

CONFINAMENTO E LOCALIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE HETEROESTRUTURAS SEMICONDUTORAS

Por

Ivan Rasnik Favotto

Tese de Doutorado

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Universidade Estadual de Campinas

Área: Física do Estado Sólido

Orientadora: Profa. Dra. Maria J. S. P. Brasil

Campinas, UNICAMP, Março de 2000

*Este exemplar corresponde
à redação final da Tese de
Doutorado defendida pelo
aluno Ivan Rasnik
Favotto e aprovada pela
comissão julgadora.*

Maria J. S. P. Brasil

UNIDADE	IFGW
N.º CHAMADA:	1/UNICAMP
V.	1/24
TORÇÃO	41316
PROG.	278/00
C	0
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PHOTO	RELI, SO
DATA	04-07-00
N.º CPU	

1F/1227

CM-00143172-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

R184c

Rasnik Favotto, Ivan

Confinamento e localização nas propriedades ópticas de heteroestruturas semicondutoras. / Ivan Rasnik Favotto. - Campinas, SP : [s. n.], 2000.

**Orientador: Maria Jose Santos Pompeu Brasil.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual
de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

1. semicondutores. 2. Fotoluminescência. 3. Espectroscopia de laser. I. Brasil, Maria Jose Santos Pompeu. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.



UNICAMP



Instituto
de Física
Gleb Wataghin

C.P. 6165

CEP: 13083-970

Tel. (19) 789-5305

e-mail: secpas@ifg.unicamp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DO SR
IVAN RASNIK FAVOTTO – RA 955193, APRESENTADA E APROVADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS, EM 16 DE MARÇO DE 2000

COMISSÃO JULGADORA:

Profa. Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil
(Orientadora do Candidato) - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Fernando Alvarez
IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz
IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Yara Galvão Gobatto
IF/UFSCar

Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes
IF/USP-São Carlos

Este trabalho contou com o apoio financeiro do CNPq e da FAPESP

Agradecemos aos laboratórios:

- **CBE do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física da UNICAMP**
 - **CPqD-ABTluz**

Pelas amostras utilizadas neste trabalho

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra Maria J. S. P. Brasil pela dedicação com que me orientou nesta tese.
- Ao Prof. Dr José A. Brum e ao Prof. Dr Fernando Cerdeira pelas valiosas discussões mantidas ao longo deste trabalho.
- À Lene e ao Milton pelos serviços prestados.
- Ao Gustavo, pelas discussões ao longo deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho, é a determinação de efeitos de interface nas propriedades ópticas de heteroestruturas semicondutoras. Sendo esta um área que tem tido intenso desenvolvimento nos últimos 20 anos, cabe perguntar que novas contribuições podem ser feitas. Uma particularidade deste campo de trabalho, está em que modelos simples conseguem explicar as tendências gerais observadas na prática, de modo que novos resultados experimentais vêm sempre acompanhados de interpretações qualitativas. Quando se pretende ir além destas generalizações semi-quantitativas observa-se que a dinâmica dos processos de emissão óptica em heteroestruturas semicondutoras dominada por rugosidade de interfaces é sumamente complexa. Deparamo-nos assim com a necessidade de estabelecer um modelo geral que descreva de forma precisa os fenômenos observados.

Neste trabalho, estabelecemos as bases para um modelo quantitativo de interpretação de espectros de emissão óptica de heteroestruturas semicondutoras. Mediante a análise detalhada de experiências de magnetoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo sobre um conjunto de amostras com diferentes níveis de rugosidade de interface, determinamos os ingredientes físicos básicos na descrição dos processos dinâmicos excitônicos associados à emissão óptica.

O alto grau de especialização da maioria das áreas de pesquisa atualmente, faz com que seja difícil fazer acessível um texto deste tipo a quem não pertence a essa área. Optamos então por dar uma introdução bastante geral, com idéias físicas simples com o objetivo principal de familiarizar o leitor com os termos utilizados, e discutir em detalhe e com rigor os resultados obtidos só nos Capítulos específicos.

ABSTRACT

In this work we study the effects of interface roughness in the optical properties of semiconductor heterostructures. Although simple models can explain general trends observed in practice, quantitative information about the dynamic of the optical emission processes can only be obtained with more general and complex models.

We develop a quantitative model in order to interpret optical emission spectra of semiconductor heterostructures. Comparing results of magnetoluminescence and time resolved photoluminescence on a set of samples with different degree of interface roughness we determine the basic physical ingredients necessary to describe dynamic processes of excitons in optical emission.

CONTEÚDO

I. INTRODUÇÃO GERAL

I.1- Motivação	10
I.2 - Introdução à Teoria de Poços Quânticos.....	12

CAPÍTULO 1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....19

CAPÍTULO 2. MAGNETO-LUMINESCÊNCIA

2.1- Resumo.....	29
2.2 - Introdução à Teoria de Magneto-éxcitons.....	29
2.3- Histórico.....	32
2.4- Resultados.....	34
2.5- Discussão.....	40
2.6- Modelo Teórico: Magneto-éxcitons e Localização.....	44
2.7- Conclusões.....	48

CAPÍTULO 3. FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO

3.1- Resumo.....	50
3.2- Introdução.....	51
3.3- Resultados.....	53
3.4- Dinâmica Excitônica.....	59
3.5- Modelo Teórico	
3.5.1- Introdução.....	62
3.5.2- Taxa de Geração.....	64
3.5.3- Taxas de Emissão Radiativa.....	65
3.5.4- Processos de Transferência Entre Defeitos.....	67

3.5.5- Energia e Grau de Localização.....	70
3.6- Resultados do Modelo de Taxas de Relaxação e Discussão	71
3.7- Conclusões.....	79
CONCLUSÃO GERAL	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
APÊNDICE 1. CÁLCULOS TEÓRICOS.....	90
APÊNDICE 2. "UP-CONVERSION", UMA TÉCNICA PARA PLRT.....	100

I - INTRODUÇÃO GERAL

I.1- MOTIVAÇÃO

Desde o trabalho de Esaki¹, predizendo o comportamento de superredes, e a posterior realização prática das primeiras heteroestruturas semicondutoras, este ramo da Física do Estado Sólido tem evoluído incansavelmente. A possibilidade de estudar fenômenos de física básica totalmente novos, e a enorme importância tecnológica da área tem motivado um crescimento contínuo até chegar hoje a um nível de sofisticação teórico e experimental extremamente alto.

Entre os desafios permanentes dos experimentais, continua sempre a procura por amostras de melhor qualidade. Em sistemas nos quais os portadores encontram-se confinados em regiões de tamanho comparável à extensão espacial de sua função de onda, as características das interfaces que determinam esse confinamento são cruciais nas propriedades do sistema. No campo de física básica, a procura atual é por amostras nas quais os efeitos de perda de coerência do estado quântico por espalhamento nas imperfeições de interface sejam minimizados. Por outro lado, amostras de primeira qualidade exigem crescimento dedicado, o que atualmente é relativamente incompatível com a aplicabilidade tecnológica rentável deste tipo de heteroestruturas. O regime intermediário, no qual os efeitos de interface controlam os processos dinâmicos ditos incoerentes, tem sido intensamente estudados. O interesse neles vem do fato que até pouco tempo atrás estes efeitos eram dominantes nas amostras disponíveis. A pesquisa nesse sentido também tem sido

particularmente orientada à procura dos processos elementares na dinâmica dos portadores, principalmente porque a descrição completa destes é bastante complexa. Em experiências de macro-luminescência, uma dificuldade adicional é a contribuição ao sinal detectado de regiões da amostra que podem ter características microscópicas diferentes. De um ponto de vista pragmático, o conhecimento detalhado dos mecanismos dinâmicos, deve apontar no sentido de extrair o máximo de informação das amostras com as técnicas de caracterização mais simples. Existem tentativas isoladas na literatura de mostrar a validade nesse sentido de algumas técnicas como magneto-luminescência, mas que carecem do rigor teórico adequado.

Nossa proposta é fazer um trabalho sistemático e conclusivo sobre a influência dos efeitos de interfaces de heteroestruturas semicondutoras nas propriedades ópticas destas. Pretendemos concluir se as características microscópicas das interfaces aparecem refletidas nos espectros de macro-luminescência, e em caso afirmativo, até que ponto podem-se quantificar estes efeitos.

Com este objetivo, realizamos medidas de magneto-luminescência, precisando o alcance desta técnica como ferramenta de caracterização de confinamento e localização das funções de onda dos portadores, e medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (PLRT), procurando distinguir na dinâmica global da fotoluminescência as contribuições microscópicas. Os resultados experimentais foram acompanhados sempre de modelos teóricos, essenciais na interpretação dos resultados.

No resto desta introdução explicaremos muito brevemente conceitos básicos envolvidos no estudo de heteroestruturas semicondutoras, fundamentalmente para familiarizar ao leitor com o vocabulário usado, pois existem excelentes trabalhos de revisão e de introdução à área.

No Capítulo 1 faremos uma descrição detalhada das amostras usadas neste projeto e da caracterização das mesmas. As medidas de magnetoluminescência são apresentadas no Capítulo 2, junto com o modelo teórico usado para a interpretação dos resultados. Os detalhes deste cálculo, assim como do cálculo da energia do éxciton $1s$ para nossas amostras são apresentados no Apêndice 1. No Capítulo 3 mostramos os resultados experimentais de medidas de PLRT e o modelo teórico utilizado. A montagem do laboratório no qual foram realizadas estas medidas foi parte importante do projeto de Doutorado. A técnica utilizada, conhecida como "up-conversion" é descrita no Apêndice 2. Por ser relativamente recente e pouco difundida, achamos que esta introdução prática possa ser de interesse.

1.11 INTRODUÇÃO À TEORIA DE POÇOS QUÂNTICOS

Dentro da vasta área de heteroestruturas semicondutoras²⁻⁴, nos concentraremos aqui na descrição dos chamados poços quânticos.

Consideremos dois semicondutores, A e B, caracterizados por seus "band-gap" E_{gA} e E_{gB} ($E_{gA} > E_{gB}$), com estrutura tipo blenda de zinco, habitual em semicondutores compostos dos grupos III-V. Por simplicidade consideraremos que os dois materiais têm o mesmo parâmetro de rede (este ponto será discutido com mais detalhes no Apêndice 2).

Sobre um substrato de semicondutor A, é possível crescer, com técnicas como "Molecular Beam Epitaxy", uma camada deste mesmo semicondutor, posteriormente uma camada de semicondutor B, de espessura de poucas monocamadas atômicas e posteriormente uma nova camada de semicondutor A, como representado na Figura 1.1.

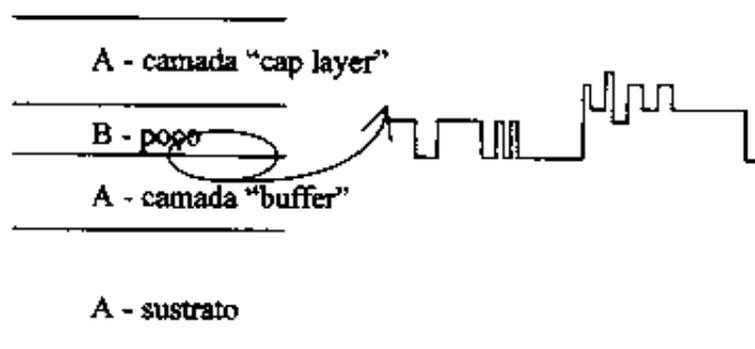


Figura 1.1 – Esquema elementar de uma poço quântico, no detalhe mostramos uma representação de uma interface com flutuações em duas escalas de rugosidade.

A espessura das camadas, pode ser controlada com precisão de uma camada mono-atômica, sendo espessuras típicas empregadas para a camada de semicondutor B de 25 Å até 200 Å. Em primeira aproximação, pode-se supor que a interface entre os materiais A e B é perfeita. Para entender as propriedades desse cristal artificial perfeito devemos partir da estrutura eletrônica dos materiais A e B. Vamos nos concentrar em materiais de gap direto, próximo do ponto Γ , e assumiremos bandas parabólicas para elétron e buraco, como representadas na figura 1.2a. Sendo o "gap" do semicondutor B menor que o do A, quando ambos são colocados juntos, se produzirá um

alinhamento das bandas, resultando numa discontinuidade ΔE_C para as bandas de condução e ΔE_V para as bandas de valência, tal que $\Delta E_C + \Delta E_V = E_{yA} - E_{yB}$. Na direção z de crescimento (que em nossas amostras será a [001]) o perfil espacial de estrutura de bandas é o representado na figura 1.2b. No plano xy a dispersão continua sendo a mesma do material original, pois nenhuma perturbação foi introduzida nessas direções. No caso representado, a discontinuidade de bandas de valência e condução introduz um potencial de confinamento na direção z com mínimo no material B tanto para elétrons como buracos.

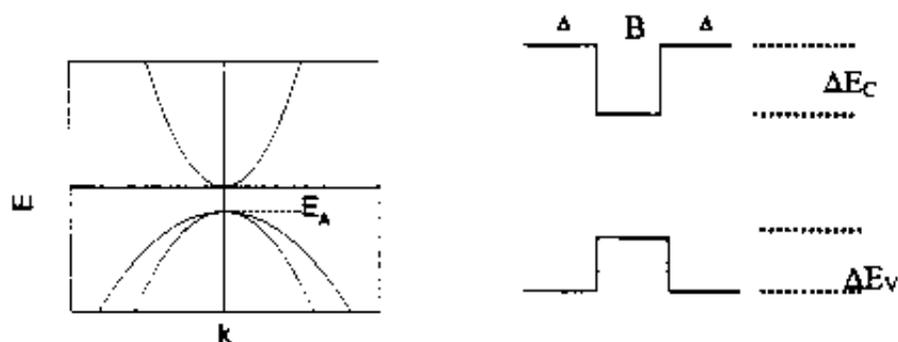


Figura 1.2 – Esquema representando estrutura típica de bandas de semicondutores compostos dos grupos III-V (a) e a discontinuidade das bandas de valência e condução na direção de crescimento.

Portanto, o efeito do material tipo A, chamado de barreira, é introduzir um potencial de confinamento na direção de crescimento, cujo efeito sobre os níveis de elétrons e buracos pode-se calcular em forma muito simples dentro da validade da aproximação de massa efetiva. Esta parte do problema se reduz ao problema de poço quântico com barreira de altura finita. Aparecem assim níveis

discretos, para elétrons e buracos, tanto mais espaçados quanto menor seja a largura L_z do poço.

Por ser as dimensões do poço da ordem da extensão da função de onda, elétrons e buracos encontram-se confinados a uma região espacial reduzida, realçando os efeitos da interação Coulombiana com respeito a semicondutores "bulk". Os efeitos excitônicos (par elétron-buraco acoplados por interação Coulombiana) dominam as propriedades ópticas de heteroestruturas em amplos intervalos de condições de trabalho. A interação Coulombiana, introduz uma correlação das partículas no plano. A forma habitual de resolver o problema é assumir que o confinamento em z determina as funções de onda de elétron e buraco nesta direção, e que a interação Coulombiana atua como perturbação dos níveis de partícula única assim determinados. No plano portanto, o único potencial sobre elétron e buraco é o Coulombiano, que depende da distância relativas destes. A imagem completa do éxciton é então uma partícula composta, cuja função de onda em \hat{z} é determinada pelo confinamento, e que no plano pode ser descrita por coordenadas relativas e de centro de massa. Em ausência de outros potenciais, o centro de massa é livre para se mover no plano e sua função de onda é uma onda plana, caracterizando o que se chama de éxciton livre, como mostramos na equação 1.1.

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \chi(z_e)\phi(z_h)\phi(\rho)e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{CM}}$$

Eq. 1.1

Qualquer um dos métodos epitaxiais de crescimento, depende de processos de difusão de átomos na superfície, tendo associado invariavelmente flutuações locais de interface. Estas flutuações podem-se classificar em dois tipos, de composição e de largura do poço. As primeiras, obviamente, associadas a flutuações locais de concentração de algum dos componentes do material. As segundas, à formação de terraços de alturas diferentes que por questões cinéticas ou termodinâmicas não conseguem se estender por toda a superfície da amostra. Ambos tipos de imperfeições ou defeitos de interface resultam em flutuações de potencial no plano. O grau e tipo destas flutuações pode mudar consideravelmente entre amostras. Em primeira aproximação seu efeito pode ser considerado uma perturbação aos estados excitônicos antes descritos. Sendo que o raio excitônico está determinado fundamentalmente pelo confinamento e a interação Coulombiana, se estas flutuações no plano foram de dimensões laterais muito maiores que aquele (macro-rugosidades), não afetariam ao éxciton. Essa situação corresponde a éxcitons que sentem poços de larguras diferentes em diferentes regiões espaciais e têm portanto diferentes energias de confinamento⁵. Flutuações de potencial no plano em escala muito menor que o raio excitônico (micro-rugosidades) produzem um efeito puramente quântico de espalhamento da função de onda e de correspondente localização^{6,7}.

Em ambos casos, o centro de massa encontra-se confinado a uma região espacial de extensão finita, e sua função de onda pode ser expressada em primeira aproximação como:

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \chi(z_e)\varphi(z_h)\phi(\rho)F(\vec{R}_{CM})$$

Eq. 1.2

Onde $F(\vec{R}_{CM})$ é uma função localizada, de extensão espacial finita.

Na figura 1.3a, pode-se ver esquematicamente como seria um espectro típico de luminescência de um poço quântico com macro-rugosidades, com emissão de duas regiões espaciais de largura diferentes, na figura 1.3b, um espectro no qual a microrugosidade produz efeitos de alargamento da linha tal que as contribuições inhomogêneas não podem ser resolvidas^{8,9}.

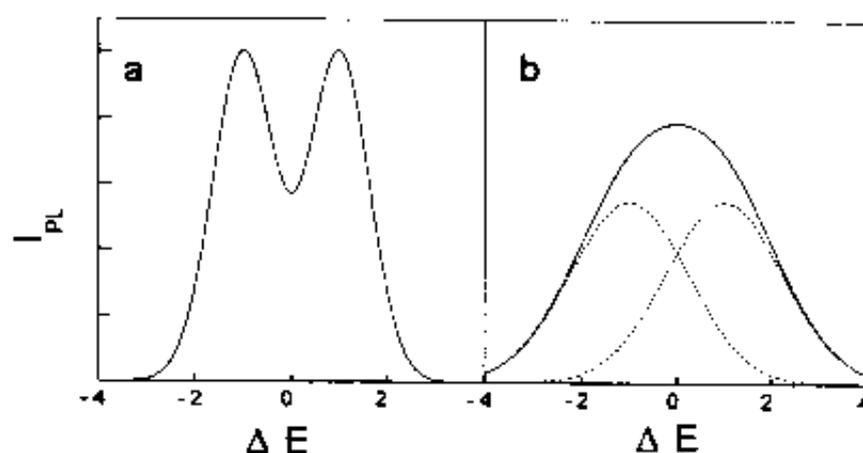


Figura 1.3 – Características de espectros de fotoluminescência em presença de (a) terraços ou macro-rugosidades de interface e (b) micro-rugosidades, a linha cheia mostra o espectro observado e as tracejadas as contribuições de terraços diferentes.

Do ponto de vista das propriedades ópticas de heteroestruturas semicondutoras, os efeitos de localização tem extrema importância. Sendo os tempos de relaxação até os mínimos de potencial menores ou comparáveis aos

tempos de emissão radiativa dos éxcitons, os processos de emissão luminescente são fortemente afetados pela presença de defeitos de interface^{10,12}.

A qualidade da interface tem correlação direta com a largura de linha de emissão¹³⁻¹⁵. No regime de rugosidade que aqui estudaremos, esta largura inhomogênea é amplamente dominada por efeitos de interface, sendo os efeitos de alargamento homogêneo muito menores¹⁶. Além da largura total a média altura (FWMH) do pico de emissão, usa-se como parâmetro de qualidade da amostra o chamado "Stokes-Shift" (SS). Este é o deslocamento em energia entre o máximo de emissão e o máximo de absorção^{17,18}. Sendo que a absorção reflete a densidade de estados, seu máximo ocorre para a energia correspondente aos estados de éxciton livre. Por outro lado, a emissão se estende até os mínimos de energia, correspondente aos estados localizados, gerando assim o deslocamento mencionado. Veremos no Capítulo 4 que FWHM e SS estão correlacionados, e que a dinâmica excitônica afeta ambos parâmetros.

Como foi explicado na introdução e será detalhado nos Capítulos seguintes, o propósito de nosso trabalho é determinar a influência dos defeitos de interface nas propriedades ópticas de heteroestruturas semicondutoras.

Tendo-nos familiarizado com os termos que utilizaremos nos Capítulos seguintes, passamos agora no restante deste trabalho a descrever o projeto desenvolvido e as motivações específicas.

CAPÍTULO 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste Capítulo, descreveremos as amostras utilizadas no resto do trabalho e mostraremos resultados experimentais de caracterização das mesmas mediante as técnicas de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE).

Foram usadas nos trabalhos aqui apresentados cinco amostras, que podemos separar em dois grupos diferentes. Uma delas, que chamaremos de amostra 1, consiste numa heteroestrutura semicondutora com regiões diferentes que apresentam confinamento quântico com características de fio (quase unidimensional – 1D) e de poço (quase bidimensional - 2D). O trabalho sobre esta amostra é continuação do desenvolvido por Marquezini¹⁹, portanto informações complementares podem-se achar nesta referência. As outras quatro amostras foram selecionadas especialmente para este projeto. Três delas consistem em poços quânticos simples, e a quarta em três poços quânticos de larguras diferentes crescidos na mesma amostra.

Um esquema de um corte transversal da amostra 1 é mostrado na Figura 1.1.

