



Graciely Elias dos Santos

Acoplamento em estruturas híbridas:

Poço e pontos quânticos

Campinas

2014



UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

Departamento de Física da Matéria Condensada

Acoplamento em estruturas híbridas: Poço e Pontos Quânticos

Graciely Elias dos Santos

Orientadora: Prof. Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil

Dissertação apresentada ao Instituto de física Gleb Wataghin para obtenção do título de mestre em Física.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna Graciely Elias dos Santos e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, Agosto de 2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

Sa59a	Santos, Graciely Elias dos, 1986- Acoplamento em estruturas híbridas : poço e pontos quânticos / Graciely Elias dos Santos. – Campinas, SP : [s.n.], 2014. Orientador: Maria José Santos Pompeu Brasil. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin. 1. Semicondutores. 2. Pontos quânticos. 3. Nanoestrutura. I. Brasil, Maria José Santos Pompeu, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.
-------	---

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Coupling in hybrid structures : quantum well and dots

Palavras-chave em inglês:

Semiconductors

Quantum dots

Nanostructures

Área de concentração: Física

Titulação: Mestra em Física

Banca examinadora:

Maria José Santos Pompeu Brasil [Orientador]

Evaldo Ribeiro

Lázaro Aurélio Padilha Junior

Data de defesa: 29-08-2014

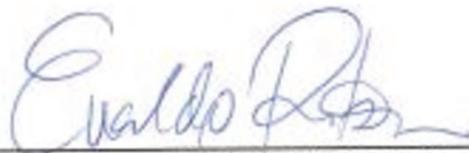
Programa de Pós-Graduação: Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GRACIELY ELIAS DOS SANTOS – R.A. 134032 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 29 / 08 / 2014.

COMISSÃO JULGADORA:



Profa. Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil
Orientadora da Candidata - DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Evaldo Ribeiro – DF/UFPR



Prof. Dr. Lázaro Aurélio Padilha Junior – DEQ/IFGW/UNICAMP

Resumo

Neste trabalho estudamos o efeito de acoplamento eletrônico entre duas estruturas quânticas com uma separação variável entre elas. Utilizamos como base para este estudo um poço quântico de GaAs/AlGaAs e pontos quânticos de GaSb/AlGaAs. Uma característica particular desta estrutura é que os pontos quânticos GaSb/AlGaAs apresentam interfaces do tipo-II, onde apenas os buracos ficam confinados nos pontos de GaSb, enquanto os elétrons permanecem na barreira de AlGaAs próximos aos pontos quânticos devido à atração Coulombiana. De maneira geral, um poço de GaAs com barreiras de AlGaAs possui interface do tipo-I, confinando ambos os portadores, elétrons e buracos. No entanto, escolhendo uma espessura apropriada para o poço, é possível projetar uma estrutura onde os portadores fiquem confinados em camadas distintas: elétrons no poço de GaAs e buracos nos pontos de GaSb. Nosso trabalho se baseia em estruturas deste tipo, incluindo amostras com separações diferentes entre o poço e os pontos quânticos. Estas amostras serviram de base para estudarmos o acoplamento entre as funções de onda dos portadores separados espacialmente. As amostras estudadas foram crescidas por Epitaxia de Feixe Molecular (MBE) com diferentes espessuras da camada de separação (10, 5 e 2 nm) entre o poço e os pontos, incluindo uma amostra de referência que contém apenas um plano de pontos quânticos.

Realizamos um estudo sistemático das propriedades ópticas destas estruturas através de medidas de fotoluminescência, analisando parâmetros como a temperatura da amostra, a potência e a energia da excitação, além de medidas com resolução temporal. Nossos resultados mostraram que a espessura da camada de separação é um parâmetro crucial que afeta criticamente o *overlap* entre as funções de onda e o tempo de vida dos portadores na amostra. Este tipo de controle pode ser interessante para estudar questões de física fundamental e para projetar dispositivos onde seja necessário controlar parâmetros como a eficiência óptica e o tempo de vida dos portadores.

Abstract

In this work we studied the electronic coupling between two quantum structures with a varying space-layer between them. The base for this study is a GaAs/AlGaAs QW and GaSb/AlGaAs QDs. One particular feature of this structure is that the QD system exhibits a type-II interface where only holes are confined in the GaSb dot, whereas the electrons remain in the AlGaAs barrier surrounding the dot due to their Coulombic attraction. The GaAs/AlGaAs QW exhibits type-I interface, confining both carriers, electrons and holes. However, by choosing an appropriate thickness for the QW it is possible to design a structure in order to localize both carriers in different structures: electrons on GaAs QW and holes in GaSb QDs. These samples are the base to study the carrier wavefunctions when they are spatially separated. Samples were grown by Molecular Beam Epitaxy with different space-layer thicknesses (10, 5 and 2 nm) separating the GaSb dot layer and the GaAs well, including a reference sample consisting solely of a GaSb dot layer.

We studied systematically the optical properties of this system performing photoluminescence measurements, by changing parameters as sample temperature, power and energy excitation as well time resolved measurements. Our results shown that the space layer thickness is a crucial parameter that strongly affects the spatial localization of the carriers in our structure. It can, therefore, be used to control the optical properties of the structure, such as carrier wavefunction overlap and radiative recombination time. The results show this overlap control may be interesting for fundamental physics studies and to design devices where controlling optical efficiency and carrier lifetimes are essential

Sumário

Resumo	vi
Abstract	vii
1 Introdução	1
2 Fundamentos teóricos	
2.1 Estrutura de bandas de materiais semicondutores.....	5
2.2 Heteroestruturas semicondutoras.....	8
2.3 Interfaces.....	12
2.4 Éxciton.....	13
2.5 Processos ópticos.....	14
2.6 Regras de seleção para transições ópticas.....	15
2.7 Equações de taxa.....	17
2.8 Efeitos da densidade de portadores.....	19
2.9 Efeitos da temperatura.....	25
3 Amostras e Técnicas Experimentais	
3.1 Crescimento das amostras.....	27
3.2 Estruturas.....	30
3.3 Montagens Experimentais	
3.3.1 PL-CW.....	32
3.3.2 PLE.....	34
3.3.3 PLRT.....	35

4 Resultados e discussão	38
4.1 Fotoluminescência Resolvida no Tempo - PLRT	40
4.2 Fotoluminescência CW vs Temperatura.....	50
4.3 Fotoluminescência CW vs Potência de excitação	58
4.4 Fotoluminescência de excitação - PLE	64
5 Conclusões	68
Referências Bibliográficas	72
Apêndice	75

“Tente penetrar, com os nossos meios limitados, os segredos da natureza. Você vai descobrir que, por trás de todas as concatenações discerníveis, há algo sutil, intangível e inexplicável. A veneração a essa força que está além de tudo o que podemos compreender é a minha religião. Até certo ponto, de fato, eu sou religioso!”

Albert Einstein

Agradecimentos

Agradeço à professora Maria José Brasil por me aceitar como sua estudante e pela paciência e dedicação com que me orientou.

Agradeço ao professor Fernando Iikawa pelas discussões e pela ajuda com os experimentos.

Ao professor Jose A. Brum, pelas motivadoras listas de Semicondutores, pelos conselhos acadêmicos, por seu exemplo de ética e dedicação e por sempre estar disposto a me ajudar a entender conceitos básicos de física!

Ao professor Odilon D. D. Couto Jr. pelas discussões sobre o trabalho.

Ao professor Antonio Rubens Brito, pelas empolgantes conversas depois das aulas de Mecânica Quântica, pelo exemplo de solidariedade, dedicação e especialmente pela amizade desenvolvida neste período!

Ao Miguel Balanta, meu colega de laboratório e amigo pessoal, que me ajudou nas medidas (noturnas ou não) e por me aguentar cantando o hino nacional e o cd inteiro do Queen enquanto fazíamos nossas medidas (Qual a resposta para todas as perguntas do mundo? Manganês no GaAs, obviamente!). Obrigado também pelo carinho com que você e a Tereza me receberam quando eu cheguei aqui. Vocês foram como uma família pra mim!

Ao Milton Tanabe pela ajuda com todos os experimentos no laboratório. Agradeço também pela amizade sincera, pela companhia quase mensal nos “sushis” de Campinas e por me ouvir cantando “Iassa-ssá” quase todo dia!

Aos funcionários da oficina mecânica e da criogenia pela ajuda no decorrer do trabalho.

Aos colegas de curso, em especial ao Julio, Lucas e Thiago. O começo do mestrado foi um período muito difícil e eu não teria continuado se não fosse o apoio e cuidado de vocês. Muito obrigada por tudo, meninos! (e também ao Julio e ao Thiago por me levarem pelos caminhos obscuros de “Vegas”).

Aos demais colegas de laboratório: Allan (pela amizade, pelas longas conversas e pelas deliciosas homemade beers! Você deveria ter descido daquela sala antes!), Angela, Priscila, Cheo, Iram e Emílio (por me motivar sempre e me ensinar um pouco sobre como as coisas funcionam).

Aos colegas da sala de estudos do DFMC e do DFA pelos almoços e divertidos churrascos!

Aos colegas e amigos do grupo de estudo bíblico pelo carinho com que me acolheram. Eu não fui a melhor “estudante”, mas eu aprendi lições que carregarei para a vida toda! Muito obrigada!!

Às meninas que dividiram casa comigo na moradia, por aguentar minha bagunça.

Às queridas Fernanda e Terumi (“Você quer pegar o ônibus das 23:10 hrs, Terumi?”) pelos momentos muito agradáveis e pelo bolo de cenour.. oops, laranja no meu aniversário!

Aos funcionários do DFMC: Oswaldo, Emília e Carmen pela gentileza com que sempre me atenderam e pelas deliciosas guloseimas na copa!

Aos funcionários da CPG, em especial ao Armando que me acompanhou durante o período do mestrado, sempre com muita gentileza e simpatia!

Aos colegas e amigos que conheci na Unicamp pelas conversas agradáveis!

Aos professores do IFGW, em especial aos professores do DFMC, pelas conversas de física e política, que também foram importantes na minha formação.

Ao professor Evaldo Ribeiro, meu orientador de iniciação científica na UFPR, pela amizade, apoio, conselhos, por estar presente na minha banca avaliadora e por ser um dos meus maiores referenciais.

À minha família: minha mãe Edna, minha irmã Patricia e em especial ao meu papito Nerve-ton que nunca mediu esforços em me ajudar e me apoiar, muitas vezes passando um período “apertado” para que eu pudesse estudar! Eu devo tudo a você, papito! Eu amo muito vocês! Também agradeço aos meus tios queridos, Isaías e Lilu por sempre me apoiarem e por me trazerem muita alegria com meus priminhos, Bia e João.

Finalmente, à Capes pelo suporte financeiro, ao IFGW e à Unicamp!

Capítulo 1

Introdução

O estudo de estruturas de baixa dimensionalidade tem atraído grande interesse nas últimas décadas, tanto do ponto de vista fundamental [1] quanto em aplicações em diversos dispositivos ópticos e/ou eletrônicos [2,3]. Apesar de estruturas baseadas em silício ainda serem predominantemente utilizadas na tecnologia de informação [4-6], o desenvolvimento de técnicas de crescimento epitaxial permitiu a fabricação de amostras de alta qualidade e precisão de número de camadas. O aperfeiçoamento dos sistemas de crescimento levou à realização de estruturas como os poços (“Quantum Wells” – QWs), fios (“Quantum Wires” – QWWs), e pontos quânticos (“Quantum Dots” – QDs), capazes de confinar portadores em, respectivamente, uma, duas e três direções espaciais [7,8]. Desta forma, heteroestruturas baseadas principalmente em semicondutores do grupo III-V como o GaAs, tornaram-se bastante importantes nos últimos anos em pesquisas de física fundamental para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas específicas, incluindo a área de lasers semicondutores [3,9,10].

Em particular, nosso trabalho tem como foco estruturas baseadas em QDs auto-organizados. Estes sistemas tem se mostrado bastante interessantes para estudo de física fundamental devido a características como uma forte localização dos portadores em três dimensões e o aumento da energia de ligação dos éxcitons confinados, além de exibirem grande potencial para aplicações em dispositivos como lasers [11,12] e detectores [13].

Um parâmetro fundamental para as heteroestruturas semicondutoras em geral é o alinhamento das bandas de condução e valência dos materiais envolvidos na heteroestrutura, conhecido como “*band-offset*”. Em heteroestruturas com alinhamento de bandas do tipo-I, o mínimo de potencial tanto para elétrons como para buracos corresponde ao mesmo material. Um exemplo típico de QDs com alinhamento de bandas do tipo I é o sistema de InAs/GaAs [11] que tem sido bastante estudado nos últimos anos. Como neste tipo de estrutura os pares de elétron-buraco criados nos QDs ficam confinados

na mesma região espacial, eles apresentam tempos de vida relativamente curtos da ordem de centenas de ps [14,15]. Já nas heteroestruturas com alinhamento de bandas do tipo-II, o mínimo de potencial para cada tipo de portador, elétrons e buracos, acontece em materiais distintos. De modo que, por exemplo num QD com estruturas de bandas do tipo II, apenas um dos portadores fica confinado no QD, enquanto que o outro permanece na barreira. Mas se o QD estiver ocupado com um portador, o outro portador que permanece na barreira acaba se localizando próximo ao QD devido à atração coulombiana entre eles. A separação espacial dos elétrons e buracos em diferentes materiais leva a uma recombinação espacial indireta, resultando em tempos de vida relativamente longos quando comparados com estruturas com interfaces do tipo-I. Outra característica típica destes sistemas é um significativo deslocamento da banda de emissão para maiores energias com o aumento da potência de excitação devido ao tipo de confinamento gerado pela atração coulombiana do portador que permanece na barreira [16,17].

Nanoestruturas com alinhamento de bandas do tipo II são interessantes tanto do ponto de vista de física fundamental quanto do ponto de vista tecnológico. A separação espacial de elétrons e buracos e o confinamento de apenas um tipo de portador numa região espacial implicam numa configuração bastante distinta de estruturas com interfaces do tipo I. Isto permite o estudo de efeitos físicos particulares como o desbalanço das componentes de atração-repulsão coulombiana dos portadores. Além disso, os longos tempos de recombinação em estruturas do tipo II podem ser especialmente interessantes para algumas aplicações tecnológicas, tais como dispositivos de armazenamento de carga e memórias ópticas.

Nosso trabalho se baseia no sistema GaSb/AlGaAs. Em QDs e QWs de GaSb com barreiras de AlGaAs, os buracos ficam confinados na camada de GaSb enquanto que os elétrons permanecem nas barreiras de GaAs, localizados apenas pela atração coulombiana aos buracos presentes nas estruturas [18,19]. A forte localização do buraco nas camadas de GaSb [20] (*band-offset* da banda de valência estimado em um valor da ordem de ~ 450 meV) e tempos de vida dos portadores de algumas dezenas de ns [19] resultaram em propostas recentes de aplicação deste sistema em dispositivos de armazenamento de carga a temperatura ambiente [21].

Em nossas estruturas, os QDs estão acoplados com um QW de GaAs/AlGaAs [22,23]. Estruturas baseadas em QDs e QWs acoplados já foram propostas, por exemplo, como

base para realizar a injeção de portadores via efeito túnel de um grande reservatório (QW) para os QDs [24,25]. O acoplamento entre essas estruturas pode ser controlado variando a distancia entre o QW e o QD [25]. No caso dos compostos baseados em Sb, um trabalho recente utilizando um sistema híbrido de QW de InGaAs/GaAs e QDs de GaSb/GaAs foi utilizado para melhorar a performance de células solares [26]. Considerando os valores de *band-offset* entre os materiais que compõem nosso sistema e as dimensões escolhidas para nossas estruturas, o estado de menor energia para os elétrons é o nível fundamental do QW de GaAs e o estado de menor energia para buracos é o nível fundamental do QD de GaSb. Assim, com este tipo de estrutura podemos controlar a separação espacial dos elétrons e dos buracos em nossas amostras variando a espessura da barreira de AlGaAs que separa o QW e os QDs. As amostras investigadas foram crescidas por MBE (“Molecular Beam Epitaxy”) numa colaboração com o grupo de crescimento da Dra. Diana L. Huffaker do Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade da Califórnia, Los Angeles, EUA.

Utilizamos diversas técnicas de espectroscopia óptica para analisar o acoplamento eletrônico neste sistema, incluindo fotoluminescência no regime contínuo (PL-CW) e resolvido no tempo (PLRT) e fotoluminescência de excitação (PLE). Apresentaremos os resultados obtidos com as diversas técnicas experimentais para um conjunto de amostras com diferentes separações entre o QW e os QDs, analisando o efeito de parâmetros como a potência de excitação e a temperatura do sistema.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma:

No capítulo 2 discutimos os fundamentos teóricos de heteroestruturas e propriedades ópticas necessárias para analisar os resultados experimentais deste trabalho.

No capítulo 3 apresentamos a estrutura das amostras e informações a respeito de seu crescimento. Também neste capítulo são descritas as técnicas experimentais utilizadas no trabalho.

No capítulo 4 apresentamos os resultados experimentais e a discussão dos dados obtidos, incluindo as medidas de PL-CW em função da temperatura e potência de excitação, PLRT e PLE.

No capítulo 5 apresentamos as principais conclusões deste trabalho e perspectivas desta linha de pesquisa.

Capítulo 2

Introdução Teórica

Neste capítulo apresentamos conceitos fundamentais sobre heteroestruturas semicondutoras, propriedades ópticas e técnicas experimentais que serão utilizadas neste trabalho.

2.1 Estrutura de bandas de materiais semicondutores

Um semicondutor perfeito, sem impurezas e defeitos, é um sólido formado por ligações covalentes que possui sua banda de valência (BV) completamente preenchida e sua banda de condução (BC) vazia a temperatura do zero absoluto. As estruturas estudadas neste trabalho são formadas por semicondutores do grupo III-V, incluindo camadas de GaAs, GaSb e AlGaAs. Tomemos como exemplo característico o semicondutor GaAs. A configuração eletrônica dos átomos de Ga e As são:

Ga (31): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$

As (33): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$

Os 8 elétrons das camadas mais externas disponíveis para participar das ligações químicas (3 do Ga e 5 do As) originam-se de orbitais com simetria tipo s ou tipo p que se hibridizam formando ligações covalentes tetraédricas entre um tipo de átomo (Ga) e seu vizinho mais próximo (As). A combinação linear desses orbitais produz dois níveis: um ligante e um antiligante. Como um cristal é constituído por um grande número de células unitárias, os orbitais ligante e antiligante formam bandas quase contínuas de energia.

Os orbitais do tipo s ligante tem energias menores e são ocupados por dois elétrons com spins opostos por célula unitária. Os seis elétrons restantes ocupam os orbitais p

ligante. A 0 K, a banda originada pelos orbitais ligante denominada banda de valência (BV) está completamente preenchida, enquanto que as bandas originadas pelos orbitais antiligantes estão vazias, formando a banda de condução (BC). Estas duas bandas, condução e valência, são separadas por um intervalo de energias proibidas, denominado *gap*.

O GaAs possui *gap* direto, sendo que a banda de condução possui simetria Γ_6 e a banda de valência é degenerada em torno de $k = 0$ (ponto Γ) formando um sexpleto. Entretanto, ao considerar a interação spin-órbita, essas bandas tem sua degenerescência quebrada, resultando em um quadrupletto com simetria $\Gamma_8 \left(J = \frac{3}{2} \right)$ e um dubletto com simetria $\Gamma_7 \left(J = \frac{1}{2} \right)$. Os estados em Γ_8 dão origem a duas bandas: $m_j = \pm \frac{3}{2}$, denominada de buracos pesados (“*Heavy Hole*” – HH) e $m_j = \pm \frac{1}{2}$ denominada buracos leves (“*Light Hole*” – LH).

