipo-p, chegam a se cruzar, ficando a linha do poço quântico com energia de *gap* maior que a da camada *buffer* de GaAs.

Nas figuras 4.2 e 4.3, apresentamos os gráficos da energia relativa em função da deformação e das curvas teóricas. Em ambas amostras, o pico de emissão excitônica acompanha a curva teórica associada à energia de *gap* de buraco-leve. O mesmo acontece com o pico correspondente à recombinação doador-aceitador (indicado como impureza na figura) com um pequeno desvio. Este desvio pode estar relacionado com a variação da energia de ligação das impurezas com a tensão.

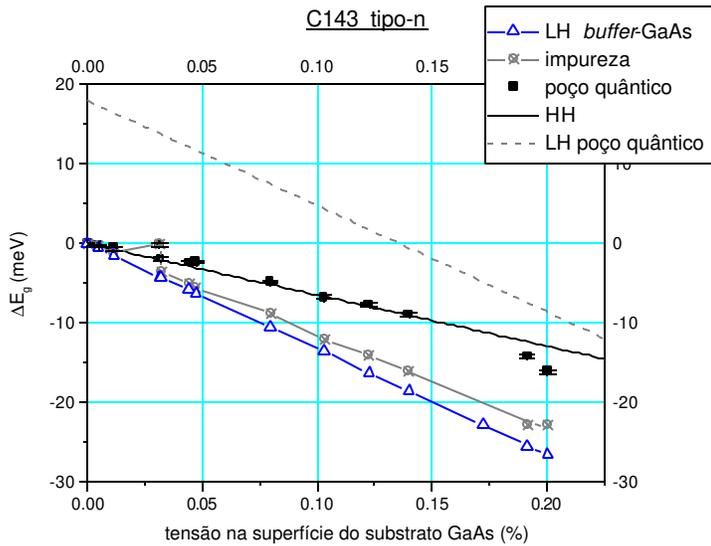


Figura 4.2: variação em energia dos picos de luminescência na amostra C143 (poço tipo-n)- com relação ao estado não-tensionado

Nota-se que a variação do pico de PL do poço tipo-n segue praticamente linear tal como a curva teórica para o deslocamento da banda de buracos pesados (HH) para o intervalo de deformação estudada. Note que os últimos pontos tendem a se afastar desta linha. Na amostra tipo-p, este desvio é mais evidente (figura 4.3). Isto pode estar relacionado com a aproximação da banda da sub-banda de buracos leves com a de buracos pesados, aumentando a mistura entre as bandas de valência, e invertendo a contribuição do buraco pesado para o buraco leve. Para verificarmos isso, temos que conhecer a posição da banda de buracos leves com relação à banda de buracos pesados.

No capítulo 2, estimamos a energia de separação em $k = 0$ das sub-bandas LH e HH nos estados fundamentais do poço, em $\varepsilon = 0$, como sendo 18 e 10 meV nas amostras tipo-n e p, respectivamente. As curvas teóricas, indicadas como LH-poço quântico, nas figuras 4.2 e 4.3, são calculadas para a transição entre as sub-

bandas de buracos leves e elétron considerando estes valores estimados de separação. Elas passam próximas dos dados experimentais, indicando uma provável mistura das duas sub-bandas com o aumento da tensão.

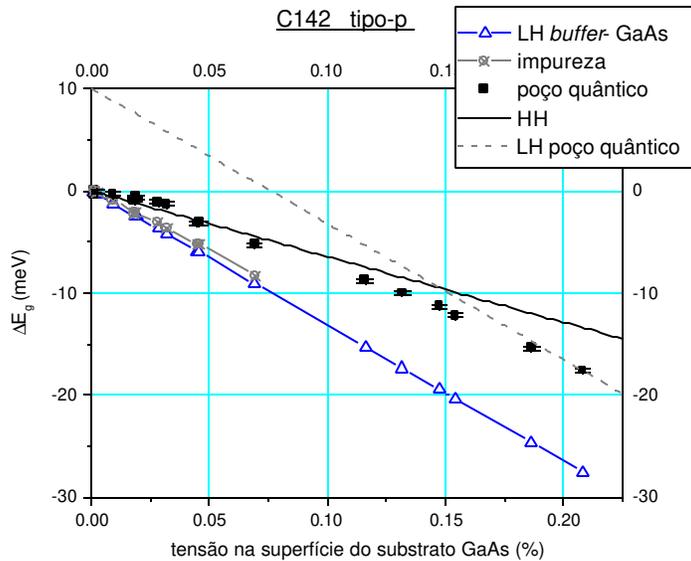


Figura 4.3: amostra C142 (poço tipo-p)-variação em energia dos picos de luminescência com relação ao estado não-tensionado.

Um outro fato que pode causar o desvio entre a curva teórica e os dados experimentais na emissão do poço quântico é a mudança na concentração de portadores do gás bidimensional com a tensão. É esperado em poços quânticos de dopagem modulada um aumento desta densidade com a tração biaxial, por causa da aproximação do nível de Fermi (preso nos estados superficiais) das bandas (banda de condução para tipo-n e banda de valência para tipo-p).

O aumento da densidade de portadores causa redução na energia de transição devido à mudança no perfil de potencial (potencial auto-consistente). Isto levaria o desvio para a mesma direção observada em nossos dados

experimentais. Para quantificar a contribuição deste efeito, é necessário realizar cálculos autoconsistentes e, além disso, determinar qual a variação na densidade de portadores com a tensão.

Nos espectros onde a sobreposição é grande, ou seja, onde os picos estão muito próximos, principalmente no poço tipo-p, realizamos ajustes através de funções gaussianas a partir do software *Origin 5.0* para encontrar valores do pico de energia, intensidade e largura de linha a meia altura. Como a camada *buffer* de GaAs localiza-se a aproximadamente 2000 Å da superfície, a largura de linha mantém-se aproximadamente constante no poço tipo-n, diferentemente dos espectros de GaAs obtidos no capítulo 2, onde a luminescência é obtida desde a superfície da amostra. Utilizamos este resultado para os ajustes no poço tipo-p, onde a sobreposição é mais frequente.