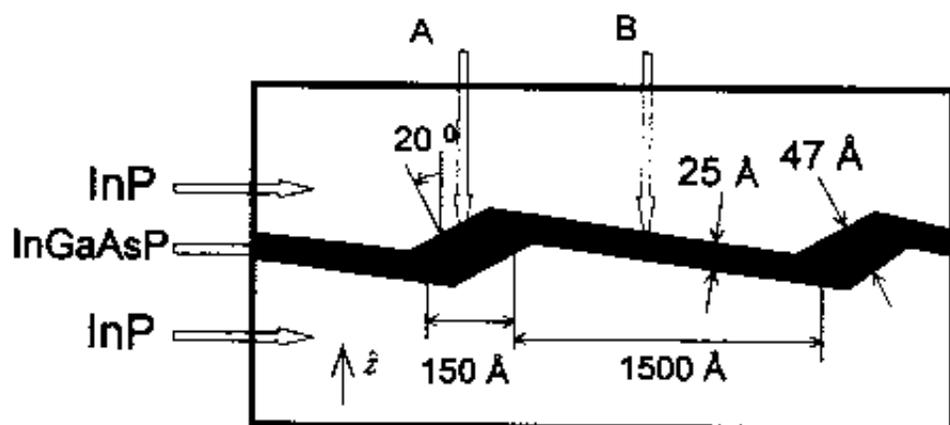


Figura 1.1 – Esquema de um corte transversal da amostra 1, mostrando o perfil característico de dente de serra e as duas regiões com confinamento de fio quântico (A) e poço quântico (B).

Sobre um substrato de InP foi crescida uma camada "buffer" do mesmo material em condições de limitação cinética. Nestas condições o crescimento da camada buffer apresenta uma morfologia particular, com um perfil tipo dente de serra com dimensões características mostradas na figura 2.1. Sobre esta camada foi crescida uma camada de InGaAsP com composição tal que seu parâmetro de rede é o mesmo do InP, e posteriormente uma camada de InP. A camada de InGaAsP assim crescida, apresentará regiões nas quais sua espessura é maior que em outras. Esta característica de espessura modulada determina regiões com diferentes tipo de confinamento. Efetivamente, o espectro de PL a baixa temperatura desta amostra apresenta dois picos que em estudos prévios foram confirmados como provenientes de estados localizados nas regiões A e B indicadas na figura 1.1.

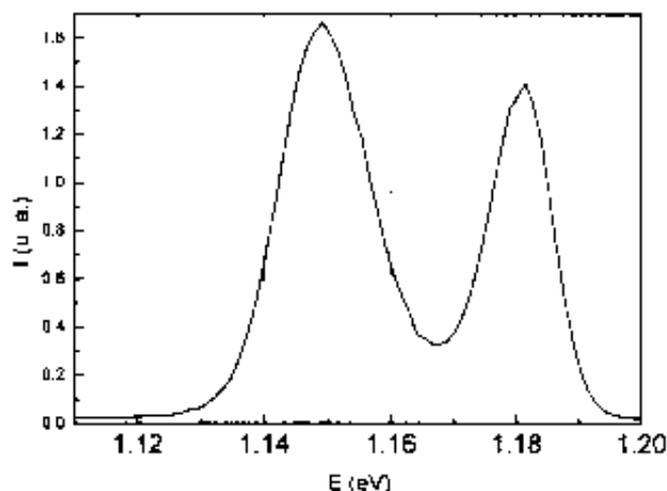


Figura 1.2 – Espectro de PL da amostra 1 a 2K. O pico de menor energia corresponde a emissão da região A da figura 2.1, o de maior energia à região B.

Nesses trabalhos também foram achados fortes indícios experimentais, confirmados por cálculos teóricos, que a emissão de baixa energia é proveniente das regiões tipo A (com confinamento tipo fio quântico) e a de alta energia das regiões tipo B (com confinamento tipo poço quântico).

Podemos observar que os picos de emissão apresentam larguras de linha consideráveis, de 20 meV e 15 meV, o que é típico para poços quânticos com ligas quaternárias. Realizamos uma série de medidas de magnetoluminescência sobre esta amostra que serão apresentadas no Capítulo 2. Nosso interesse está centrado nos diferentes comportamentos na presença de campo magnético externo dos estado de fio quântico e de poço quântico.

Na figura 1.3 apresentamos um resultado de medida de magnetoluminescência que incluímos aqui por caracterizar de forma clara a origem dos picos de emissão das regiões antes mencionadas. A teoria de magnetoluminescência será discutida no Capítulo 2, mas a interpretação destes

resultados é trivial. Na figura 1.3 apresentamos o deslocamento em energia de cada um dos picos de emissão com campo magnético de 15T, relativo à posição de campo nulo. Observamos que estes deslocamentos seguem dependências diferentes com a direção do campo magnético aplicado. Os estados associados ao pico de menor energia de luminescência apresentam um máximo quando o campo está a aproximadamente 20° da direção de crescimento, enquanto que para o outro pico, o máximo ocorre quando o ângulo é aproximadamente zero. Comparando estes resultados com a geometria da amostra (figura 1.1), vemos que eles confirmam fortemente a atribuição dos picos de emissão de menor e maior energia às regiões A e B respectivamente, pois o deslocamento será máximo quando o campo seja perpendicular à direção principal de confinamento.

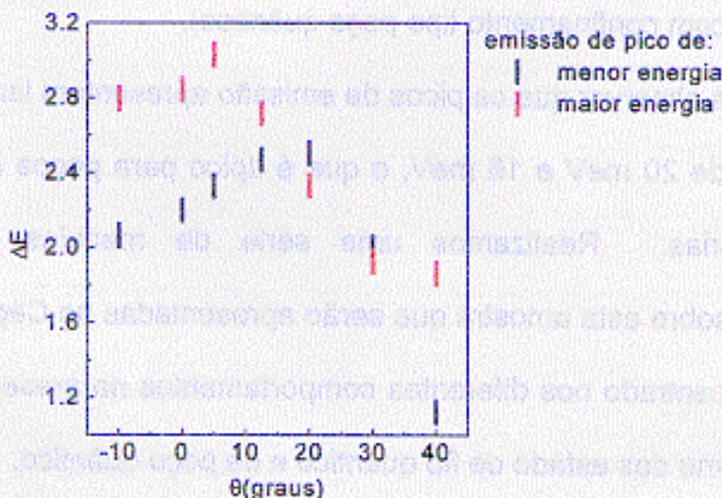


Figura 1.3 – Deslocamento em energia para cada um dos picos de emissão da amostra 1 com campo magnético de 15 T com respeito à posição respectiva a 0T em função da orientação do campo.

Em resumo, a amostra 1, apresenta dois picos de emissão, o de menor energia associado a estado com confinamento tipo fio quântico e o de maior energia estado de poço quântico. A largura de linha relativamente grande dos picos sugere que efeitos de localização em micro-rugosidade são importantes.

As quatro amostras restantes, que utilizamos neste projeto, foram escolhidas especialmente para ele. Três delas, que chamaremos A, B e C, consistem em poços quânticos simples, com barreira de GaAs e poço de liga de composição nominal $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$. A largura nominal do poço, também idêntica para as três amostras, é de 50 Å.

As amostras A e B foram crescidas no laboratório de CBE do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física da UNICAMP. Foram crescidas pela técnica de "Chemical Beam Epitaxy" sobre substratos desorientados 2° na direção (111) Ga. Esta ligeira desorientação tem efeitos sobre a qualidade de interface²⁰, produzindo uma certa melhora, mas não é suficiente para introduzir efeitos de campo piezoelétrico^{21,22} que não serão considerados portanto neste trabalho. A amostra C, foi crescida no laboratório CPqD – ABTLuz em um substrato orientado na direção nominal [100] por "Metal Organic Chemical Vapour Deposition".

O objetivo de estudar estas amostras de igual estrutura nominal, é conseguir identificar efeitos de interface nas características de emissão óptica. Os espectros de fotoluminescência a baixa temperatura com excitação contínua (PL cw) e de fotoluminescência de excitação são apresentados nas figuras 1.4 e

1.5. Também foram obtidos espectros em outras condições de temperatura e potência de excitação, cujos resultados resumimos na Tabela 2.1.

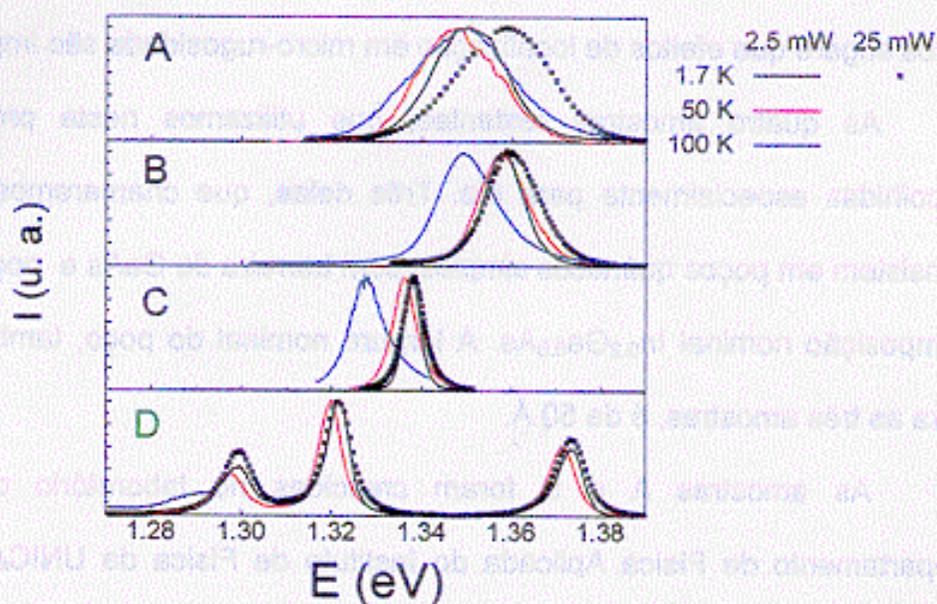


Figura 1.4 – Espectros de PL para as amostras A, B, C e D em diferentes condições de temperatura e potência de excitação.

Podemos ver que os máximos de emissão não coincidem exatamente, indicando pequenas variações das condições reais de crescimento com respeito aos valores nominais. Comparação com cálculos teóricos da energia do éxciton 1s neste sistema (Apêndice 1) mostram que a dispersão nos parâmetros não é significativa para nossas conclusões. As formas de linha básicas dos picos de emissão não apresentam variações significativas. Os resultados de Stokes Shift (SS), largura de linha (FWMH) e posição do pico de emissão são apresentados na Tabela 1.1. Podemos ver que a diferença fundamental entre estas amostras está na largura de linha. Como foi explicado brevemente na Introdução Geral,

esta largura de linha está associada à qualidade de interface. O Stokes Shift segue a mesma tendência como é esperado. Vemos que as amostras B e C apresentam comportamentos similares com temperatura e potência de excitação, sem deslocamento apreciável do máximo de emissão em função desta última. Com o aumento de temperatura observa-se um deslocamento do pico de PL para energias menores, associado a uma redução do "bandgap" do semicondutor.

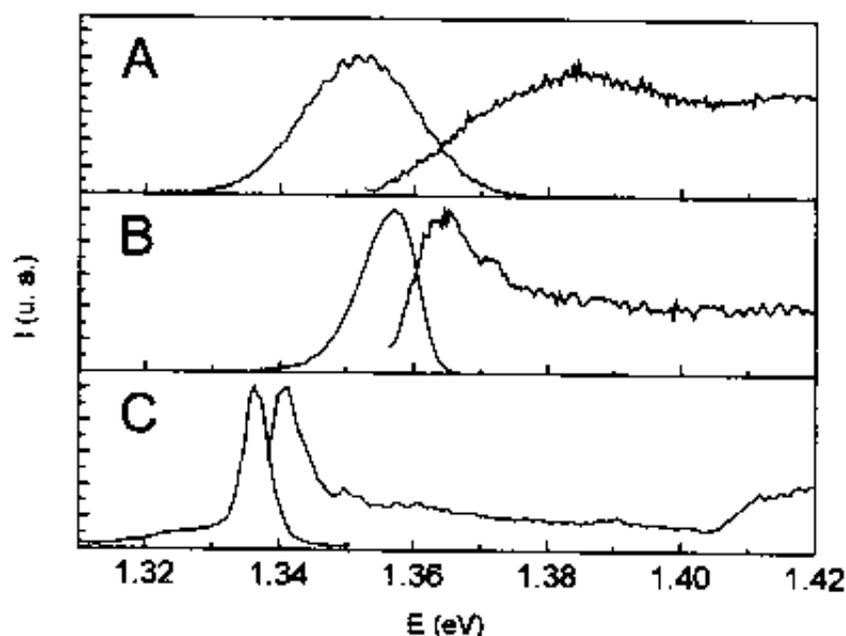


Figura 1.5 – Espectros de PL e PLE para as amostras A, B e C. A energia de detecção dos espectros de PLE aqui apresentados foi centrada no máximo de emissão de PL para cada amostra.

Os resultados correspondentes da amostra D, por ter três picos são apresentados diretamente na

Tabela 1.1.

O espectro de emissão da amostra A, apresenta marcado deslocamento para maiores energias quando aumentamos a potência de excitação. O comportamento desta amostra com a temperatura também é anômalo, pois sua

emissão não acompanha a diminuição esperada do "gap" de InGaAs. Ambas observações são compatíveis com a suposição de que a emissão a baixa potência de excitação e baixa temperatura são originadas de estados fortemente localizados. O aumento, tanto de temperatura, como de potência, produz uma liberação parcial desses estados, sendo populados estados de maior energia, provocando um deslocamento do pico de PL para maiores energias²³⁻²⁶. Este deslocamento, pode compensar uma diminuição no "bandgap" produzida pelo aumento de temperatura resultando num deslocamento nulo da energia de emissão. Estas dependências da posição do pico de emissão com a temperatura são apresentadas na figura 1.6, junto com a variação da energia do "band-gap" de $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ (não tensionado) para comparação.

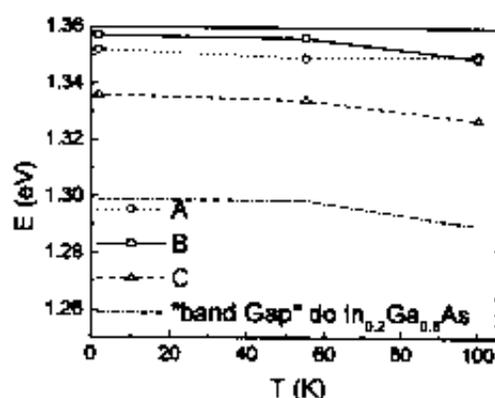


Figura 1.6 – Variação com a temperatura da posição do máximo de emissão para as amostras A, B e C. Para comparação apresentamos também a dependência com a temperatura da energia do "gap" do material do poço.

As amostras A e B apresentam larguras de linha maiores que a separação em energia de emissão correspondente a poços cuja largura difere em uma monocamada (4.5 meV, cf. figura A1.1, Apêndice 1). Pelo fato de não observarmos mais de um pico na mesma amostra podemos afirmar que existem

nestas amostras as duas escalas de rugosidade discutidas no Capítulo 1, micro e macro.

A amostra D foi também crescida no CBE da Unicamp, com substrato orientado nominalmente na direção [001]. Ela consiste em três poços quânticos com larguras de 40 Å, 80 Å e 120 Å, as camadas de GaAs de 1000 Å que os separam são de espessura suficiente para evitar efeitos de acoplamento entre os poços. Com esta amostra, procuramos distinguir efeitos de confinamento nas propriedades de emissão óptica. Uma vez que os três poços foram crescidos nas mesmas condições, esperamos eles tenham interfaces de qualidade similar. No entanto, pelo diferente grau de penetração da função de onda na barreira destes poços, esperamos que os efeitos de interface se manifestem de forma diferente em cada poço.

A amostra apresenta uma boa qualidade de interface, como manifestado pela largura de linha, o Stokes Shift e a diminuição deste último com o aumento da temperatura. Em certas condições de potência e temperatura de excitação pode se observar um "splitting" da emissão em dois picos, associado a emissão de regiões que diferem na largura de poço em uma monocamada. Este é mais um indício da boa qualidade de interface conseguida nesta amostra.

Apresentamos assim as características mais importantes do conjunto de amostras utilizado neste projeto. Nos capítulos seguintes descrevemos em detalhe o trabalho desenvolvido.

T (K)	P (mW)	A			B			C		
		SS (meV)	WW (meV)	PL (eV)	SS (meV)	WW (meV)	PL (eV)	SS (meV)	WW (meV)	PL (eV)
2	1		19.5							
	10	33.1	19.5	1.352	7.6	9.7	1.357	4.5	4.8	1.336
	30		19.5			9.7			5.0	
55	10	29.3	24	1.349	6.6	12.7	1.356	0	5.6	1.334
100	10	21.8	26	1.350	0	13.7	1.349	0	5.4	1.327

T (K)	P (mW)	40 Å			80 Å		
		SS (meV)	WW (meV)	PL (eV)	SS (meV)	WW (meV)	PL (eV)
2	10	4.45	5.4	1.371	2.6	5.2	1.320
55	10	0	5.3	1.371	0	5.7	1.319
100	10	0	7.4	1.363	0	6.0	1.309

- SS – Stokes Shift, diferença entre o máximo da emissão e o máximo da PLE
- WW – Largura média a meia altura
- PL – posição do máximo do pico de emissão

Tabela I.1 – Resumo de alguns resultados de PL e PLE para as amostras A, B e C e D. A precisão na determinação dos máximos dos picos de emissão,

SS e WW é de 0.5 meV para as amostras C e D de 1 meV para a amostra A e de 2 meV para a amostra B.

CAPÍTULO 2 – MAGNETO-LUMINESCÊNCIA

2.1 – RESUMO

A seguir discutimos o efeito de um campo magnético externo no espectro de emissão óptica de heteroestruturas semicondutoras não dopadas. Nossos resultados experimentais em conjunto com modelos teóricos simples, permitem concluir que os efeitos de localização, que influenciam fortemente a emissão excitônica em heteroestruturas semicondutoras, são ainda mais importantes na presença de um campo magnético. Pela primeira vez, é feito um estudo sistemático que permite distinguir efeitos de confinamento de efeitos de localização na magneto-luminescência. Mostramos também que os resultados experimentais são fortemente dependentes das amostras.

2.2 – INTRODUÇÃO À TEORIA DE MAGNETO-EXCITONS

Faremos agora uma breve introdução à teoria de excitons em campos magnéticos para nos familiarizar com os termos que serão utilizados nas seções seguintes e entender os elementos básicos fundamentais na análise dos resultados. Em particular, discutiremos o Hamiltoniano de um par elétron-buraco confinados a um plano (i. e. sistema 2D puro) com um campo magnético externo uniforme perpendicular a este plano. Este sistema tem sido estudado com motivações principalmente acadêmicas antes da aparição das heteroestruturas semicondutoras²⁷. Posteriormente, com interesse estimulado por estas, ele tem sido revisitado com outros métodos de aproximação na região de campos intermediários²⁸.

O Hamiltoniano de partida é:

$$H = \frac{1}{2m_e^*} \left(\vec{p}_e - \frac{e}{c} \vec{A}_e \right)^2 + \frac{1}{2m_h^*} \left(\vec{p}_h + \frac{e}{c} \vec{A}_h \right)^2 - \frac{e^2}{\kappa |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Onde m_e^*, m_h^* são as massas efetivas de elétron e buraco respectivamente, \vec{A} é o potencial vetorial e κ a constante dielétrica do meio. Descrevendo o sistema em coordenadas relativas ($\vec{\rho} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$) e de centro de massa ($\vec{R}_{cm} = \frac{m_e^* \vec{r}_e + m_h^* \vec{r}_h}{m_e^* + m_h^*}$), utilizando o calibre simétrico ($\vec{A}_i = \frac{1}{2} \vec{r}_i \times \vec{B}$) e depois de uma transformação de calibre²⁹, em coordenadas cilíndricas o problema se reduz ao de autovalores da equação:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d}{d\rho} \right) + \frac{m^2}{\rho^2} \right] \Phi + \left(-\frac{e^2}{\kappa \rho} + \frac{e^2 B^2}{8\mu c^2} \rho^2 \right) \Phi = E \Phi \quad \text{Eq. 2.2}$$

Φ depende só do módulo das coordenadas relativas. A massa efetiva μ é definida como $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$. A função de onda total Ψ pode ser escrita como:

$$\Psi(r, \varphi, \vec{R}_{C.M.}) = \Phi(r) \frac{e^{im\varphi}}{(2\pi)^{1/2}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{C.M.}} \quad \text{com o número quântico } m \text{ determinando o}$$

momento angular.

O nosso interesse está centrado nas soluções com $m=0$, que correspondem aos estados opticamente ativos para nossas amostras. Para os casos limites, campo magnético nulo e interação Coulombiana nula, as soluções

da eq. 2.2 são bem conhecidas. No caso de $B=0$, o problema se reduz ao do exciton bidimensional puro, cujos autovalores de energia para o nível n são dados por:

$$E = -\frac{1}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \kappa^2} \quad \text{Eq. 2.3}$$

com $n = 0, 1, 2, \dots$

No caso de interação Coulombiana nula, as soluções correspondem aos níveis de Landau para elétron e buraco independentes:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \frac{eB}{\mu c} \quad \text{Eq. 2.4}$$

com $n = 0, 1, 2, \dots$

Nas situações intermediárias, as escalas de energia relevantes são dadas pelo Rydberg efetivo para a energia Coulombiana e a energia ciclotrônica para os termos magnéticos:

$$R_0^* = \frac{\mu e^4}{2\kappa^2 \hbar^2} \quad \hbar \omega_c^* = \frac{\hbar eB}{\mu c} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Para campos baixos, o termo magnético da equação 3.2 pode ser tratado como perturbação do estado ligado excitônico e a variação de energia dada pelo termo :

$$\Delta E = \frac{e^2 B^2}{8\mu c^2} \langle \Psi | r^2 | \Psi \rangle \quad \text{Eq. 2.6}$$

determinando uma dependência aproximadamente quadrática com o campo magnético.

Este é o resultado fundamental desta seção, mostramos que o efeito do campo magnético sobre o estado fundamental do exciton é produzir um aumento da sua energia que em teoria de perturbação de primeira ordem é dado pela eq. 2.6.