As dispersões de energia em torno do ponto Γ ($k = 0$) das bandas de condução e de valência podem ser descritas numa aproximação parabólica como:

$$E_e = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \quad (\text{banda de condução}) \quad (2.1)$$

$$E_{hh} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh}^*}, \quad (\text{buracos pesados})$$

(2.2.a)

$$E_{lh} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}^*}, \quad (\text{buracos leves})$$

(2.2.b)

onde consideramos o zero de energia como sendo o topo da BV, sendo que E_g é a energia de *gap* do semiconductor, e m_e^* , m_{hh}^* e m_{lh}^* correspondem à massa efetiva de elétrons na

banda de condução, de buracos pesados e leves na banda de valência, respectivamente. Nesta aproximação os potenciais cristalinos diferentes aos quais os elétrons estão sujeitos nestas bandas são representados pelos tensores massa efetiva, m_c^* e m_v^* . A denominação das bandas de buracos leves e pesados se baseia no fato que a banda de buracos leves possui massa efetiva menor que a banda de buracos pesados. [27]

Efeitos como a aplicação de uma tensão biaxial em um semiconductor modifica suas bandas de energia e seu *gap*, quebrando a degenerescência do buraco pesado e do buraco leve, como ilustrado na figura 2.1 [27,28].

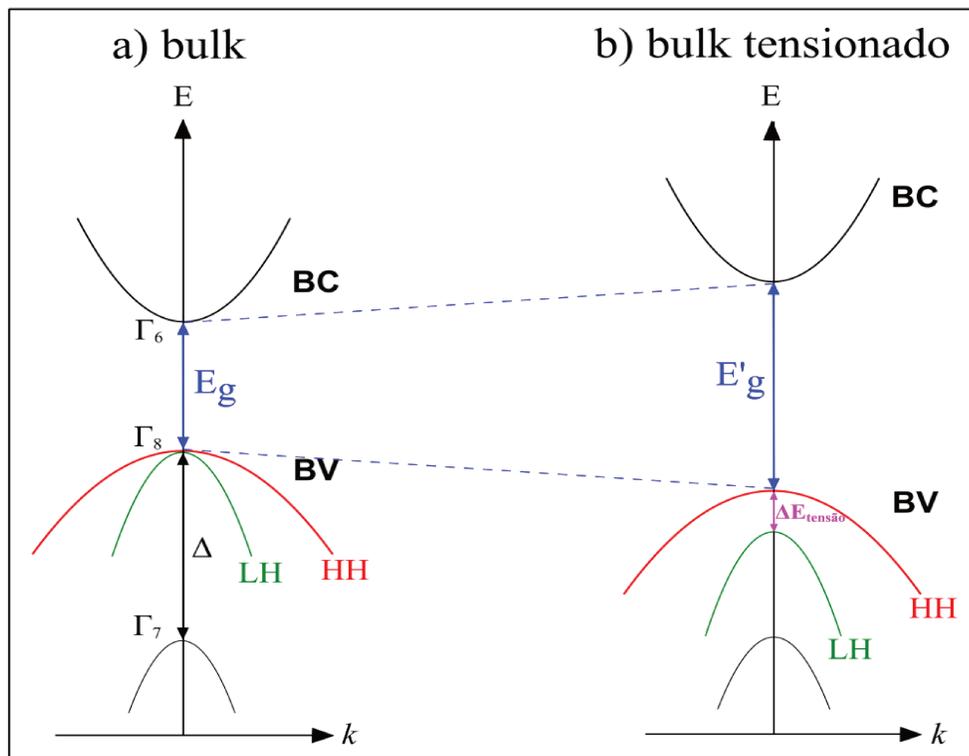


Fig. 2.1: a) Diagrama da estrutura de bandas típica de um semiconductor III-V em torno de $k = 0$. A banda de condução (BC) possui simetria do tipo s e é representada por Γ_6 . A banda de valência (BV) possui simetria do tipo p com quatro bandas degeneradas em Γ_8 , denominadas buraco pesado (HH) e buraco leve (LH); a banda Γ_7 é separada devido à interação spin-órbita (Δ). b) BC e BV quando uma tensão biaxial é aplicada, onde a degenerescência do HH e LH é quebrada.

Dos materiais estudados neste trabalho, o $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ é um material semiconductor com constante de rede muito próxima a do GaAs, entretanto, com gap de energia maior. O “x” na expressão do AlGaAs é um número entre 0 e 1 que indica a quantidade de alumínio adicionada nesta liga, pois ela pode ser descrita como parâmetros efetivos ponderados do GaAs e o AlAs. O AlAs possui gap indireto, entretanto, para concentrações $x < 0,4$ seu gap ainda é direto.

A introdução seletiva de impurezas controladas química e espacialmente em semicondutores é vital para a realização de dispositivos semicondutores. Durante o processo de crescimento do material semiconductor, impurezas não-intencionais são adicionadas, entretanto, sua quantidade não é suficiente para influenciar suas propriedades elétricas. Pode-se ainda inserir intencionalmente impurezas de dois tipos no material semiconductor: doadoras e aceitadoras. As doadoras são elementos que contribuem com um elétron extra na banda de condução, enquanto que as impurezas aceitadoras são elementos que contribuem com um buraco extra na banda de valência. A temperatura ambiente, quase todos os elétrons do nível doador tem energia suficiente para passar para a banda de condução, enquanto que os elétrons da banda de valência podem ser transferidos para o nível de aceitadores, deixando buracos nesta banda [28,29].

2.2 Heteroestruturas semicondutoras

Heteroestruturas semicondutoras consistem de amostras com duas ou mais camadas de materiais diferentes, crescidas uma sobre a outra. Usando materiais que possuem *gaps* e afinidades eletrônicas diferentes, é possível localizar os portadores em diferentes camadas desses materiais. Quando a dimensão destas camadas é reduzida a espessuras da ordem do raio de Bohr do elétron, efeitos de confinamento quântico tornam-se relevantes, sendo que o confinamento pode ocorrer em uma, duas ou três direções. Assim, dependendo do tipo de confinamento, as heteroestruturas podem ser classificadas em:

Poços quânticos (“Quantum Wells”, QWs): Neste caso os portadores são confinados apenas ao longo de uma direção e continuam livres nas outras duas direções do espaço. A figura mostra o diagrama e o perfil de potencial para um exemplo de QW, que consiste em uma camada fina de GaAs (A) “sanduichada” entre barreiras de AlGaAs (B). Neste QW,

os elétrons e os buracos ficam confinados na camada de GaAs devido as descontinuidades do potencial nas bandas de condução e de valência.

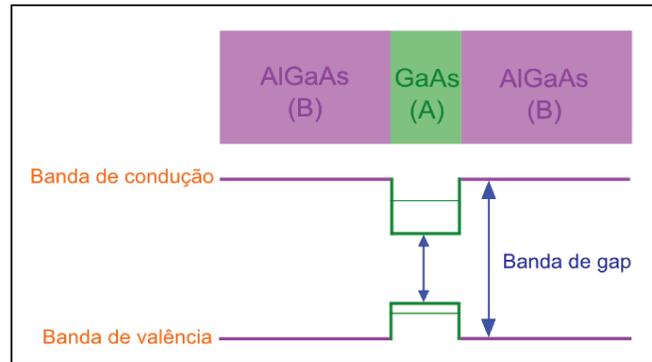


Fig. 2.2: Ilustração do QW de GaAs/AlGaAs e o perfil de potencial para esta heteroestrutura.

O confinamento gera níveis discretos de energia relativos a energia cinética na direção em que o portador foi confinado e também quebra a degenerescência das bandas de buraco pesado e de buraco leve em torno do ponto Γ , uma vez que estes dois tipos de portadores têm massas efetivas distintas.

Fios quânticos (“Quantum Wires”, QWis): O confinamento ocorre ao longo de duas direções espaciais de modo que os portadores tem liberdade para se moverem livremente apenas em uma direção do espaço.

Pontos quânticos (“Quantum Dots”, QDs): Neste tipo de estruturas, os portadores estão confinados nas três direções espaciais, gerando níveis completamente discretos de energia. Por esta razão, os QDs são muitas vezes chamados de “átomos artificiais”. Discutiremos este tipo de estrutura com mais detalhes no capítulo 3, onde apresentaremos o crescimento das amostras.

Um esquema dos três tipos de heteroestruturas discutidas está representado na figura 2.3.

A densidade de estados (“Density of States” - DOS), definida como o número de estados por unidade de energia e de volume, é modificada em estruturas com confinamento

quântico. A figura 2.3 mostra a dependência da DOS com a energia para os diferentes tipos de estruturas quânticas. Em materiais sem dimensões reduzidas, conhecido como massivo (*bulk*), a DOS tem uma dependência com a raiz quadrada da energia (fig. 2.3(a)). No caso de um poço quântico, a DOS tem a forma de degraus sendo descrita por uma função do tipo Heaviside (fig. 2.3(b)). Em fios quânticos, a DOS é proporcional ao inverso da raiz quadrada da energia (fig. 2.3(c)). Finalmente, para um ponto quântico, o triplo confinamento leva a níveis discretos de energia (fig. 2.3(d)).

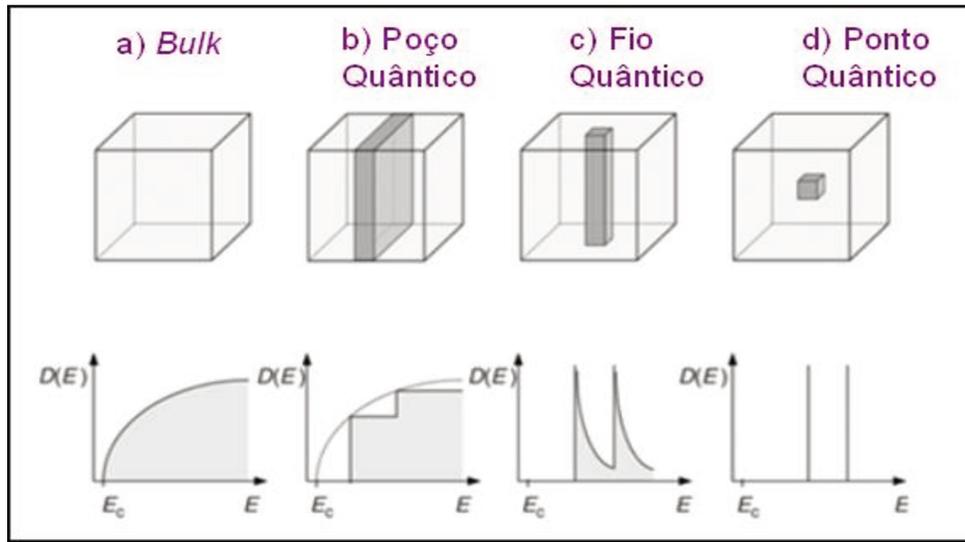


Fig. 2.3: Estrutura e densidade de estados em função da energia na aproximação de bandas parabólicas para: (a) semiconductor *bulk*; (b) poço quântico; (c) fio quântico e (d) ponto quântico. FONTE

Em um cristal periódico, as funções de onda para o elétron podem ser escritas como o produto de uma onda plana $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$ e uma função envelope $u(\vec{r})$ que possui a periodicidade do potencial a que o elétron está submetido, dada por:

$$\psi(\vec{r}) = u(\vec{r})\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \quad (2.3)$$

Em heteroestruturas tais como poços quânticos de GaAs/AlGaAs os dois semicondutores envolvidos são muito similares dos pontos de vista químico e cristalográfico, e assim assume-se que a parte da função de Bloch que oscila rapidamente (a parte que contém a periodicidade da rede) é a mesma em ambos os materiais; apenas os

envelopes (envoltórias) das funções de Bloch, que variam lentamente com a posição, diferem nos dois semicondutores.

Além disso, como no QW a simetria de translação na direção z é quebrada, as funções envelope para o portador na banda de condução ou valência podem ser escritas como sendo o produto de uma onda plana no plano xy vezes uma função envelope, que varia pouco quando comparada com a constante da rede cristalina na direção z . Assim, temos que:

$$|\psi_{c,v}\rangle = u_{c,v}(\vec{r})F_{e,h}(z)\exp(i\vec{k}_\perp \cdot \vec{r}_\perp) \quad (2.4)$$

onde os índices c e v indicam, respectivamente, estados na banda de condução e de valência, k_\perp é o vetor de onda do portador no plano xy e $F_{e,h}$ é a função envelope para o elétron ou o buraco, na banda de condução ou valência, respectivamente.

Um esquema simplificado da aproximação da função envelope é mostrado na figura 2.4:

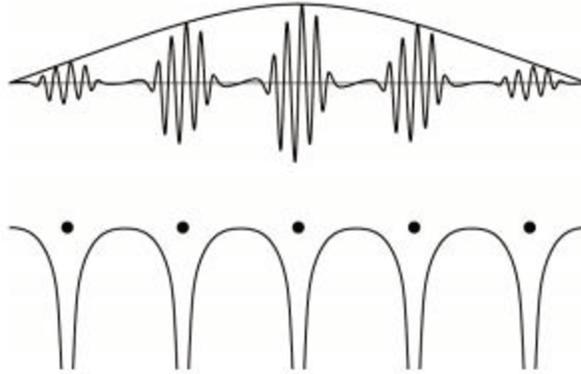


Fig. 2.4: esquema qualitativo da função de onda para os portadores na aproximação da função envelope.

A parte inferior da fig. 2.4 representa o potencial periódico do cristal, enquanto que a parte superior mostra a lenta variação da função envelope F modulando a parte periódica das funções de Bloch $u(\vec{r})$, a qual varia rapidamente.

2.3 Interfaces

A diferença de energia entre as bandas de condução e valência dos diferentes materiais que constituem as heteroestruturas semicondutoras é chamada de *band-offset* e determina os potenciais de confinamento para os portadores que ocupam estas bandas. As diferentes possibilidades de *band-offset* das nanoestruturas dependem da afinidade eletrônica dos materiais que as constituem. As estruturas quânticas que estudaremos neste trabalho são constituídas de dois tipos de interface:

Estruturas com interfaces tipo-I: Neste tipo de alinhamento de bandas, tanto a banda de condução como a banda de valência formam potenciais de confinamento para os portadores, de forma que os estados de menor energia tanto para elétrons como para buracos correspondem a estados localizados no mesmo material, como ilustrado na fig 2.5 (a). Exemplos de estruturas com interfaces do tipo-I são QWs de GaAs/AlGaAs [30] e QDs InAs/GaAs [15].

Estruturas com interfaces tipo-II: neste tipo de alinhamento de bandas, apenas um dos portadores fica confinado na camada fina, enquanto que o outro portador fica localizado no outro material. A figura 2.5 (b) e (c) ilustra dois casos de estruturas deste tipo. Exemplos de estruturas com interface do tipo-II são QDs de InP/GaAs [31] e QWs de GaSb/GaAs [18].

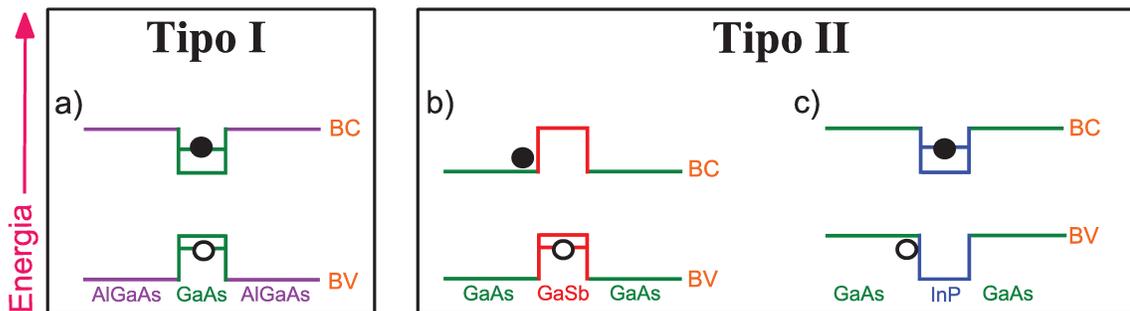


Fig. 2.5: Estruturas com interface a) tipo-I: ambos elétron (círculo preto cheio) e buraco (círculo preto vazio) estão confinados no poço de potencial; b) tipo-II: apenas o buraco está confinado no poço de potencial; c) tipo-II com apenas o elétron confinado no poço de potencial.

Em estruturas com interfaces do tipo II a interação coulombiana entre elétrons e buracos é menor do que em estruturas com interfaces do tipo I, já que os portadores encontram-se em camadas diferentes da heteroestrutura. Frequentemente, em estruturas com interfaces do tipo-I, a atração coulombiana entre o par elétron-buraco é tratada teoricamente como uma perturbação, pois as energias associadas ao potencial de confinamento são em geral bem maiores que as energias associadas à atração coulombiana entre os portadores. Por outro lado, em estruturas com interfaces do tipo-II, apesar da interação coulombiana ser mais fraca que em estruturas com interfaces do tipo-I, ela é o único efeito que localiza o portador que permanece fora do QW. [27,28]

2.4 Éxcitons

Quando um elétron e um buraco criados por algum tipo de excitação numa estrutura semicondutora relaxam para seus respectivos mínimos de potencial, a atração coulombiana entre eles pode levar a formação de um estado ligado. No caso de nanoestruturas, o potencial de confinamento pode modificar significativamente a separação entre elétrons e buracos em relação ao semicondutor tipo *bulk*, afetando também a energia de ligação deste estado ligado. A energia de ligação do éxciton em um QW tipo I geralmente é um pouco maior que no *bulk* e depende de parâmetros como a largura do poço e a altura da barreira de potencial. A energia de ligação do éxciton no GaAs *bulk* é ~ 4 meV e no GaSb *bulk*, ela é ~ 2 meV [27,28]. A figura 2.6 mostra a dependência da energia de ligação do éxciton em função da largura do poço para alguns QWs de GaAs/Al_xGa_{1-x}As.

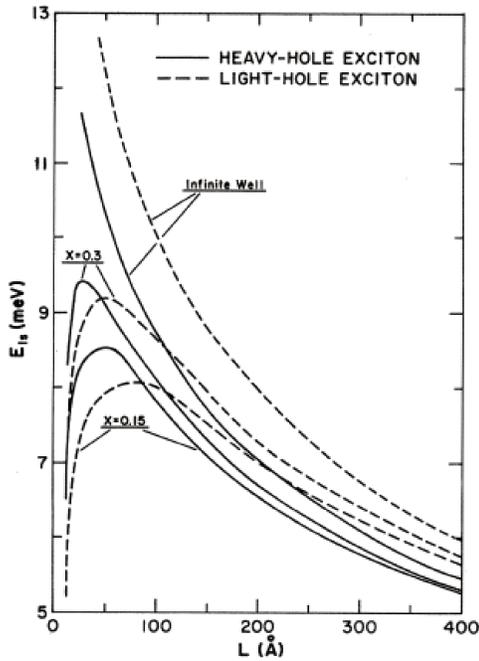


Figura 2.6: gráfico da variação da energia de ligação do éxciton para o buraco pesado e o buraco leve.

Fonte: referência [30]

2.5 Processos ópticos

Neste tópico, vamos discutir modelos para descrever a interação da radiação com as heteroestruturas semicondutoras. Quando incidimos uma radiação eletromagnética com energia maior que o *gap* do material semiconductor, elétrons da banda de valência são excitados para os níveis desocupados da banda de condução, criando assim pares elétron-buraco. Os elétrons e os buracos tendem a termalizar rapidamente para o fundo de suas bandas interagindo com fônons da rede cristalina e podem se recombinar radiativamente, emitindo um fóton com a energia característica da transição. Antes de se recombinar, o par elétron-buraco pode ainda formar o estado ligado, o éxciton, como já discutido na seção 2.4.

Na figura 2.7 apresentamos uma ilustração dos principais processos envolvidos na técnica de fotoluminescência (PL) de um QW. Os portadores criados pela absorção de um fóton relaxam rapidamente para os níveis de energia fundamentais no QW ($e1$ e $hh1$), e emitem um fóton de menor energia correspondente a diferença de energia entre os estados

fundamentais do elétron e do buraco (e1-hh1) menos a energia de ligação do éxciton.