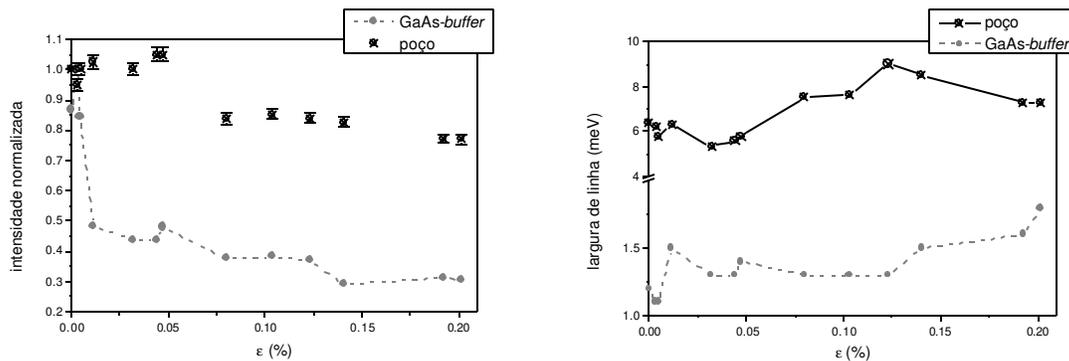


Figura 4.4: intensidade normalizada (esquerda) e largura de linha a meia altura (direita): amostra C143 (poço tipo-n).

Os dados de intensidade e largura de linha encontram-se nas figuras 4.4 e 4.5. Para a linha de emissão do poço tipo-n, a intensidade teve uma pequena redução e a largura de linha um pequeno acréscimo. A queda na intensidade e

alargamento da linha podem estar relacionados com a mistura das bandas de valência, devido à diferença entre as forças de oscilador para buracos-leves e pesados, o que está de acordo com a interpretação dada para o deslocamento do pico de emissão. O aumento da largura de linha pode ter também influência do aumento na concentração de portadores devido à ocupação de outros estados.

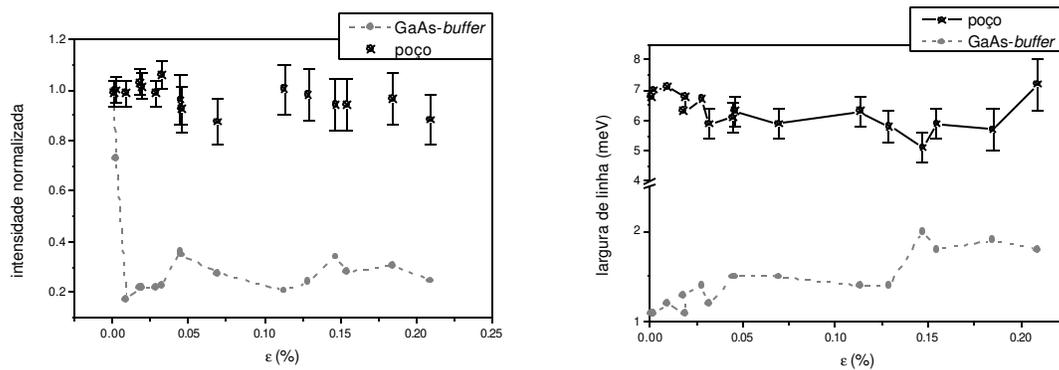


Figura 4.5: intensidade normalizada (esquerda) e largura de linha a meia altura (direita): amostra C142 (poço tipo-p).

Para o poço tipo-p, o ajuste por gaussianas é sujeito a muitos erros na superposição das duas linhas de emissão. Como dissemos, seguimos o padrão do poço tipo-n para este espectro, mantendo os parâmetros da linha do GaAs. Porém, mesmo utilizando este artifício, o ajuste é falho sobretudo na largura de linha a meia altura. A intensidade normalizada e a largura de linha do poço praticamente não variam com a tensão, ou melhor, não têm resolução suficiente como na amostra tipo-n. Portanto, é difícil tirar alguma conclusão destes dados.

Em resumo, estes dados de PL em função da pressão mostram a evidência de que uma das três linhas observadas nos espectros é devida à recombinação dentro do poço quântico e as outras, referentes à camada de GaAs. Temos

indícios de aumento da mistura das bandas de valência quando a amostra é tensionada biaxialmente. Isto abre a possibilidade de aplicar a célula de pressão em estudos sobre a influência da mistura nas bandas de valência em propriedades ópticas e de transporte.

4.2) Estudo de magneto-éxcitons em InP-bulk na presença de pressão externa.

Nesta seção analisaremos a influência da pressão externa sobre as propriedades magneto-ópticas de uma camada epitaxial de InP. Como trata-se de um semicondutor intrínseco, o pico de emissão na região de *gap* é devido a éxcitons. Sob campo magnético, esperamos que este pico desloque-se para maiores energias devido ao efeito diamagnético, além de desdobrar-se em dois picos devido ao Efeito Zeeman, como foi discutido no capítulo 1. A tração biaxial acarretará a quebra de degenerescência nas bandas de valência em $k = 0$, fazendo com que a emissão de menor energia seja devida aos éxcitons de buracos leves.

A montagem experimental está esquematizada na figura 4.6. Ela difere da montagem de fotoluminescência por incluir um analisador e um retardador de $\lambda/4$ visando selecionar a polarização circular da luz no sentido horário ou anti-horário [Fowles,1989], ou seja, as emissões ópticas de éxcitons com $m = +1$ e -1 respectivamente.

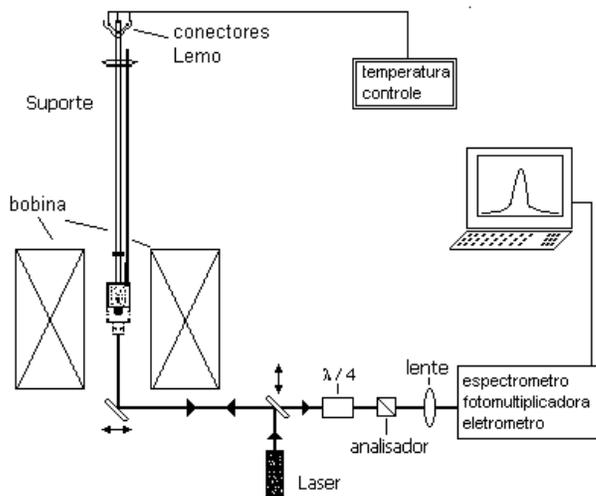


Figura 4.6: Montagem experimental para medidas magneto-ópticas sob presença de pressão externa. A luz do laser incide sobre a amostra e o sinal de fotoluminescência passa através de uma lâmina retardadora de $\lambda/4$ seguido de um polarizador *Glen-Taylor*, selecionando as polarizações σ_+ ou σ_- . O sinal entra no monocromador e é detectado por uma fotomultiplicadora de GaAs.