Em experiências de fotoluminescência a recombinação excitônica se dá a partir desse estado fundamental, assim o máximo do pico de emissão em função do campo magnético apresenta um deslocamento para maiores energias, conhecido na literatura como "magnetoshift", ou "shift diamagnético". O caráter quase 2D dos poços quânticos reais não muda as conclusões qualitativas aqui discutidas para o caso 2D puro. De fato, tem-se observado muito na literatura a prática de ajustar os resultados de medidas de magneto-luminescência com essa dependência quadrática no campo magnético^{30,31}. Do coeficiente desses ajustes extraem-se parâmetros como massa efetiva^{32,33} ou coeficientes de dimensionalidade. Veremos em seções seguintes, que os parâmetros assim obtidos são pouco significativos, por depender não só dos parâmetros efetivos do material e largura do poço mas também das características morfológicas da interface.

2.3 – HISTÓRICO

Éxcitons em semicondutores na presença de campo magnético (magneto-excitons) tem sido extensivamente estudados, teórica^{34,35} e experimentalmente^{36,37}, e em particular em estruturas de baixa

dimensionalidade, nas quais o confinamento aumenta a energia de ligação excitônica. Este interesse vem fundamentalmente do fato que a magneto-óptica aparece como uma técnica de caracterização importante para semicondutores em geral, visando a determinação de estrutura de bandas, massas efetivas e energias de ligação excitônica. Uma análise detalhada da literatura^{38,39}, comparando resultados teóricos e experimentais, mostra que existem discrepâncias significativas, o que sugere que no modelo físico geralmente usado falta algum elemento adicional que explique essas diferenças. Em particular, em medidas de magneto-luminescência, o deslocamento para maiores energias da posição do pico de emissão de poços e fios quânticos ("magnetoshift") calculado teoricamente é sempre maior que o determinado experimentalmente. Mesmo cálculos complexos⁴⁰⁻⁴², que incluem mistura de bandas de valência não resolvem o problema. Assim em muitos casos recorre-se a um método alternativo onde o termo magnético é incluído perturbativamente usando a massa efetiva como parâmetro de ajuste (cf. eq. 2.7). Também tem-se usado o "magnetoshift" como uma medida do confinamento do sistema: quanto maior o confinamento, menor o deslocamento do pico de emissão para um certo campo⁴³. No nosso trabalho mostramos que medidas adicionais são necessárias para associar inequivocamente o efeito da diminuição do "magnetoshift" ao confinamento, e que a localização em rugosidade de interface é um ingrediente importante na análise dos resultados obtidos com esta técnica.

Nas seções seguintes descrevemos os resultados experimentais, os modelos teóricos utilizados e finalmente as conclusões.

2.4 – RESULTADOS

Este trabalho pode ser separado em duas partes, na primeira trabalhamos com a amostra 1 que contém regiões diferentes que produzem confinamento com características de fio e poço quântico, como foi explicado no capítulo anterior. O objetivo é comparar como as características diferentes de confinamento afetam as medidas de magneto-luminescência. Na segunda parte trabalhamos com as amostras A, B, C e D. Comparando as três primeiras, que são poços quânticos de características nominais iguais, podemos entender como a interface influi no "magnetoshift". A amostra D, contém três poços quânticos de largura diferente que foram crescidos nas mesmas condições numa mesma amostra e esperamos portanto que as interfaces sejam semelhantes. Por ser poços de larguras diferentes, teremos dois efeitos competindo, o do confinamento e o da interface. Embora a qualidade de interface seja a mesma, os diferentes graus de penetração da função de onda excitônica na barreira produzirão efeitos de localização diferentes nos diferentes poços.

Como foi discutido no Capítulo 2, a amostra 1 apresenta dois picos de emissão, o de menor energia associado a estados excitônicos quase 1D (fio quântico, QWW) e o de maior energia que corresponde a estados quase 2D (poço quântico, QW).

Os espectros de luminescência que apresentamos foram tirados a diferentes campos magnéticos em um criostato com bobina supercondutora, com campo variável entre 0T e 15T e controle de temperatura de aproximadamente 2K até 300 K. O campo foi aplicado na direção [001] e a amostra excitada opticamente com o feixe de um laser de Ar⁺ modulado por um "chopper" eletromecânico. A emissão foi coletada por um feixe de fibras coaxiais e posteriormente dispersada por um espectrômetro de 1 metro. A detecção foi feita com detetor de Germânio resfriado com Nitrogênio líquido, cujo sinal foi amplificado por um amplificador "lock-in".

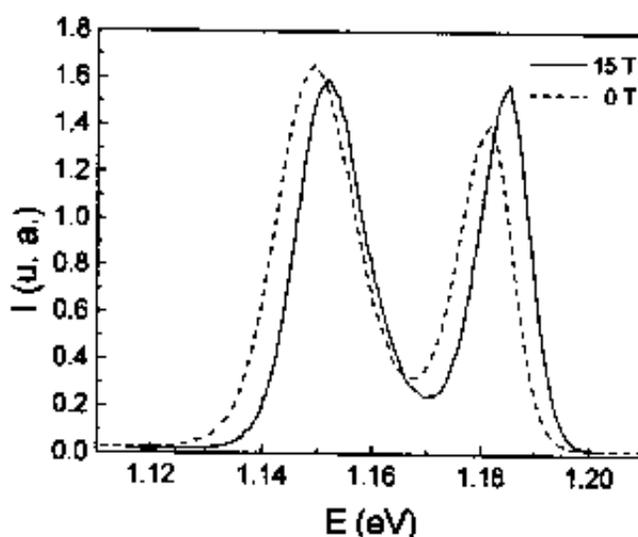


Figura 2.1 – Espectros de luminescência da amostra 1 para campos magnéticos de 0T e 15 T, mostrando o deslocamento dos picos de emissão. Temperatura de 2K e potência de excitação de 5 mW.

O espectros obtidos apresentam sempre os dois picos característicos das emissões do fio e do poço quântico que se deslocam a maiores energias quando o campo magnético aumenta. A posição dos máximos de emissão foi

determinada para cada campo e para as diferentes temperaturas medidas. A largura de linha de emissão e o ruído no sinal limitam a precisão desta determinação a um erro absoluto de aproximadamente ± 0.5 meV. Nos gráficos seguintes apresentamos estes resultados, graficando o deslocamento relativo à posição em energia de cada pico em condição de campo nulo.

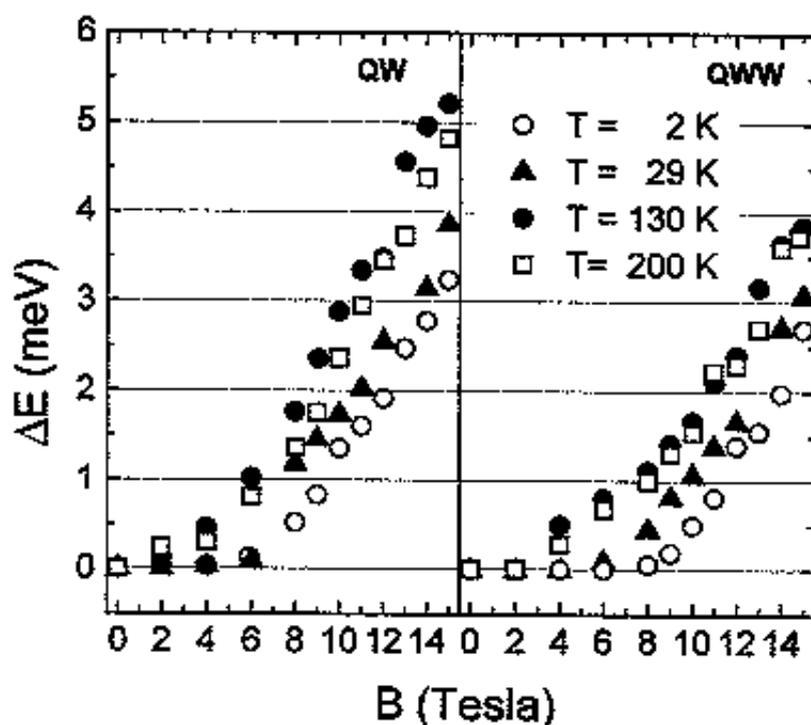


Figura 2.2 – Deslocamento dos picos de emissão, relativos à posição em energia para campo nulo para os estado de poço (QW) e fio quântico (QWW) a várias temperaturas. Potência de excitação 5 mW.

Destes resultados, podemos destacar:

- O deslocamento da emissão do QW é sempre maior que o correspondente do QWW.

- Quando a temperatura aumenta o “magnetoshift” aumenta.
- Esse aumento é significativamente maior para o QW do que para o QWW.

Apresentamos a seguir os resultados experimentais para as amostras A, B, C e D. Posteriormente interpretamos todos os resultados experimentais com base em um modelo único.

As medidas de magneto-luminescência sobre este conjunto de amostras foram feitas no mesmo sistema usado para a amostra 1. Modificamos apenas forma de excitação e de detecção da emissão, sendo feita através de uma janela óptica do criostato, e não mediante fibra óptica. O detector usado foi uma fotomultiplicadora com cátodo de GaAs (tipo S1) e o sinal deste lido com electrómetro.

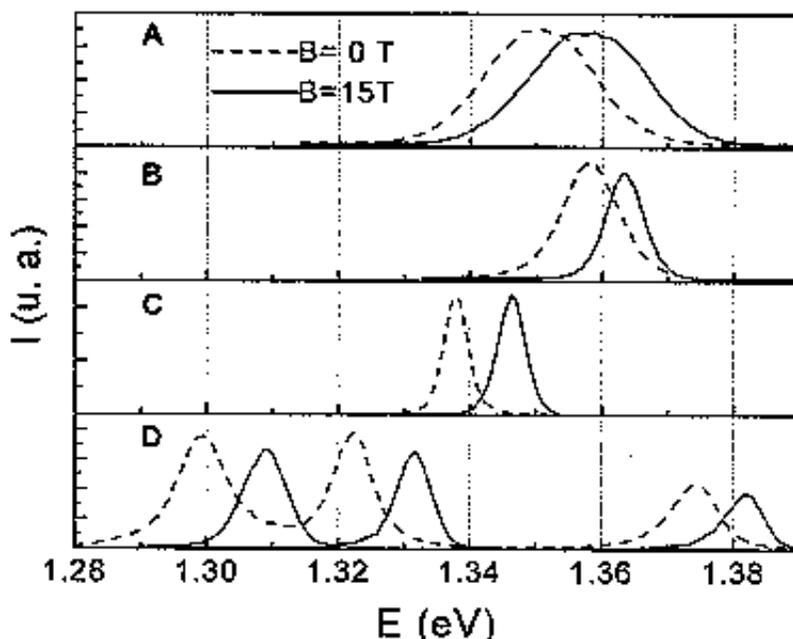


Figura 2.3 – Espectros de luminescência para as amostras A, B, C e D a campos magnéticos de 0T e 15 T, temperatura 2K e potência de excitação 1.5 mW.

Foram tirados espectros com duas potências de excitação diferentes e para temperaturas entre 2K e 100 K em função do campo magnético entre 0 e 15 T. Espectros típicos são apresentados na figura 2.3 e os deslocamentos do pico para as amostras A, B e C em função do campo magnético é mostrado na figura 2.4.

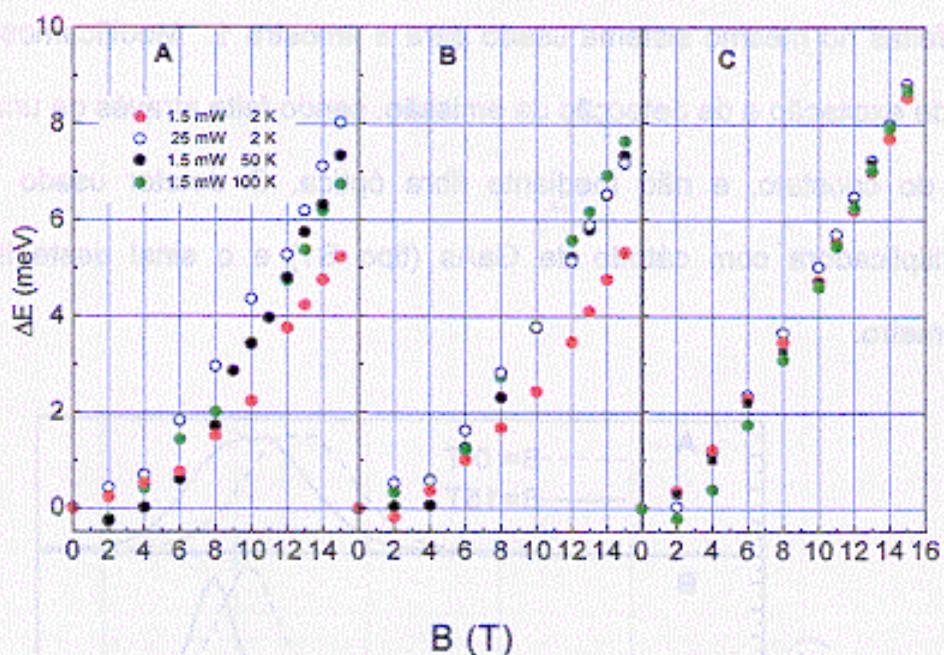


Figura 2.4 – “Shift diamagnético” para as amostras A, B e C em diferentes condições de temperatura e potência de excitação.

As seguintes observações surgem dos resultados obtidos:

- Para baixa potência de excitação e baixa temperatura a amostra C (menor largura de linha) apresenta um “magnetoshift” consideravelmente maior que os correspondentes das amostras A e B, cujos deslocamentos dos picos de emissão são comparáveis.

- O "magnetoshift" da amostra C não apresenta variação considerado o erro experimental nas condições de temperatura e potência estudadas.
- A alta temperatura (100K) o "magnetoshift" das amostras A e B aumenta e tende ao valor obtido para a amostra C.
- Para alta potência de excitação o magnetoshift das amostras A e B aumenta, sendo menor que o da amostra C.

Para a amostra D, os resultados podem ser resumidos na seguinte figura:

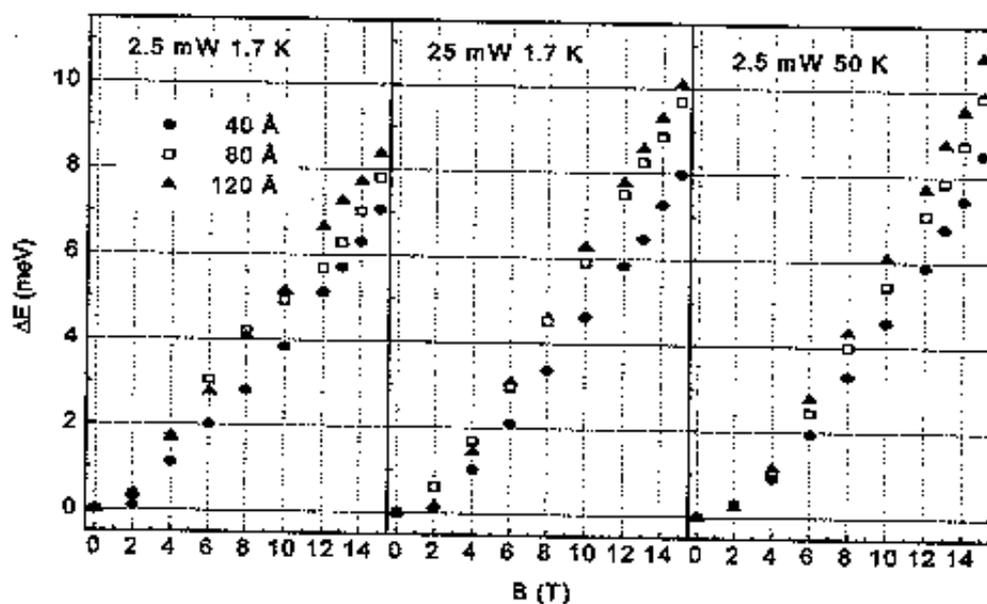


Fig. 2.5 – Deslocamento dos picos de luminescência para os três poços quânticos da amostra D, a diferentes temperaturas e potências de excitação.

As observações mais importantes destes resultados são

- Em todas as condições de potência de excitação e temperatura estudadas o "magnetoshift" é maior quanto maior é a largura do poço.

- Para os três poços, quando aumenta a temperatura e a potência de excitação aumenta o "magnetoshift".

2.5 – DISCUSSÃO

Começamos nossa análise pelas amostras A, B e C. Sendo de características nominais iguais as pequenas diferenças que possam existir em composição e confinamento não justificam o comportamento diferente do "magnetoshift". Portanto, estas diferenças devem ser originadas da variação da qualidade de interface destas amostras. Esta variação que também se manifesta nas diferentes larguras de linha de emissão, produz efeitos diferentes de localização excitônica. Uma vez que as amostras de pior qualidade apresentam os menores deslocamentos diamagnéticos, é razoável pensar que a localização atua no sentido de diminuir o "magnetoshift". O resto das observações experimentais, dependência com a temperatura e potência de excitação, confirmam esta hipótese, como discutimos a continuação.

Em medidas de fotoluminescência, com excitação contínua, não ressonante com a transição excitônica, são criados pares elétron-buraco, que perdem energia até os estados de mínima energia opticamente ativos, nos quais recombinam emitindo radiação. Em amostras que apresentam flutuações de interface, a recombinação a baixa temperatura se produz fundamentalmente a partir destes estados localizados de menor energia. A altas temperaturas, estados excitônicos de maior energia serão populados e poderão recombinar, de modo que o espectro começa a ser dominado pela recombinação de éxcitons livres. De forma análoga, para altas potências de excitação, considerando que a

ocupação de um mesmo defeito por mais de um éxciton seja energeticamente desfavorável, se produzirá uma saturação dos estados ligados aos defeitos e um aumento relativo da população de éxcitons livres.

Os resultados das amostras A, B e C, são compatíveis com este modelo simples. A baixa temperatura e potência de excitação a recombinação das amostras A e B são dominada por éxcitons localizados. A amostra C, sendo de melhor qualidade apresenta menos efeitos de localização e por tanto maior "magnetoshift". Isto também explica porque o aumento de potência de excitação e da temperatura não produz efeitos importantes no "magnetoshift" para esta amostra. Nas amostras A e B um aumento destas condições traz um aumento também do deslocamento diamagnético devido ao aumento relativo da população de éxcitons livres.

Além deste comportamento geral, de fácil interpretação, podemos observar por exemplo que a amostra A, de pior qualidade, apresenta um aumento mais significativo do "magnetoshift" com a potência do que a amostra B. Devemos levar em consideração que para essas amostras, a largura de linha indica que existem micro e macro-rugosidade, como discutido na Introdução Geral. Mostramos no Capítulo 1 que a amostra B, em experiências de PL cw, apresenta um deslocamento relativamente grande a energias maiores do pico de emissão quando aumenta a potência de excitação. Este deslocamento do pico de emissão, corresponde a diferenças de energia de confinamento em regiões de larguras de poço que diferem numa monocamada. Podemos argumentar então que a emissão da amostra B, para os dois níveis de potência de excitação

mostrados, corresponde à emissão de duas regiões espaciais diferentes com larguras de poços diferentes, e pelos resultados de magneto-luminescência, provavelmente com diferentes graus de micro-rugosidades. Esta configuração resulta numa forte dependência do "magnetoshift" com a potência de excitação para essa amostra. Devemos notar, que efeitos de transferência entre regiões de larguras diferentes e morfologia de crescimento com regiões de diferente micro-rugosidade tem sido discutido por outros autores, dando suporte ao modelo proposto.

Na análise das amostras 1 e D, além dos efeitos de interface devemos levar em conta para a comparação dos deslocamentos diamagnéticos dos diferentes picos de emissão, que o grau de confinamento é diferente para os estados associados a esses picos. Na amostra 1, o pico de menor energia corresponde a um estado com confinamento lateral em duas direções e o de maior energia confinamento em apenas uma direção. Na amostra D temos três poços de largura diferentes, todos eles correspondem a estados quase 2D, mas com diferente grau de confinamento. O efeito do confinamento no magneto-éxciton pode ser explicado de maneira simples. As barreiras de potencial que confinam o par elétron-buraco (exceto no limite de poços muito estreitos) forçam estes a permanecer numa certa região espacial aumentando a interação Coulombiana e diminuindo relativamente o efeito do campo magnético. Portanto, esperamos que quanto maior o confinamento, menor seja o deslocamento diamagnético. A discussão se complica ao incluir efeitos de interface, porque em geral, associado com um maior nível de confinamento tem-se uma maior penetração da função

de onda nas barreiras e portanto na região de interface. Como foi discutido anteriormente, quanto maior o efeito da interface, maior a localização e menor o "magnetoshift". Este efeito vai portanto no mesmo sentido do efeito direto provocado pelo confinamento.

Uma forma de distinguir os dois efeitos é a medida de magneto-luminescência a diferentes temperaturas. De acordo com a discussão anterior o aumento de temperatura diminui os efeitos de localização, mas este parâmetro não deve ter efeito apreciável sobre os efeitos de confinamento. Os resultados a baixas temperaturas (figura 3.5) para os poços da amostra D, de 40 Å , 80 Å e 120 Å podem ser explicados qualitativamente tanto por efeito de confinamento como por efeito da localização. Com o aumento de temperatura pode-se observar que o aumento no "magnetoshift" para o poço de maior largura é maior que para o poço mais estreito. Este resultado é compatível com uma maior facilidade dos éxcitons localizados serem liberados termicamente em um poço mais largo. (Na figura A1.3 mostramos como a energia de ligação excitônica a um mesmo defeito muda para larguras de poços diferentes).

Para a amostra 1, o deslocamento diamagnético do pico de emissão do fio quântico é consideravelmente menor que para o poço quântico (figura 2.2). Mais uma vez, este efeito pode ser causado por confinamento e localização. Neste caso as medidas em função da temperatura também mostram que ambos efeitos estão presentes tanto no fio quanto no poço quântico, sendo que o efeito da localização parece preponderante para o poço quântico.