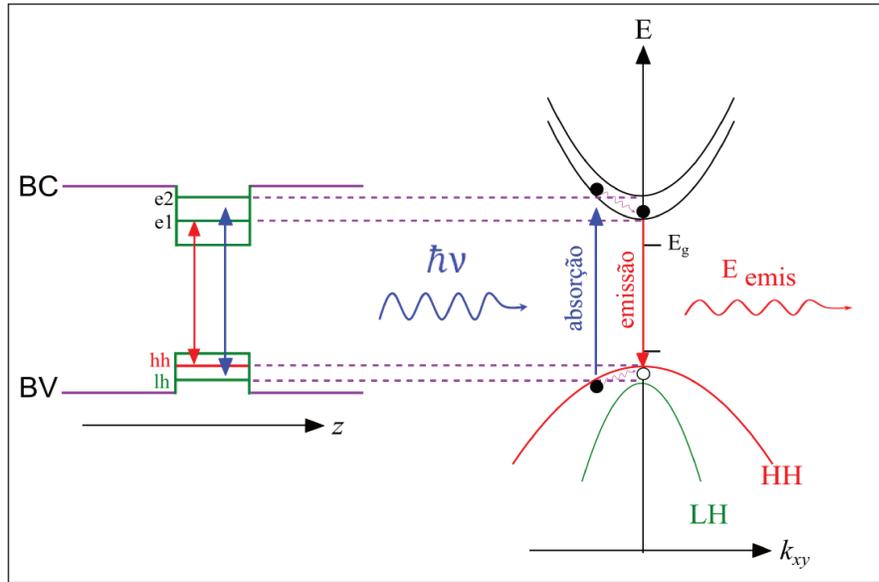


Figura 2.7: Diagrama esquemático do perfil de potencial dos níveis de energia e estruturas de bandas de um QW. As setas verticais azul e vermelha representam, respectivamente, os processos de absorção e emissão.

2.6 Regras de seleção para transições ópticas

A probabilidade de transição entre um estado inicial $|i\rangle$ com energia E_i e um estado final $|f\rangle$ com energia E_f , por unidade de tempo, pode ser calculada pela Regra de Ouro de Fermi:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_i | V | \psi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \quad (2.5)$$

O hamiltoniano de interação eletromagnética, V , é dado por:

$$V = -\frac{e}{m} \hat{p} \cdot \hat{A} \quad (2.6)$$

onde \hat{p} é o operador de momento linear e \hat{A} é o potencial vetor da onda eletromagnética.

A regra de ouro de Fermi é baseada na teoria de perturbação de primeira ordem. Ao tratar a interação da radiação com semicondutores, em geral consideramos o comprimento da onda da luz incidente bem maior que as dimensões da rede cristalina, de forma que o termo perturbativo da equação 2.6 pode ser escrito como:

$$V = -\hat{e} \cdot \hat{p} \quad (2.7)$$

onde \hat{e} é um vetor unitário que indica a direção do campo elétrico. Esta aproximação impõe a conservação do momento da transição, implicando em transições verticais no diagrama E-k.

Assim, utilizando as aproximações mencionadas, podemos escrever a regra de ouro como:

$$P_w \propto \langle F_e | \langle u_c | \hat{e} \cdot \hat{p} | u_v \rangle | F_h \rangle \rangle^2 = \langle u_c | \hat{e} \cdot \hat{p} | u_v \rangle \langle F_e | F_h \rangle \rangle^2 \quad (2.8)$$

O termo $\langle F_e | F_h \rangle$ é o termo de paridade, que seleciona transições ópticas com a mesma simetria. O termo que contém o operador $\hat{e} \cdot \hat{p}$ gera a regra de seleção com relação a polarização da luz emitida ou absorvida e não o discutiremos neste trabalho

Assim, da equação (2.8) temos que a probabilidade de uma transição ocorrer por unidade de tempo é diretamente proporcional à sobreposição (“*overlap*”) entre as funções envelope do elétron e do buraco. Podemos considerar que a probabilidade é equivalente ao inverso e uma constante de tempo característica. Assim, podemos escrever:

$$\frac{1}{\tau_R} \propto P \propto |\langle F_e | F_h \rangle|^2 \quad (2.9)$$

que definimos como o tempo de vida, ou tempo de recombinação da transição óptica.

Da expressão (2.9), pode-se observar que o tempo de vida das transições é inversamente proporcional ao *overlap* entre as funções envelope do elétron e do buraco e será maior pra interfaces do tipo-I que do tipo-II. Como em QWs com interface do tipo I os portadores estão confinados no mesmo poço de potencial, o *overlap* entre suas funções de onda será maior que na interface do tipo-II que, devido à separação espacial dos portadores, o *overlap* será dado apenas pela porção das funções de onda que penetram nas barreiras. O tempo de vida observado na literatura para QDs com interfaces do tipo-I é de centenas de ps [15] e para QWs e QDs com interfaces do tipo II de dezenas de ns [18,19].

2.7 Equações de taxa

Para descrever a dinâmica dos portadores nas medidas de fotoluminescência que realizamos vamos considerar um modelo simples de equação de taxa. Neste modelo simples, vamos considerar apenas pares de elétrons-buracos (e-h), e denominamos $n(t)$ a densidade de pares num instante t . A variação de $n(t)$ pode ser expressa por:

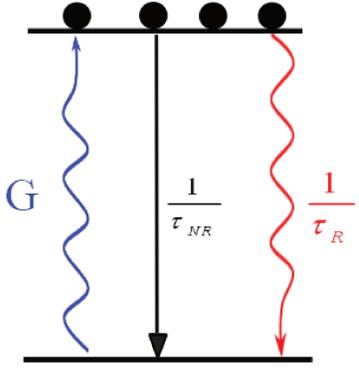


Figura 2.8: diagrama ilustrativo dos processos ópticos de geração e recombinação de éxcitons.

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau_R} - \frac{n}{\tau_{NR}} \quad (2.10)$$

onde G é a taxa de geração de portadores criados pela excitação com o laser, e τ_R e τ_{NR} , são constantes de tempo características inversamente proporcionais a probabilidade de transição radiativa e não-radiativa, respectivamente. Podemos simplificar as soluções desta equação de taxa definindo τ_{PL} como sendo:

$$\frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \quad (2.11)$$

onde τ_{PL} é geralmente denominado como sendo o tempo de vida.

A equação 2.10 pode ser resolvida para dois casos de interesse:

- **Modo contínuo (CW):** no caso de uma excitação por um laser contínuo, o sistema atinge um estado estacionário:

$$\frac{dn}{dt} = 0 \quad (2.12)$$

cujas soluções são dadas por:

$$n = G \tau_{PL} \quad (2.13)$$

- **Modo Pulsado:** no caso de um laser com pulso muito curto comparado ao tempo de vida das transições, a excitação pode ser representada por uma função delta no tempo, e

podemos analisar o decaimento dos pares fotocriados após a excitação do pulso, quando teremos:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_{PL}} \quad (2.14)$$

cuja solução é dada por:

$$n(t) \propto n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PL}}\right) \quad (2.16)$$

onde n_0 é a densidade total de pares fotocriados imediatamente após o pulso do laser.

Como a intensidade de luminescência é proporcional a $\frac{n(t)}{\tau_R}$, temos para os dois casos:

O caso de PL resolvida no tempo:

$$I_{PL} \propto \frac{n_0}{\tau_R} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PL}}\right) \quad (2.17)$$

e para a PL CW:

$$I_{PL} \propto \frac{I_0}{\left(1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}}\right)} \quad (2.18)$$

Assim, neste modelo simples o transiente da intensidade de PL em função do tempo obtida com um laser pulsado pode ser descrito por um decaimento monoexponencial, como mostra a equação 2.17.

Para a PL-CW, equação 2.18, o termo no denominador da equação está relacionado com a eficiência quântica da transição, onde o termo $\frac{\tau_R}{\tau_{NR}}$ é a probabilidade de uma transição radiativa ocorrer.

A equação de taxa descrita anteriormente foi considerando um processo conhecido como **Processo monomolecular**. Nele consideramos que após a formação do par elétron

buraco devido a excitação do laser, o estado ligado (éxciton) é formado, sendo este apenas uma partícula.

Entretanto, devemos ainda considerar um caso onde o éxciton não é formado e temos pares elétron buraco livres. Este processo é conhecido como **Processo Bimolecular**. Assim, a equação de taxa 2.10 é modificada

$$\frac{dn}{dt} = G - \beta np \quad (2.19)$$

onde G é a taxa de geração de portadores criados pela excitação com o laser, n é o número de elétrons, p o número de buracos, e β é o coeficiente de recombinação bimolecular, definido como:

$$\beta = \beta_R + \beta_{NR} \quad (2.20)$$

onde β_R é o coeficiente de recombinação bimolecular radiativo e β_{NR} para o caso não-radiativo.

Considerando o $n=p$, temos:

$$\frac{dn}{dt} = G - \beta n^2 \quad (2.21)$$

2.8 Efeitos da densidade de portadores

Ao variar parâmetros como a intensidade de excitação óptica e a temperatura do sistema, a dinâmica dos portadores é modificada. Nesta seção, discutiremos aproximações utilizadas para compreender como a mudança desses parâmetros modifica o perfil de potencial e a emissão óptica das heteroestruturas estudadas neste trabalho.

O perfil de potencial para uma heteroestrutura com interface do tipo-II, na ausência de cargas, é representado por interfaces planas; entretanto, a presença de cargas altera este perfil. Em heteroestruturas com este tipo de interface, apenas um dos portadores está confinado no material, de forma que a interação coulombiana localiza o portador livre próximo à interface da heteroestrutura. A excitação óptica gera portadores nas diferentes estruturas da amostra e, devido à separação espacial entre eles, surge um campo elétrico F ,

que entorta as bandas, produzindo um potencial aproximadamente triangular próximo a interface, como esquematizado na figura 2.9.

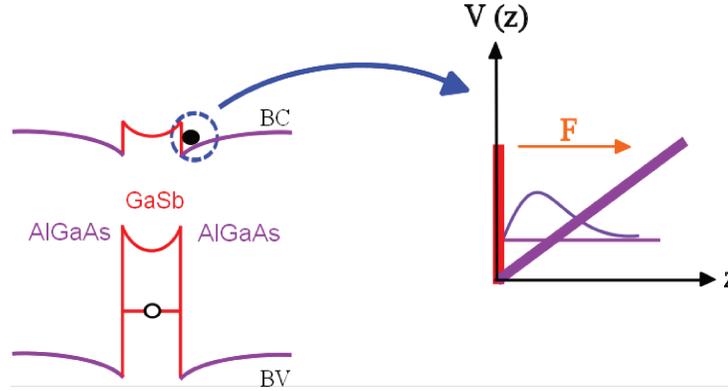


Figura 2.9: diagrama esquemático da aproximação do poço de potencial do tipo triangular em heteroestruturas com alinhamento de bandas do tipo II.

Quanto maior for a densidade de portadores fotocriados, maior é o acúmulo de portadores na interface e maior é o entortamento das bandas, aumentando assim o potencial que confina o portador fora do QW ou QD. Em QDs do tipo-II, o acúmulo dos portadores na interface forma uma espécie de “anel” ao redor deste. No caso de um QW do tipo-II, o acúmulo de cargas na superfície forma um plano carregado formando um potencial do tipo triangular, e o campo elétrico é proporcional ao número de portadores fotocriados, dado por:

$$F = \frac{\sigma}{2\epsilon} = \frac{Ne}{2A\epsilon} \quad (2.22)$$

A energia potencial do portador fora do QW, neste caso, é dada por:

$$U = eFz \quad (2.23)$$

onde e é a carga do elétron, F é o campo elétrico entre os portadores e z é a separação entre os portadores. Assim, a equação de Schrödinger pode ser escrita como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi_n(z)}{dz^2} + eFz\varphi_n(z) = E_n\varphi_n(z) \quad (2.24)$$

O potencial é do tipo triangular, com condições de contorno tais que a função de onda seja nula nos dois extremos, onde consideramos a barreira infinita em uma das extremidades. Neste caso,

$$\begin{aligned}\varphi_n(0) &= 0 \\ \varphi_n(\infty) &= 0\end{aligned}\tag{2.25}$$

As soluções da equação 2.24 são funções de Airy e as autoenergias são da forma:

$$E_n = -\left(\frac{e^2 F^2 \hbar^2}{2m}\right)^{\frac{1}{3}} a_n\tag{2.26}$$

onde a_n é o n -ésimo zero da função de Airy.

O campo elétrico criado está relacionado com o número de portadores pela equação 2.22, e o número de portadores que foram criados neste sistema pode ser encontrado utilizando a equação de taxa 2.10 discutida na seção 2.7, que repetimos aqui:

$$\frac{dN}{dt} = G - \frac{N}{\tau} = 0$$

E assim, temos que:

$$N = G\tau$$

O número de portadores será proporcional ao termo de geração G vezes a eficiência quântica da transição, dado por:

$$N = \frac{P_{laser} \text{efic}}{E_{fóton}} \tau\tag{2.27}$$

onde P_{laser} é a potência do laser, efic é a eficiência quântica da transição, $E_{fóton}$ é a energia do fóton e τ é o tempo de vida efetivo.

Assim, substituindo a equação (2.27) nas equações (2.22) e (2.26), temos que:

Para o caso monomolecular: $E \propto N^{\frac{2}{3}}$ (2.28)

21 $E \propto N^{\frac{1}{3}}$

E semelhantemente para o caso bimolecular: (2.29)

Assim, em QWs com interface do tipo-II a energia varia com a raiz cúbica da intensidade da excitação para o caso bimolecular. Esse comportamento vem sendo utilizado como evidência de alinhamento tipo II em poços quânticos [18].

Estudaremos ainda um caso diferente do discutido anteriormente, onde agora ambos os portadores estão confinados em diferentes heteroestruturas do material, separados espacialmente por uma barreira.

No conjunto de amostras que estudamos neste trabalho, como será discutido mais adiante, nós observamos transições ópticas entre elétrons confinados em um QW de GaAs com buracos confinados em uma WL de GaSb, quando estes estão separados entre si por uma barreira de AlGaAs de distância “d”. Esta separação espacial também gera um campo elétrico F entre os portadores, entretanto, este campo elétrico é diferente do discutido na aproximação do potencial do tipo triangular, já que agora os portadores estão ambos confinados e separados pela barreira de AlGaAs. Como a WL também é um poço quântico de largura mais fina que o QW de GaAs, faremos uma aproximação simples considerando o QW e a WL como sendo um capacitor de placas paralelas de cargas opostas. Nestas placas, consideramos que a carga está distribuída uniformemente nelas.

Um desenho esquemático dessa situação é mostrado na figura 2.10. Na ausência de cargas, as bandas são representadas planas, entretanto, na presença de cargas, surge entre o QW e a WL um campo elétrico F .

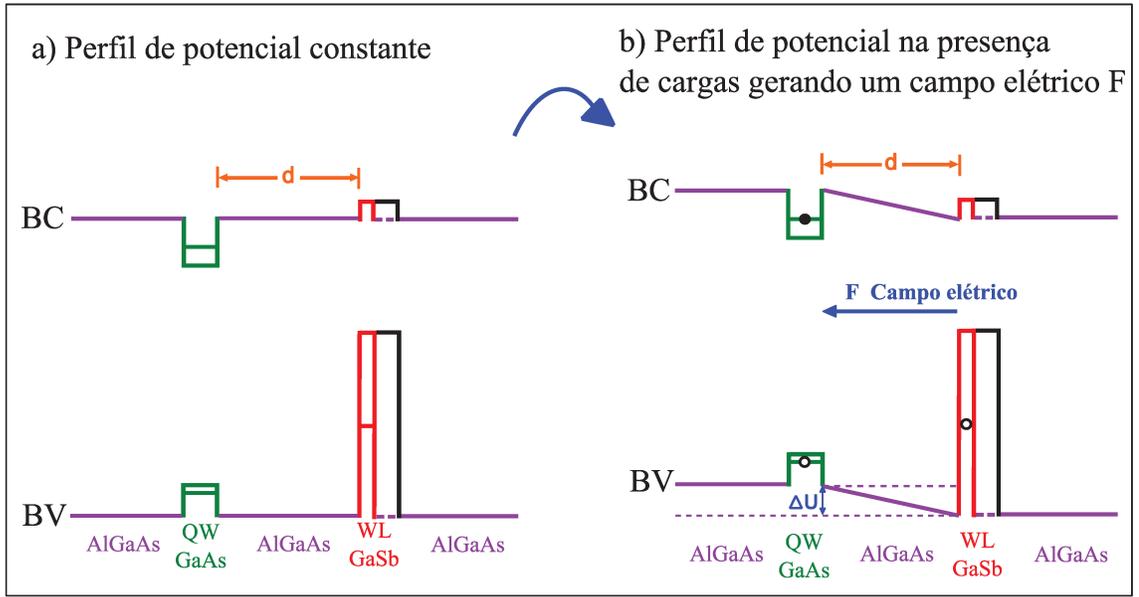


Fig. 2.10: perfil de potencial para as amostras estudadas neste trabalho para um a) perfil de potencial constante e b) perfil de potencial na presença de cargas que geram um campo elétrico constante entre o QW e a WL.

O campo elétrico gerado entre estas placas gera uma diferença de potencial, que por sua vez leva a um aumento da energia potencial da transição, dada por ΔU .

O campo elétrico F em um capacitor de placas paralelas é constante e dado por:

$$F = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (2.30)$$

onde σ é a densidade superficial de carga elétrica e ϵ a constante dielétrica do meio.

Assim, o potencial elétrico entre as placas do capacitor pode ser escrito como:

$$V = F \cdot d = \frac{\sigma}{\epsilon} d = \frac{eN d}{\epsilon A} \quad (2.31)$$

onde N é o número de portadores, e é a carga do elétron, d é a distância entre o QW e a WL e A é a área.

A energia potencial elétrica é dada por:

$$U = eV = \frac{e^2 N d}{\epsilon A} \quad (2.32)$$

Para encontrar o número de portadores que são fotocriados (N) nesta estrutura, também podemos utilizar a equação de taxa 2.10, já discutida neste tópico.

Assim, podemos escrever o número de portadores gerados como:

$$N = \frac{P_{\text{laser}} \text{efic} \tau}{E_{\text{fóton}}} \quad (2.33)$$

Substituindo N na expressão 2.31, temos:

$$U = \frac{e^2 N d}{\epsilon A} = \frac{e^2 P_{\text{laser}} \text{efic} \tau d}{\epsilon A_{\text{laser}} E_{\text{fóton}}} \quad (2.34)$$

onde substituímos A por A_{laser} .

Assim, nesta aproximação simples, a variação da energia potencial do sistema (ΔU), que corresponde à variação da energia da PL (ΔE_{PL}) e depende do número de portadores fotogerados nas nanoestruturas.

Para o caso monomolecular:

$$\Delta U = \Delta E_{\text{PL}} = \frac{e^2 \text{efic} \tau d}{\epsilon A_{\text{laser}} E_{\text{fóton}}} \Delta P_{\text{laser}} \quad (2.35)$$

E para o caso bimolecular:

$$\Delta U = \Delta E_{\text{PL}} = \frac{e^2 \text{efic} \tau d}{\epsilon A_{\text{laser}} E_{\text{fóton}}} (\Delta P_{\text{laser}})^{\frac{1}{2}} \quad (2.36)$$

Na nossa aproximação consideramos o QW como uma placa carregada de densidade uniforme, entretanto devemos considerar que existe uma probabilidade do campo elétrico criado entre o QW e a WL penetrar no QW. Este efeito geraria uma redistribuição das cargas no QW, onde elétrons e buracos tenderiam a mover-se para as interfaces opostas. Desta forma, o perfil de potencial seria levemente modificado, levando a uma redução da energia de emissão da transição, conhecido como *Stark shift*.