Utilizamos um feixe de He-Ne, linha 632,8nm (potência do laser 40 μ W), onde o sinal é coletado por um monocromador simples de 1 m com grade de difração de 1200 linhas/mm e uma fotomultiplicadora de GaAs. As medidas são realizadas selecionando, através do analisador, a polarização (σ_+ ou σ_-) da luminescência antes da entrada no monocromador. A resolução deste sistema no intervalo 8700-8900 Å, com fenda de 100 μ m, é de aproximadamente 0,12 meV.

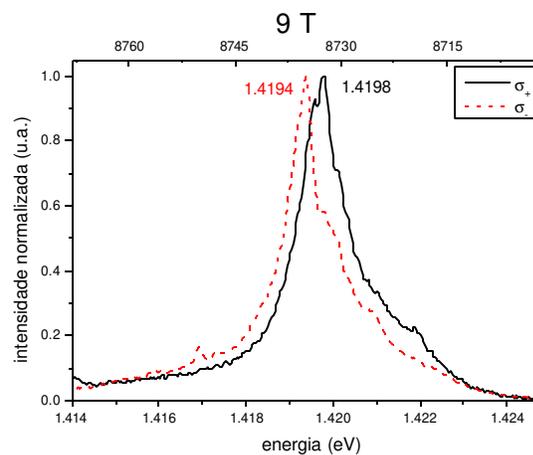
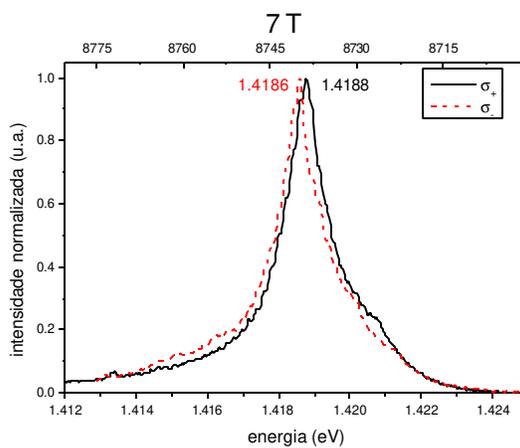
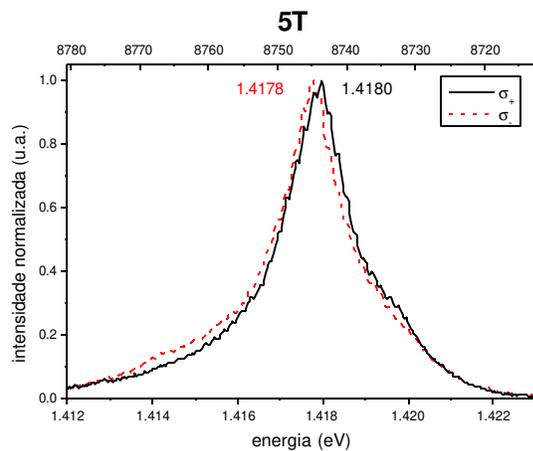
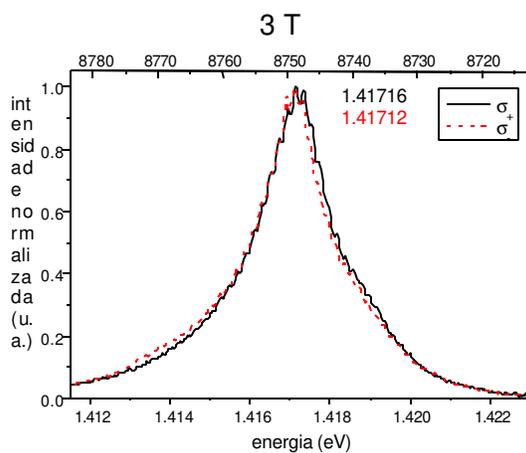
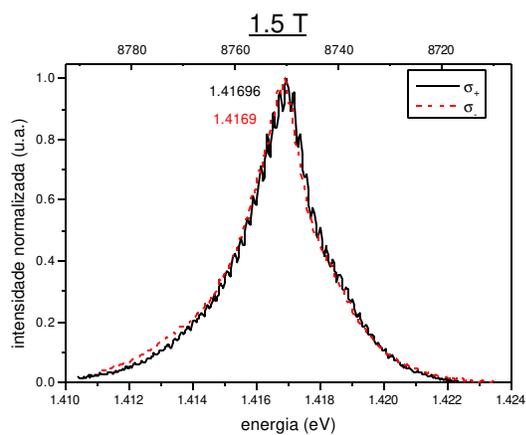
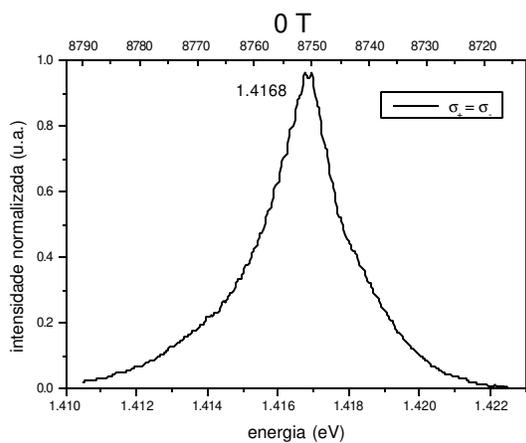
Temos dois conjuntos de dados de PL nesta amostra em função do campo magnético (**B**), com e sem tensão biaxial. Estes dois conjuntos correspondem a duas situações:

- Sem pressão externa ($\epsilon = 0\%$) - as bandas de valência são degeneradas em $k = 0$;

- Com pressão externa ($\varepsilon = 0,15\%$) - quebra da degenerescência entre das bandas de buracos leves e pesados, onde a emissão é dominada por éxcitons de buracos leves.

Na figura 4.7, encontram-se os espectros de fotoluminescência normalizados para cada campo magnético nas duas polarizações circulares da amostra sem pressão aplicada. A largura de linha de 2,2 meV caracteriza uma amostra de qualidade média, pois amostras de ótima qualidade apresentam largura de linha menores que 1 meV. Nota-se também pequenas oscilações no espectro resultantes possivelmente de interferência. A campos altos, além destas oscilações, observamos fracos picos que atribuímos a diferentes éxcitons ligados que não são resolvidos a baixos campos. Nas duas polarizações, observamos o deslocamento dos picos para para altas energias com o aumento do campo magnético.

O desdobramento devido ao efeito Zeeman é bem visível nos espectros obtidos com as duas polarizações circulares da luz σ_+ e σ_- .