2.6 – MODELO TEÓRICO: *Magneto-éxcitons e localização.*

Da discussão qualitativa da seção anterior, aparece claramente que os efeitos de localização mudam a magnitude do deslocamento diamagnético com respeito aos valores esperados para éxcitons livres. Nesta seção mostraremos com base em modelos simples, porque isto acontece. Veremos também que mesmo em amostras de boa qualidade, os resultados experimentais discordam dos cálculos teóricos, limitando o uso desta técnica particular como uma forma simples de determinação de parâmetros efetivos.

Como discutimos no Capítulo 1, a localização em defeitos de interface para poços quânticos pode ser produzida por macrodefeitos caracterizados por dimensões no plano da ordem do raio excitônico, ou por micro-rugosidades, que mediante espalhamento múltiplo produzam o efeito de localização. O primeiro caso é equivalente a um confinamento adicional no plano do poço quântico devido à presença de um mínimo do potencial nas flutuações. Em ambos casos, em primeira aproximação, o efeito do potencial lateral afetará apenas as coordenadas do centro de massa do éxciton, pois as coordenadas na direção do poço e as coordenadas relativas estarão determinadas fundamentalmente pelo confinamento lateral e a interação Coulombiana. Vejamos primeiro uma comparação entre os resultados experimentais obtidos para a amostra D e o nosso cálculo de “magnetoshift” para um poço com interface ideal (cálculo discutido no apêndice 1).

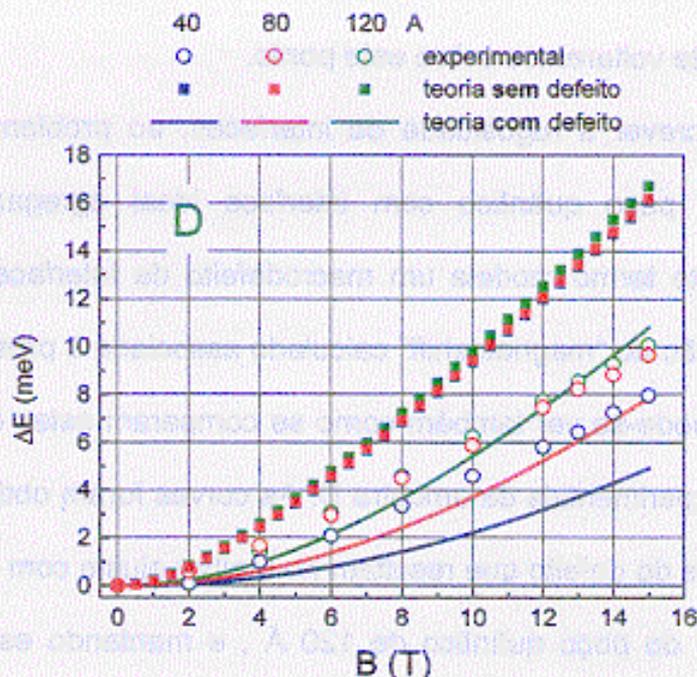


Figura 2.6 – Comparação de resultados experimentais de magneto-luminescência para a amostra D e cálculos de teoria com e sem defeitos de interface.

Na figura 2.6 podemos ver o resultado deste cálculo com parâmetros obtidos da literatura adequados para cada um dos poços da amostra D em comparação com os resultados experimentais. O resultado é bastante surpreendente. O deslocamento diamagnético obtido teoricamente é sempre significativamente maior que o determinado experimentalmente. As possíveis limitações do modelo não explicam diferenças dessa ordem. De fato, uma revisão cuidadosa da literatura, mostra que este tipo de discrepância é usual, e que mesmo os modelos mais refinados que incluem mistura de bandas de valência, ou funções variacionais mais complexas, não produzem melhoras significativas. O afastamento entre a teoria e a experiência torna-se maior

para campos mais altos. Vamos discutir agora o modelo de localização e posteriormente voltaremos sobre este ponto.

Para descrever a rugosidade de interfaces, ao problema do magneto-exciton num poço quântico com interface ideal agregamos um termo adicional. Este termo modela um macrodefeito de interface. Observamos uma diminuição do "magnetoshift" calculado associada à presença do defeito (figura 2.6), pode-se ver também como se comparam estes cálculos com os resultados experimentais da amostra D. As curvas foram obtidas escolhendo os parâmetros do defeito que resultam no melhor ajuste com o deslocamento diamagnético do poço quântico de 120 \AA , e mantendo esses parâmetros para os outros dois poços. Com este modelo simples, mostramos que a presença do defeito produz uma diminuição do magnetoshift com relação ao éxciton livre.

Nossos cálculos mostram que a localização do centro de massa e o acoplamento deste com as coordenadas relativas não produzem variações significativas da energia do magneto-éxciton com o campo magnético. É o confinamento adicional do defeito, que reduz o raio excitônico diminuindo o efeito do campo magnético, que determina a intensidade do "magnetoshift". Isto pode ser observado na figura 2.7 na qual mostramos a variação do raio médio excitônico para dois conjuntos de parâmetros do defeito e o deslocamento magnético correspondente para os estados excitônicos com diferentes graus de localização. As curvas aqui apresentadas, correspondem ao cálculo desenvolvido para o estado tipo poço quântico da amostra 1. Os

defeitos foram escolhidos para ajustar os resultados experimentais a temperaturas de 2K e 130K (cf. figura 2.2a). Observamos que o defeito usado para descrever os resultados a 2K, temperatura na qual espera-se uma localização mais forte resulta num raio excitônico menor.

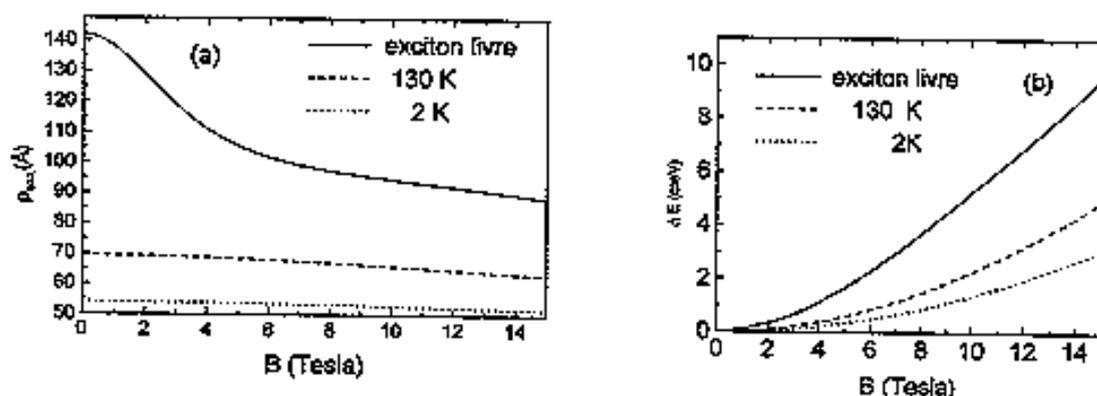


Figura 2.7 – Raio excitônico em função do campo magnético aplicado calculado para o poço quântico da amostra 1 de forma de ajustar os resultados experimentais de “magnetoshift” (a) e deslocamento diamagnético calculado (b).

Como afirmamos anteriormente, a discrepância entre cálculos teóricos e experimentais ocorre também em amostras de alta qualidade. Esta afirmação se baseia num ponto fundamental não considerado em nosso modelo simples. Nossos cálculos mostraram que para produzir efeitos de diminuição do “magnetoshift”, é necessário um alto grau de localização (figura 2.7) representado por um raio excitônico significativamente menor que o do éxciton livre. O efeito da rugosidade em amostras de alta qualidade deveria ser portanto desprezível. No entanto devemos considerar o processo de

emissão dinamicamente. A recombinação excitônica ocorre principalmente nos mínimos locais de energia. A medida que aumentamos o campo magnético aplicado numa amostra o raio excitônico diminui favorecendo a localização em defeitos de menor extensão lateral. Defeitos que a campo nulo não são efetivos em localizar éxcitons aumentam a sua probabilidade de captura quando aumentamos o campo magnético. Portanto, é possível que a altos campos magnéticos, os espectros de fotoluminescência de amostras para as quais o efeito de rugosidade de interface sejam desprezíveis na ausência de campo, venham a ser dominados por éxcitons fortemente localizados, explicando a discrepância entre resultados observados e teoria. Medidas de Raman Ressonante em função do campo magnético, que medem indiretamente a localização excitônica dão respaldo a este argumento.

2.7 - CONCLUSÕES

Neste trabalho mostramos com resultados experimentais simples e claros que os efeitos de interface são determinantes nas medidas de magnetoluminescência.

A campos magnéticos altos o espectro de emissão deve ser dominado por éxcitons localizados em defeitos que a campos baixos não são sentidos pelos éxcitons, o que resulta em deslocamentos diamagnéticos menores que os esperados teoricamente.

O valor absoluto do deslocamento diamagnético não é conclusivo para distinguir efeitos de localização em defeitos de interface de efeitos de confinamento, medidas adicionais são portanto necessárias.

Resultados obtidos com outras técnicas, como fotoluminescência de excitação em função do campo magnético, que também dependem de processos de relaxação e captura, devem ser analisadas com cuidado pelos motivos aqui discutidos. Técnicas de absorção são em princípio mais confiáveis para determinação de parâmetros efetivos.

CAPÍTULO 3 – FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO

3.1 – RESUMO

Neste Capítulo discutiremos os resultados de fotoluminescência resolvida no tempo (PLRT) para poços quânticos com diferentes qualidade de interface. A maioria dos processos dinâmicos excitônicos tem sido intensamente estudados mediante técnicas experimentais complexas e amostras especialmente desenhadas⁴⁴⁻⁴⁸. Nosso trabalho visa a compreensão global dos processos de relaxação em amostras de qualidade intermediária com técnicas de macro-luminescência. O objetivo é determinar como as características de emissão de poços quânticos são afetadas pelos detalhes microscópicos próprios de cada amostra.

Comparamos nossos resultados experimentais com um modelo fenomenológico de taxas de relaxação, o que nos permitiu obter algumas conclusões qualitativas importantes sobre a rugosidade das interfaces. Discutimos também as limitações inerentes ao tipo de enfoque usado neste modelo. Mostramos que existe uma manifestação forte das características morfológicas microscópicas, mesmo em medidas de macro-luminescência. Uma descrição quantitativa da dinâmica excitônica requer no entanto descrições mais detalhadas da própria interface.

A evolução temporal dos espectros mostra que em todas as amostras estudadas neste trabalho, mesmo as de melhor qualidade predominam fortes efeitos de localização.

3.2 INTRODUÇÃO

O espectro de fotoluminescência de poços quânticos não dopados é dominado pelos efeitos de interface. Desde os primeiros estudos deste tipo de amostras foi observado que o máximo de emissão apresenta-se deslocado para energias menores com relação ao máximo de absorção óptica. Este deslocamento, conhecido como Stokes Shift (SS) geralmente está correlacionado à largura média a meia altura (FWMH) da linha da emissão (quanto maior o SS, maior a FWHM). A absorção óptica, está associada à densidade de estados enquanto que o processo de emissão se dá a partir dos estados de menor energia acessíveis aos éxcitons fotoexcitados. Assim, os defeitos ou rugosidade de interface, que produzem mínimos locais de energia conseguem armadilhar éxcitons que emitem a partir desses estados de menor energia, gerando o deslocamento entre absorção e emissão.

A compreensão deste fato, levou a procura de amostras de melhor qualidade de interface, nas quais fosse possível minimizar os efeitos destas. A diminuição correspondente alcançada na largura de linha tem permitido estudar vários fenômenos que o alargamento inhomogêneo típico em amostras de qualidade intermediária oculta.

Tem-se criado assim, dois grupos de amostras, aquelas de qualidade de interface excelente, de difícil fabricação, nas quais é possível estudar efeitos de coerência^{48,50}, estados de baixa energia de ligação (éxcitons carregados⁵¹) e questões de física fundamental⁵², e amostras de qualidade relativamente menor,

mais próximas das acessíveis atualmente ao setor tecnológico. Nestas amostras de qualidade intermediária os processos de perda de coerência ocorrem em escalas muito rápidas e o interesse fundamental está nos processos dinâmicos em escalas temporais de picosegundos ou maiores.

Nessa escala temporal, vários fatores dinâmicos aparecem no processo de emissão: formação excitônica ou de par elétron-buraco, relaxação de energia dos portadores e do éxciton, taxa de captura do éxciton pelos defeitos, migração inter-defeitos e taxas de emissão radiativas dos éxcitons livres e localizados. Estes processos tem sido estudados teórica⁵³⁻⁵⁷ e experimentalmente⁵⁸⁻⁶². Do ponto de vista teórico, a micro-rugosidade de interface introduz complicações consideráveis aos cálculos. Em geral quando algum tipo de efeito de localização é incluído nos modelos teóricos isto é feito a través de um macrodefeito que simula o efeito da micro-rugosidade^{63,64}. Só recentemente cálculos com interfaces realistas tem sido feitos⁶⁵ e comparados com medidas de fotoluminescência e fotoluminescência de excitação. Do ponto de vista experimental, alguns desses processos dinâmicos tem sido estudados. A maior dificuldade no entanto é isolar o processo específico que se quer estudar do resto da dinâmica. Para isso são necessárias amostras especialmente desenhadas ou técnicas experimentais muito complexas^{66,67}. Particularmente nos últimos anos vem-se desenvolvendo técnicas de espectroscopia óptica com alta resolução espacial que tem permitido observar linhas de emissão de éxcitons ligados a defeitos de interface resolvendo o alargamento inhomogêneo das linhas de emissão obtidas em experiências de macro-luminescência^{8,68}.

Existe portanto, uma compreensão bastante completa dos processos de dinâmica excitônica em poços quânticos a nível fundamental. O objetivo de nosso trabalho é estudar como os efeitos de interface afetam a dinâmica dos processos de emissão excitônica. Nosso interesse está centrado em amostras de qualidade intermediária, nas quais os efeitos de localização devem ser importantes, usando medidas de macro-luminescência. Pretendemos entender quanto e quais das características microscópicas afetam as medidas de emissão óptica sem alta resolução espacial. A compreensão desta relação é de extrema importância para determinar condições de crescimento necessárias para amostras de interesse tecnológico, de modo a satisfazer as condições de qualidade da amostra e ser proveitoso do ponto de vista da relação custo-benefício.

Mediante o desenvolvimento de um modelo simples de taxas de relaxação, obtemos uma compreensão dos ingredientes básicos necessários para a descrição global do problema da dinâmica excitônica. Mostramos que este tipo de medida sem resolução espacial, acompanhada de modelos teóricos mais complexos que descrevam a interface em forma realista podem se constituir numa ferramenta de caracterização que fornece informações importantes sobre as características microscópicas da interface.

3.3 - RESULTADOS

Os resultados experimentais aqui discutidos, foram obtidos com o conjunto de amostras apresentado no Capítulo 1, amostras A, B, C e D. As medidas de PLRT foram feitas com a técnica de "up-conversion", no laboratório

de PLRT do Grupo de Propriedades Ópticas do Departamento de Estado Sólido do Instituto de Física da UNICAMP.

A idéia fundamental deste tipo de técnica (PLRT) é excitar a amostra com um pulso laser de largura temporal muito menor que as escalas de tempo dos fenômenos dinâmicos de interesse. Os pares elétron-buraco foto-criados, relaxam energeticamente e emitem luz. A evolução temporal dessa emissão fotoexcitada é analisada, resolvida em tempo e energia, pois as diferentes componentes espectrais da emissão podem evoluir em forma diferente.

A montagem experimental usada, que é discutida em detalhe no Apêndice 2, permite uma resolução temporal da ordem de 2.5 ps e uma resolução espectral menor que 1meV nas condições de nossas experiências. As amostras foram excitadas com laser de Titânio: Sa (bombeado com laser de Ar⁺), que emite pulsos de largura temporal de aproximadamente 1.7 ps com frequência de 82 Mhz. O comprimento de onda é sintonizável entre 7400 Å e 9400 Å, com potência média de saída entre 600 mW e 1 W.

O sinal "up-convertido" foi dispersado com espectrômetro de 0.5 m e detectado com fotomultiplicadora, com leitura mediante sistema de contagem de fótons. Todo o sistema é coordenado e controlado mediante computador.

Foram feitas medidas em duas modalidades: energia de detecção fixa fazendo varredura em tempo e espectro em energia a tempos fixos. A energia de excitação foi sempre de 1.45 eV, isto é da ordem de 100 meV acima da energia do éxciton 1s confinado ao poço quântico para as quatro amostras. Esta energia não é ressonante com nenhuma transição particular das amostras e é

menor que o limiar de absorção do material da barreira (GaAs), evitando-se assim processos de transferência de portadores barreira-poço.

Foram feitas medidas a várias temperaturas e potências de excitação. Em todos os casos, os níveis de potência de excitação utilizados foram muito baixos, correspondentes a uma energia por pulso da ordem de 0.2 nJ focalizada em aproximadamente um diâmetro de 100 μm . Isto corresponde a uma geração de aproximadamente $1 \cdot 10^{10}$ pares fotocriados por cm^2 , portanto efeitos de muitos corpos não são importantes nos resultados obtidos.

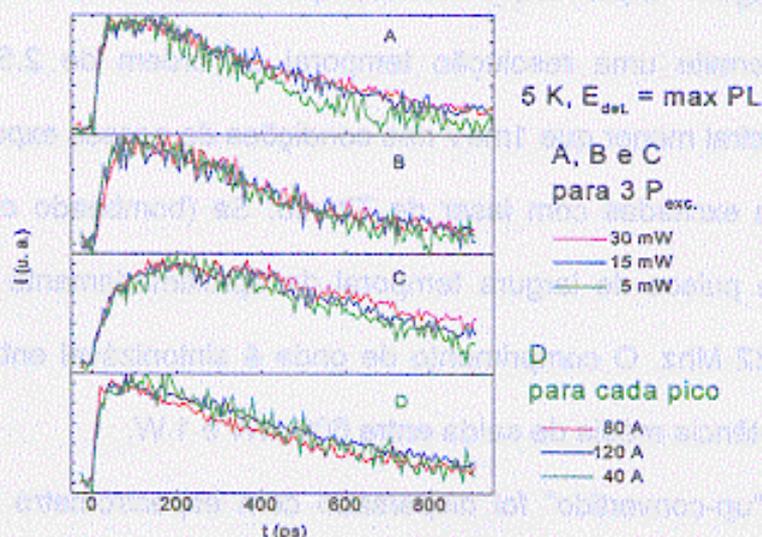


Figura 3.1 – Curvas de PLRT para as amostras A, B, C e D. A detecção foi feita no máximo de emissão de cada amostra. Para as amostras A, B e C apresentamos resultados para três potências de excitação, e para a amostra D os resultados para cada poço com excitação de 15 mW.

Curvas típicas de PLRT para as amostras A, B, C e D são apresentadas na figuras 3.1. As curvas partem de zero, apresentam uma subida e uma posterior relaxação. Apresentamos aqui apenas alguns espectros representativos. Este tipo de curva pode ser caracterizada basicamente por dois

parâmetros: um tempo de subida τ_R , definido como o tempo em que o sinal chega ao máximo, e o tempo de relaxação τ_{PL} , obtido com um ajuste mono-exponencial (uma boa aproximação para todas nossas curvas) da parte descendente do sinal. O resumo dos resultados obtidos é apresentado na tabela 3.1 (final do Capítulo).

Para as amostras A, B e C, além das medidas com detecção na energia correspondente ao máximo de emissão, foram feitas medidas com detecção nos lados de alta e baixa energia do pico de emissão. No caso da amostra D todas as medidas correspondem a detecção feita no máximo do pico de luminescência.

Alguns dos espectros, obtidos a diferentes tempos e em diferentes condições de temperatura e potência de excitação são apresentados nas figura 3.2. Para efeitos de comparação apresentamos também nesta figura os espectros de fotoluminescência com excitação contínua obtidos para as mesmas amostras.

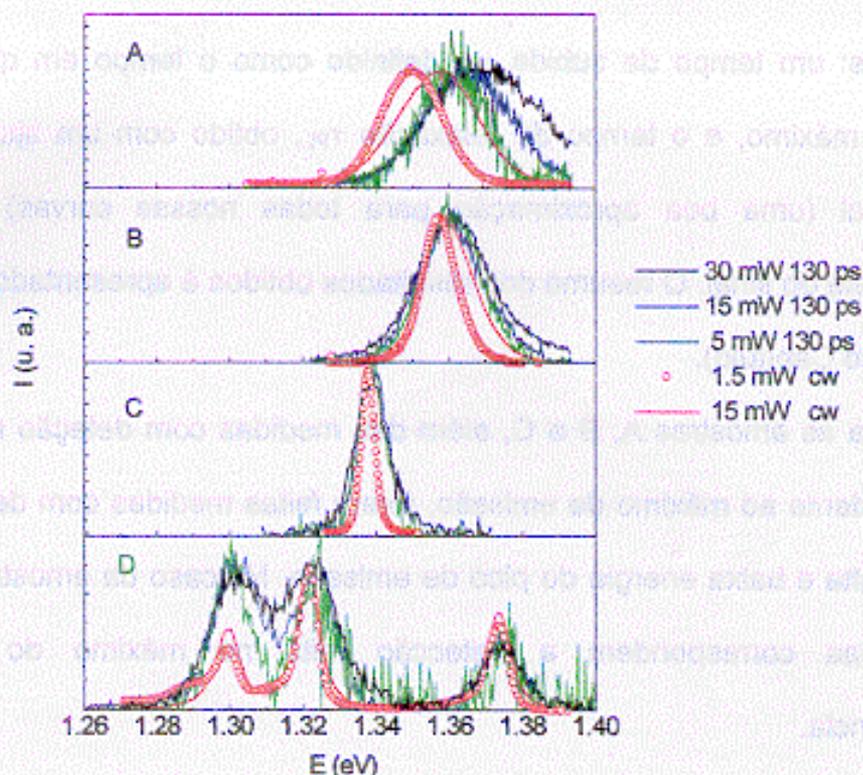


Figura 4.1 – Espectros a diferentes potências de excitação para as amostras A, B, C e D 130 ps após o pulso de excitação. Também se incluem os espectros de PL em cw. Os espectros foram normalizados em altura.