2.9 Efeito da temperatura

O aumento da temperatura modifica o parâmetro de rede dos materiais e altera a energia do *gap* dos semicondutores, que pode ser descrito pela equação empírica de Varshni, dada por [32]:

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.37)$$

onde E_0 é a energia de *gap* do material a 0 K, α e β são parâmetros de ajuste e T é a temperatura do sistema em Kelvin.

O aumento da energia térmica também aumenta a probabilidade dos portadores ocuparem estados excitados de maiores energias. Podemos representar este efeito de excitação térmica em nosso modelo de equação de taxas de uma maneira simplificada incluindo termos do tipo: $\frac{1}{\tau_A} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$ para descrever a probabilidade de que um portador seja excitado para um nível excitado com uma energia de ativação, E_A , como ilustra a figura 2.12. Esta expressão implica que a probabilidade do processo de excitação a 0 K é nula e que ela tende a $1/\tau_A$ quando a temperatura tende a infinito, sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema em Kelvin.

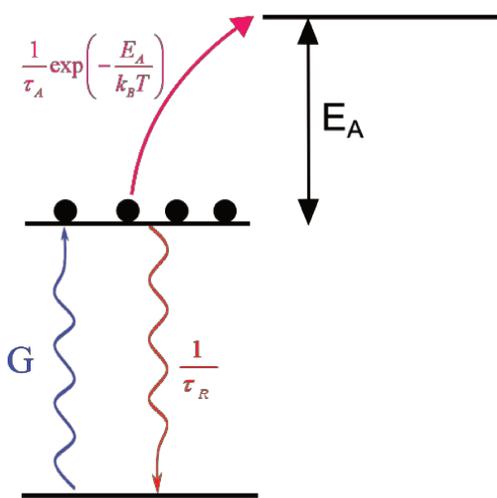


Figura 2.12: ilustração da dinâmica de exciton em um sistema contendo diferentes níveis. O nível de menor energia corresponde ao estado de vácuo para os éxcitons. Os éxcitons fotografados tem probabilidade de recombinarem radiativamente no nível de vácuo com probabilidade $\frac{1}{\tau_R}$ e de serem excitados termicamente para estados de maior energia com probabilidade $\frac{1}{\tau_A} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$.

Assim, podemos escrever uma equação de taxa incluindo processos ativados termicamente. Em particular, vamos considerar aqui um exemplo com dois processos distintos ativados termicamente por duas energias de ativação diferentes. Como veremos mais tarde, o fato de utilizarmos dois processos ativados termicamente é justificado pelo fato de geralmente observamos dois canais deste tipo em nossas medidas. Esses canais de recombinação, podem ser associados por exemplo a excitação de um portador confinado em um QW para suas barreiras. Neste caso, a equação de taxa assumiria a forma:

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau_R} - \frac{n}{\tau_1} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) - \frac{n}{\tau_2} \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) \quad (2.38)$$

No regime CW, $\frac{dn}{dt} = 0$ e a solução estacionária é dada por:

$$n(t) = \frac{G}{\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_1} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + \frac{1}{\tau_2} \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)} \quad (2.39)$$

Como a fotoluminescência é proporcional a $\frac{n(t)}{\tau_R}$, a equação (2.36) pode ser escrita

como:

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)} \quad (2.40)$$

onde I_0 é a intensidade de PL integrada a 0 K e definimos os coeficientes adimensionais $A_1 = \frac{\tau_R}{\tau_1}$ e $A_2 = \frac{\tau_R}{\tau_2}$, que representam a razão entre a probabilidade da transição ativada termicamente a temperaturas tendendo a infinito e a probabilidade da transição radiativa. Assim estes coeficientes estão relacionados com a eficiência da transição ativada termicamente ocorrer quando a temperatura for suficiente para excitar os portadores.

Capítulo 3

Amostras e Técnicas experimentais

Neste capítulo apresentamos uma descrição das estruturas e das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

3.1 Crescimento das amostras

As amostras deste trabalho foram crescidas por Epitaxia de Feixe Molecular (“*Molecular Beam Epitaxy*” – MBE) numa colaboração do Grupo de Propriedades Ópticas da Unicamp com o grupo de crescimento da Dra. Diana L. Huffaker do Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade da Califórnia, Los Angeles, EUA.

O MBE é uma técnica de crescimento epitaxial desenvolvida ao final dos anos 60 [33] e seu princípio baseia-se na evaporação térmica de materiais sólidos e a deposição do material evaporado sobre um substrato cristalino aquecido em condições de ultra-alto vácuo. As fontes dos materiais são aquecidas em células de efusão com temperaturas controladas individualmente para gerar *feixes moleculares*. Os feixes são direcionados para um substrato monocristalino aquecido, onde os átomos e/ou moléculas reagem entre si e com a superfície e, eventualmente, são incorporados no cristal. Em geral, estes sistemas dispõem também de um manipulador de substrato que permite que se gire automaticamente a amostra durante o crescimento, assegurando maior homogeneidade do filme. Este processo é feito em ultra-alto vácuo ($\sim 10^{-10}$ Torr) a fim de limitar os níveis de impurezas não-intencionais que possam ser incorporadas nas amostras durante o processo de crescimento. Os MBEs normalmente também possuem um sistema de difração por feixe de elétrons (*Reflection High Energy Electron Diffraction*, RHEED) que permite obter informações estruturais das camadas durante o crescimento através do padrão de difração eletrônico medido *in-situ*.

Um desenho esquemático de um MBE é mostrado na figura 3.1.

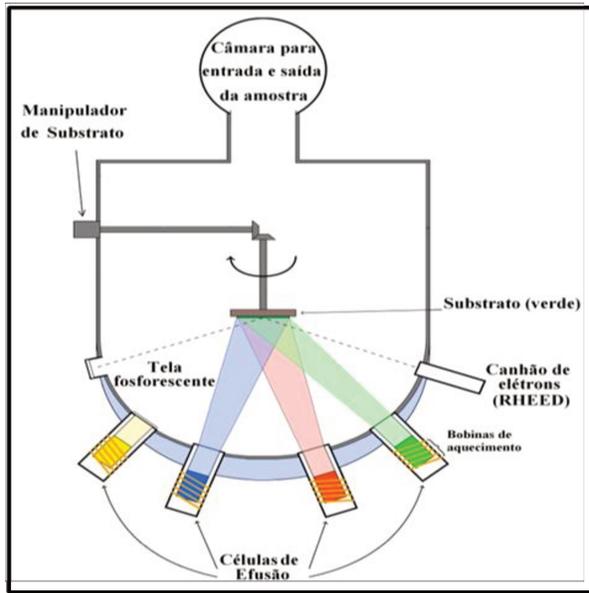


Figura 3.1: Interior de uma câmara típica de um sistema MBE. Dentro das células de efusão ficam as fontes dos elementos químicos (Al, Ga, Sb, As, por exemplo) que são aquecidas em temperaturas específicas e direcionadas para o substrato. Todo o ambiente é mantido em ultra-alto vácuo.

Quando crescemos epitaxialmente um material A sobre um substrato de material B, o crescimento pode ocorrer seguindo basicamente três maneiras diferentes, conforme esquematizado na figura 3.2.

Quando o material depositado possui estrutura cristalina igual e um parâmetro de rede de valor muito próximo a do substrato, de modo que o descasamento entre os parâmetros de rede dos materiais é relativamente pequeno (da ordem ou menor que cerca de 2%), a formação do filme acontece camada por camada e o material depositado adota o mesmo parâmetro de rede do substrato. Este tipo de crescimento é conhecido como do tipo *Frank-van der Merwe* (fig 3.2(a)).

Quando o descasamento de parâmetros de rede é ligeiramente maior (entre cerca de 2 a 8%), os átomos depositados sobre o substrato formam inicialmente uma camada epitaxial conhecida como “camada molhante” (*wetting layer* - WL), mantendo o parâmetro de rede do substrato. Entretanto, devido ao descasamento do parâmetro de rede entre os materiais, há um acúmulo da energia associada a tensão (“*strain*”) nas camadas depositadas que faz com que o crescimento das próximas camadas seja desfavorável. A medida em que a WL fica mais espessa, a tensão acumulada aumenta rapidamente e quando uma espessura crítica é alcançada, ocorre a formação espontânea de ilhas tridimensionais que relaxam a tensão do sistema. A espessura crítica da WL depende fortemente da diferença de parâmetro de rede entre o material depositado e o substrato, mas em geral ela é bastante fina, da ordem de algumas poucas monocamadas. Já a

densidade e tamanho dos QDs dependem de parâmetros como a quantidade de material depositado, a temperatura e a taxa de deposição do crescimento. Esta forma de crescimento é conhecida como *Stranski-Krastanov* (fig 3.2(c)).

Finalmente, se o descasamento de parâmetros de rede é ainda maior, os átomos depositados não conseguem manter o parâmetro de rede do substrato e acontece a formação de ilhas diretamente na superfície do substrato, sem a formação da WL [27]. Esta forma de crescimento é conhecido como *Volmer-Weber* (figura 3.2 (b)).

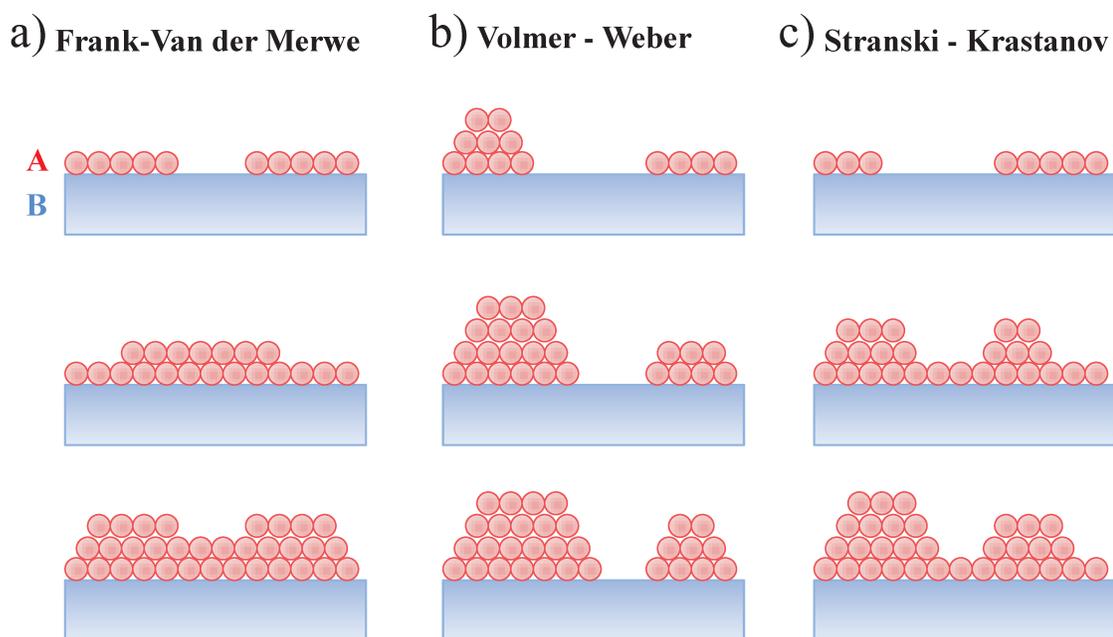


Figura 3.2: Diagrama esquemático dos modos de crescimento de filmes: (a) Não há formação de ilhas; (b) formação de ilhas sem formação da WL e (c) há formação de ilhas com formação da WL.

No caso de nossas estruturas, o descasamento entre o GaAs e o $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ é muito pequeno ($\sim 0,04\%$) de modo que o crescimento do QW de GaAs/ $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ acontece pelo método Frank-Van der Merwe. Já no caso do crescimento de GaSb sobre $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ o descasamento é de aproximadamente $7,8\%$, de modo que o crescimento acontece pelo método *Stranski-Krastanov*, levando a formação de uma camada fina bi-dimensional de GaSb (WL) e de ilhas de GaSb [27].

3.2 Estruturas

Um diagrama esquemático da estrutura de bandas das amostras que estudamos neste trabalho está ilustrado na figura 3.3.

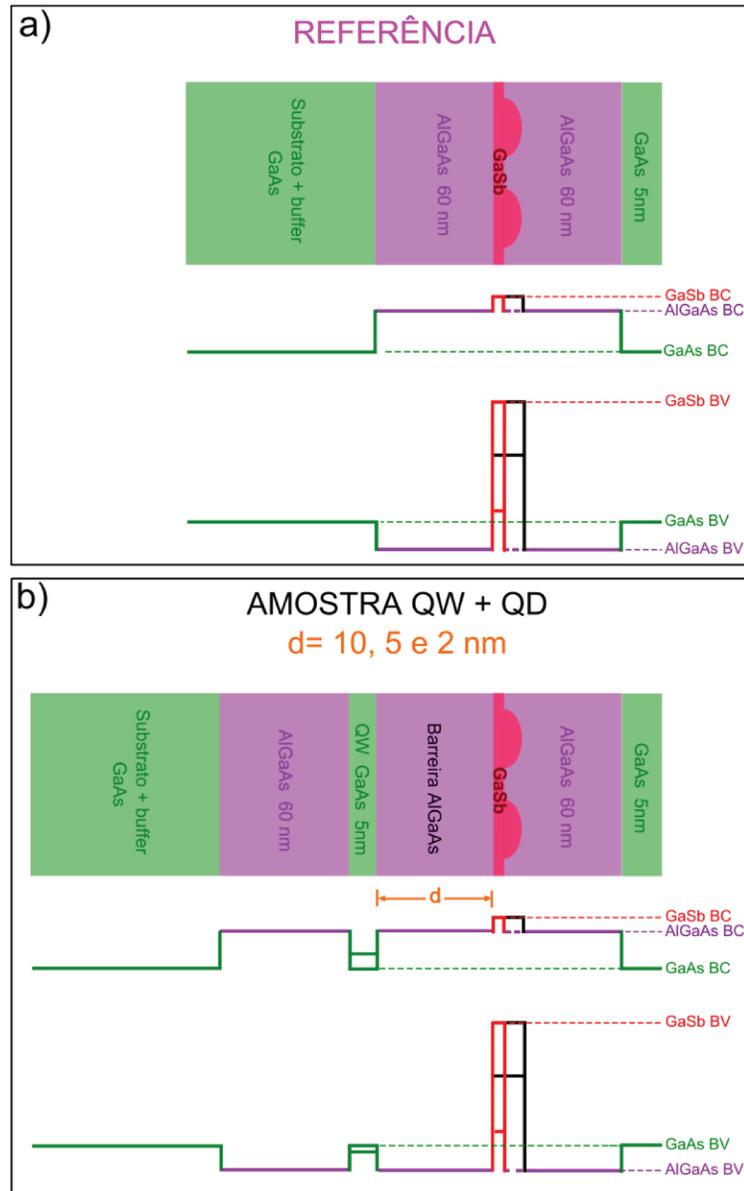


Figura 3.3: Perfil de potencial das estruturas quânticas investigadas neste trabalho do mínimo da banda de condução (BC) e do máximo da banda de valência (BV) ao longo de um QD (preta) e da WL (vermelha) de GaSb para: **a)** amostra de referência; **b)** amostras formadas por QW de GaAs e QD de GaSb separadas por barreira de AlGaAs de espessura $d = 10, 5$ e 2 nm.

As amostras foram crescidas sobre substratos de GaAs (001) e são baseadas em camadas de GaAs, $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ e GaSb. Em todas as amostras foi crescida uma camada buffer de GaAs de 100 nm de espessura nominal sobre o substrato, a fim de minimizar imperfeições e contaminações provenientes deste. Em seguida era crescida a estrutura ativa que iniciava sempre com uma barreira inferior de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ de 60 nm. A última camada da amostra que cobre a estrutura é uma camada de GaAs de 5 nm, crescida para evitar problemas de oxidação de camadas contendo Al.

Considerando a estrutura ativa, nosso conjunto de amostras é constituído de uma amostra de referência, que contém apenas uma camada de QDs de GaSb com barreiras de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ e 3 amostras que contém, além da camada de QDs de GaSb, um QW de GaAs com barreiras de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ com uma largura nominal fixa de 5 nm. A diferença entre as 3 amostras é apenas a espessura d da barreira de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ que separa o QW de GaAs e o QD de GaSb, onde $d= 10, 5$ e 2 nm.

Na fig. 3.3(a) apresentamos um diagrama da amostra de referência. Ressaltamos que a interface entre o GaSb e o AlGaAs é do tipo II, de modo que nos QDs de GaSb/AlGaAs os buracos ficam confinados no GaSb e os elétrons permanecem na barreira de AlGaAs. No diagrama das amostras não incluímos o efeito da interação Coulombiana entre portadores localizados na estrutura. Mas se considerássemos a presença de um buraco confinado no QD de GaSb, ele acabaria criando uma fraca localização para elétrons na barreira de AlGaAs em torno do QD, correspondendo a um entortamento das bandas da barreira.

No entanto, a interface entre o AlGaAs e o GaAs é do tipo I, de modo que em QWs de GaAs/AlGaAs, ambos os portadores ficam confinados na camada de GaAs. Considerando o *band-offset* e a espessura das estruturas envolvidas, esperamos criar um estado de menor energia para os elétrons no QW e um estado de menor energia para buracos no QD, como mostra a fig 3.3 (b). Assim, com este tipo de estrutura podemos controlar a separação espacial dos elétrons e dos buracos em nossas amostras.

Tabela 3.1: Constantes e parâmetros utilizados para o GaAs, GaSb e AlGaAs. As referências utilizadas estão indicadas ao lado dos valores numéricos.

	GaAs	GaSb	AlGaAs
Largura nominal QW	5 nm	-	-
Massa efetiva do elétron	0,067 m_0 [34]	0,041 m_0 [34]	0,091 m_0 [35]
Massa efetiva buraco pesado	0,450 m_0 [34]	0,290 m_0 [34]	0,525 m_0 [35]
Energia de gap (eV)	1,519 [34]	0,811 [34]	1,936 [35]
α (eV/K)	$5,405 \cdot 10^{-4}$ [34]	$3,780 \cdot 10^{-4}$ [34]	$5,410 \cdot 10^{-4}$ [35]
β (K)	204 [34]	94 [34]	204 [35]

3.3 Montagens Experimentais

3.3.1 Fotoluminescência (PL-CW)

A técnica de fotoluminescência (“Photoluminescence”, PL) consiste em incidir luz com energia maior que o *gap* do material semiconductor, excitando elétrons da banda de valência para níveis desocupados da banda de condução, criando assim pares elétron-buraco. Os elétron e os buracos tendem a termalizar rapidamente para o fundo de suas bandas interagindo com os fônons da rede cristalina e podem se recombinar radiativamente, emitindo um fóton com a energia característica do éxciton. O resultado dessa medida é um espectro de PL, que consiste na intensidade da luz emitida pela amostra em função da energia.

O arranjo experimental utilizado para as medidas de PL consiste basicamente de um laser como uma fonte de excitação óptica, um criostato para resfriar a amostra e o sistema de detecção, como ilustrado na figura 3.4.