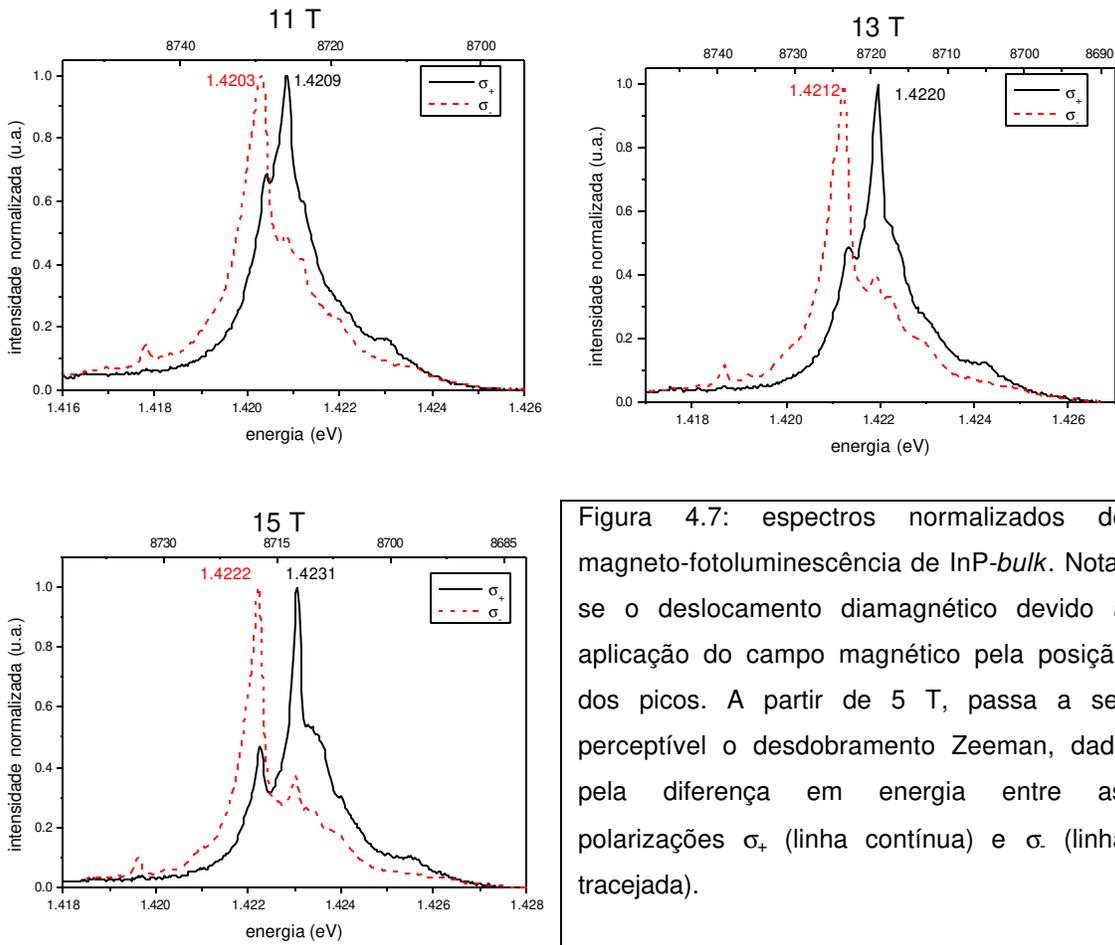
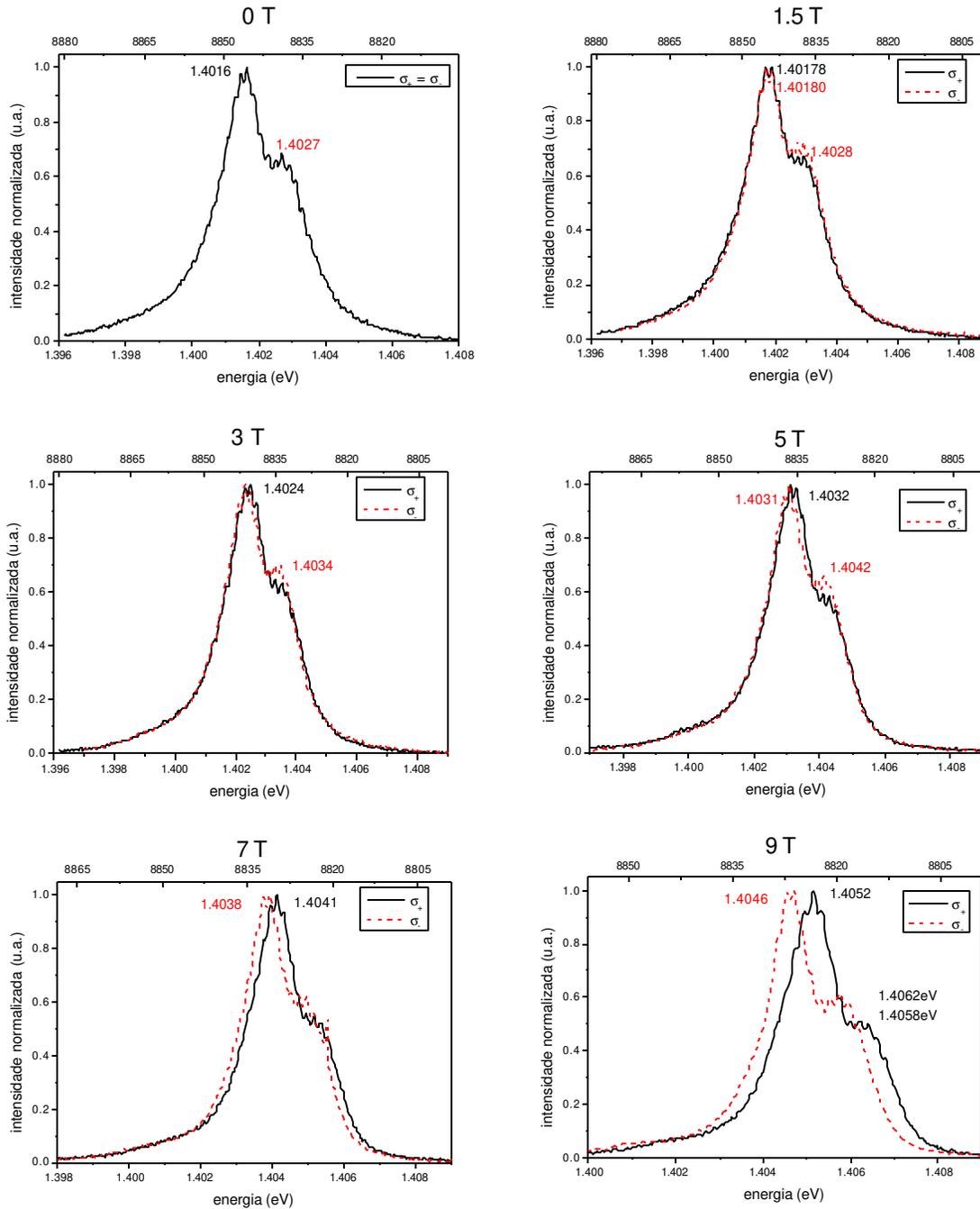