Espectros similares aos aqui apresentados foram obtidos para diferentes tempos após o pulso de excitação. Para as amostras B, C e D, os espectros a diferentes tempos não apresentam deslocamentos entre eles, e nem em relação aos espectros cw. Observam-se apenas diferenças de alargamento assimétrico do pico de emissão. Este comportamento também foi observado em função da temperatura (até 100K) e do tempo (5 ps até 900 ps) estudado. Isto indica que para estas amostras chega-se a um estado estacionário de distribuição de populações de portadores rapidamente. Em contraste com as demais amostras,

a de maior largura de linha (A) apresenta uma evolução temporal da forma de linha espectral. O lado de alta energia inicialmente altamente populado decai rapidamente, de modo que a tempos altos o espectro apresenta um deslocamento de aproximadamente 5 meV para maiores energias com relação à emissão cw. É importante ressaltar, que em medidas cw, esta amostra apresenta forte dependência da posição do pico de emissão com respeito à potência de excitação.

Para analisar os resultados dos decaimentos, isto é as medidas de intensidade de emissão em função do tempo, separamos a discussão em duas partes, tempos de relaxação e de subida, respectivamente. Na amostra D, pode-se observar (Tabela 3.1), que quanto menor é a largura do poço menor é o tempo de relaxação, para todas as temperaturas e potências de excitação. O aumento da temperatura resulta num aumento dos tempos de relaxação dos três poços. Nas amostras A, B e C, quanto maior a energia de detecção, menor o tempo de relaxação, ou seja, os estados de maior energia relaxam mais rapidamente. Também nestas amostras o tempo de relaxação aumenta com a temperatura. Considerando o tempo de relaxação do pico de emissão, não existe uma tendência definida entre largura de linha (qualidade de interface) e tempos de relaxação. Vemos que o decaimento para a amostra B é maior que para a amostra C mas menor que o da amostra A.

Em relação aos tempos de subida podemos observar na fig. 3.1, existe uma diferença marcante entre os resultados da amostra C e as demais amostras. No entanto, sendo a largura de linha da emissão de fotoluminescência

desta amostra comparável à da amostra D, não podemos afirmar que exista uma correlação direta entre largura de linha e tempo de subida. Veremos mais adiante que este tempo de subida, assumido por alguns autores como tempo de formação, depende também dos processos de relaxação.

Para discutir estes resultados faremos uma rápida introdução aos processos dinâmicos excitônicos em poços quânticos tal como são compreendidos atualmente.

3.4 – DINÂMICA EXCITÔNICA

Quando se excita um poço quântico com luz de energia $h\nu$, maior que a energia do éxciton $1s$, os elétrons e buracos gerados, perdem energia cinética no plano rapidamente por emissão de fónons LO⁷⁰⁻⁷³. Tendo perdido a maior parte da energia cinética, o par elétron-buraco sob a interação Coulombiana pode formar um éxciton com excesso de energia cinética. Este excesso de energia é então liberada até que o éxciton chegue ao fundo da sua banda de dispersão através da emissão de fónons LA. Este processo final de esfriamento é relativamente muito mais lento que os processos anteriores, sendo na escala de picosegundos^{74,75}. O éxciton formado com excesso de energia, também pode difundir livremente e ser capturado por eventuais flutuações de interface, um processo que envolve emissão ou absorção de fónons LA. Uma vez capturado e localizado espacialmente, ele poderá sofrer migrações interdefeitos⁶³, através da interação dipolo-dipolo de longo alcance⁶⁶ ou por migração assistida por fónons⁶⁷ (hopping). Medidas de fotoluminescência com resolução espacial independente para a excitação e a detecção confirmam essa imagem do éxciton

livre com alta capacidade de difusão que é capturado pelas flutuações de potencial⁶⁸. Em paralelo com esses processos de captura e migração pode ocorrer recombinação radiativa do éxciton com emissão de um fóton. O tempo deste último processo é maior que o do primeiro, razão pela qual observa-se preferencialmente a emissão associada a éxcitons ligados a defeitos em amostras com rugosidade de interface.

Sabe-se que os processos de esfriamento inicial do gás de elétrons e buracos, ocorrem em tempos relativamente curtos (escalas de dezenas de femtosegundos). Com respeito aos tempos de formação e posterior esfriamento do éxciton, a dispersão na literatura é bastante alta, variando de poucos picosegundos até algumas centenas. Por outro lado não existem na literatura trabalhos teóricos ou experimentais que estudem os efeitos das flutuações de interface especificamente no processo de formação e relaxação inicial dos éxcitons. Um argumento consistente que justifica esta aproximação é que estando os pares elétron-buraco com alto excesso de energia, relativo à escala de energias das flutuações de interface, pouco são afetados nessa etapa pelo efeito destas. Numa primeira aproximação podemos analisar nossos resultados de relaxação assumindo portanto que o processo de formação dos éxcitons será similar nas quatro amostras. A dinâmica de relaxação será controlada então pelas taxas de transferência interdefeitos e pelas taxas de relaxação radiativa que dependem do grau de localização.

Foi notado anteriormente que não achamos experimentalmente uma dependência simples entre tempo de relaxação e largura de linha, isto é

indicativo que os detalhes microscópicos do tipo de defeitos devem afetar o processo de relaxação. Para entender com mais precisão os elementos físicos básicos envolvidos na dinâmica de relaxação desenvolvemos um modelo de taxas que explicamos a seguir, depois de uma breve introdução sobre outros modelos existentes.

A primeira aproximação para uma descrição detalhada das flutuações de interface é assumir uma certa distribuição estatística nos tamanhos de defeitos, que determina assim a densidade relativa destes. A densidade superficial absoluta, com alguma suposição adicional sobre o tipo de distribuição, determina a separação média entre os defeitos. Dado um potencial bidimensional que flutua com uma certa estatística é possível calcular em forma rigorosa a distribuição de mínimos relativos desse potencial. O modelo puramente geométrico do Stokes Shift, assume que os pares elétrons-buracos, criados numa certa região espacial, recombina a partir dos mínimos de potencial locais dessa região. Neste modelo portanto, a linha de fotoluminescência reflete a distribuição de mínimos de potencial. O valor mais provável desta distribuição corresponderá ao máximo de emissão. A largura de linha de absorção, é associada à densidade de estados, que é máxima para o éxciton livre. Pode-se mostrar que no caso de uma distribuição estatística Gaussiana a relação entre ambos parâmetros é $SS=0.55 \text{ FWHM}$. Este modelo, de extrema elegância e simplicidade, resulta numa boa estimativa dos resultados experimentais para um grande número de amostras. A idéia básica embutida no modelo, é que os éxcitons formados numa certa região espacial,

capturados nos mínimos locais, não conseguem migrar para outras regiões. Não é contemplado portanto nenhum processo de termalização depois que os éxcitons tenham sido capturados.

A transferência interdefeitos tem sido estudada teoricamente e experimentalmente. Os dois mecanismos básicos que promovem essa transferência são dipolo-dipolo e "hopping" assistido por fônons. O primeiro é de longo alcance e só é importante quando a separação entre defeitos é muito grande comparado com a extensão da função de onda excitônica. O segundo, depende da separação entre defeitos e da superposição das funções de onda excitônicas associadas aos defeitos envolvidos. A diferença de energia entre os defeitos é compensada por absorção ou emissão de um fônon LA, o que determina a dependência com a temperatura destes processos.

Vemos assim, que a dinâmica de relaxação depende fortemente das características microscópicas dos defeitos. Explicaremos a seguir o modelo utilizado e posteriormente discutiremos as limitações deste.

3.5 - MODELO TEÓRICO

3.5.1 - Introdução

Partimos de uma distribuição de defeitos, caracterizada pela energia de ligação excitônica aos mesmos. Assumimos uma distribuição Gaussiana. Os parâmetros relevantes são a largura média da distribuição ΔE e a densidade superficial absoluta σ_0 , a escala absoluta de energia não é importante, pois os processos dinâmicos estão controlados pelas diferenças de energia.

$$\sigma(E_k) \equiv \sigma_k = \sigma_0 e^{-\frac{(E_k - \bar{E})^2}{2\Delta E^2}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Para efeitos dos cálculos discretizamos essa distribuição em N níveis E_k . Além do processo de captura dos éxcitons livres pelos defeitos (G_k), a população excitônica de um conjunto de níveis pode ser alterada por transferência entre defeitos e emissão radiativa (taxa r_j).

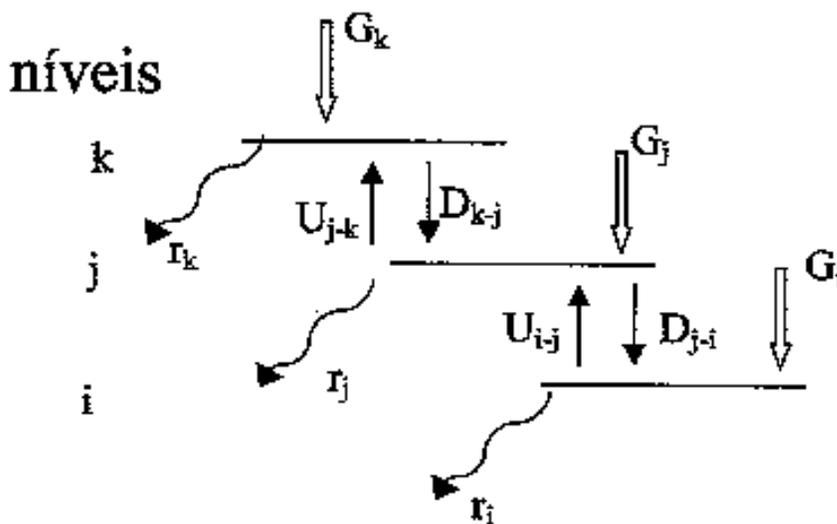


Figura 3.3 – Esquema representando os processos de transferência e emissão radiativa do modelo de níveis de defeitos.

Na figura 3.3 representamos os processos possíveis e na equação 3.2 escrevemos a equação para os éxcitons ligados a um conjunto de níveis σ_j , separados os termos de transferência de éxcitons para níveis de maior energia (U) e de menor energia (D), saindo dos níveis j ($j \rightarrow i$) e entrando para ($i \rightarrow j$) os níveis j .

$$\sigma_j \dot{n}_j = -n_j \left(\sigma_j r_j + \sum_{i>j} \sigma_i U_{j \rightarrow i} + \sum_{i<j} \sigma_i D_{j \rightarrow i} \right) + \sum_{i>j} D_{i \rightarrow j} \sigma_i n_i + \sum_{i<j} U_{i \rightarrow j} \sigma_i n_i + \sigma_j G_j$$

Eq. 3.2

Nosso sistema físico é representado então por um sistema de N equações diferenciais lineares de primeira ordem. Este mesmo sistema de equações, pode descrever a fotoluminescência em estado estacionário, ou excitação contínua (cw), bastando para tanto usar os termos de geração G_k independentes do tempo, e considerar a condição de que as derivadas temporais das populações são identicamente nulas.

3.5.2 – Taxa de Geração

Consideramos que os pares elétron-buraco são criados com excesso de energia e relaxam até a formação do éxciton livre, que é então capturado pelos defeitos. Em primeira aproximação a taxa de captura é simplesmente proporcional à densidade de defeitos σ_k . Este termo de geração de éxcitons no nível k, devido à captura de éxcitons livres (G_k), é de difícil avaliação. Na literatura existe dispersão até no próprio tempo de formação excitônica. Se a formação e captura excitônica for instantânea (muito mais rápida que a largura do pulso de excitação), esta taxa seguiria a forma do pulso de excitação. O ajuste dos resultados experimentais não foi possível escolhendo a taxa de geração proporcional ao pulso de excitação. Várias formas funcionais foram testadas para G_k de modo a ajustar os dados experimentais. Existem dois

aspectos nas curvas de intensidade de fotoluminescência em função do tempo que serão afetados por esta escolha: a velocidade de crescimento inicial da curva (derivada a tempos pequenos) e o tempo em que se chega ao máximo. A forma funcional mais simples que permite ajustar os dados experimentais é uma curva com três parâmetros independentes, associados à derivada inicial, tempo do máximo e derivada do decaimento. Optamos pela forma dada na equação 3.3, um pulso assimétrico com uma subida caracterizada pela largura τ_f e deslocamento t_0 com respeito ao tempo zero (chegada do pulso de excitação na amostra) e uma queda exponencial com um tempo característico τ_c . $Y(u)$ é a função degrau. Associados a estes parâmetros estão os processos de formação e esfriamento dos éxcitons livres e posterior captura deles pelos defeitos. Foi verificado que os cálculos não dependem sensivelmente da escolha particular da forma funcional (dentro de limites razoáveis).

$$G_k(t) = G_0 \left(e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\tau_f^2}} Y(t_0 - t) + e^{-\frac{t-t_0}{\tau_c}} Y(t - t_0) \right) \quad \text{Eq. 3.3}$$

3.5.3 – Taxas de Emissão Radiativa

As taxas de emissão radiativas e de transferência interdefeitos dependem do grau de localização excitônica^{56,76}. Associamos aos níveis com energia E_i funções de onda caracterizadas por um comprimento de localização Γ_i , dentro da aproximação de localização fraca na qual coordenadas excitônicas relativas e

de centro de massa permanecem desacopladas. Nesta aproximação, as funções de onda dos diferentes estados localizados se diferenciam apenas por um fator dependente do centro de massa, que tomamos como:

$$F(\vec{R}_{CM}) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Gamma_k} e^{-\frac{R_{CM}^2}{2\Gamma_k^2}} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Desta forma, a taxa de emissão radiativa torna-se⁶⁵:

$$r_k = r_0 \left| \int d\vec{R} [F_k(R)]^2 \right|^2 = 4\pi r_0 \Gamma_k^2 \quad \text{Eq. 3.5}$$

Sendo que os demais fatores (força de oscilador) relativos a esta taxa (incluídos em r_0) são iguais para todos os níveis de energia dentro da aproximação considerada. Este fator r_0 depende das características do semiconductor e do grau de confinamento excitônico, portanto da largura do poço, o valor estimado para as amostras A, B e C é $r_0 = 2 \cdot 10^{-7} \text{ ps}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$. Podemos ver que a taxa radiativa é maior para éxcitons menos localizados, o que nos leva a crer que será ainda maior para éxcitons livres. Este ponto merece maior consideração, pois sua análise superficial, pode levar a conclusões equivocadas, e ele está diretamente relacionado com o aumento nos tempos de relaxação em função da temperatura observado em todas nossas amostras.

No processo de recombinação radiativa de éxcitons, a conservação de momento implica que apenas os éxcitons com momento \vec{K}_{CM} muito próximo de zero podem recombinar com emissão de um fóton sem outro processo envolvido^{77,78}. No caso de éxcitons livres portanto, apenas éxcitons com energia

cinética nula, ou muito próxima de zero poderão recombinar radiativamente. Quando aumentamos a temperatura, a população de éxcitons com excesso de energia cinética aumenta e a fração deles que podem recombinar com emissão de um fóton diminui, resultando numa menor taxa global de recombinação radiativa. No caso de éxcitons localizados, podemos considerá-los como uma superposição de éxcitons livres com momento $\vec{K}_{c,M}$ diferente de zero. Éxcitons mais localizados envolvem estados com momentos maiores, resultando na mencionada diminuição da taxa radiativa para estados localizados. Por outro lado os processos de transferência e termalização desses estados mais localizados são mais lentos que para éxcitons livres. O aumento de temperatura para éxcitons livres reduz drasticamente a fração de éxcitons opticamente ativos e produz uma diminuição da taxa radiativa da população total de éxcitons livres. Para éxcitons localizados, o aumento de temperatura não muda significativamente a distribuição deles, de modo que a taxa de recombinação radiativa é menos sensível à temperatura. A análise da dependência das taxas de relaxação com a temperatura deve levar em conta portanto a distribuição térmica de éxcitons, isto é as populações relativas de éxcitons localizados, livres e com excesso de energia cinética.

3.5.4 – Processos de Transferência Entre Defeitos

Sendo nossas amostras de qualidade intermediária, e pela largura de linha dos espectros de fotoluminescência, esperamos que a densidade de defeitos seja relativamente alta. Assim sendo, o mecanismo dominante de transferência interdefeitos deve ser de "hopping" assistido por fônons.

Na equação 3.2, para simplicidade de apresentação separamos os processos de transferência em aqueles que envolvem ganho (U) ou perda (D) de energia para o éxciton. Estritamente ambos processos podem ser escritos da mesma forma. No cálculo da taxa de transferência destes processos considerando a Regra de Ouro de Fermi, o elemento de matriz envolvido é da forma⁶³ :

$$\langle \Psi_A | H^{EXC-PH} | \Psi_B \rangle \quad \text{Eq. 3.6}$$

Onde os estados final e inicial, localizados respectivamente nos defeitos A e B, são acoplados pelo Hamiltoniano de interação éxciton-fônon. A diferença entre os dois tipos de processos (U e D) está apenas no estado final do gás de fônons, sendo que no primeiro caso diminui e no segundo aumenta o número de fônons. Depois de algumas manipulações algébricas e aproximações, as taxas de transferência podem ser escritas como o produto de dois fatores, um estritamente térmico ($W_0(E_i - E_j)$) e outro que depende apenas das funções de onda associadas aos estados localizados envolvidos.

$$\left. \begin{matrix} U_{i \rightarrow j} \\ D_{i \rightarrow j} \end{matrix} \right\} t_{i \rightarrow j} \propto W_0(E_i - E_j) \int d\vec{R} \left[F_i^2(\vec{R}) F_j^2(\vec{R} - \vec{d}_{ij}) \right] \quad \text{Eq 3.7}$$

O fator dependente das funções de onda, mostra claramente que quanto maior a superposição destas, maior a taxa de transferência. Ele depende não só do grau de localização dos estados i e j , mas também da separação entre os

defeitos \vec{d}_{ij} . No caso considerado pela equação 3.4, para uma função de onda Gaussiana obtemos:

$$\int d\vec{R} [F_i^2(\vec{R}) F_j^2(\vec{R} - \vec{d}_{ij})] = \frac{1}{\pi (\Gamma_i^2 + \Gamma_j^2)} e^{-\frac{d_{ij}^2}{\Gamma_i^2 + \Gamma_j^2}} \quad \text{Eq. 3.8}$$

Que mostra de forma explícita as dependências discutidas no grau de localização e separação entre defeitos. Supondo uma distribuição homogênea dos defeitos a separação entre eles está diretamente relacionada à densidade superficial de defeitos através de:

$$d_{ij}^2 \approx \frac{1}{(\sigma_i + \sigma_j)} \quad \text{Eq. 3.9}$$

O fator térmico $W_0(E_i - E_j)$, depende da diferença de energia entre os estados final e inicial. Ele está relacionado com a probabilidade de emissão ou captura de fônons com energia $(E_i - E_j)$:

$$W_0(E) = \frac{E}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} e^{-\frac{E^2}{2E_{ph}^2}} \quad \text{Eq. 3.10}$$

Vemos que este fator é composto por sua vez por dois fatores, um que representa a ocupação térmica de fônons com temperatura de quasi-equilíbrio T e o segundo que reflete a probabilidade de captura ou emissão de fônons com energia característica E_{ph} , energia máxima típica de um fônon LA na direção z em um poço quântico. Na figura 3.4 apresentamos uma representação gráfica

de $W_0(E_i - E_j)$. Vemos que o comportamento é bastante intuitivo: a baixas temperaturas os processos de transferências para energias maiores têm uma probabilidade bastante baixa, aumentando a taxa relativa de transferência para níveis de energias maiores quando aumentamos a temperatura.

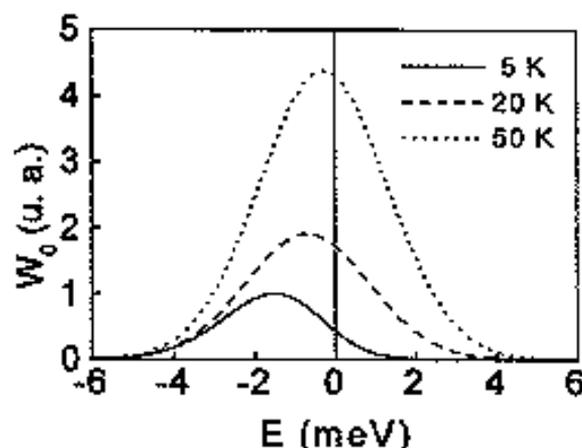


Figura 3.4 – Dependência com a temperatura do fator térmico na taxa de transferência inter-defeitos.

Uma vez que a energia máxima dos fônons LA disponíveis é limitada, a transferência também torna-se limitada a defeitos com diferenças de energias máxima dadas por essa energia máxima, sendo este um mecanismo redutor da taxa de transferência. Os estados de maior energia portanto, só podem chegar aos de menor energia mediante uma série escalonada de processos de transferência, com saltos de energia menores ou iguais que E_{ph} .

3.5.5 – Energia e Grau de Localização

Um último aspecto a considerar antes de aplicar estes conceitos a nosso sistema de equações é a relação entre as energias características E_L e o grau

de localização Γ_L dos éxcitons localizados. Como mencionamos antes, a relação entre ambas é complexa^{69,79-81} (cf. Fig A1.3). Os primeiros resultados neste sentido mostraram que o máximo da linha de emissão de poços quânticos correspondia-se também com o limiar de mobilidade dos éxcitons⁷⁹. A energias maiores estariam os éxcitons livres, com alta capacidade de difusão, e a energias menores os éxcitons localizados. Resultados mais recentes com técnicas de micro-luminescência indicam que a situação é mais complexa⁸⁹, e estados que emitem no lado de alta energia do pico de luminescência podem corresponder a éxcitons localizados. Para estes cálculos consideramos algumas formas simples na dependência entre grau de localização e energia de emissão, assumindo por exemplo um grau de localização constante, ou linear na energia.