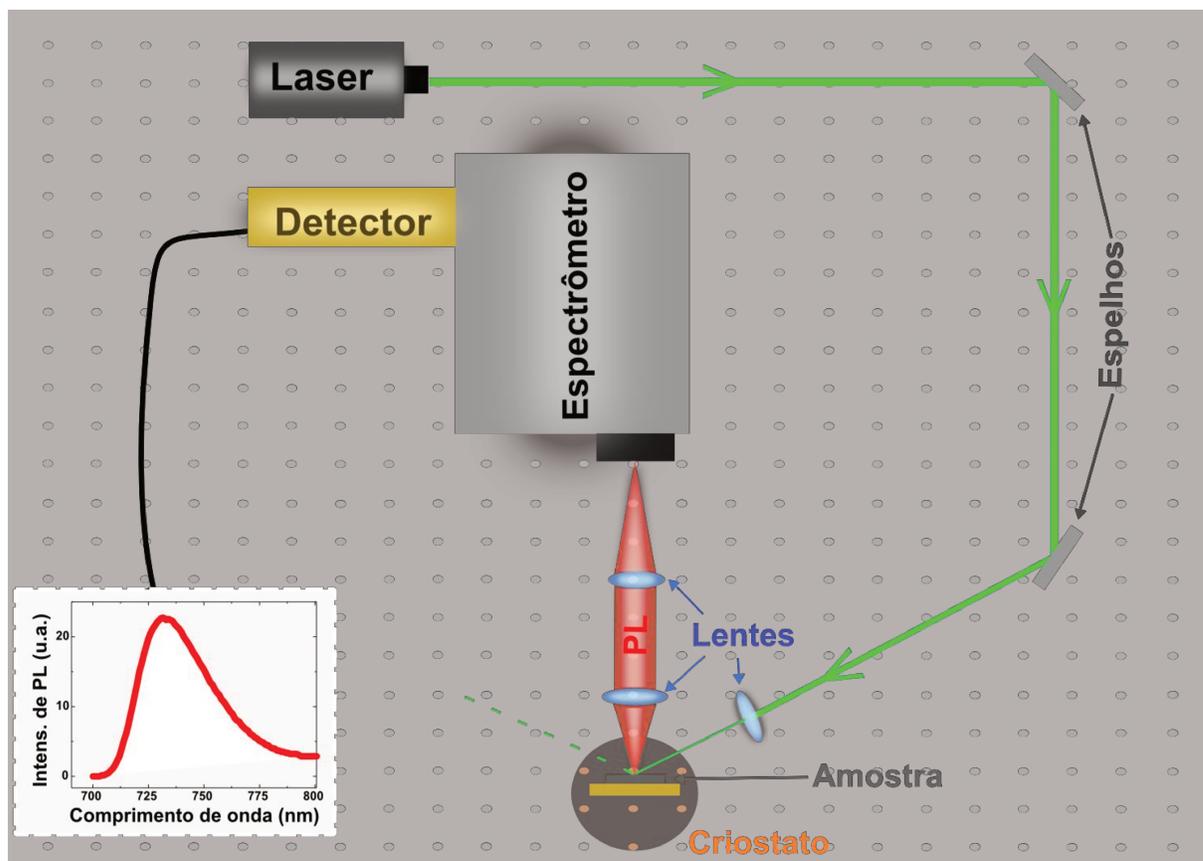


Figura 3.4: esquema experimental das medidas de PL CW

Para cada tipo de medida foi escolhido um laser e um sistema de detecção conveniente. Utilizamos três montagens diferentes de PL: CW (modo contínuo), PLE (fotoluminescência de excitação) e PLRT (Fotoluminescência resolvida no tempo), e diferentes configurações para diferentes medidas.

PL CW em função da potência de excitação: Utilizamos para a excitação um laser de estado sólido com emissão em 532 nm (verde). A amostra foi resfriada em um criostato de fluxo de hélio gás e a temperatura foi mantida constante em ~ 10 K. A PL foi coletada por um monocromador com grade de 1200 linhas/mm e analisada por um detector de germânio.

PL CW em função da temperatura da amostra: Utilizamos uma montagem semelhante a descrita acima, mas neste caso utilizamos uma fotomultiplicadora S-1 e variamos a temperatura entre 10 e 200 K.

3.3.2 Fotoluminescência de Excitação (PLE)

Na técnica de PL básica, fixamos a energia de excitação (laser) e variamos a energia (comprimento de onda) de detecção selecionada pelo espectrômetro. Já na técnica de fotoluminescência de excitação (“*Photoluminescence Excitation*” - *PLE*) fazemos a medida da emissão em uma energia (comprimento de onda) fixa e variamos a energia de excitação do laser. Este tipo de medida envolve não apenas a absorção óptica na energia variável do laser, mas também envolve a associação desta absorção com a recombinação dos portadores fotocriados através de uma determinada transição selecionada pela energia fixada para detecção.

Em geral observa-se uma diferença entre a energia do máximo da emissão (PL) e o máximo da absorção observada no espectro de PLE. Esta diferença de energia é chamada de “Stokes-Shift” (SS) e pode envolver diferentes componentes. A baixas temperaturas, os portadores tendem a ocupar os mínimos de energia acessíveis. No caso de QW, geralmente existem estados localizados de menor energia gerados por flutuações na largura do QW. Por outro lado, a absorção reflete a densidade de estados acessíveis, de modo que seu máximo em geral representa os estados estendidos do QW, uma vez que os estados localizados tem uma densidade de estados limitada. Assim, a rugosidade em QWs pode ser um dos efeitos que leva a uma diferença de energia entre os picos de PL e PLE.

O arranjo experimental é muito semelhante ao apresentado na figura 3.5, sendo a excitação feita por um laser de Ti:Sa CW bombeado por um laser de estado sólido Millennia (7W@532 nm). Com este arranjo experimental foi possível variar o comprimento de onda do laser entre 705 e 1000 nm. A luminescência da amostra foi coletada por um monocromador duplo de 1200 linhas/mm e analisada por uma fotomultiplicadora do tipo S-1.

Um esquema desta técnica é mostrado na figura 3.5.

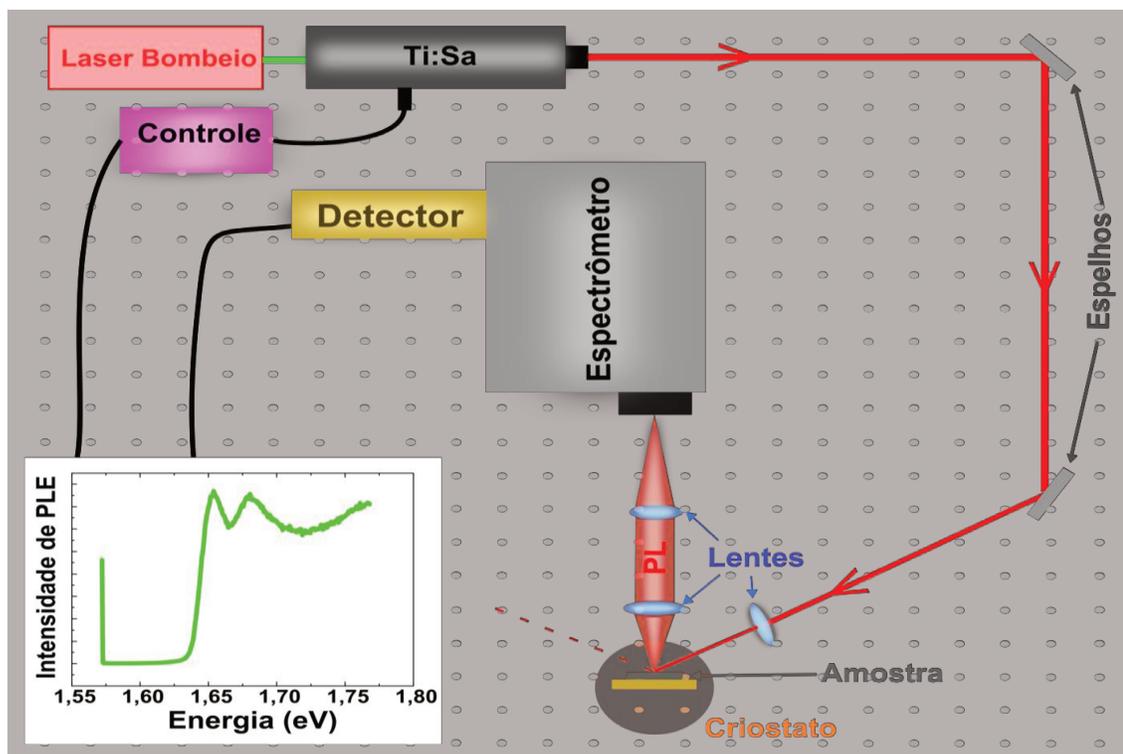


Figura 3.5: Esquema experimental das medidas de PLE CW

3.3.3 Fotoluminescência resolvida no tempo (PL-RT)

A figura 3.6 mostra o esquema experimental utilizado nas medidas de PLRT.

Em nossa montagem, utilizamos um laser de estado sólido para bombeio para um laser de Ti:Sa pulsado com duração do pulso de ~ 3 ps e período de ~ 12 ns, sintonizado em ~ 800 nm e dobrado por um cristal não-linear (~ 400 nm). Para a detecção utilizamos uma "streak-camera", com resposta espectral equivalente a uma fotomultiplicadora com catodo de GaAs, que fornece simultaneamente uma imagem da intensidade da luminescência em função do tempo e do comprimento de onda. As medidas foram realizadas à temperatura de ~ 10 K com um criostato de fluxo de hélio gás.

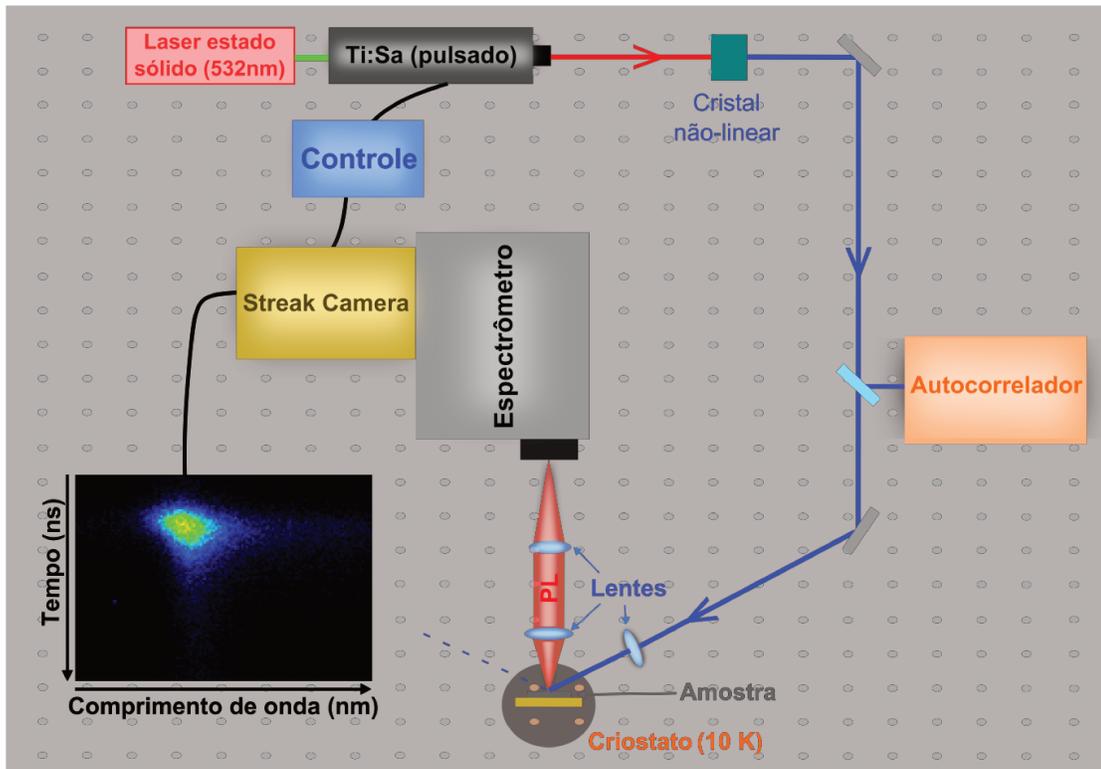


Figura 3.6: Esquema experimental das medidas de Fotoluminescência Resolvida no Tempo

A montagem experimental da PLRT possui alguns itens adicionais comparada com a montagem da PL-CW. Neste caso, o feixe incidente é dividido em dois: o feixe de menor intensidade é enviado para um autocorrelador, que registra a forma do pulso num osciloscópio. O feixe mais intenso é usado para excitação da amostra. A luminescência é analisada pela *streak-camera*, que é um detector ultra-rápido sincronizado eletronicamente com o pulso do laser através de um sinal de *trigger*. O sinal do *trigger* inclui um sistema de atraso eletrônico que permite ajustar o instante de tempo inicial da leitura da *streak-camera* para um instante adequado em relação ao instante correspondente à chegada do pulso do laser na amostra.

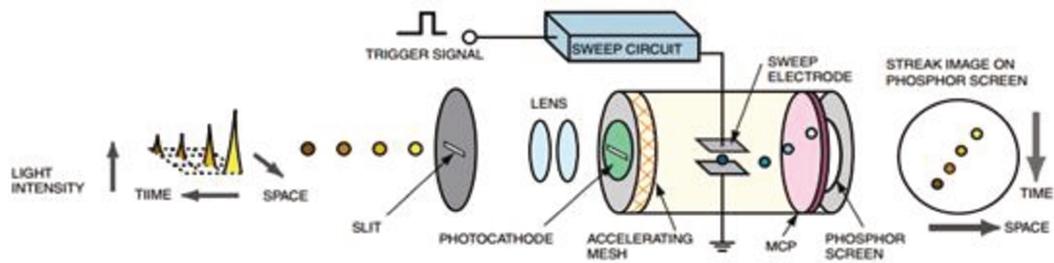


Figura 3.7: Esquema de funcionamento da *Streak-camera*

Fonte: http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/sys/e_streakh.pdf

A fig. 3.7 mostra um diagrama que representa o sistema da “streak-camera”. Antes de entrar na streak-camera, o sinal da luminescência é disperso por um monocromador. Os fótons que entram na “streak-camera” incidem em um fotocátodo onde geram um número de elétrons proporcional a intensidade do sinal incidente. Esses elétrons passam por um par de eletrodos onde uma tensão sincronizada com o pulso do feixe incidente é aplicada, defletindo assim os elétrons que colidem em uma tela de fósforo, numa deflexão que depende do instante de tempo em que eles são gerados. A imagem é detectada por uma câmera CCD e integrada ao longo do tempo. O brilho na tela de fósforo corresponde à intensidade da luz incidente, a direção horizontal ao comprimento de onda e a vertical, ao tempo.

Capítulo 4

Resultados e discussão

Para facilitar a análise de dados, repetimos na fig. 4.1 o perfil de potencial das amostras estudadas neste trabalho onde indicamos as principais transições possíveis para cada tipo de estrutura.

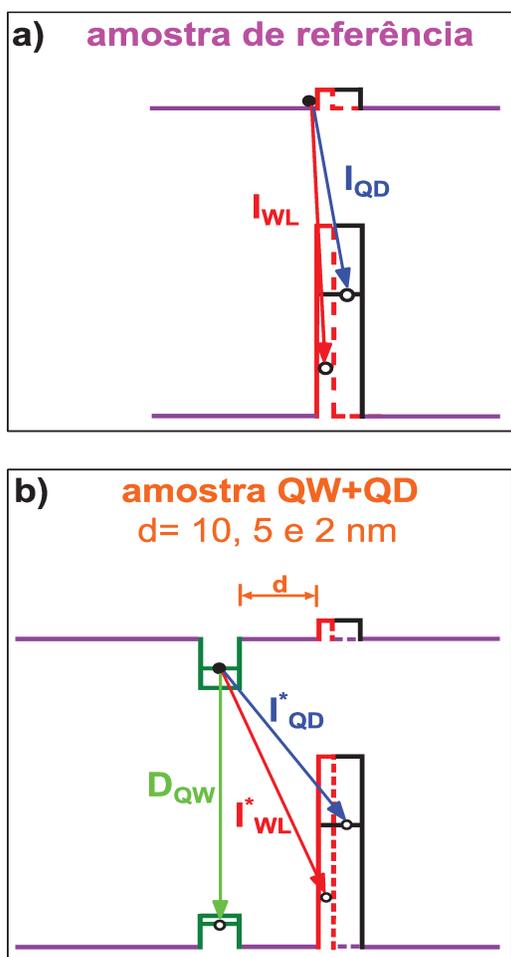


Figura 4.1: perfil de potencial para a) amostra de referência apenas com QDs e para b) amostras com QDs e QW ($d=10, 5$ e 2 nm).

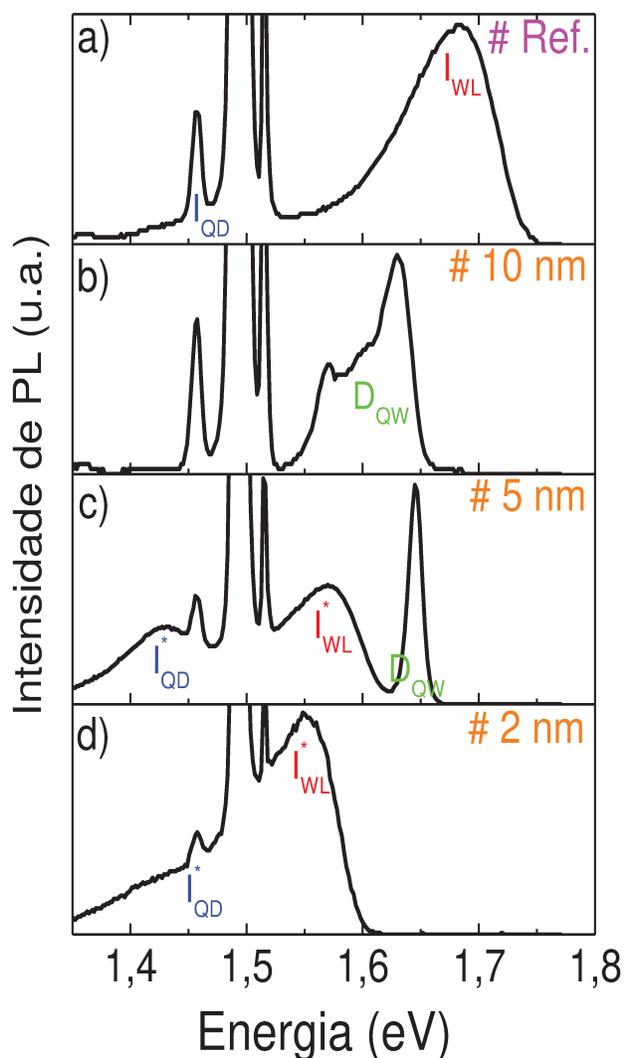


Fig. 4.2: Espectros de PL a baixa temperatura para a amostra a) referência, b) $d=10$ nm, c) $d=5$ nm e d) $d=2$ nm

A fig. 4.2 mostra uma série de espectros de fotoluminescência CW com intensidade normalizada medidas a temperatura de 10 K para as amostras estudadas neste trabalho utilizando um laser de estado sólido de 532 nm.

Em todos os espectros podem ser observados um conjunto de picos finos provenientes das camadas espessas de GaAs centrados em: $\sim 1,51$ eV (transição banda-a-banda), $\sim 1,49$ e $1,45$ eV (transição tipo D-A e replica de fônon). Nas escalas da fig. 4.2, estes picos estão estourados, já que eles não são importantes para nossa análise.

De maneira geral, atribuímos as demais bandas de emissão largas observadas na fig. 4.2 a transições indiretas envolvendo a camada de GaSb e as bandas de emissão mais estreitas, a transições diretas no QW de GaAs. Estas atribuições são feitas com base nas energias de emissão e nas meia-larguras das bandas, mas principalmente, com base em outros resultados que discutiremos a seguir.

Na amostra de referência observamos uma banda larga dominante ($\sim 1,68$ eV) e uma cauda associada a uma segunda banda larga mais fraca ($\sim 1,45$ eV) que devem estar associadas à camada de GaSb. Já nas amostras onde o QW é inserido, observamos que a emissão segue uma tendência com a redução da largura da barreira “d”. Para a amostra com maior largura da camada de separação de AlGaAs ($d = 10$ nm), observamos apenas bandas estreitas atribuídas a transições diretas no QW. Quando a largura diminui para $d = 5$ nm, observamos além de uma banda estreita atribuída a emissão do QW, mais duas bandas largas de menor energia atribuídas a transições indiretas envolvendo a camada de GaSb. Finalmente, para o caso em que o QW está mais próximo da camada de GaSb ($d = 2$ nm), observamos novamente apenas duas bandas largas atribuídas à transições indiretas.