Figura 4.7: espectros normalizados de magneto-fotoluminescência de InP-*bulk*. Nota-se o deslocamento diamagnético devido a aplicação do campo magnético pela posição dos picos. A partir de 5 T, passa a ser perceptível o desdobramento Zeeman, dado pela diferença em energia entre as polarizações σ_+ (linha contínua) e σ_- (linha tracejada).

Na figura 4.8, apresentamos os espectros de PL com a amostra sob pressão externa. O pico de energia deslocou-se para 1,4016 eV, que pela equação (2.10) para buracos leves, corresponde a uma deformação $\varepsilon = 0,15\%$. Esta deformação deslocou a banda de buracos leves cerca de 10 meV acima da banda de buracos pesados em $k = 0$. Ainda pela relação 2.10, pode-se estimar que a banda de *split-off*, que se encontrava a 140 meV do ponto Γ , fica distante 145,6 meV da banda de buracos leves em $k = 0$. Qualitativamente, esperamos que

esta configuração altere a interação spin-órbita do sistema, e conseqüentemente, o Efeito Zeeman da banda de valência.



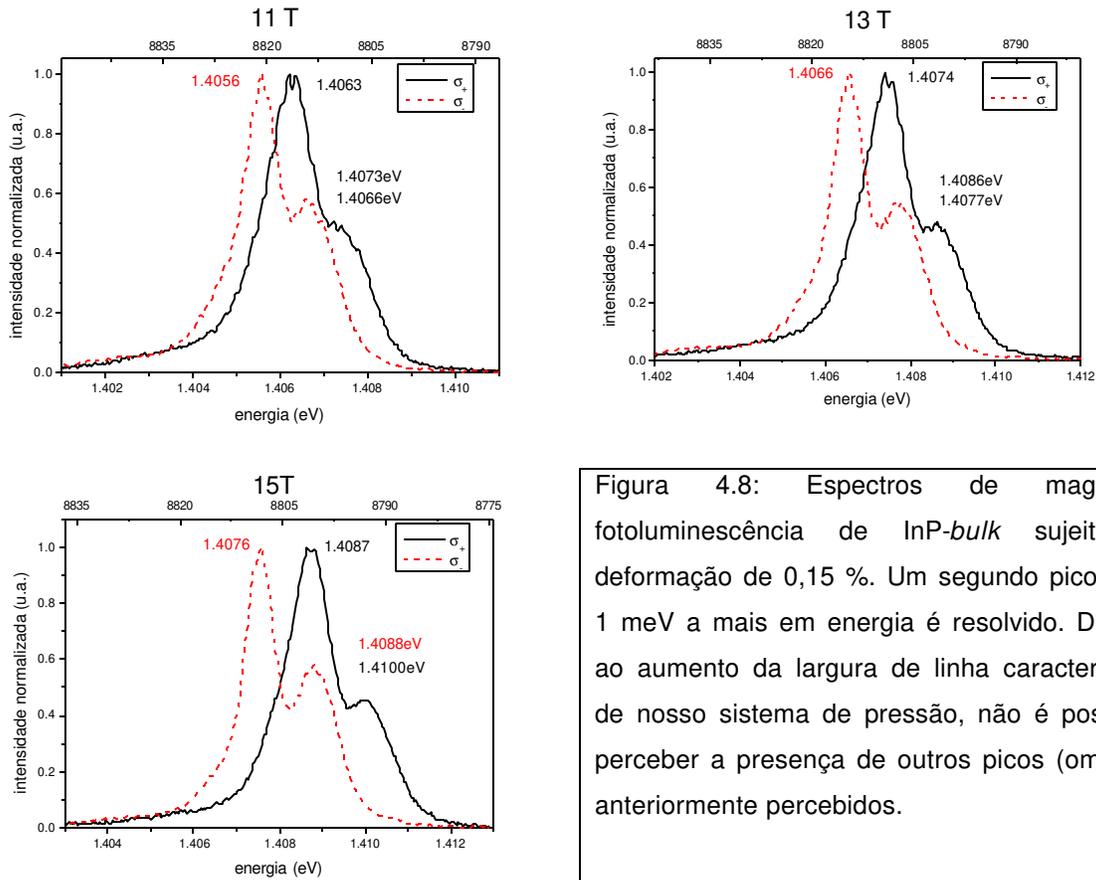


Figura 4.8: Espectros de magneto-fotoluminescência de InP-*bulk* sujeito a deformação de 0,15 %. Um segundo pico com 1 meV a mais em energia é resolvido. Devido ao aumento da largura de linha característico de nosso sistema de pressão, não é possível perceber a presença de outros picos (ombros) anteriormente percebidos.

Sem o campo magnético, observa-se a resolução de um segundo pico, com 1 meV a mais de energia e com menor intensidade. A natureza deste pico deve estar associada a éxciton ligado a diferente impureza.

As energias dos picos das bandas de emissão principais dos espectros da figura 4.7 e 4.8 estão apresentadas no gráfico da figura 4.9. Todos os picos, em ambas as polarizações da luz, deslocam-se para alta energia com o aumento do campo. Esse deslocamento é dominado pelo efeito diamagnético. Para termos uma melhor visualização do deslocamento diamagnético, traçamos o gráfico da

energia do deslocamento relativo (subtraindo o desdobramento devido ao efeito Zeeman) *versus* o quadrado do campo magnético na figura 4.10.