3.6 – RESULTADOS DO MODELO DE TAXAS DE RELAXAÇÃO E DISCUSSÃO

Na figura 3.5 apresentamos os espectros obtidos pela resolução do nosso sistema de equações 3.2 para $N=9$ níveis. A figura superior foi obtida usando $\sigma_0 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ e a inferior para $\sigma_0 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, mantendo todos os demais parâmetros iguais, com o grau de localização $\Gamma_L = 250 \text{ \AA}$ independente da energia. Em cada uma das figuras apresentamos para comparação o espectro cw simulado, três espectros a tempos diferentes e a densidade de defeitos ou níveis. O resultado mostra que para uma baixa densidade de defeitos os espectros a tempos diferentes coincidem com o espectro cw, que também reflete fielmente a distribuição de níveis. Isto corresponde exatamente ao modelo puramente geométrico discutido anteriormente. Neste caso, a termalização dos

portadores é basicamente inexistente; os defeitos estão tão separados entre eles com relação ao grau de localização que os éxcitons são capturados nos mínimos locais e ficam neles até emitir radiativamente. Vimos que este é o comportamento observado na experiência para as amostras B, C e D. No caso da figura 3.5b, na qual aumentamos a densidade de defeitos, ocorre uma

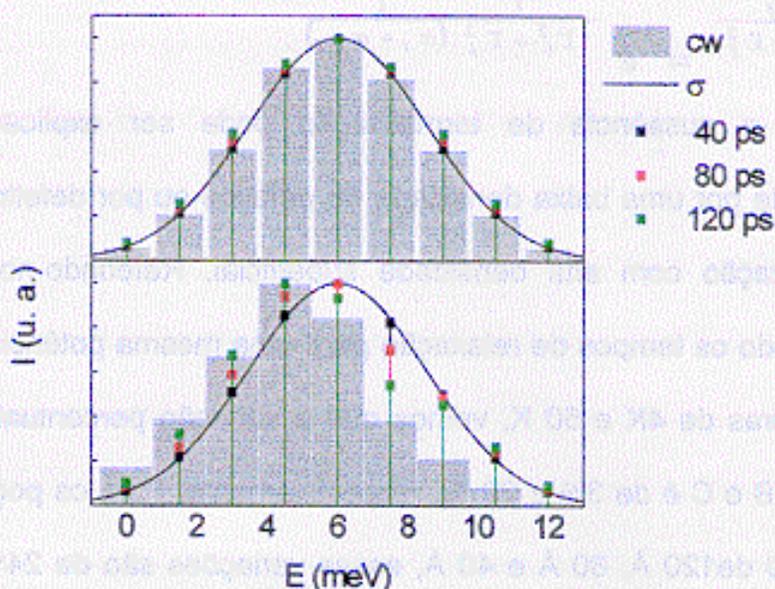


Figura 3.5 – Espectros simulados a diferentes tempos após o pulso de excitação, espectro de PL cw e densidade de defeitos.

evolução temporal observável do espectro, que se desloca para menores energias. O espectro cw também apresenta seu máximo para uma energia menor que a correspondente à distribuição de níveis. Na amostra A, que apresenta comportamento semelhante ao desta solução, o Stokes Shift medido através da técnica de PLE é consideravelmente maior que a relação puramente geométrica, $SS = 0.55 \text{ FWHM}$, corroborando este modelo. A possibilidade de

migração entre defeitos favorece a população dos mínimos absolutos, e o espectro de PL reflete a distribuição destes e não a de mínimos locais. Apesar de que nos dois casos apresentados o parâmetro mudado foi a densidade de defeitos, mudanças no grau de localização poderiam ter efeitos similares, pois o fator que determina a taxa de transferência inter-defeitos é, da equação 3.8:

$$e^{-\frac{d_0^2}{\Gamma_i^2 + \Gamma_j^2}} = e^{-\frac{1}{\Gamma_i^2 + \Gamma_j^2} \frac{1}{(\sigma_i + \sigma_j)}} \quad \text{Eq 3.11}$$

Portanto, a ausência de termalização pode ser explicada de maneira equivalente por uma baixa densidade de defeitos ou por defeitos com alto grau de localização com alta densidade superficial. Referindo-nos à tabela 3.1, comparando os tempos de relaxação para uma mesma potência de excitação e temperaturas de 4K e 50 K, vemos que a variação percentual destes para as amostras B e C é de 3% e 22 %, respectivamente. Para os poços quânticos da amostra D de 120 Å, 80 Å e 40 Å, essas variações são de 24%, 25% e 45 %, respectivamente. Assim, as amostras de menor largura de linha de emissão apresentam uma maior variação percentual no tempo de relaxação com a temperatura. Isto sugere fortemente que nas amostras de melhor qualidade estamos em presença de uma menor densidade de defeitos com estados menos localizados e portanto apresentando um comportamento mais sensível com a temperatura, como discutimos anteriormente. A pequena variação percentual com a temperatura na taxa de relaxação da amostra B indica que os estados excitônicos correspondentes devem ser fortemente localizados. A amostra A, de maior largura de linha, apresenta uma variação percentual da taxa de relaxação

entre 4K e 50 K de 18%. Deste fato, junto com as conclusões extraídas de nosso cálculo, deslocamento do pico de emissão para tempos maiores, podemos assegurar que existem nesta amostra estados bastante delocalizados. A largura de linha particularmente grande, pode ser explicada por contribuições de regiões espaciais diferentes, com diferentes níveis de micro-rugosidade. Até este momento ainda não foram incluídos nos cálculos efeitos de temperatura, que como discutimos devem levar em conta a distribuição de éxcitons livres, localizados e excitados, e poderiam estabelecer uma menor ambigüidade na determinação de parâmetros.

Os tempos de relaxação podem ser obtidos neste modelo graficando a população de um nível determinado em função do tempo, como foi feito na figura 3.6. Em todas nossas amostras, uma energia de emissão maior apresenta uma taxa de relaxação maior. Este efeito é bastante marcante na amostra de maior largura de linha, que como foi discutido antes deve apresentar fortes efeitos de migração interdefeitos. Nas outras amostras, embora não observamos deslocamento do pico de emissão, existe um alargamento assimétrico deste nos espectros de PLRT, e os estados associados a essa emissão de alta energia também decaem rapidamente.

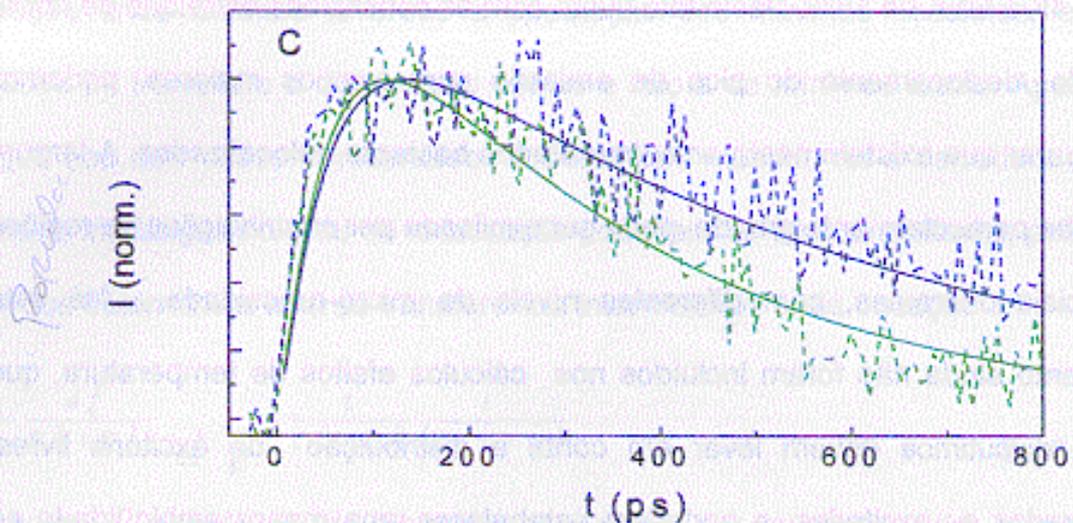


Figura 3.6 – Espectros experimentais (linhas tracejadas) para a amostra C obtidos a 4K e 15 mW de excitação e resultados do modelo de taxas de relaxação (linhas contínuas). Em azul espectros com energia de detecção em 1.333 eV e em verde em 1.342 eV.

Existem três mecanismos diferentes que explicam uma maior taxa de queda de população dos estados de alta energia relativo aos estados de baixa energia: maior taxa de migração interdefeitos, maior taxa de recombinação radiativa, e efeitos de emissão fora do equilíbrio (fase inicial). O primeiro efeito se produz porque estados de maior energia estarão em geral associados a estados menos localizados e portanto com maior probabilidade de transferência a defeitos adjacentes. A dependência da taxa de emissão radiativa para éxcitons localizados apresentada na equação 3.5 mostra explicitamente o segundo efeito mencionado. O tercer efeito, emissão "quente", merece uma análise mais detalhada.

Quando as amostras são excitadas nestas experiências de PLRT, um alto número de portadores são criados, a interação destes com o cristal traz

associada também uma alta geração de fônons. Portanto, nas etapas iniciais do processo de relaxação, esperamos que existam várias vias de processos de espalhamento, permitindo assim recombinação de pares elétron-buraco com momento diferente de zero. Quando as populações de fônons tendem à sua condição de quase-equilíbrio e a população de portadores diminui, esta emissão luminescente de alta energia deve tender a desaparecer. Portanto, em qualquer amostra existirá naturalmente uma emissão de alta energia com uma alta taxa de relaxação, associada aos processos de recombinação com participação de espalhamentos. Uma assinatura deste processo é o afinamento assimétrico da linha de emissão do lado de altas energias. O ajuste das curvas experimentais para a amostra C, apresentadas na figura 3.6 foi conseguido com um grau de localização dependente da energia. Especificamente usamos:

$$\Gamma_k = \Gamma_0 + \Delta\Gamma \frac{(E_k - \bar{E})}{\Delta E}, \text{ com } \Delta E = 6 \text{ meV}, \bar{E} = 0, \Gamma_0 \approx 250 \text{ \AA}, \Delta\Gamma = 50 \text{ \AA} \text{ e}$$

$E_k \in [-\Delta E, \Delta E]$. Pode-se observar o bom ajuste obtido. Com estes parâmetros os dois primeiros efeitos discutidos influem no tempo de decaimento dependente da energia. A inclusão do terceiro efeito no nosso modelo é bastante complexa, mas qualitativamente esperamos que seu efeito seja importante em escalas de tempo mais curtas que as observadas experimentalmente.

É bom ressaltar, que o comportamento da amostra A, não se enquadra nesta análise, apresentando características qualitativamente diferentes. Estas são: um forte deslocamento do máximo de emissão para menores energias com o aumento do tempo em PLRT, forte deslocamento do máximo de emissão para maiores energias com o aumento da potência de excitação em medidas de PL

cw, e comportamento anômalo do máximo de emissão com o aumento de temperatura. Estas características não podem ser explicadas com uma simples suposição de estados localizados que variam ligeiramente no seu grau de localização. O deslocamento relativamente forte do pico de emissão desta amostra sugere uma redistribuição importante da população excitônica.

Um ponto que até agora não analisamos e que aparece muito claramente em nosso modelo, é a influência dos processos de relaxação no tempo de subida. Em nossos resultados observamos que a amostra C, apresenta um tempo de subida significativamente mais lento que o das outras amostras. Efeito tão marcante assim foi observado antes numa mesma amostra⁸², mudando a energia de excitação. Nesse trabalho mostraram que quando o excesso de energia com respeito ao éxciton 1s coincide com um número inteiro de fônons LO observa-se um aumento no tempo de subida, associado a uma relaxação muito eficiente até os estados excitônicos de momento zero. Este conceito não se aplica nas condições de nossa experiência, pois não foram realizadas as medidas com esta sintonia particular da energia de excitação. Poderia se argumentar para as amostras de maior largura de linha que sempre é possível sintonizar o excesso de energia com algum estado dentro da banda. Os resultados para a amostra D, com três poços e largura de linha comparável à da amostra C não podem ser explicados simplesmente desta forma. Como foi mencionado antes, o ajuste dos dados experimentais requer uma escolha para a taxa de geração G_i que depende de três parâmetros. Obtivemos um bom ajuste da derivada inicial para todas as amostras com os mesmos parâmetro τ_f (20

ps) e t_0 (20 ps, cf. Eq. 3.5). No entanto, para se ajustar o tempo de subida da amostra C, precisamos utilizar um valor de τ_c significativamente maior que aquele usado para as outras amostras (60 ps para a amostra C e 20 ps para as outras amostras). Isto sugere fortemente, que o mecanismo que está controlando este tempo de subida é a taxa de captura de éxcitons livres pelos defeitos e que o processo de formação propriamente dito ocorre em escalas similares de tempo para todas as amostras. O tempo de subida, também é afetado pelos processos de relaxação. Na figura 3.6 as curvas teóricas apresentadas foram obtidas com a mesma taxa de geração, mas pode-se ver que os tempos de subida são ligeiramente diferentes, devido às diferentes taxas de relaxação utilizadas.

Desta forma concluímos esta discussão geral sobre as quatro amostras estudadas. Do conjunto de medidas de PL, PLE e PLRT, classificamos as amostras em três grupos diferentes: amostras C e D, de melhor qualidade e interface, com baixa densidade de defeitos e localização fraca, amostra B, qualidade intermediária, baixa densidade de defeitos e forte localização, e amostra A, alta densidade de defeitos e fortes indícios de regiões espaciais com diferentes larguras (ilhas) e com diferentes graus de micro-rugosidades. O modelo utilizado permitiu definir assinaturas dos espectros de emissão e da evolução temporal destes em medidas de PLRT dependendo das características da localização da função de onda excitônica nas interfaces dos poços quânticos.

Este modelo poder ser aperfeiçoado com a introdução de descrições mais precisas. A principal carência atual do modelo é a não inclusão de efeitos

de temperatura, questão associada à falta de estados excitônicos livres e uma descrição apropriada da distribuição térmica destes incluindo éxcitons com excesso de energia cinética. Acreditamos que este tipo de investimento terá benefícios limitados. Isto é, porque sem uma descrição detalhada dos estados de interface, a modelagem de todos os processos dinâmicos na construção das equações de relaxação depende de uma série de suposições razoáveis. Colocado no sentido inverso, partindo de uma descrição detalhada da interface, praticamente não restariam parâmetros livres na modelagem. Um trabalho excelente nesse sentido tem sido desenvolvido⁶⁵, partindo de uma simulação MonteCarlo do crescimento do poço quântico. Obtém-se assim uma modelagem das flutuações de potencial, que depois é usada para resolver a equação de Schrödinger numericamente e assim obter os estados localizados. Este modelo teórico foi comparado com medidas de PL e PLE.

Um ponto não mencionado até agora, que este tipo de enfoque permitiria levar em conta é que em medidas de macro-luminescência, a emissão detectada a uma certa energia pode ser proveniente de regiões espaciais diferentes da amostra. Estas regiões diferentes poderiam emitir na mesma energia mas corresponderiam a estados qualitativamente diferentes, como um éxciton fortemente localizado numa região do poço mais estreita e um éxciton livre numa região de maior largura na direção do poço.

3.7 CONCLUSÕES

Acreditamos assim que a fotoluminescência resolvida no tempo, complementado com cálculos baseados em modelos realistas da interface,

constituem uma ferramenta bastante poderosa de caracterização. Em nosso trabalho, alcançamos uma descrição qualitativa bastante consistente das amostras. Desenvolvemos um modelo que nos mostrou os ingredientes físicos necessários para uma descrição quantitativa dos processos dinâmicos. Mostramos as limitações deste tipo de modelo e a vantagem em recorrer à modelagem do processo de crescimento para uma caracterização mais completa. Mostramos que o tempo de subida da emissão é um parâmetro de validade limitada na determinação no tempo de formação, mas que a análise detalhada da forma das curvas de intensidade de emissão em função do tempo contem informações importantes da qualidade das interfaces. Acreditamos que ainda faltam na literatura estudos mais completos, teóricos e experimentais, sobre a influência dos efeitos de interface no tempo de formação excitônico e mecanismos de captura no limite do regime não coerente. Outro ponto que ainda precisa ser abordado é a dinâmica de captura e liberação de éxcitons em defeitos assistido por fônons, cálculo que pode trazer maior refinamento ao nosso modelo. Como discutimos na seção anterior, nossos ajustes sugerem que o tempo de formação é similar para todas as amostras e que os diferentes tempos de subida observados são causados por diferentes dinâmicas de captura dos éxcitons livres pelos defeitos.

P mW	T (K)	T_R (ps)																					
		A			B			C			D												
		EI	EM	Eh	EI	EM	Eh	EI	EM	Eh	EI	EM	Eh										
5	4		110		138																		
	15	138	110	110	135	118	110	200	200	200	140	97	114	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
30	50		80		80																		
	100		65																				
30	4		110		138																		

P mW	T (K)	T_{pl} (ps)																					
		A			B			C			D												
		EI	EM	Eh	EI	EM	Eh	EI	EM	Eh	EI	EM	Eh										
5	4		287		287																		
	15	618	440	278	382	387	238	595	514	230	427	190	450	375	390	330	330	330	330	330	330	330	330
30	50		522		397																		
	100		545																				
30	4		480		350																		

Tabela 3.1 – Resumo de alguns resultados obtidos em mediadas de PLRT para as amostras A, B, C e D. A tabela superior corresponde a tempos de subida do sinal (T_R) e a inferior a tempos de decaimento (T_{pl}). O erro nas determinações destes tempos é da ordem de 10%. Nas amostras A, B e C mostramos também resultados com a energia de detecção feita nos lados de alta (Eh) e baixa energia dos picos de emissão (EI).

CONCLUSÃO GERAL

Nos Capítulos anteriores, discutimos resultados obtidos com duas técnicas experimentais, magneto-luminescência e PLRT, e apresentamos as conclusões referentes às próprias técnicas como método de caracterização e sobre o conjunto de amostras estudados. As conclusões que apresentaremos nesta seção, correspondem à comparação dos resultados obtidos por estas técnicas e uma discussão final sobre o que consideramos ser as contribuições do nosso trabalho de Doutorado.

O objetivo central deste trabalho foi o estudo de rugosidade de interfaces em heteroestruturas semicondutoras. Observamos que o principal efeito da rugosidade, que explica a diminuição no "magnetoshift" observado experimentalmente, está no confinamento adicional introduzido pelos defeitos. Este, produz uma diminuição do raio excitônico. Ou seja, o efeito fundamental dos defeitos de interface aparece sobre as coordenadas relativas da função de onda excitônica. Por outro lado, o ingrediente principal na descrição dos processos dinâmicos de éxcitons em poços quânticos, feita no Capítulo 3, é a localização do centro de massa do éxciton. Embora ambas descrições sejam aparentemente independentes, devemos ressaltar que as conclusões gerais obtidas sobre as características de interface do conjunto de amostras através das duas técnicas são fortemente consistentes. Podemos citar um exemplo específico, no Capítulo 2, observamos um aumento significativo no "magnetoshift" da amostra A com um aumento da potência de excitação, e no Capítulo 3 em espectros de PLRT, observamos na mesma amostra um

deslocamento da energia do pico de emissão para menores energias com a passagem do tempo. Ambas observações foram explicadas, em forma independente, assumindo que nesta amostra existem regiões espaciais (ilhas) com graus de micro-rugosidade diferentes, sendo que a região com maior energia de confinamento deve apresentar um menor nível de micro-rugosidade. Uma análise mais profunda, revela que esta consistência nas conclusões obtidas através das duas técnicas não é casual. Devemos lembrar, que o modelo de interface utilizado em nosso trabalho consiste em uma descrição simplificada mediante macro-defeitos dos efeitos globais da rugosidade. Neste modelo, localização no sentido estrito (referido ao centro de massa) e confinamento não podem ser separados. Estritamente podemos dizer que os modelos teóricos que utilizamos neste trabalho consideram apenas a localização num sentido clássico.

Acreditamos que uma das conclusões fundamentais de nosso trabalho, é ter mostrado a utilidade como ferramenta de caracterização das técnicas discutidas, mas também as limitações associadas a uma descrição simplificada do problema de rugosidade de interfaces.

Mencionamos na Introdução Geral, que esta área de trabalho tem alcançado um alto nível de sofisticação. Nesse contexto, a interpretação qualitativa de resultados experimentais não é suficiente e descrições detalhadas quantitativas dos resultados experimentais são necessárias. Neste trabalho fizemos uma análise profunda de todos os elementos básicos para uma descrição quantitativa de medidas de magneto-luminescência e PLRT. Partimos

de modelos simples, achando as limitações inerentes a eles e determinamos assim o modelo mínimo necessário para uma discussão quantitativa.