No caso da amostra de referência a identificação das bandas largas é mais simples, pois com base no esquema da figura 4.1(a) vemos que existem apenas duas recombinações possíveis para esta amostra, com energias consistentes com as bandas medidas. Estas transições envolvem buracos confinados na WL e nos QDs. Assim, atribuímos a banda de emissão de maior energia a uma transição indireta envolvendo elétrons na barreira de AlGaAs com buracos na WL, e a banda de menor energia a recombinação de elétrons na barreira de AlGaAs com buracos nos QDs. Gostaríamos de ressaltar que a banda de menor energia envolvendo os QDs não pode ser bem resolvida a baixas temperaturas devido a sobreposição dos picos associados às camadas espessas de GaAs, mas mostraremos a seguir

que esta banda fica bem evidente para temperaturas acima de 40 K, quando as impurezas rasas no GaAs tendem a ionizar e os picos associados reduzem de intensidade.

Quando inserimos o QW no sistema, duas bandas largas similares à da amostra de referência também podem ser observadas nas amostras com $d = 5$ e 2 nm, fig. 4.2(c) e (d). Entretanto, estas bandas estão centradas em energias um pouco menores ($\sim 1,42$ e $\sim 1,56$ eV) quando comparadas a amostra de referência. Este deslocamento para menores energias é consistente com o fato das recombinações envolvendo elétrons na barreira de AlGaAs serem pouco prováveis nestas amostras híbridas, uma vez que os elétrons devem estar preferencialmente no estado de menor energia acessível que corresponde ao estado fundamental no QW. Assim, as duas bandas largas observadas nestas amostras devem estar associadas a transições indiretas envolvendo elétrons confinados no QW e buracos confinados na WL (1,68 eV) e nos QDs (1,42 eV), como indicado na fig 4.2(b).

No caso da amostra com $d = 10$ nm, a emissão é bastante diferente, consistindo apenas de bandas de energias relativamente estreitas que associamos a transições diretas no QW. Essa atribuição é feita com base nos resultados que apresentaremos a seguir. Uma banda com largura e energia similares também pode ser observadas na amostras com $d = 5$ nm e também é atribuída a transições no QW. Vemos que a emissão associada ao QW na amostra $d = 10$ nm consiste na verdade de um dubleto (máximos em $\sim 1,63$ eV e $\sim 1,57$ eV). Este ponto também será discutido em detalhes mais adiante.

Das medidas de PL a baixa temperatura foi possível observar que a distancia “d” da barreira tem papel fundamental na probabilidade de transicao nas amostras hibridas, privilegiando as transicoes indiretas quando o QW est’a proximo da camada de GaSb.

4.1 Fotoluminescência Resolvida no Tempo - PLRT

Nas medidas de PL a baixa temperatura, foi possível fazer atribuições as bandas de energia observadas baseados no perfil de potencial para nossas amostras. Entretanto, afim de obter resultados quantitativos, fizemos medidas de fotoluminescência Resolvida no Tempo, que nos fornece informações sobre o tempo de vida das bandas observadas, permitindo assim confirmar as atribuições que fizemos anteriormente.

Na figura 4.3(a) apresentamos uma imagem típica de PLRT obtida com o sistema da *streak camera* para a amostra de referência com largura da barreira $d = 10$ nm. A medida foi feita usando um laser de Ti:Sa pulsado com duração do pulso de ~ 3 ps e período de ~ 12 ns, sintonizado em ~ 800 nm e dobrado por um cristal não-linear (~ 400 nm).

O eixo horizontal representa o comprimento de onda (λ), o eixo vertical o tempo (t), e as cores indicam a intensidade (I) da emissão. As figuras 4.3(b) e 2(c) representam dois tipos de análise possíveis para os dados condensados na imagem da *streak-camera*. A fig. 4.3(b) representa um transiente da intensidade de PL em função do tempo, neste caso, integrado para um intervalo de comprimento de onda entre 742-790 nm (1,56 - 1,67 eV). A fig. 4.3(c) representa um espectro da intensidade da PL em função do comprimento de onda, neste caso, integrada para todo o intervalo de tempo da imagem (10 ns). O transiente, fig. 4.3(b), é apresentado em escala log e mostra um aumento abrupto da intensidade no instante em que o laser atinge a amostra, seguido de um decaimento da intensidade associado com o tempo de vida dos portadores.

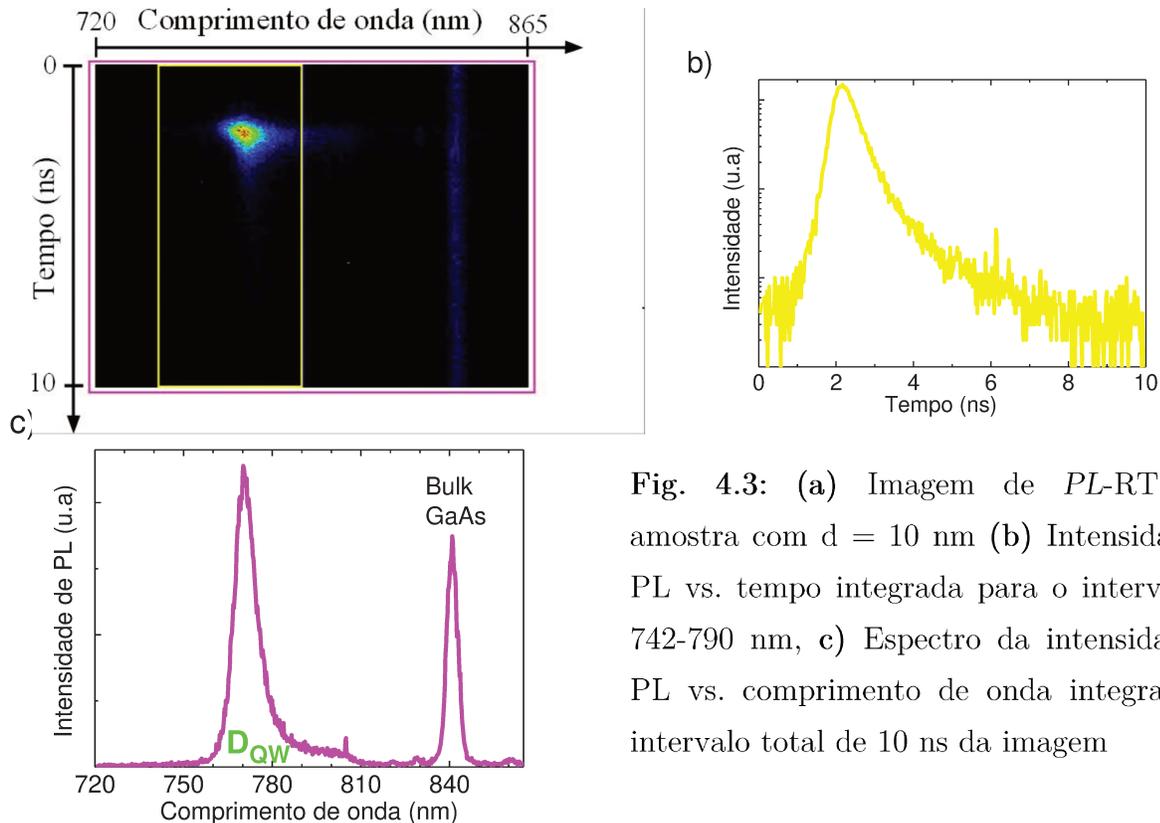


Fig. 4.3: (a) Imagem de *PL-RT* para amostra com $d = 10$ nm (b) Intensidade de *PL* vs. tempo integrada para o intervalo de 742-790 nm, c) Espectro da intensidade de *PL* vs. comprimento de onda integrada no intervalo total de 10 ns da imagem

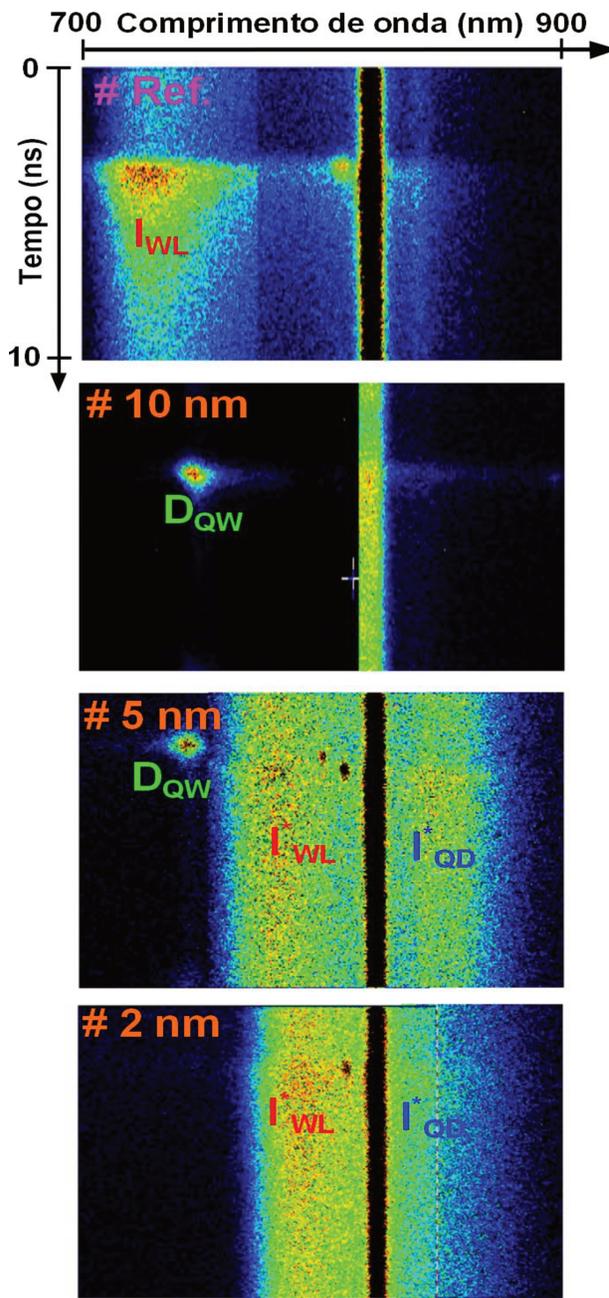


Figura 4.4: imagens obtidas pela streak-camera para as amostras a) referência e b) $d = 10$ nm e 10 ns para as amostras c) $d = 5$ nm e d) $d = 2$ nm.

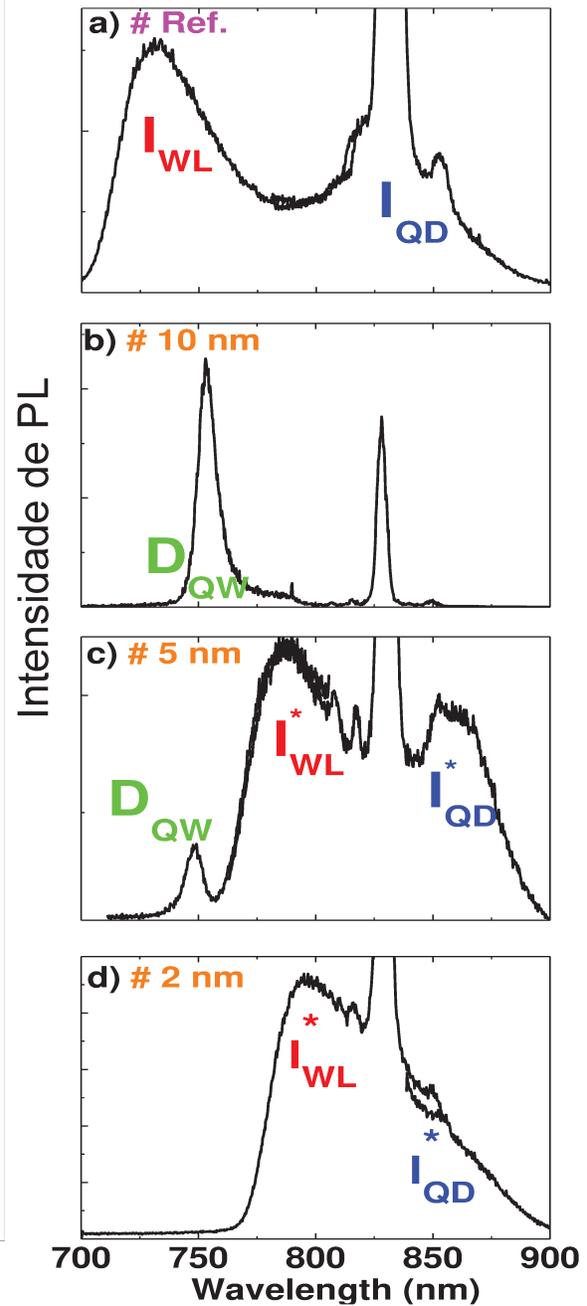


Figura 4.5: espectros de intensidade fotoluminescência integrada para intervalos de 20 ns para as amostras de a) referência e b) $d = 10$ nm e 10 ns para as amostras c) $d = 5$ nm e d) $d = 2$ nm no intervalo de comprimentos de onda de 700-900 nm

Na figura 4.4 apresentamos as imagens da *streak-camera* para todas as amostras estudadas neste trabalho e na figura 4.5 apresentamos os correspondentes espectros de PL integrada para intervalos de 10 ns para todas nossas amostras, no intervalo de comprimentos de onda de 700-900 nm.

Vamos analisar agora os tempos de vida das transições observadas na figura 4.5. A partir das imagens da *streak-camera*, obtivemos uma série de transientes para cada amostra integrando o sinal de luminescência em intervalos de 10 nm centrados, para todo o intervalo correspondente as bandas de emissão observadas. A figura 4.6 mostra como exemplo os transientes obtidos correspondentes ao máximo das bandas de emissão observadas em todas as amostras. Integramos o sinal de luminescência em um intervalo de 40 nm para minimizar a relação sinal-ruído e consideramos que o ajuste é bem descrito por monoexponenciais.

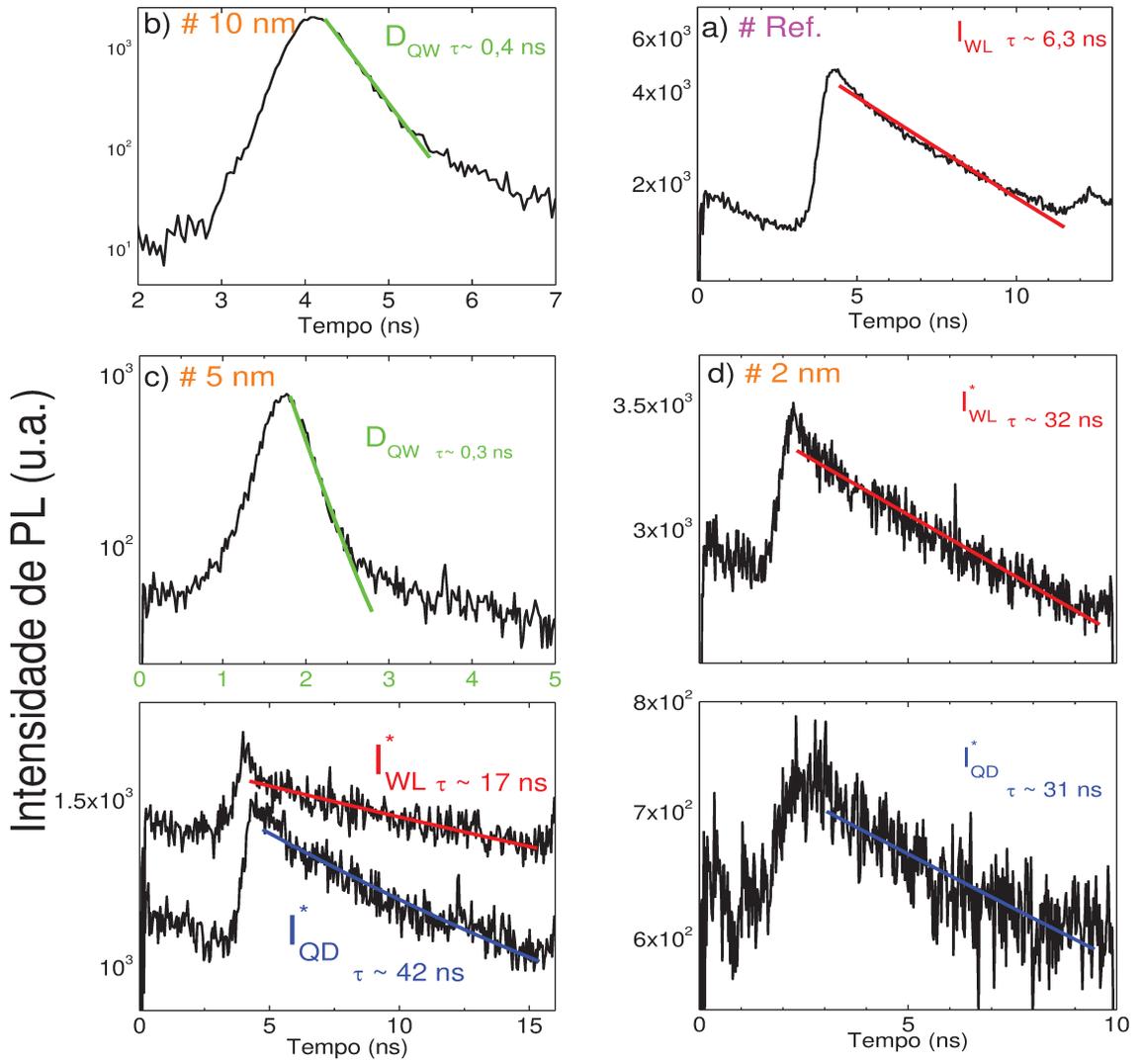


Fig. 4.6: intensidade de PL em função do tempo tempo integrada em um intervalo de 40 nm para o máximo das transições observadas na amostra a) referência, b) $d = 10 \text{ nm}$, c) $d = 5 \text{ nm}$ e d) $d = 2 \text{ nm}$.

Na figura 4.7 apresentamos os tempos de vida (τ) obtidos ajustando os decaimentos integrados em intervalos de 10 nm centrados em diferentes comprimentos de onda.