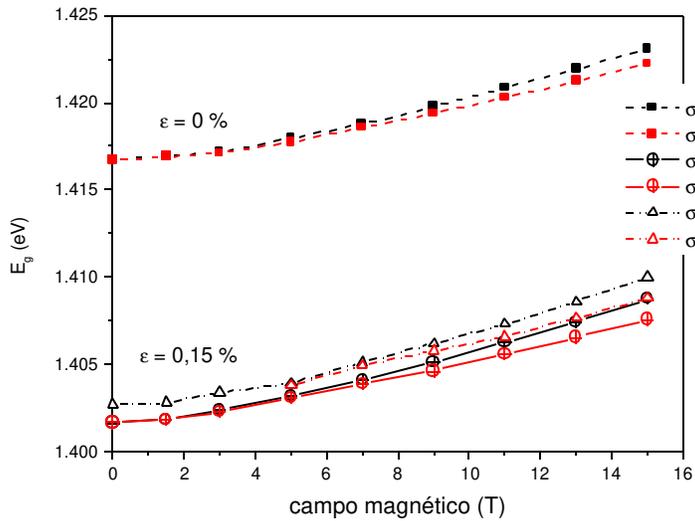
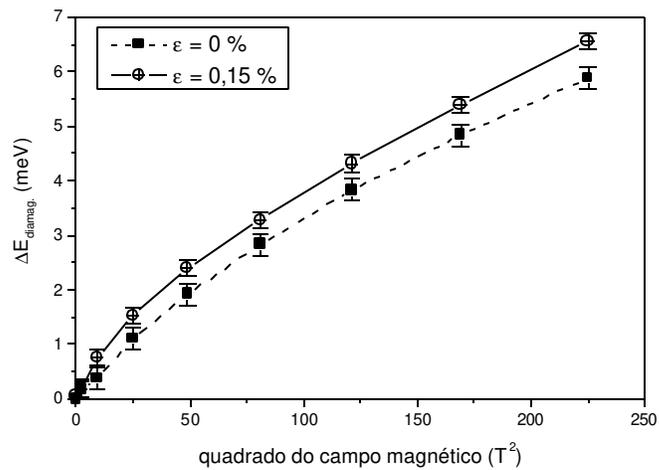


Figura 4.9: variação do pico de fotoluminescência nas polarizações σ_+ e σ_- *versus* campo magnético em $\epsilon = 0\%$ (pontos cheios) e $\epsilon = 0,15\%$ (pontos vazados).

Figura 4.10: variação em energia dos picos de fotoluminescência de maior intensidade com relação ao campo nulo, com o desdobramento Zeeman corrigido. Nota-se o maior deslocamento para o sistema tensionado.



Desta maneira, percebemos duas regiões: uma para campos baixos que, conforme a relação (1.12), é função quadrática do campo (até aproximadamente

$B = 7 \text{ T}$) e outra para altos campos, onde ela deixa de ter a forma quadrática com o campo e passa a ser aparentemente linear, tanto para $\varepsilon = 0\%$ quanto para $\varepsilon = 0,15 \%$. Esta segunda região passou a ser evidenciada com a análise do gráfico em função de B^2 .

Um resultado interessante é o deslocamento diamagnético maior para o caso da amostra tensionada. Este comportamento pode ser explicado qualitativamente levando em conta a relação (1.12). O deslocamento diamagnético é inversamente proporcional à massa efetiva reduzida do éxciton associado. Adotando como os valores listados na tabela 4.2, estimamos uma massa efetiva reduzida média para o sistema não tensionado como a média das massas efetivas reduzidas do éxciton de buraco leve e pesado, devido a degenerescência em $k = 0$. Este valor é de $\overline{\mu_{exc}} = 0.0565m_0$.

Tabela 4.2: valores de massa efetiva em InP.

	Massa efetiva	Massa efetiva do éxciton
Buracos-leves	$0,12 m_0$	$0,047 m_0$
Buracos-pesados	$0,48 m_0$	$0,066 m_0$
Elétron	$0,077 m_0$	-

Para o sistema tensionado, a quebra de degenerescência em $k = 0$ deixou a banda de buracos pesados com energia de 10 meV a mais que a banda de

buracos leves neste ponto. Como estamos trabalhando na temperatura de 2 K, ou seja, no estado fundamental, não há energia térmica o suficiente para os portadores fotocriados ocuparem esta banda. Logo, o pico de energia deve-se somente à banda de buracos leves.

Desta forma, em primeira aproximação, a razão entre o deslocamento diamagnético dos dois sistemas é

$$\frac{\Delta E_T}{\Delta E_{NT}} \sim \frac{\overline{\mu_{NT}}}{\mu_T} = 1,2,$$

onde ΔE_T e ΔE_{NT} são os deslocamentos de energia com e sem tensão.

Conforme a tabela 4.3, onde estão listados a razão $\Delta E_T / \Delta E_{NT}$ experimental para cada campo, os dados experimentais aproximam-se desta estimativa, apesar desta não levar em conta a mudança do valor médio do raio do centro de massa do par elétron-buraco nem da forma real do deslocamento para altos campos.

Tabela 4.3: razão entre os deslocamentos diamagnéticos

Campo (T)	$\frac{\Delta E_{\text{tensionado}}}{\Delta E_{\text{não-tensionado}}}$
1.5	1.12
3	1.96
5	1.38
7	1.24
9	1.16
11	1.13
13	1.12
15	1.11

Na figura 4.11, estão apresentados os dados da intensidade dos picos normalizada com relação à intensidade em $\varepsilon = 0\%$ e $B = 0$ T e a largura de linha a meia altura. A queda na intensidade para a amostra tensionada em campo nulo é significativa em função da mudança na força de oscilador, como já explicado anteriormente.

A intensidade da polarização σ_+ diminui em ambos os casos, mas aumenta para a polarização σ_- com o aumento do campo magnético. Isto indica que o desdobramento Zeeman acarreta uma diferença considerável de energia entre os subníveis, implicando na mudança da ocupação de portadores fotocriados entre os estados $m = +1$ e -1 .

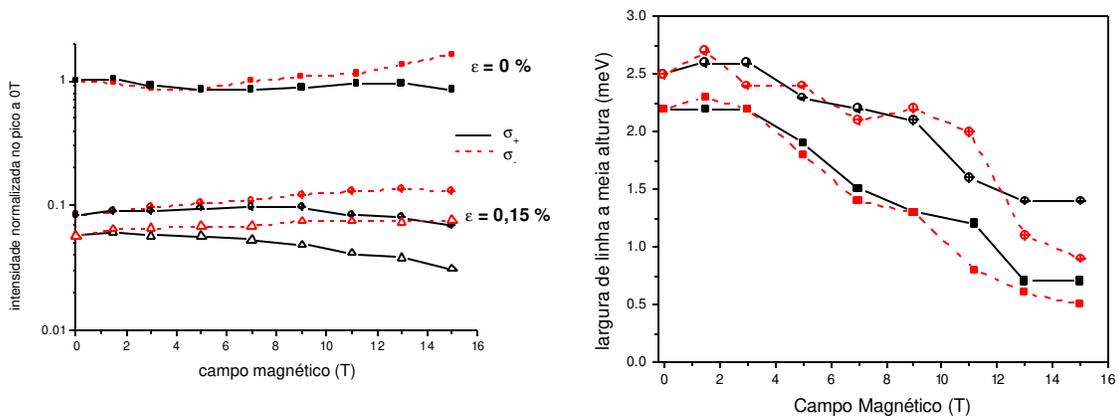


Figura 4.11: intensidade normalizada dos picos de PL para $\varepsilon = 0\%$ e $\varepsilon = 0,15\%$ (esquerda) e largura a meia altura.