Finalmente, uma contribuição importante do nosso trabalho, provavelmente a mais tangível, foi a montagem do laboratório de PLRT. Esta técnica abre novas possibilidades de pesquisa para o grupo. As técnicas de resolução temporal tem-se convertido em ferramentas indispensáveis de análise em diversas áreas. Do ponto de vista pessoal, a montagem deste laboratório tem sido extremamente formativa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Esaki L. and Tsu R., IBM J. Res. Develop. 14, 61 (1970).
2. Bastard G., "Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures", Les Éditions de Physique (1986).
3. Allan, G., Bastard, G., Boccaro N., Lannoo M. and Voos M. (editores), "Heterojunctions and Semiconductor Superlattices", Proceedings of the Winter School Les Houches, France, Springer-Verlag (1986).
4. Weisbuch C. and Vinter B., "Quantum Semiconductor Structures", Academic Press (1991).
5. Bastard G., Delalande C., M. Meynadier M. H., Frijlink P. M. and Voos M., Phys. Rev. B 29, 7042 (1984).
6. Gevorkyan Zh. S. and Lozovik Yu. E., Sov. Phys. Solid State 27, 1079 (1985).
7. Metzner, G. H. Döhler and H. Sakaki, Phys. Stat. Sol. (a) 164, 471 (1997).
8. Hess H. F., Betzig E., Harris T. D., Pfeiffer L. N. and West K. W., Science 264, 1740 (1994).
9. Castella H. and Wilkins J. W., Phys. Rev. B 58, 16186 (1998).
10. Harrison P., Stimer T., Bardorf S. R., Hagston W. E., Jackson S., Dhese K. A., Hogg J. H. C., Hewer V., Nicholls J. E. and O'Neill M., Superlattices Microst. 13, 431 (1993).
11. Martelli F., Polimeni A., Patané A., Capizzi A., Borri P., Gurioli M., Colucci M., Bosacchi A. and Franchi S., Phys. Rev. B 53, 7421 (1996).
12. Deveaud, A. Chomette, N. Roy, B. Sermage and D. S. Katzer, Surf. Sci. 267, 199 (1992).
13. Jahn U., Kwok S. H., Ramsteiner M., Hey R., Grahn h. T. and Runge E., Phys. Rev. B 54, 2733 (1996).
14. Xinghua Wang and Houzhi Zeng, Superlatt. And Microst. 12, 359 (1992).
15. Patané A., Polimeri A., Capizzi M. and Martelli F., Phys. Rev. B 52, 2784 (1995).

16. Gammon D., Rudin S., Reinecke T. L., Katzer D. S. and Kyono C. S., *Phys. Rev. B* **51**, 16785 (1995).
17. Fang Yang, Wilkinson M., Austin E. J. and O'Donnell K. P., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 323 (1993).
18. Polimeni A., Patané A., Grassi Alessi M., Capizzi M., Martelli F., Bosacchi A. and Franchi S., *Phys. Rev. B* **54**, 16389 (1996).
19. Marquezini, M. V., "Investigação de Interfaces em Heteroestruturas Semicondutoras", Tese de Doutorado, IFGW, UNICAMP, Brasil (1995).
20. Grousson R., Voliotis V., Grandjean N., Massies J., Leroux M. and Deparis C. *Phys. Rev. B* **55**, 5253 (1997).
21. Porto J. A. and Sánchez-Dehesa J., *Phys. Rev. B* **51**, 14352 (1995).
22. López C., Mayoral R., Meseguer F., Porto J. A., Sánchez-Dehesa J., Leroux M., Grandjean N., Deparis C. and Massies J., *J. Appl. Phys.* **81**, 3281 (1997).
23. Delalande, M. H. Meynadier and M. Voos, *Phys. Rev. B* **31**, 2497 (1985).
24. Fujiwara K., Kanamoto K. and Tsukuda N., *Phys. Rev. B* **40**, 9698 (1989).
25. Er-Xuan Ping and Vikram Dalal, *J. Appl. Phys.* **74**, 5394 (1993).
26. Baranovskii S. D., Eichmann R. and Thomas P., *Phys. Rev. B* **58**, 13081 (1998).
27. Akimoto O. and Hasegawa H., *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 181 (1967).
28. MacDonald, A. H. and Ritchie D. S., *Phys. Rev. B* **33** (1986).
29. Lamb Jr. W. E., *Phys. Rev.* **85**, 259 (1952).
30. Singh J. and Bajaj K. K., *J. Appl. Phys.* **57**, 5433 (1985).
31. De Oliveira J. B. B., Meneses E. A. and da Silva E. C. F., *Phys. Rev. B* **60**, 1519 (1999).
32. Sugawara M., Okazaki N. Fujii T. and Yamazaki S., *Phys. Rev. B* **48**, 8648 (1993).
33. Dalfors J., Lundström T., Holtz P. O., Radamson H. H., Monemar B., Wallin J. and Landgren G., *Appl. Phys. Lett.* **71**, 503 (1997).
34. Greene R. and Bajaj K. K., *Phys. Rev. B* **31**, 6498 (1985).
35. Lerner I. V. and Lozovik Yu. E., *Sov. Phys. JETP* **51**, 588 (1980).

36. Rogers, D. C., Singleton J. Nicholas R. J., Foxon C. T. and Woodbridge K., Phys. Rev. B **34**, 4002 (1986).
37. Maan J. C., Fasolino A., Belle G., Altarelli M. and Ploog K., Physica **127B**, 426 (1984).
38. Aksenov I., Kusano J., Aoyagi Y., Sugano T., Yasuda T. and Segawa Y., Phys. Rev. B **51**, 4278 (1995).
39. Wei Bao-Hua, Liu Youyn, Gu Shi-Wei and Yu Kin-Wah, Phys. Rev. B **46**, 4269 (1992).
40. Bauer G. E. W. and Ando T., Phys. Rev. B **37**, 3130 (1988).
41. Yang S.-R and Sham L. J., Phys. Rev. Lett. **58**, 2598 (1987).
42. Peyla P., Romestain R., Merle d'Aubigné, Fishman G. Wasiela A. and Mariette H., Phys. Rev. B **52**, 12026 (1995).
43. Nagamune Y., Tanaka T., Kono T., Tsukamoto S., Nishioka M., Arakawa Y., Uchida K. and Miura N., Appl. Phys. Lett. **66**, 2502 (1995).
44. Sermage, F. Alexandre, J. Beerens and P. Tronc, Superlatt. And Microstr. **6**, 373 (1989).
45. Eccleston R., Strobel R., Rühle W. W., Khul J., Feuerbacher B. F. and Ploog K., Phys. Rev. B. **44**, 1395 (1991).
46. Webb M. D., Cundiff S. T. and Steel G. D., Phys. Rev. B **43**, 12658 (1991).
47. Bugajsky M., Godlewski M., Bergman J. P., Monemar B., Reginski K. and Kaniewska M., Thin Sol. Films **267**, 84 (1995).
48. Wang H., Shah J., Darnen T. C., Ivanov A. L., Haug H. and Pfeiffer L. N., Sol. State Comm. **90**, 807 (1996).
49. Schchegrov A. V., Birkedd D. and Shah J., Phys. Rev. Lett. **83**, 1319 (1999).
50. Langbein W., Hvam J. M. and Zimmermann R., Phys. Rev. Lett. **82**, 1040 (1999).
51. Huard V., Cox R. T., Samindayar K., Arnoult A. and Tatarenko S., Phys. Rev. Lett. **84**, 187 (2000).
52. Fromer N. A., Schuller C., Chemla D. S., Shahbazyen T. V., Peraski I. E., Maranowski K. and Gossard A. C., Phys. Rev. Lett. **83**, 4646 (1999).
53. Ridley K., Phys. Rev. B **41**, 12190 (1990).

54. Citrin S., *Comments Cond. Matt. Phys.* **16**, 263 (1993).
55. Feldmann J., Peter G., Göbel E., Dawson P., Moore K., Foxon C. and Elliot R. J., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2337 (1987).
56. Ivanov A. L., Littlewood P. B. and Haug H., *Phys. Rev. B* **59**, 5032 (1999).
57. Hanamura E., *Phys. Rev. B* **38**, 1228 (1988).
58. Godlewski M., Holz P. O., Bergman J. P., Monemar B., Reginski K., Bugajski A., Goldys E. M. and Tansley T. L., *Superlat. And Microst.* **20**, 1 (1996).
59. Fujiwara K., Katahama H., Kanamoto K., Cingolani R. and Ploog K., *Phys. Rev. B* **43**, 13978 (1991).
60. Zachau M., Kash J. A. and Masselnik W. T., *Phys. Rev. B* **44**, 8403 (1991).
61. Turner K., Rota L., Taylor R. A. and Ryan J. F., *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3188 (1995).
62. Kumar R., Vengurlekar A. S., Prabhu S. S., Shah J., Pfeiffer L. N., *J. Appl. Phys.* **80**, 5921 (1996).
63. Takagahara T., *Phys. Rev. B* **31**, 6552 (1985).
64. Takagahara T., *J. Lumin.* **44**, 347 (1989).
65. Zimmermann R. and Runge E., *Phys. Stat. Sol. (a)* **164**, 511 (1997).
66. Golub J. E., Baranovskii S. D. and Thomas P., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4261 (1997).
67. Wang H., Jiang M. and Steel D. G., *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1255 (1990).
68. Wu Q., Grober R. D., Gammon D. and Katzer D. S., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2652 (1999).
69. Jahn U., Ramsteiner M., Hey R., Grahn H. T., Runge E. and Zimmermann R., *Phys. Rev. B* **56**, R4387 (1997).
70. Ivanov A. L., Wang H., Shah J., Damen T. C., Keldysh L. V., Haug H. and Pfeiffer L. N., *Phys. Rev. B* **56**, 3941 (1997).
71. Luzzi, R., *J. Lumin.*, **30**, 318 (1985).
72. Pilkhun M. H. (editor), "High excitation and Short Pulse Phenomena", *Proceedings of the third Trieste ICTP-IUPAP Semiconductor Symposium*, North-Holland (1985).

73. Bron, W. E. (editor), "Ultrashort Processes in Condensed Matter", NATO ASI series vol. 314, Plenum Press (1993).
74. Selbmann P. E., Gulia M., Rossi F., Molinari E. and Lugli P., Phys. Rev. B **54**, 4660 (1996).
75. Marie X., Berrau J., LeJeune P., Amand T. and Brousseau M., Phys. Stat. Sol. (a) **164**, 359 (1997).
76. Citrin S., Phys. Rev. B **47**, 3832 (1993).
77. Andreani L. C., Tassone F. and Bassani F., Sol. St. Comm. **77**, 641 (1991).
78. Tassone F., Bassani F. and Andreani L. C., Il Nuovo Cimento **12 D**, 1673 (1990).
79. Hegarty J., Goldner L. and Sturge M. D., Phys. Rev. B **30**, 7346 (1984).
80. Hegarty J., Tai K. and Tsang W. T., Phys. Rev. B **38**, 7843 (1988).
81. Braun W., Kulik L. V., Baars T., Bayer M. and Forchel A., Phys. Rev. B **57**, 7196 (1998).
82. Roussignol P., Delalande C., Vinatberi A., Carrarasi L. and Colocci M., Phys. Rev. B **45**, 6965 (1992).
83. Knox, R. S., "Theory of Excitons", Solid State Physics suppl. 5, Academic Press, 1963.
84. Dimmock J. O., "Introduction to the Theory of Exciton States in Semiconductors", Semiconductors and Semimetals, Vol.3 Chapt. 7, Academic Press (1967).
85. Shah, J., IEEE J. Quantum Electronics, **24**, 276 (1988).
86. Shapiro, S. L. (editor), "Ultrashort Light Pulses", Topics in Applied Physics vol. 18, Springer-Verlag (1977).
87. Yariv A. and Yeh P., "Optical Waves in Crystals", John Wiley and Sons (1984).

APÊNDICE 1- CÁLCULOS TEÓRICOS

Neste Apêndice, descrevemos os modelos teóricos usados para calcular a energia do estado $1s$ do éxciton em poços quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, as energias e autoestados de éxcitons ligados a defeitos de interface, e os efeitos de campo magnético externo sobre estes estados.

As considerações gerais destes cálculos, assim como as conseqüências e conclusões deles derivadas foram discutidas nos Capítulos anteriores. O propósito desta seção é apresentar os métodos e as particularidades dos cálculos realizados.

Consideremos o problema idealizado de um poço quântico, que consiste de uma camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ de largura L_z entre duas camadas semi-infinitas de GaAs. O parâmetro de rede do material do poço é diferente, em estado relaxado, do material da barreira. Enquanto a espessura L_z for menor que uma certa espessura crítica, o parâmetro de rede no plano se ajusta ao parâmetro do material da barreira. O crescimento se mantém portanto coerente, sem surgimento de fraturas ou deslocções, mas cria-se uma tensão no plano do poço. Esta tensão biaxial usualmente é escrita como a soma de uma contribuição hidrostática e uma componente uniaxial na direção do crescimento³ \hat{z} . A estrutura de bandas do material do poço é corrigida pelos efeitos de tensão e tomada como ponto de partida para o cálculo dos níveis de elétron e buraco do poço. A tensão remove a degenerescência para os níveis de buraco leve e pesado. Desta forma os parâmetros necessários de partida são, as

energias de “band-gap” dos materiais, as discontinuidades das bandas de valência e de condução para buraco leve e pesado e as massas efetivas de elétron e buraco na direção \hat{z} e no plano. O primeiro passo do cálculo é a determinação dos níveis no poço para elétrons e buracos, determinados pelo Hamiltoniano:

$$H_{\text{w}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} + V_e Y\left(z_e^2 - \frac{L_e^2}{4}\right) + V_h Y\left(z_h^2 - \frac{L_h^2}{4}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_{e\perp}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{hc}^*} \nabla_{h\perp}^2 \quad \text{Eq. A1.1}$$

No qual m_i^* são as massas efetivas, V_e e V_h as discontinuidades nas bandas de condução e valência respectivamente e $Y(u)$ a função degrau.

Observamos que as coordenadas no plano não são acopladas com as coordenadas na direção do poço. Além disso é conveniente para cálculos posteriores descrever o problema no plano em função de coordenadas relativas e de centro de massa, definidas como:

$$\vec{\rho} = \vec{r}_{\perp,e} - \vec{r}_{\perp,h} \quad \vec{R}_{C.M.} = \frac{m_e^* \vec{r}_{\perp,e} + m_{\perp,h}^* \vec{r}_{\perp,h}}{m_e^* + m_{\perp,h}^*} \quad \text{Eq. A1.2}$$

A solução da equação A1.1 na direção \hat{z} determina as funções de onda nesta direção e os níveis de elétrons e buracos independentes. Estamos interessados em particular no primeiro nível de elétron E_{1e} e no primeiro nível de buraco pesado E_{1h} , que correspondem à transição de menor energia e que é opticamente ativa. A solução é da forma:

$$H_{Wz} \chi_{1e}(z_e) \phi_{1hh}(z_h) = (E_{1e} + E_{1h}) \chi_{1e}(z_e) \phi_{1hh}(z_h) \quad \text{Eq A1.3}$$

onde as energias são consideradas desde o fundo da banda de condução e de valência respectivamente. A diferença de energia entre os níveis calculados como pode-se ver na figura A1.1 é $E_{e1} + E_{hh1} + E_{InGaAs}$

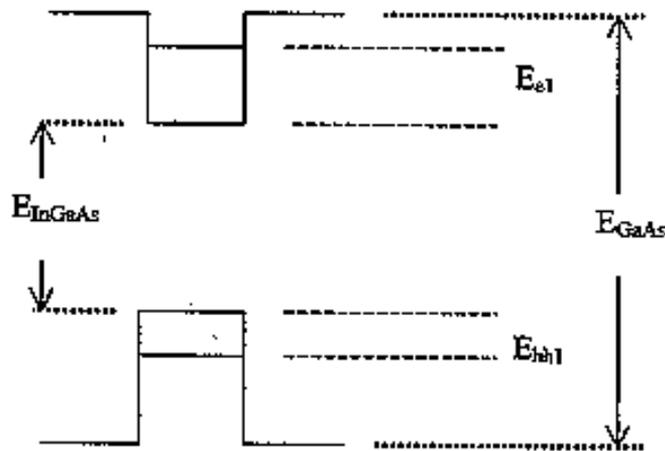


Figura A1.1 – Esquema dos níveis de energia para um poço quântico simples.

A introdução da interação Coulombiana entre elétron e buraco, agrega um termo H_C a mais ao Hamiltoniano H_W , escrito convenientemente em coordenadas relativas no plano:

$$H_C = -\frac{e^2}{\kappa \sqrt{(z_e - z_h)^2 + |\vec{\rho}|^2}} \quad \text{Eq. A1.4}$$

Este termo aumenta consideravelmente a complexidade das soluções. A aproximação mais amplamente difundida, considera o efeito deste termo adiabaticamente sobre as soluções obtidas sem interação Coulombiana, e se

baseia no fato do termo Coulombiano introduzir uma perturbação em energia da ordem de 10 meV ao cálculo de níveis de elétrons e buracos independentes (com separação de energia da ordem de 1 eV). Nesta aproximação a solução procurada tem a forma:

$$(H_W + H_C)\chi_{1c}(z_e)\varphi_{1vb}(z_h)F(\vec{\rho})e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{CM}} = \left(E_{1c} + E_{1h} - E_{bg} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M_{\perp}^*} \right) \chi_{1c}(z_e)\varphi_{1vb}(z_h)F(\vec{\rho})e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{CM}}$$

Eq. A1.5

Onde separamos as contribuições de energia cinética do centro de massa e energia de ligação do exciton. O potencial Coulombiano aparece nesta aproximação como o potencial efetivo:

$$V_{eff} = \iint \left(dz_e dz_h \frac{\chi_{1c}(z_e)\varphi_{1vb}(z_h)}{\sqrt{(z_e - z_h)^2 + |\vec{\rho}|^2}} \right)$$

Eq. A1.6

O problema então é resolvido variacionalmente. Em nosso caso estamos interessados nas soluções com simetria cilíndrica, estados tipo s opticamente ativos. A escolha mais natural para este problema é uma base tipo hidrogenóide, mas uma vez que este cálculo é utilizado posteriormente na presença de campo magnético, optamos por usar uma base Gaussiana. Comparação com outros cálculos de energia de ligação excitônica confirmam a precisão destes cálculos. Ao invés de uma única função Gaussiana, utilizamos uma expansão da função de onda numa base Gaussiana (não - ortogonal). Diagonalizando numericamente obtemos a energia de ligação do exciton e a função de onda correspondente.

$$F(\rho) = \frac{1}{\sqrt{\pi\lambda}} e^{-\frac{\rho^2}{2\lambda}} \quad \text{Eq. A1.7a}$$

$$F(\rho) = \sum \frac{c_i}{\sqrt{\pi\lambda_i}} e^{-\frac{\rho^2}{2\lambda_i}} \quad \text{Eq. A1.7b}$$

Ou seja, ao invés de tomar λ como parâmetro variacional, escolhemos uma base com um intervalo de λ_i , suficientemente amplo e determinamos os parâmetros variacionais c_i .

Os resultados da energia de transição do exciton 1s para diferentes concentrações de In, e larguras de poço obtidos a través deste cálculo é apresentado na figura A1.2.

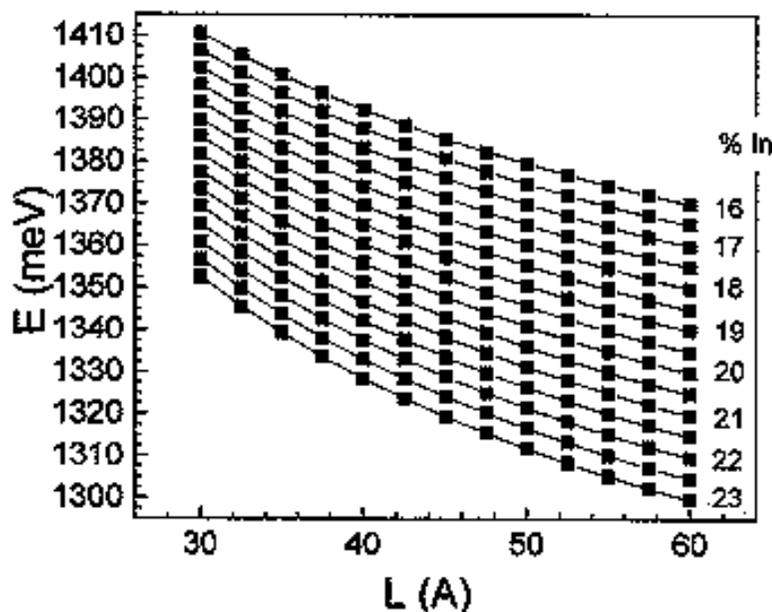


Figura A1.2 – Energia da transição do exciton $\epsilon 1-hh1$ para poços de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, em função da largura de poço para diferentes concentrações de In.

Com o modelo anterior, calculamos a energia de ligação e os estados de exciton livre, característica manifestada na forma de onda plana da função de onda associada o centro de massa. Os defeitos de interface, tanto em escala de micro como de macro-rugosidades introduzem efeitos de localização. Um modelo realista dos estados localizados, implica numa descrição detalhada da própria interface. Mas em muitos casos um modelo mais simples da interface permite entender a física básica de problemas reais. Com esse enfoque, calculamos a energia e os estados de menor energia de excitons localizados, representando os efeitos globais de localização mediante um único macrodefeito. O resultado da localização é medido então em termos da extensão da função de onda em coordenadas de centro de massa e no raio excitônico médio. A solução do problema segue o mesmo procedimento que para o exciton livre. Agregamos agora um termo adicional devido à presença do defeito, e escolhemos uma função variacional que contemple a localização do centro de massa:

$$\Psi(z_e, z_h, \vec{\rho}, \vec{R}_{C.M}) = \chi_{1c}(z_e) \phi_{1hh}(z_h) F(\vec{\rho}) G(\vec{R}_{C.M}) \quad \text{Eq. A1.8a}$$

$$G(\vec{R}_{C.M}) = \sum_i \frac{a_i}{\sqrt{\pi} \Gamma_i} e^{-\frac{R_{C.M}^2}{2\Gamma_i^2}} \quad \text{Eq. A1.8b}$$

O potencial de defeito é modelado da seguinte maneira: consideramos que existe uma região na qual o material do poço penetra substituindo o material

da barreira. Por ser de "band-gap" menor, isto criará uma região de potencial atrativo, produzindo o efeito de localização. O perfil geométrico dessa região pode ser escolhido de forma a facilitar os cálculos, pois não afeta essencialmente os resultados. No caso de um perfil Gaussiano os termos de potencial de defeito que devem-se incorporar ao Hamiltoniano do problema são dados por:

$$V_h^{def}(\vec{r}_h, z_h) = -V_h e^{-\frac{r_h^2}{2a^2}} e^{-\frac{z_h^2}{2b^2}} Y\left(z_h - \frac{L_z}{2}\right)$$

Eq. A1.9

$$V_e^{def}(\vec{r}_e, z_e) = -V_e e^{-\frac{r_e^2}{2a^2}} e^{-\frac{z_e^2}{2b^2}} Y\left(z_e - \frac{L_z}{2}\right)$$

onde a e b caracterizam a extensão lateral e a penetração do defeito na barreira. Depois da transformação para coordenadas relativas e de centro de massa obtém-se:

$$V_h^{def}(\vec{\rho}, \vec{R}_{C.M.}, z_e) = -V_h e^{-\left(\frac{m_e}{M_1}\right)^2 \frac{\rho^2}{2a^2}} e^{-\frac{R_{C.M.}^2}{2a^2}} e^{-\left(\frac{m_e}{M_1}\right) \frac{\vec{\rho} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{a^2}} e^{-\frac{z_h^2}{2b^2}} Y\left(z_h - \frac{L_z}{2}\right)$$

$$V_e^{def}(\vec{\rho}, \vec{R}_{C.M.}, z_e) = -V_e e^{-\left(\frac{m_{ht}}{M_1}\right)^2 \frac{\rho^2}{2a^2}} e^{-\frac{R_{C.M.}^2}{2a^2}} e^{-\left(\frac{m_{ht}}{M_1}\right) \frac{\vec{\rho} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{a^2}} e^{-\frac{z_e^2}{2b^2}} Y\left(z_e - \frac{L_z}{2}\right)$$

Eq. A1.10

O problema é então resolvido variacionalmente. Assumimos que a penetração da função de onda em \hat{z} na barreira é suficientemente pequena para não afetar as soluções do poço simples. Alguns resultados de energia de

ligação do éxciton ao defeito, em função do diâmetro do mesmo, são apresentados na figura A1.3, para diferentes concentrações de In e profundidade fixa (parâmetro b da equação A1.9) de 5 Å.