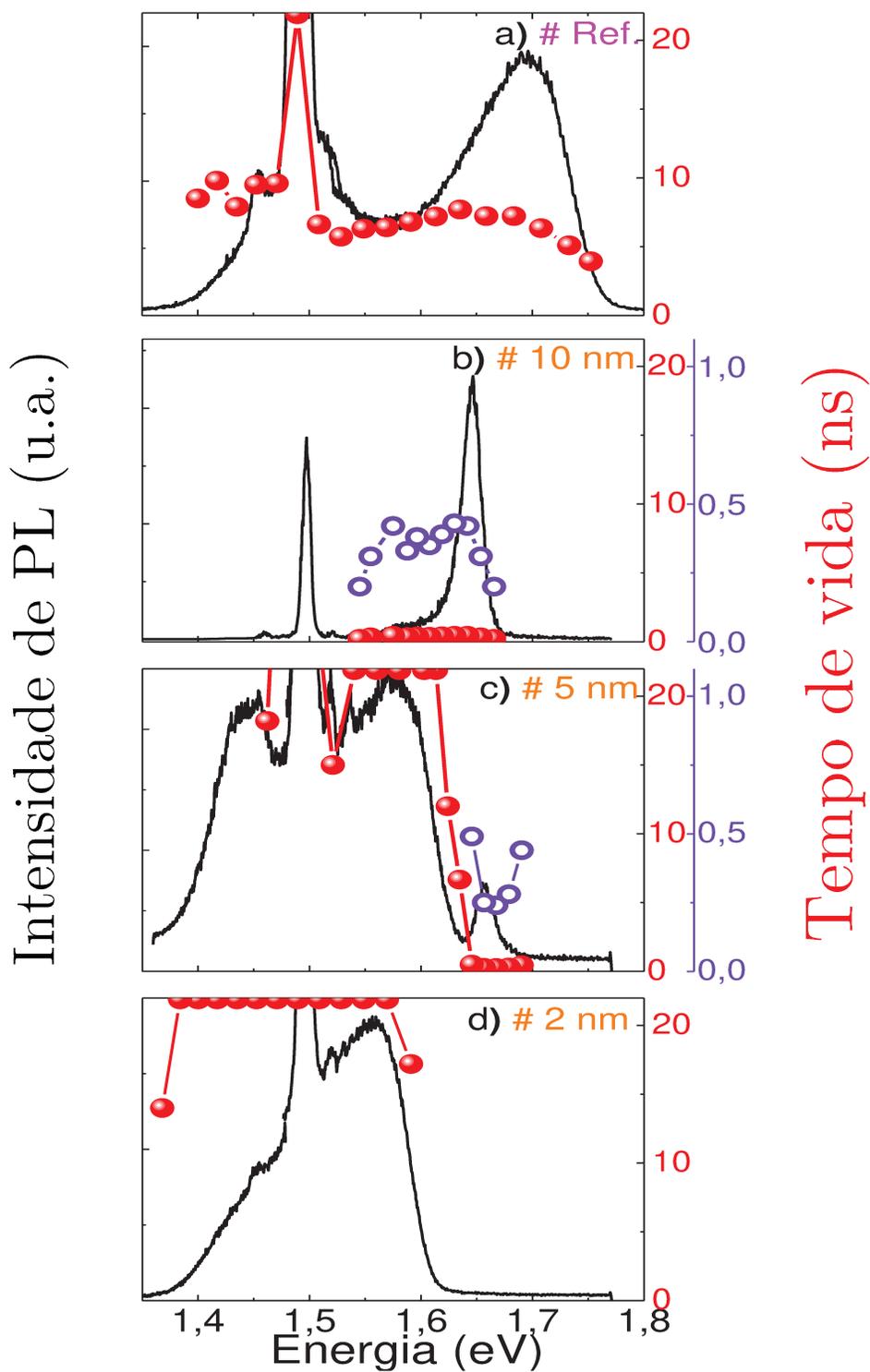


Fig. 4.7: Tempo de decaimento da PL (em vermelho escala de 0-22 ns e em azul escala de 0-1 ns) e PL integrada no tempo para as amostras: a) apenas QDs; b) $d = 10$ nm; c) $d = 5$ nm; d) $d = 2$ nm;

Os tempos de vida obtidas para a amostra de referência estão apresentados na fig. 4.7(a) e estes tempos são relativamente longos (~ 7 ns), compatíveis com a interface tipo II esperada para estas transições.

Já para a amostra com $d = 10$ nm (fig. 4.7(b)), a emissão atribuída às transições diretas no QW apresenta um tempo de vida da ordem de centenas de ps, consistente com um QW com interfaces tipo-I. O resultado demonstra que, apesar do estado de menor energia possível para buracos em nossas estruturas ser o QD de GaSb, quando a largura da barreira d é grande, o *overlap* entre as funções de onda de elétrons no QW e buracos no QD torna-se muito pequeno. De modo que, mesmo que a ocupação dos estados de buracos no QW de GaAs seja relativamente baixa, a competição entre o produto densidade de ocupação vs o *overlap* que determina a intensidade da emissão, acaba privilegiando, para esta amostra, a transição direta envolvendo elétrons e buracos no QW. O pequeno “ombro” (D_{QW^*}) localizado em torno de 1,57 eV também apresenta tempos de recombinação consistentes com um QW tipo-I. Uma origem possível para esta transição de menor energia é a formação de estados localizados no QW associados a regiões tensionadas pelos QDs de GaSb crescidos acima do QW. Este tipo de efeito, onde QDs crescidos logo acima de um QW atuam como estressores do QW, modificando localmente seu “gap” de energia, foi observado para vários sistemas. A tensão induzida pela formação dos QDs induz uma diminuição local do *gap* de GaAs que pode gerar um estado localizado de menor energia. A separação de energia entre a emissão principal do QW e o ombro de menor energia é de aproximadamente 60 meV, resultado similar ao apresentado por Sopenan *et al.* [36] que utilizaram QDs de InP atuando como estressores em um poço quântico de InGaAs/GaAs.

A figura 4.8 mostra os resultados do cálculo da energia da transição associada aos níveis e1-hh1 (círculos cheios) para um QW de GaAs/AlGaAs em função da largura do poço. Os círculos vazios correspondem a energia do éxciton associado a transição e1-hh1, considerando uma energia de ligação constante igual a 8 meV [30]. A linha vermelha horizontal representa a energia do pico da banda de emissão observada para as amostras com $d = 10$ nm e 5 nm. Da figura 4.8, observamos que as energias medidas não são compatíveis com os níveis de energia calculados para o QW de GaAs com largura nominal de 50 Å, entretanto, estes valores estão dentro da incerteza da calibração do sistema usado no crescimento de nossas amostras. O resultado da figura 4.8 indica que a origem do

ombro de menor energia observado na amostra de $d = 10$ nm não deve estar associado a rugosidades das interfaces da WL, pois uma variação de uma monocamada ($a_{\text{GaAs}} \sim 5,6$ Å) resultaria em uma energia de transição de aproximadamente 15 meV, bem menor do que a separação experimental observada de 60 meV.

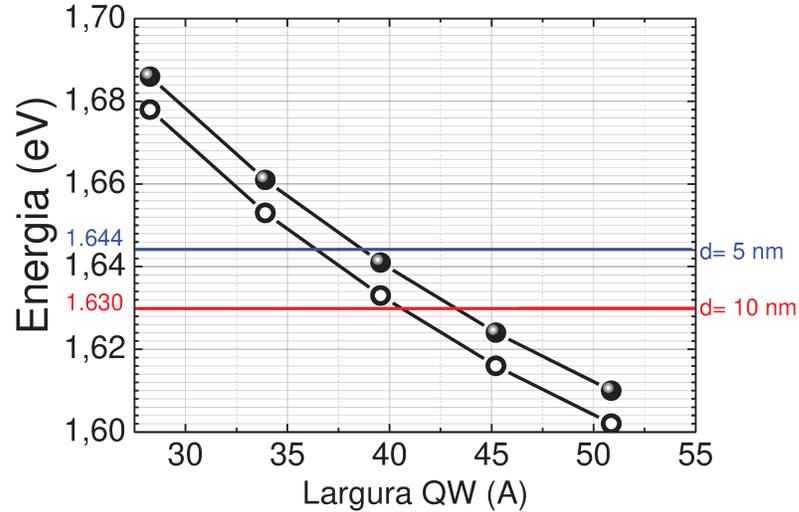


Fig. 4.8: Variação da energia de transição do nível e1-hh1 no QW de GaAs estudado neste trabalho. Os cálculos dos níveis de energia do QW foram realizados utilizando um *band offset* de 250 meV para a BC e 168 meV para a BV. Os círculos cheios representam a energia de transição utilizando valores nominais de largura para o QW. Os círculos vazios representam a energia obtida com os valores nominais de largura, menos a energia de ligação do éxciton, baseados no gráfico da figura 2.5.

Quando reduzimos a largura da barreira de AlGaAs para $d = 5$ nm, fig. 4.7(c), continuamos observando a banda de emissão atribuída a transições diretas no QW, entretanto, ela se torna relativamente menos intensa. O pequeno deslocamento para energias maiores pode estar relacionado a pequenas variações da composição e/ou largura do poço em cada crescimento. A fig. 4.7(c) mostra que o tempo de vida para esta banda também é da ordem de centenas de ps, indicando que ela também deve estar associada a uma transição direta envolvendo o QW de GaAs. Entretanto a emissão da amostra com $d = 5$ nm é dominada pelas bandas largas atribuídas a I_{WL}^* e I_{QD}^* . Os tempos de vida obtidos para estas bandas são relativamente longos, maiores do que os obtidos para a amostra de referência (4.7(c)). Note que neste caso os tempos de vida na verdade não podem ser

estimados com precisão por nosso sistema de medidas, pois os transientes da figura 4.7 (c) obtidos nestes casos mostram que a intensidade não chega a diminuir significativamente entre dois pulsos do laser (período de ~ 12 ns). Com base nestes resultados, estimamos apenas que os tempos de vida destas bandas sejam maiores do que 30 ns. Assim, representamos este resultado usando um valor mínimo de 22 na fig 4.7 (c) e (d). O resultado é consistente com o fato de que neste caso, a separação espacial entre os elétrons, agora confinados no QW, e os buracos na WL e nos QDs, seja bem maior do que no caso da amostra de referência, onde os elétrons permanecem na barreira de AlGaAs próximo dos QDs. Além disso, comparando o resultado da amostra de $d = 10$ e 5 nm, observamos a redução da largura da barreira para 5 nm implica num aumento do *overlap* entre os portadores confinados no QW e no QD e, portanto, num aumento da probabilidade de transições indiretas envolvendo estes estados. De modo que, para esta amostra, podemos observar tanto as transições diretas no QW (D_{QW}) quanto as transições indiretas do QW com a camada de GaSb, sendo que estas segundas tornam-se dominantes.

Finalmente, na amostra com $d = 2$ nm, fig. 4.7(d), não observamos mais um banda de emissão com características de uma transição direta no QW, mas apenas as duas bandas atribuídas a transições envolvendo I_{WL}^* e I_{QD}^* com tempos de vida longos acima da resolução do nosso sistema, típicas de transições indiretas. Neste caso, como a barreira de AlGaAs é relativamente estreita ($d=2$ nm), o "*overlap*" entre as funções de onda de elétrons no QW e buracos na WL e no QD tornam-se ainda maiores que no caso da amostra com $d=5\text{nm}$, justificando o fato das transições indiretas dominarem a emissão desta amostra.

Para analisar este comportamento observado, calculamos as integrais de *overlap* para as transições entre elétrons confinados no QW e buracos confinados na WL resolvendo as equações para dois poços de potencial com barreiras finitas, conforme descrito no apêndice A. Consideramos nos cálculos os parâmetros apresentados na tabela 3.1. Utilizamos uma largura para o QW de GaAs igual a 40 nm e altura da barreira de 250 meV para os elétrons na banda de condução, e para a WL de GaSb, uma largura de 6 angstroms (~ 1 ML) e uma barreira de 750 meV para os buracos confinados na banda de valência. Estes parâmetros foram escolhidos considerando os dados de *band-offset* da literatura [19] e ajustando larguras dos poços compatíveis com os valores nominais que resultavam em energias de confinamento consistentes com os dados experimentais ($\sim 1,68$ eV para I_{WL} e \sim

1,55 eV para I_{WL}^*). Os valores obtidos para as integrais de *overlap* aumentam em aproximadamente uma ordem de grandeza quando reduzimos a largura da barreira de 10 para 5 nm, e também quando a diminuímos de 5 para 2 nm (tabela 4.1). Ao comparar as integrais de overlap para as amostras com $d=5$ e 2 nm, teríamos que, se as transições diretas no QW pudessem ser observadas para a amostra com $d=2$ nm, estas seriam aproximadamente 30 vezes menor que na amostra com $d=5$ nm. Mesmo que se a intensidade das transições diretas no QW fossem reduzidas em ~ 30 vezes, ainda seria possível observá-la (mesmo com uma intensidade muito baixa) no espectro de emissão. Entretanto, no caso dos nossos experimentos, não observamos as transições diretas no QW na amostra com $d=2$ nm, o que é um indicativo de que o *overlap* não é o único efeito responsável por diminuir a intensidade desta transição. Acreditamos que outros efeitos estão envolvidos, como, por exemplo, o tunelamento de buracos do QW para as estruturas do GaSb, diminuindo assim a ocupação do poço e favorecendo as transições indiretas.

Tabela 4.1: valores das integrais de overlap calculadas para as amostras com $d=10, 5$ e 2 nm.

Amostra	Integral de <i>overlap</i>
$d=10$ nm	$\sim 2,8 \times 10^{-3}$
$d=5$ nm	$\sim 3,1 \times 10^{-2}$
$d=2$ nm	$\sim 1,3 \times 10^{-1}$

Através das técnicas de PL-CW e PLRT, obtivemos informações sobre os tempos de vida das transições. Vamos analisar agora como as bandas de emissão se comportam variando parâmetros como a potência do laser e temperatura, que nos permitirão analisar efeitos relacionados com a ocupação dos estados e a localização e mobilidade dos portadores.

4.2 Fotoluminescência CW vs temperatura

A figura 4.8 mostra uma série de espectros de fotoluminescência com intensidade normalizada para diferentes temperaturas das amostras estudadas neste trabalho. Além das bandas de emissão já discutidas anteriormente, observamos algumas bandas na região de baixas energias ($\sim 1,2$ a $1,4$ eV), que atribuímos a impurezas/defeitos profundos nas camadas espessas de GaAs [34]. Como mencionado anteriormente, observamos também as bandas associadas a impurezas rasas no GaAs reduzem de intensidade em relação as demais bandas devido a ionização das impurezas, de modo que torna-se mais fácil observar as demais bandas a temperaturas acima de 40 K.

Sabemos que o aumento da temperatura leva a uma mudança no parâmetro de rede do material, que influencia diretamente na energia de gap. Em um material *bulk* o comportamento da energia de *gap* é bem descrito pela equação empírica de Varshni:

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

onde E_0 é a energia de gap do material a 0 K, α e β são parâmetros de ajuste e T é a temperatura em Kelvin.

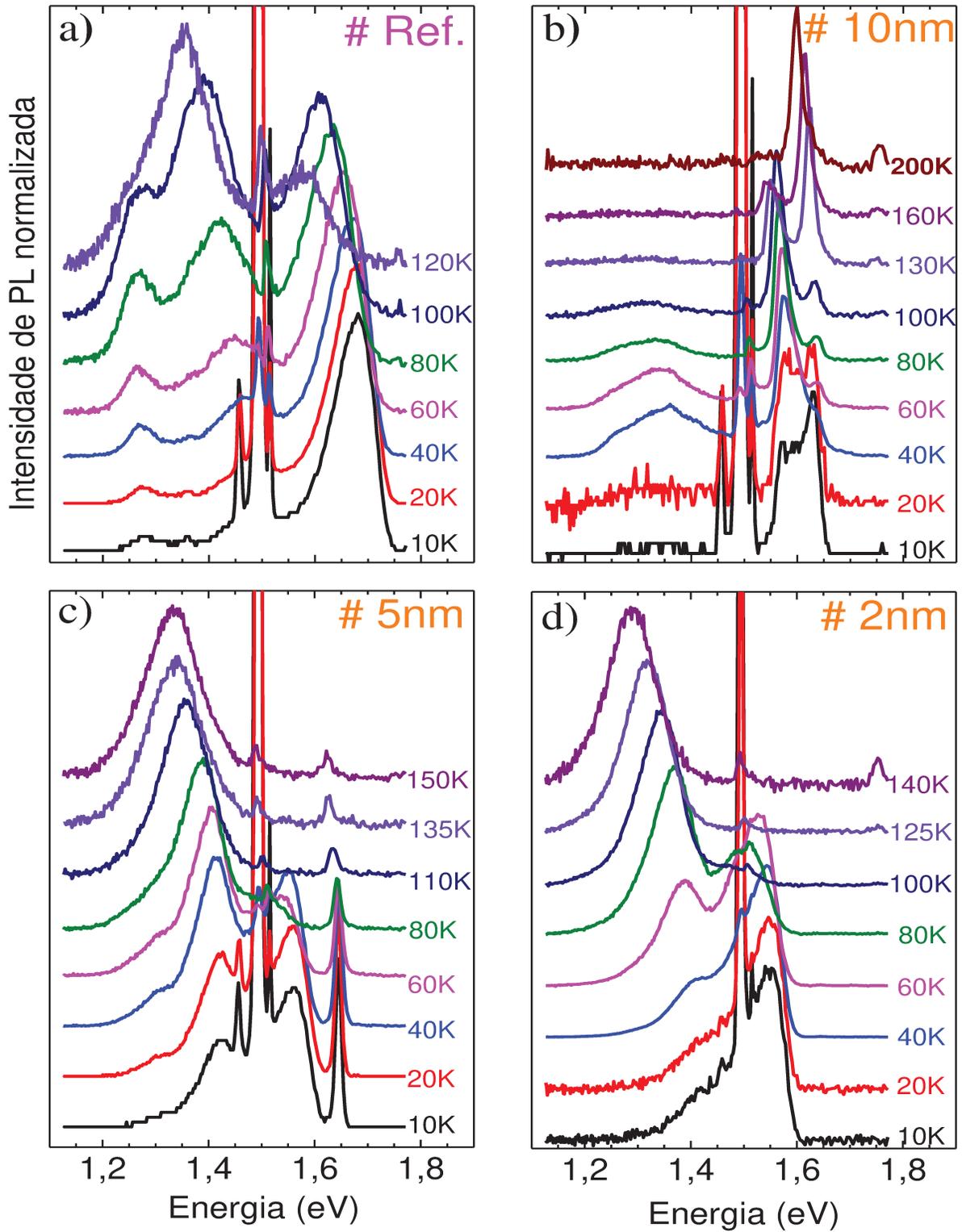


Fig. 4.8: Intensidade de fotoluminescência em função da energia de emissão para diferentes temperaturas para as amostras a) referência; b) $d = 10$ nm; c) $d = 5$ nm; d) $d = 2$ nm.

A figura 4.9 representa a variação da energia do pico das bandas de emissão observadas na fig. 4.8 em função da temperatura. Fica evidente que com o aumento da temperatura, os deslocamentos para menores energias das bandas associadas a transições indiretas envolvendo a WL e o QD são significativamente maiores do que a variação dos materiais que formam nossas estruturas no mesmo intervalo de temperaturas. Este efeito pode ser explicado considerando os detalhes destas estruturas. No caso da WL, trata-se na verdade de um poço quântico bastante estreito com rugosidades nas interfaces. A meia-largura relativamente grande das bandas associadas à WL (~ 90 meV) reflete a distribuição de mínimos de potencial (estados localizados) nesta estrutura. A baixas temperaturas, os buracos tendem a ocupar preferencialmente os estados em que foram fotocriados devido a pouca mobilidade nesta condição, de modo que a fotoluminescência deve refletir aproximadamente a distribuição espacial de estados da WL. Com o aumento da temperatura, os buracos ganham energia térmica, aumentando assim a probabilidade de escaparem dos estados localizados gerados pelas rugosidades. Ou seja, com o aumento da temperatura, os buracos são excitados para estados de maior energia com funções de onda mais estendidas. Desta forma, aumenta a probabilidade dos buracos "acessarem" e relaxarem para estados de menor energia da WL. Este efeito deve resultar num deslocamento do pico da banda de emissão associada à WL para menores energias, além do deslocamento devido a diminuição do *gap* com a temperatura. Na verdade, além da redistribuição dos buracos nos estados de menor energia da WL, ocorre também um aumento da probabilidade destes buracos serem capturados por QDs, já que eles também são estados de menor energia para os buracos confinados nesta camada. Isto explica a diminuição relativa da intensidade das bandas associadas a WL em face às bandas associadas aos QDs, em todas as amostras onde as transições indiretas são detectadas. Além disso, no caso da banda associada aos QDs, também ocorre um efeito semelhante em relação a energia de emissão, mas neste caso ela é explicada pela distribuição de tamanhos de QDs. Com o aumento da temperatura, os buracos confinados nos menores QDs de maior energia podem ganhar energia térmica suficiente para serem excitados para estados estendidos e eventualmente, serem capturados por QDs de menor energia, explicando o deslocamento dessa banda de emissão para menores energias além do deslocamento associado ao *gap* do material.