A largura de linha, a campo nulo, é ligeiramente aumentada, como esperado no espectro de uma amostra sob tensão biaxial externa. É interessante notar que, em ambos os casos, a largura de linha diminui com \mathbf{B} . Esta redução é

atribuída à mudança na densidade de estados na redução da dimensionalidade para 1 na presença de campo magnético.

As energias do desdobramento Zeeman, dado pela diferença em energia entre os picos nas polarizações σ_+ e σ_- , são ilustrados na figura 4.12. Devido à pouca resolução de nossas medidas a baixos campos magnéticos, não foi possível obter um fator-g efetivo (termo linear a baixos campos). Para campos altos e intermediários, devido à anisotropia das bandas de valência, a diferença em energia entre σ_+ e σ_- não é linear e os nossos dados têm um comportamento quadrático, como tem sido observado anteriormente [Pankove, 1975].

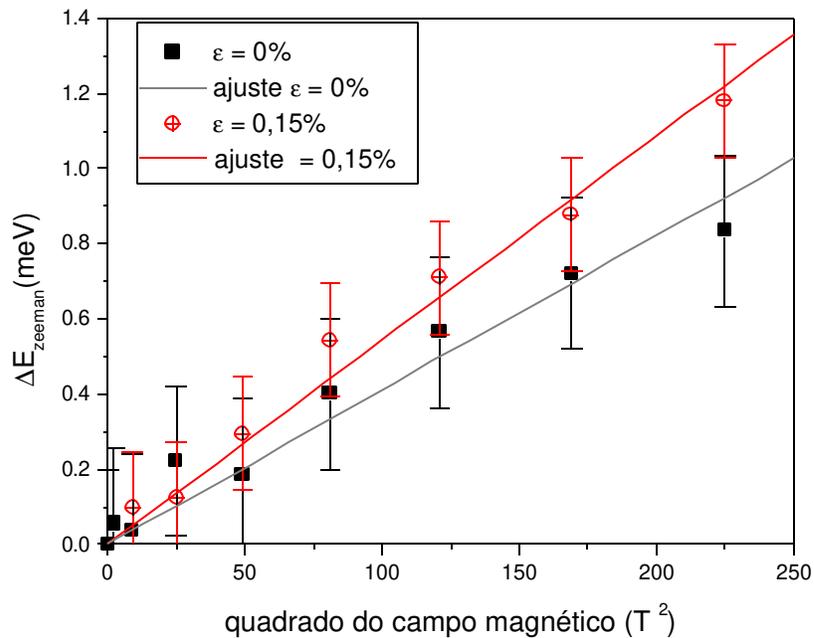


Figura 4.12: desdobramento Zeeman e ajuste para $\varepsilon = 0\%$ e $\varepsilon = 0,15\%$.

Realizando um ajuste de equação linear $\Delta E = a_i B^2$ nos pontos experimentais para ambos casos, obtemos os coeficientes angulares:

- $a_0 = (4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ meV T}^{-2}$ em $\varepsilon = 0\%$;
- $a_1 = (5,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ meV T}^{-2}$ em $\varepsilon = 0,15\%$.

Entretanto, é difícil comparar quantitativamente estes valores, uma vez que ambos estão dentro do erro experimental. Aparentemente, existe uma tendência de aumento do efeito Zeeman com a tração biaxial. É necessário melhorar a resolução experimental de nossas medidas para estudar a influência da tensão sobre o efeito Zeeman em InP.

Os resultados experimentais apresentados nesta seção sugerem mais um leque de aplicações da tensão biaxial externa em conjunto com o campo magnético. Acreditamos que esta célula de pressão é uma ferramenta complementar nos estudos de propriedades ópticas, magneto-ópticas e magneto-transporte de heteroestruturas de semicondutores e, possivelmente, em outros tipos de filmes epitaxiais.

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, voltado principalmente à instrumentação, visamos construir uma célula de pressão biaxial. Este sistema, capaz de ser adaptado a um criostato com bobina supercondutora, permite-nos realizar estudos em filmes epitaxiais na presença de campos magnéticos de até 15 T, envolvendo as técnicas de espectroscopia de fotoluminescência, magneto-luminescência e magneto-transporte, funcionando inclusive a baixas temperaturas.

A célula de pressão foi construída baseando-se no princípio de deformação de uma placa colocada entre um anel e uma esfera. Através deste modelo, obtivemos relações que permite-nos obter a deformação, tensão e força aplicada pela esfera na amostra (placa) conhecendo-se o deslocamento da esfera. Nosso mecanismo permite o deslocamento desta esfera com precisão menor que 1 μm , além de poder aplicar uma tensão máxima de quase 3 kbar em amostras com espessura de 360 μm . Esta tensão, neste caso, é alcançada com a esfera aplicando uma força da ordem de centena de Newtons. Esta ordem de grandeza em um mecanismo relativamente pequeno (35 mm de diâmetro e 7 cm de comprimento) nos garante um desempenho razoável sem deformar a própria célula de pressão.

Nesta célula de pressão, foi ainda adaptada uma lente em conjunto com um orifício, permitindo a focalização de um feixe de laser no ponto onde a esfera toca a amostra (região de tensão uniforme). Além disso, foi montado um sistema onde é possível realizar medidas de magneto-transporte, assim que vencermos dificuldades técnicas com relação à preparação de amostras.

A motivação em construir este sistema advém do fato que a estrutura eletrônica dos materiais é alterada quando sujeitos a uma tração biaxial. Em particular, no caso de compostos semicondutores de simetria tipo blenda de zinco, como o GaAs e InP, isto acarreta a quebra de degenerescência das bandas de valência no centro da zona de Brillouin e uma diminuição na energia de *gap*. Através da variação da energia de *gap*, a 2 K, obtemos a deformação a que são sujeitos estes filmes. Este artifício permitiu-nos a calibração da célula de pressão, conhecendo-se o incremento no deslocamento da esfera a cada volta de um parafuso de rosca infinita.