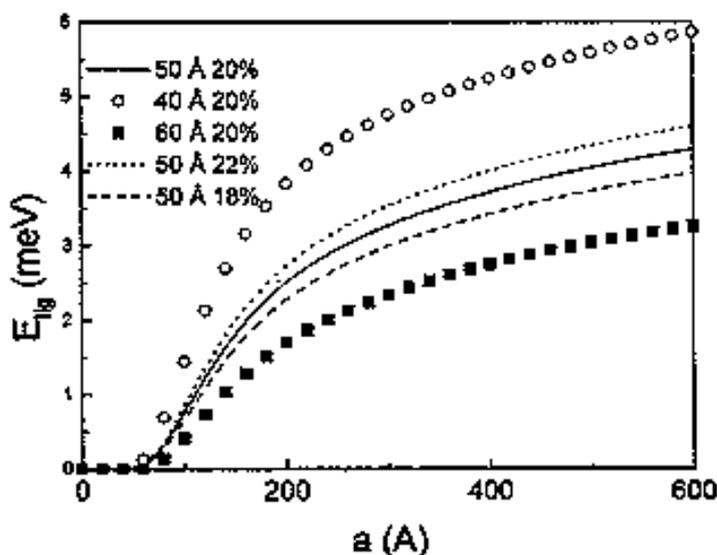


Fig. A1.3- Energia de ligação de éxciton a um defeito Gaussiano para uma profundidade fixa de 5 Å e diferentes concentrações de In. Cálculo para um poço de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, as diferentes concentrações de In usadas e a largura do poço são indicadas na figura.

Finalmente, usando o mesmo esquema de cálculo, com a mesma base variacional da equação A1.8, introduzimos no problema os termos correspondentes a um campo magnético de intensidade B uniforme aplicado na

direção \hat{z} . Utilizando o calibre simétrico, $\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B}$, o campo magnético é

introduzido no Hamiltoniano através do momento $\vec{\pi} = \vec{p} \pm \frac{e}{c} \vec{A}$ (cf. Equação 3.1).

Depois de algumas transformações de uma certa complexidade para coordenadas centro de massa e relativas, e uma transformação de calibre, o

problema se simplifica consideravelmente. O único termo remanescente cujos elementos de matriz não são identicamente nulos na base de simetria cilíndrica usada é:

$$H_B = \frac{e\hbar}{8\mu^*c^2} B^2 \rho^2 \quad \text{Eq. A1.11}$$

Equivalente a um potencial de confinamento parabólico bidimensional. Os resultados obtidos com este modelo foram discutidos no Capítulo 3.

Algumas simplificações feitas no cálculo do magneto-éxciton em presença do defeito apresentado anteriormente merecem ser discutidas. A função de onda variacional foi escolhida mantendo a dependência em z_c e z_h como se não fosse afetada pela presença do defeito. Uma escolha mais flexível, que admitisse uma maior penetração da função na barreira permitiria maiores energias de ligação ao defeito com defeitos menos profundos. Embora com isto poderiam-se obter parâmetros de defeitos mais realistas, não afetaria nossas conclusões fundamentais.

A escolha de um defeito Gaussiano, simplifica o problema numericamente. O fato de ser um potencial com simetria axial implica que estados de momento angular zero não se acopiam com estados de momento angular maior. Deste modo, os termos seguintes (equação A1.12), dependentes de B, não contribuem, mesmo em presença do defeito, ao valor esperado da energia^{83,84}.

$$H_L = i \frac{\hbar e B}{M_{\perp} c} (\hat{z} \times \vec{\rho}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_{c,m}} - i\hbar \frac{eB}{2c} \left(\frac{1}{m_c^*} - \frac{1}{m_{hl}^*} \right) (\hat{z} \times \vec{\rho}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{\rho}} \quad \text{Eq A1.12}$$

Em amostras reais, dependendo de vários fatores, como direção de crescimento, sabe-se que os defeitos podem apresentar geometrias diversas, nem sempre com simetria axial²⁰. No entanto, o estudo do magneto-exciton 2D puro mostra que estados de momento angular maior, estão a energias relativamente altas com relação ao estado 1s. Parece pouco provável portanto que este tipo de acoplamento altere apreciavelmente os resultados obtidos.

Finalmente devemos notar, que o defeito Gaussiano acopla coordenadas relativas e de centro de massa. Isto gera um efeito sobre a energia calculada que no caso considerado pode ser obtido analiticamente e é muito pequeno, justificando a separação de variáveis na função de onda. Defeitos realistas, poderiam talvez ter um efeito maior neste acoplamento, modificando a descrição simples de localização em termos de centro de massa e coordenadas relativas independentes.

APÊNDICE 2 – “UP-CONVERSION” UMA TÉCNICA PARA PLRT

Nesta seção faremos uma descrição sucinta do método de “up-conversion”, uma técnica para medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (PLRT). A montagem do atual laboratório de PLRT do Grupo de Propriedade Ópticas do Departamento de Estado Sólido, foi parte importante do nosso trabalho de Doutorado. Existem algumas revisões bastante completas sobre o assunto⁶⁵, portanto nosso interesse aqui é apresentar uma introdução geral para explicar as características básicas da montagem experimental. Antes de entrar nos detalhes específicos da técnica, faremos uma breve introdução discutindo outros métodos de medida de PLRT.

O surgimento de lasers pulsados, abriu uma enorme área de pesquisa em diversos campos como física, química e biologia⁶⁶. A possibilidade de tirar sistemas do equilíbrio opticamente e seguir sua posterior evolução incentivou a procura por pulsos cada vez mais curtos, para permitir o estudo de fenômenos da matéria em escalas temporais cada vez menores. O advento de lasers pulsados capazes de emitir pulsos de picosegundos ou até femtosegundos gerou a necessidade de criar técnicas de resolução temporal que permitissem explorar as possibilidades desses sistemas. Esse tipo de lasers operam em geral de forma repetitiva com frequências de emissão de pulsos que vão de kiloHertz até MegaHertz. Quando o sistema detetor pode aproveitar esta operação repetitiva, medidas com maior sensibilidade são possíveis.

Existem três técnicas amplamente difundidas para medidas de luminescência resolvida no tempo em escalas de pico- e femtosegundos: "streak-camera", contagem de fótons temporalmente correlacionados e "up-conversion". Embora tecnologicamente complexas, os princípios básicos destas técnicas são bastante simples.

O princípio da "streak - camera" é o mesmo que o do sistema representado na figura A2.1.

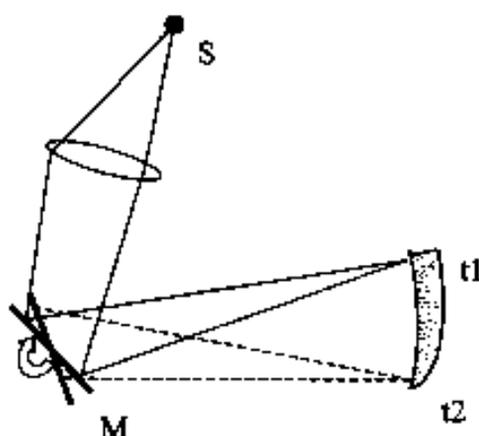


Figura A2.1 – Esquema que resume o princípio básico de operação de sistemas que conseguem resolução temporal a través de deslocamento espacial do sinal de interesse.

Um espelho M acoplado a um motor roda com velocidade conhecida, de forma que luz emitida pela fonte S a tempos posteriores aparece em posições espacialmente diferentes. No caso da "streak-camera", os fótons produzem elétrons num fotocátodo que são defletidos mediante um campo elétrico e incidem posteriormente sobre algum material de forma de produzir uma imagem. É a deflexão dos elétrons fotoemitidos que produz aqui a transdução tempo-posição espacial. A principal limitação na resolução temporal destes sistemas

está dada pela dispersão em velocidades iniciais dos elétrons emitidos. Projetos cuidadosos são necessários para minimizar esses efeitos, o que encarece bastante estes dispositivos. Outra limitação deste sistema é determinada pela resposta espectral dos fotocátodos disponíveis, que limita o uso destas câmaras à região do visível e o ultravioleta. A "streak-camera" pode ser projetada para operar em forma repetitiva a custo de perda de resolução temporal, impondo um limite da ordem de 10 ps. A maior vantagem da "streak-camera" está na sua alta sensibilidade e simplicidade de montagem.

Uma outra alternativa para medir emissão luminescente com alta resolução temporal é através de um sinal elétrico que habilita o detetor, indicando começo e fim do intervalo de leitura. Isto exige uma eletrônica rápida, sincronização do sinal elétrico com o pulso de excitação e resposta rápida do detetor. Este é o fundamento do método de contagem de fótons temporalmente correlacionados. Este sistema em conjunto com fotomultiplicadores de resposta rápida, tem resolução temporal limitada a aproximadamente 10 ps quando associada a cuidadosos métodos de deconvolução.

Finalmente, o método de "up-conversion" baseia-se na idéia de isolar um faixa temporal estreita no detetor, permitindo a passagem do sinal óptico de interesse para o detetor apenas durante dito intervalo, mediante um obturador. Para tempos de resposta da ordem de picosegundos requerem-se obturadores controlados opticamente. Explorando as características inerentes dos pulsos ultracurtos (i. e.: altos campos elétricos associados), é possível induzir efeitos ópticos não-lineares na matéria, que podem ser usados para tais fins. Entre os

muitos efeitos, o de "up-conversion" ou soma de frequências tem se mostrado particularmente adequado para medidas de luminescência resolvidas no tempo.

O componente básico deste sistema, é um cristal não-linear. Quando dois feixes ópticos incidem nele, se tem na saída do cristal (além dos feixes incidentes e outras ordens) um terceiro feixe cuja frequência é soma das frequências dos feixes incidentes. O sinal de soma de frequências é permitido para uma certa configuração espacial dos feixes incidentes em relação ao cristal não-linear. O "obturador" que mostramos na figura A2.2 consiste então no cristal não-linear e de uma grade de difração, sendo controlado por um pulso laser de bombeio de largura Δt e frequência ν_p . O sinal óptico que se quer medir tem frequência ν_{IR} . A grade de difração dispersa a radiação incidente, focalizando sobre a fenda de saída S_2 apenas a radiação de frequência $\nu_S = \nu_p + \nu_{IR}$. Desta forma, o único sinal que chega ao detetor é aquele gerado durante o intervalo Δt , e que é proporcional ao sinal que queremos medir e ao pulso de bombeio. Observamos que o tempo de resposta do detetor não limita a resolução temporal deste sistema e que ele admite operação repetitiva. Na figura A2.3 podemos ver o esquema básico desta técnica. O pulso gerado pelo laser é dividido em dois, sendo que uma parte é usada para excitar a amostra e a outra como pulso de controle, chamado também de bombeio. No mesmo ponto do cristal incidem o sinal de luminescência e o pulso de bombeio. Aumentando o caminho óptico deste último com relação ao pulso de excitação deslocamos a janela temporal ($\tau = \Delta d/c$) medida pelo detetor, de modo que é possível seguir a evolução da luminescência ao longo do tempo. Pode-se notar, que a resolução

temporal do sistema está basicamente determinada pela largura temporal dos pulsos de excitação e de bombeio.

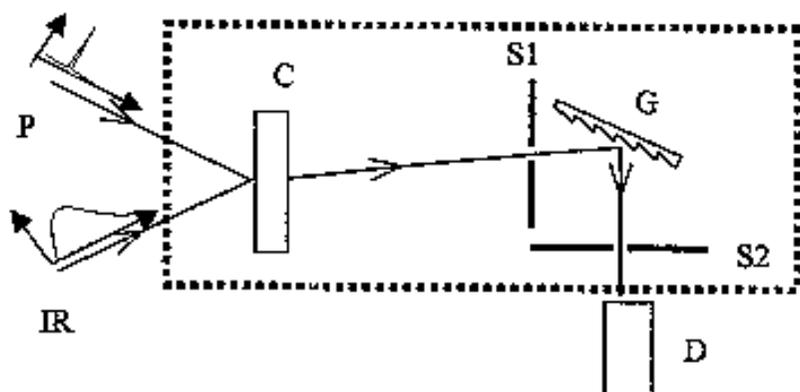


Figura A2.2 – Esquema de funcionamento do princípio da técnica de “up-conversion”. Os feixes de bombeio (P) e a emissão (IR) são misturados no cristal não linear (C). Só no intervalo temporal em que ambos estão presentes se produz sinal de frequência soma. Como a grade de difração G está orientada para focalizar na fenda de saída S2 esta frequência, o sinal que chega ao detector corresponde ao tempo em que ambos sinais (P e IR) estiveram presentes no cristal.

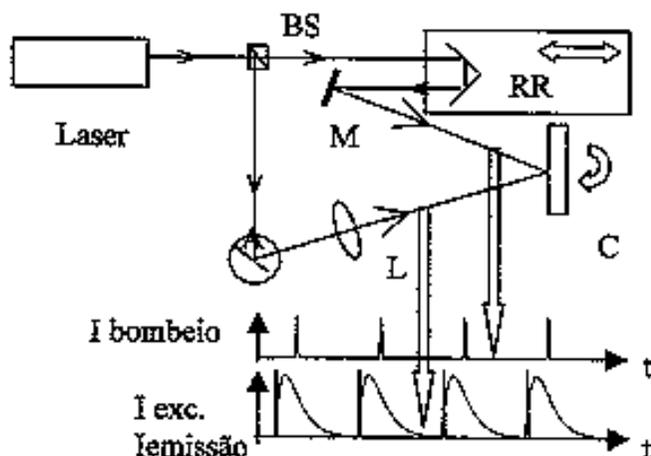


Figura A2.3 – Esquema básico para operação repetitiva da montagem de “up-conversion”. O pulso laser é separado no divisor de feixes BS, o pulso de bombeio passa pelo retrorefletor RR que é montado sobre um estágio de traslação de forma de controlar o caminho óptico. O outro feixe incide sobre a amostra A cuja emissão é focalizada pela lente L. Nos gráficos podem-se ver vários ciclos de operação do sistema.

Para uma melhor compreensão do método e as complicações práticas associadas a ele, faremos agora uma descrição do processo de soma de frequências ou "up-conversion". Este efeito ocorre em cristais sem simetria de inversão e vem da contribuição quadrática do campo elétrico à polarização. Para que a eficiência de "up-conversion" seja máxima, devem ser satisfeitas as chamadas condições de casamento de fases, associadas à conservação de energia e de momento dos fótons dentro do cristal, dadas por:

$$\nu_S = \nu_P + \nu_{IR} \quad (a)$$

$$\vec{k}_S = \vec{k}_P + \vec{k}_{IR} \quad (b)$$

Eq. A2.1

Onde ν corresponde a frequência, \vec{k} é número de onda e os índices P , S e IR, correspondem aos sinais de bombeio, de soma e emissão respectivamente.

$$\frac{n_s}{\lambda_s} \hat{S} = \frac{n_p}{\lambda_p} \hat{P} + \frac{n_{IR}}{\lambda_{IR}} \hat{IR} \quad (c)$$

A primeira equação determina a frequência do fóton gerado. A segunda pode ser reescrita como em A2.1c mostrando explicitamente sua dependência dos índices de refração. Nesta equação λ corresponde aos comprimentos de onda e n aos índices de refração. Pode-se ver que para que a "up-conversion" seja eficiente deveram-se verificar estas duas relações envolvendo os índices de refração, os comprimentos de onda e as direções de propagação de cada feixe. Para um feixe que se propaga num cristal de baixa simetria, o índice de refração depende da direção de propagação e da polarização do feixe⁸⁷. Assim, é

possível que as equações A2.1 sejam satisfeitas simultaneamente só para uma certa configuração espacial dos feixes incidentes e do cristal não-linear. Esta imposição na geometria da montagem, pode ser explorada como forma de obter conversão seletiva para uma determinada energia. Geralmente a emissão que pretende-se resolver temporalmente, abrange uma faixa espectral relativamente ampla. As diferentes componentes espectrais chegam ao cristal provenientes da amostra e as condições para "up-conversion" só serão satisfeitas para uma destas componentes. Podemos ajustar a geometria do sistema, variando a posição do cristal ou dos feixes incidentes de modo a conseguir casamento de fases para outra componente espectral, o que permite uma varredura da emissão em energia.

Uma configuração muito conveniente do ponto de vista experimental, usada na nossa montagem, vale-se de um cristal uniaxial, com os dois feixes incidentes no plano horizontal e o eixo óptico do cristal pertencente a este plano. As direções de propagação dos feixes incidentes estão fixas espacialmente formando um ângulo determinado pelas restrições práticas da montagem (em geral a maior eficiência de conversão se consegue para ângulos pequenos). O cristal pode ser rodado com respeito ao eixo vertical mediante um motor acoplado. Variando assim a posição angular do cristal é possível obter a condição de casamento de fases para o comprimento de onda do feixe de bombeio e a componente espectral de interesse da emissão da amostra, que determinam o comprimento de onda do sinal convertido. Para aumentar a resolução espectral do sistema, usa-se um espectrômetro na saída do cristal fixo

no comprimento de onda do sinal convertido, e o sinal que chega ao detetor é resolvido temporal e espectralmente. Assim, se mantivermos fixos o cristal e o espectrômetro e variarmos o caminho óptico do feixe de bombeio obtemos uma varredura temporal do sinal de luminescência a uma dada energia. Numa segunda opção de medida neste sistema podemos fixar o caminho óptico do feixe de bombeio e variar a posição angular do cristal e do espectrômetro coordenadamente. Obtemos então o espectro de emissão a um certo tempo fixo posterior à excitação.

O cristal escolhido dependerá da região espectral de interesse e da resposta temporal desejada, pois a eficiência de conversão varia para diferentes cristais em diferentes regiões de energia. Em geral um aumento da eficiência de conversão está associada a uma perda de resolução temporal.

A técnica de "up-conversion", além da vantagem da resolução temporal limitada basicamente pela largura do pulso, é particularmente útil quando a região espectral de interesse está no infravermelho. Os fótons "up-convertidos" tem nesse caso frequências correspondentes à região do azul e do ultravioleta, onde existem fotomultiplicadoras com excelente sensibilidade. Isto é muito importante, pois uma das limitações intrínseca à técnica é o baixo nível do sinal de saída. Sendo um processo não linear, mesmo em condições ótimas a eficiência do processo de soma de frequências é baixa, limitando a sensibilidade alcançável. Aumentando a espessura do cristal utilizado pode-se aumentar a eficiência de conversão, mas perde-se resolução espectral. Além disso, a maior

espessura gera um aumento global da eficiência, aparecendo na saída do cristal componentes espectrais que estão ligeiramente fora do casamento de fases.

Uma das limitações mais importantes do método está na dificuldade de medidas com excitação quase-ressonante (emissão com energia quase igual que a de excitação) a tempos muito curtos. O pulso de excitação que chega a amostra, sofre sempre reflexão e espalhamento ressonante nesta. Esta luz espalhada, que segue o mesmo caminho óptico que a luz emitida pela amostra é geralmente várias ordens de magnitude maior, de modo que não é possível distinguir uma de outra a tempos curtos no caso de emissão ressonante. A tempos longos após a excitação, os processos de espalhamento decaem e o que resta é só o sinal de emissão luminescente.

Além do processo de conversão mencionado entre o feixe de bombeio e a emissão da amostra, que chama-se de conversão cruzada, existem os processos de auto-conversão, ou seja, geração de fótons de frequência dobrada de um único feixe. Ocasionalmente, a posição angular do cristal para casamento de fases da conversão cruzada de interesse, pode estar próxima da correspondente para o processo de auto-conversão. No caso do feixe de bombeio, cuja intensidade é muito maior que a dos outros sinais, esta mistura introduz problemas práticos complicados na medição.

Levar os conceitos antes mencionados à prática, exige montagens experimentais complexas. Para um máximo aproveitamento da emissão luminescente da amostra no processo de soma de frequências deve-se conseguir focalizá-la no cristal tanto quanto possível, aumentando a energia por

unidade de área. Um outro fator importante na prática é o grau de coincidência entre os feixes de bombeio e de emissão no cristal. A estabilidade mecânica da montagem às vibrações torna-se crítica para uma diminuição do ruído.

Existem atualmente variantes desta técnica, como "up-conversion" de duas cores, na qual o feixe de bombeio é convertido em frequência (usualmente dobrado) para evitar os problemas mencionados em medidas de excitação ressonante.