Este tipo de teste, realizado em uma amostra de GaAs-*bulk* por medidas de fotoluminescência, garantiu a aferição do funcionamento da célula de pressão. Neste teste, observamos que a transição encontrada é devida a recombinação de éxcitons de buraco-leve, dada a taxa de variação do *gap* e a redução do sinal de intensidade para 1/3. Percebe-se também um erro experimental observado pelo alargamento da largura de linha a meia altura associado, entre outros fatores, ao comprimento de penetração do laser.

Aplicamos a célula de pressão no estudo de dois sistemas: poços quânticos de dopagem modulada GaAs/InGaP tipo-n e p, por fotoluminescência, e um filme de InP, por magneto-fotoluminescência.

Durante a caracterização das amostras contendo os poços quânticos, realizadas por medidas de PL, PLE e magneto-transporte, obtivemos dois picos de emissão com energia menor que a da recombinação de éxcitons do GaAs. A aplicação de tensão mostrou-se uma ferramenta importante na identificação deles como sendo provenientes do poço quântico e devido à emissão doador-aceitador na camada de GaAs.

Pelos espectros com tensão aplicada, no caso do poço tipo-p, na análise levando em conta as posições dos picos e as curvas teóricas, percebemos uma mistura das bandas de valência devido ao deslocamento destas com a deformação aplicada.

No outro sistema, por medida de magneto-fotoluminescência, observamos a mudança no deslocamento diamagnético devido à quebra de degenerescência das bandas de valência. Explicamos qualitativamente levando em conta a diferença de na massa efetiva do éxciton associado.

Estas aplicações nos forneceram subsídios para caracterizar a célula de pressão como uma ferramenta complementar no estudo de propriedades de filmes semicondutores. Temos expectativa de realizar estudos sobre a mistura das bandas de valência em heteroestruturas, sobretudo na investigação da transição

gap direto-indireto incluindo medidas de magneto-transporte, além de medidas magneto-ópticas em heteroestruturas sob tensão biaxial externa.

Referências

Baptizmanskii, V.V.; Novak, I.I.; Titovets, Y.F. – *Sov. Phys. Solid State* **21**, 1925 (1979).

Bastard, G. – *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Paris: Les Editions de Physique (1992).

Bimberg, D.; Hess, K.; Lipari, N. O.; Fischback, J. U.; Altarelli, M.- *Physica* **81B**, 139 (1977).

Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. – *Quantum Mechanics*, **v.1**, John Wiley & Sons (1977). *N.A.: analogamente a um átomo de Hidrogênio isotrópico.*

Edkart, W.; Losch, K.; Bimberg, D. - *Phys. Rev. B* **20**, 3303 (1979).

Filonenko-Borodich, M. – *Theory of Elasticity*, Peace Publishers Moscow (1966).

Gregoris, G.; Beerens, J.; Ben Amor, S.; Dmowski, L; Portal, J.C.; Sivco, D.L.; Cho, A.Y. – *J. Phys. C – Sol. State Phys.* **20**, 425 (1987).

Hansen, O.P.; Olsen, J.S.; Kraak, W.; Saffian, B.; Minina, N.Ya.; Savin, A.M. – *Phys. Rev. B* **54**, 1533 (1996).

Ikawa, F.; Cerdeira, F. ; Vazquez-Lopes, C.; Motisuke, P.; Sacilotti, M.A.; Masut, R.A.; Roth, A.P. – *Phys. Rev. B* **38**, 8473 (1988).

Jaccodine, R.J; Schlegel, W.A.- *J. Applied Phys.* **37**, 2429 (1966).

Kolokolov, K.I.; Savin, A.M.; Beneslavski, S.D.; Minima, N.Ya.; Hansen, O.P. - *Phys. Rev. B* **59**, 7537 (1999).

Laureto, E. - *Influência das interfaces sobre as propriedades óticas de poços quânticos de GaInP/GaAs*- Tese de Doutorado (Física) – UNICAMP (2002).

Liarokapis, E. ; Richter, W. – *Meas. Sci. Technol.* **3**, 347 (1992).

Loeckel, G. H.; Cave, N. G.; Menéndez, J. – *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3639 (1995).

Marzin, J.Y.; Gérard, J.M.; Voisin, P.; Brum, J.A. – *Semiconductors and semimetals: a treatise*. Orlando: Academic Press, c1966-1991. **v.32**, cap.3 (1991).

Mathiew, H.; Chen Y.; Camassel, J.; Allegre, J.; Robertson, D.S. – *Phys. Rev. B* **32**, 4042 (1985).

Mercy, J.M.; Bousquet, C.; Robert, J.L.; Raymond, A.; Gregoris, G.; Beerens, J.; Portal, J.C.; Frijlink, P.M. – *Surface Science* **142**, 298 (1984).

Pankove, J.I. – *Optical Process in Semiconductors*, New York :Dover (1975).

Pollak F. H. – *Semiconductors and semimetals: a treatise*. Orlando: Academic Press, Inc. 1966-1991. **v.32**, cap.2 (1991).

Skrome B.J.; Low, T.S.; Stillman, G.E. – *Inst. Phys. Cont. nº 65* cap.6; apresentado no *Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Albuquerque* (1982).

Smith, J.M.; Klipstin, P.C.; Grey, R.; Hill, G. - *Phys. Rev. B* **57**, 1746 (1998).

Takamoto, T.; Ikeda, E.; Kurita, H.; Ohmori, M. – *Applied. Phys. Lett.* **70**, 381 (1997).

Thewalt, M.L.W.; Harrison, D.A.; Reinhart, C.F.; Wolk, J.A. – *Phys. Rev. Letters* **79**, 269 (1997).

Tudury, H.A.P.; Nakaema, M.K.K., Iikawa, F.; Brum, J.A.; Ribeiro, E.; Carvalho Jr., W.; Bernussi, A.A.; Gobbi, A.L. – *Phys. Rev. B* **64**, 3301 (2001).

Tudury, H.A.P. – *Gap Direto-Indireto em poços quânticos de camadas tensionadas de InGaAs/InP* - Dissertação de Mestrado (Física)- UNICAMP (2001).

Vanelle E.; Mesrine, M.; Grandjean, N.; Deparis, C.; Massies, J. – *Japanese J. Applied Phys.* **37**, 15 (1998).