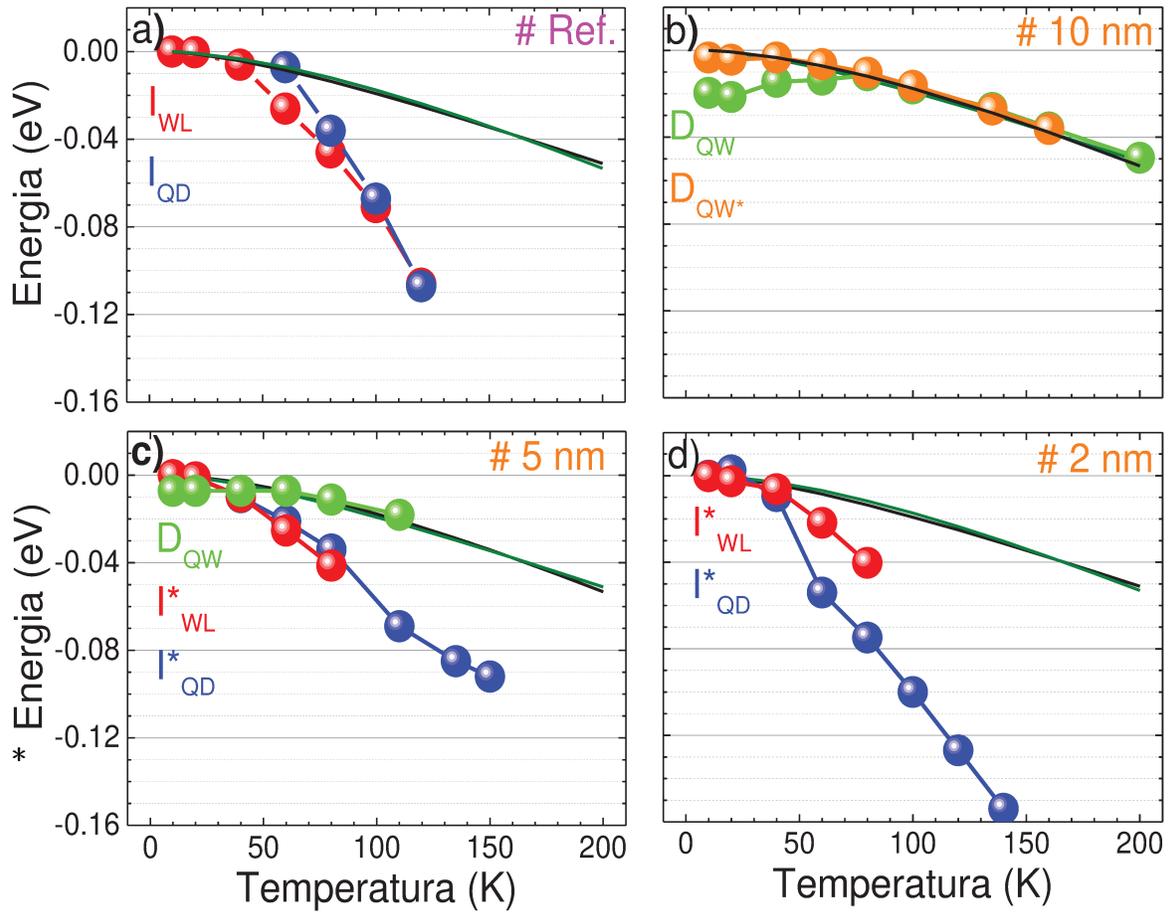


Fig. 4.9: Variação dos picos de energia em função da temperatura para as amostras a) referência; b) $d = 10$ nm; c) $d = 5$ nm; d) $d = 2$ nm. As linhas verde e preta correspondem a variação da energia de *gap* em função da temperatura do GaAs e do GaSb *bulk*, respectivamente.

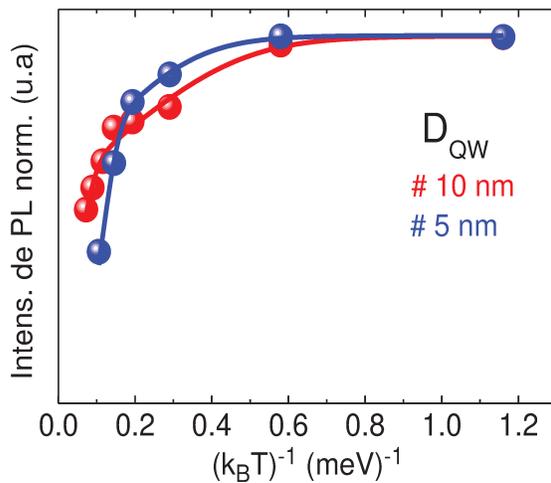
Em contraste, a energia da emissão das transições diretas no QW seguem aproximadamente o *gap* do GaAs com a temperatura. Na verdade, a baixas temperaturas, a energia do pico dessas bandas apresenta uma pequena variação comparada com o *gap* do GaAs *bulk*. Atribuímos também esse efeito a recombinação em estados localizados de menor energia associados a flutuações na interface do QW. A diferença fundamental é que para o QW estas flutuações são bem menos relevantes que na WL, pois a largura do QW é bem maior do que a da WL. Assim, a variação de uma monocamada não tem um efeito na energia de emissão do QW tão grande quando comparado com o caso da WL. Além disso, a energia associada a esta localização é bem menor no caso dos QWs. De modo que a

temperaturas relativamente baixas a recombinação já deve estar associada preferencialmente aos estados localizados de menor energia. Com o aumento da temperatura, vemos ao contrário do caso da WL, a redistribuição dos portadores se deslocar para maiores energias, refletindo a baixa densidade de estados que deve estar associada aos estados localizados comparada com a densidade de estados dos estados estendidos, e a partir daí, seguindo aproximadamente o *gap* do GaAs *bulk*.

A figura 4.10 mostra um gráfico da intensidade da PL em função do inverso da temperatura para todas as transições observadas nas nossas amostras. Os dados experimentais foram ajustados utilizando a equação 2.40 que repetimos aqui:

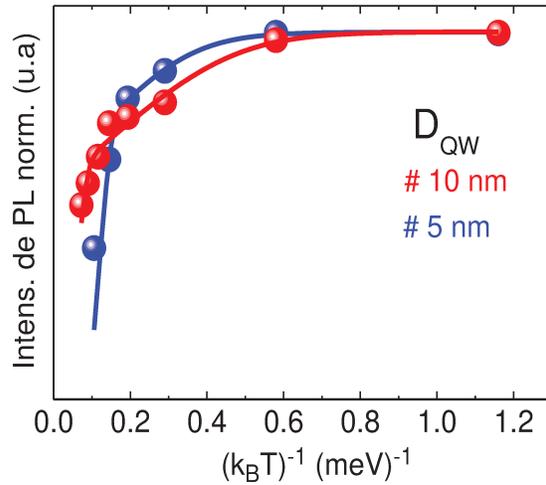
$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)}$$

Note que nesta equação consideramos dois processos possíveis que podem reduzir a recombinação associada a uma dada banda de emissão, com duas energias de ativação distintas. Nós escolhemos duas energias de ativação com base nos testes que fizemos para ajustar nossos pontos, onde uma apenas uma curva assume uma forma aproximada de duas retas fazendo um ângulo reto, enquanto que com duas energias de ativação, a curva de ajuste se torna mais suave, ajustando nossos pontos.



Amostra	E_1 (meV)	E_2 (meV)
d= 10 nm	8 ± 2	70 ± 77
d= 5 nm	11 ± 3	76 ± 45

Fig. 4.10: ajuste para as transições diretas no QW para as amostras com $d = 10$ e 5 nm e energias de ativação encontradas



Amostra	E_1 (meV)	E_2 (meV)
d= 10 nm	9 ± 1	120
d= 5 nm	11 ± 2	120

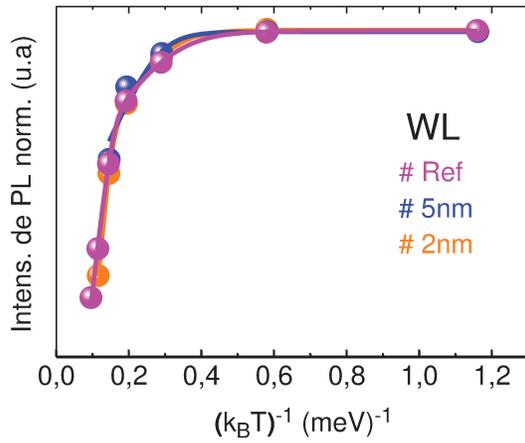
Fig. 4.11: ajuste para as transições diretas no QW para as amostras com $d= 10$ e 5 nm, fixando a energia E_2 igual a 120 meV.

Os parâmetros obtidos nestes ajustes envolvem erros significativos, devido ao número limitado de pontos, mas é possível fazer uma análise semi-quantitativa dos resultados considerando essa incerteza.

Na figura 4.10 apresentamos os ajustes realizados para as transições diretas nos QW para as amostras com $d= 10$ e 5 nm. Os dados indicam claramente a existência de duas energias de ativação distintas, sendo uma da ordem de uma dezena de meV e a outra de uma centena de meV. Fazendo o cálculo simples para um poço de potencial finito, estimamos que a energia mínima para que os elétrons/buracos sejam excitados para a barreira de AlGaAs é de $\sim 130/120$ meV. Como essas energias são diferentes, nós utilizamos a menor delas. Sendo assim, apresentamos também na fig. 4.11 um ajuste considerando uma das energias fixa em 120 meV. Vemos que os dados experimentais são compatíveis com uma energia de ativação desta ordem e que não temos dados suficientes para uma melhor precisão nesta energia de ativação. Assim, é razoável considerar que a energia da ordem de uma centena de meV esteja associada ao processo de excitação dos portadores confinados no QW para a barreira de AlGaAs, reduzindo a probabilidade de recombinação no QW. No caso da energia de ativação mais baixa, acreditamos que ela possa estar associada a energia necessária para excitar os portadores confinados em estados localizados gerados pelas rugosidades na interface do QW. Apesar desta excitação resultar em estados ainda englobados pela banda de emissão do QW, o fato deles serem estados mais

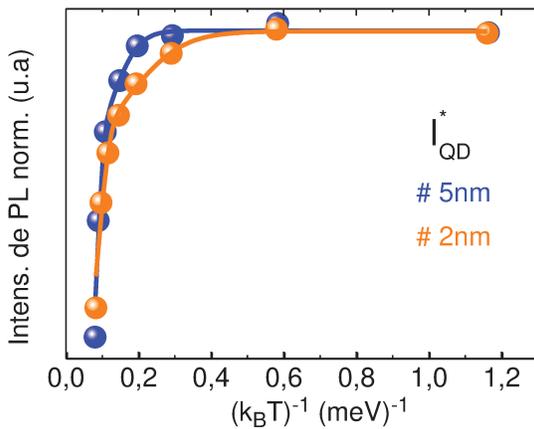
estendidos implica num aumento da probabilidade deles eventualmente serem capturados por impurezas e estados não-radiativos no QW, reduzindo a intensidade da banda atribuída ao QW.

Observamos que a dependência com a temperatura da intensidade das bandas indiretas envolvendo a WL e os QDs (figs 4.12 e 4.13) também indica a presença de duas componentes de processos ativados térmicamente: uma da ordem de algumas dezenas de meV e outra da ordem de centenas de meV.



Amostra	E_1 (meV)	E_2 (meV)
Referência	14 ± 1	89 ± 10
d= 5 nm	16	130
d= 2 nm	19 ± 2	111 ± 45

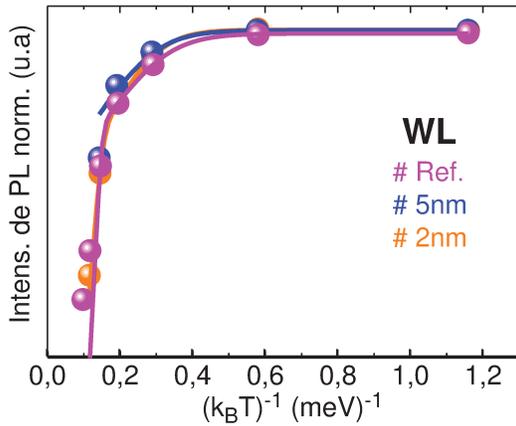
Fig. 4.12: ajuste para as transições indiretas envolvendo a WL para as amostras com de referência e com d= 5 e 2 nm



Amostra	E_1 (meV)	E_2 (meV)
d= 5 nm	33 ± 13	218 ± 220
d= 2 nm	16 ± 2	124 ± 47

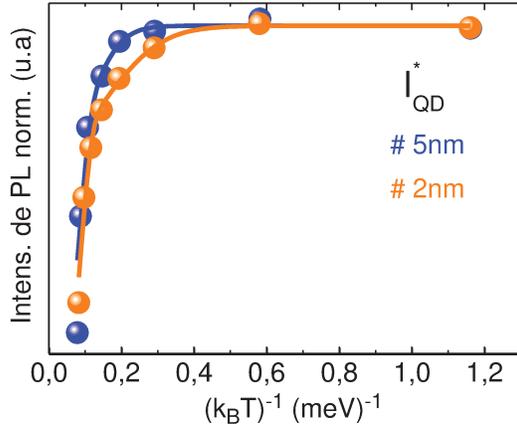
Fig. 4.13: ajuste para as transições indiretas envolvendo os QDs para as amostras d= 5 e 2 nm

Ao considerarmos as transições indiretas entre o QW e a WL, temos dos cálculos simples para o poço de potencial finito que a energia mínima estimada para excitar elétrons do QW para a barreira de AlGaAs é de ~ 130 meV e para excitar buracos da WL para a barreira de AlGaAs é de ~ 250 meV. Novamente, devido a grande incerteza dos ajustes, adotamos o procedimento discutido acima. Fixamos o valor da energia de ativação mais alta em 130 meV, correspondente a energia necessária para expulsar o elétron do QW. A qualidade dos ajustes obtidos não muda significativamente mantendo ou não esses valores de energia fixos (fig. 4.14 e 4.15) mostrando que os valores estimados para excitação dos portadores nas estruturas são compatíveis com os resultados experimentais.



Amostra	E_1 (meV)	E_2 (meV)
Referência	15 ± 1	200
d= 5 nm	16	130
d= 2 nm	19 ± 1	130

Fig. 4.14: ajuste para as transições indiretas envolvendo a WL para as amostras com de referência e com $d= 5$ e 2 nm, fixando a energia E_2 igual a 200 meV para a amostra de referência e igual a 130 para as amostras com $d= 5$ e 2 nm.



Amostra	E_1 (meV)	E_2 (meV)
d= 5 nm	28 ± 12	130
d= 2 nm	16 ± 2	130

Fig. 4.14: ajuste para as transições indiretas envolvendo os QDs para as amostras com de referência e com $d= 5$ e 2 nm, fixando a energia E_2 igual a 130 meV.

No caso da energia de ativação mais baixa das amostras com QW e QDs, acreditamos que ela deve estar associada com a excitação de elétrons e/ou buracos de estados localizados do QW/WL/QD e com o conseqüente aumento da probabilidade de que estes portadores se recombinem através de outros canais quando são passam a ocupar estados estendidos nestas estruturas, incluindo a transferência de portadores da WL para QDs. No caso da amostra de referência, onde apenas o buraco está confinado no GaSb e o elétron permanece na barreira de AlGaAs, acreditamos que a menor energia de ativação esteja associada basicamente a energia necessária para dissociar o éxciton indireto, o que certamente implica numa diminuição da eficiência da recombinação indireta.

4.3 Fotoluminescência CW vs potência de excitação

A figura 4.16 mostra uma série de espectros de fotoluminescência com intensidade normalizada para diferentes intensidades de excitação das amostras estudadas neste trabalho. Neste caso, utilizamos escalas de energia diferenciadas de modo a realçar as principais bandas de emissão já observadas anteriormente em escalas ampliadas.

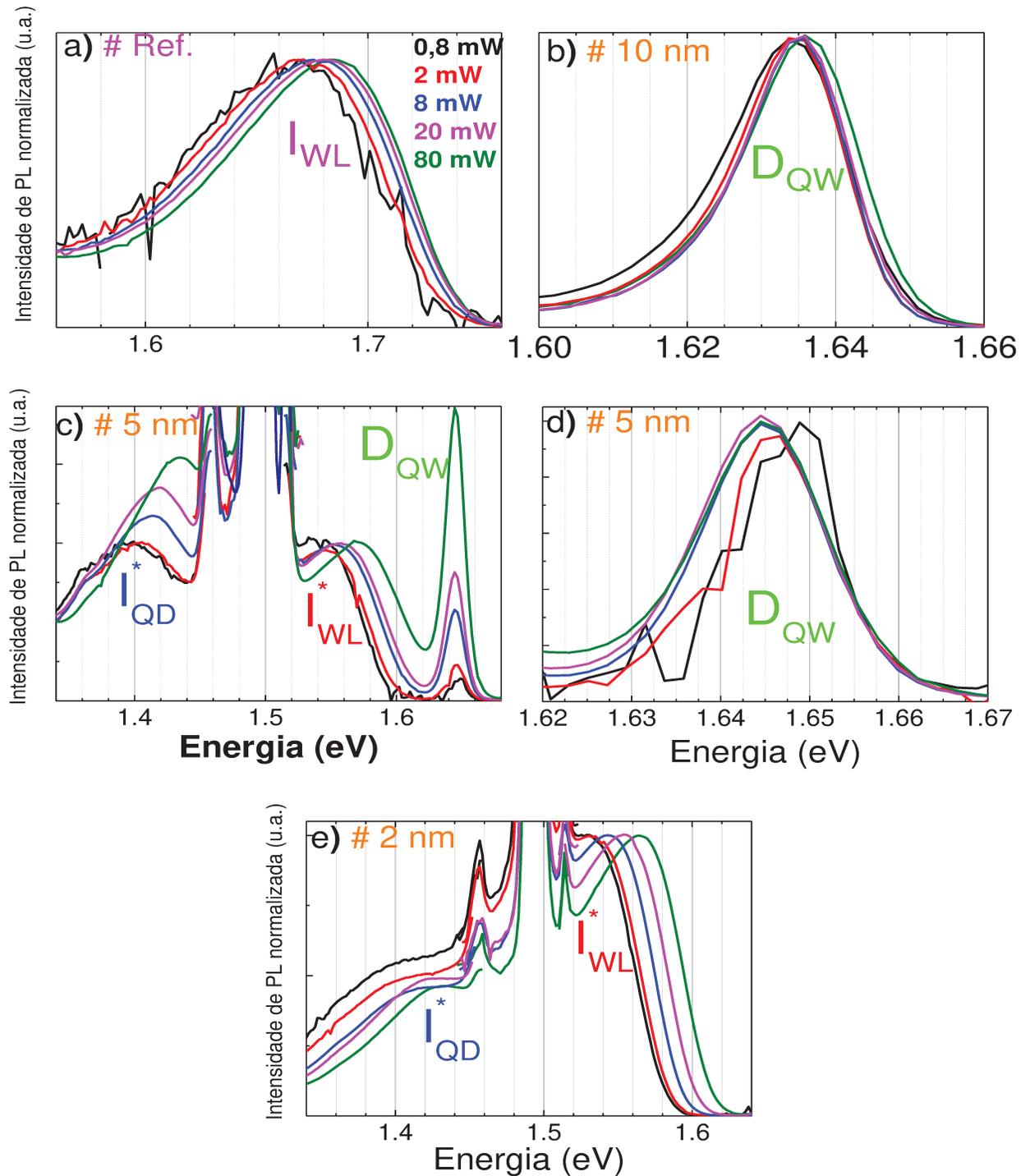


Fig. 4.16 - Intensidade de fotoluminescência em função da energia de emissão para diferentes potências para as amostras a) referência; b) $d=10$ nm; c) $d=5$ nm; d) $d=5$ nm e e) $d=2$ nm. Na figura (d) apresentamos os espectros normalizados pelo máximo de emissão das transições diretas no QW.

De maneira geral, observamos que as transições que envolvem a camada de GaSb (fig. 4.16 (a), (c) e (e)) apresentam um deslocamento significativo para energias mais altas

com o aumento da potência de excitação, enquanto que as transições que atribuímos a recominações diretas no QW, praticamente não se deslocam (figs 4.16 (b) e (d)). Entretanto, este deslocamento para altas energias é mais evidente para as transições indiretas nas quais os portadores estão ambos confinados e separados espacialmente pela barreira de AlGaAs.

Vamos analisar agora o comportamento das bandas de emissão com a potência de excitação. A figura 4.17 representa a variação do pico das bandas de emissão em função da potência.

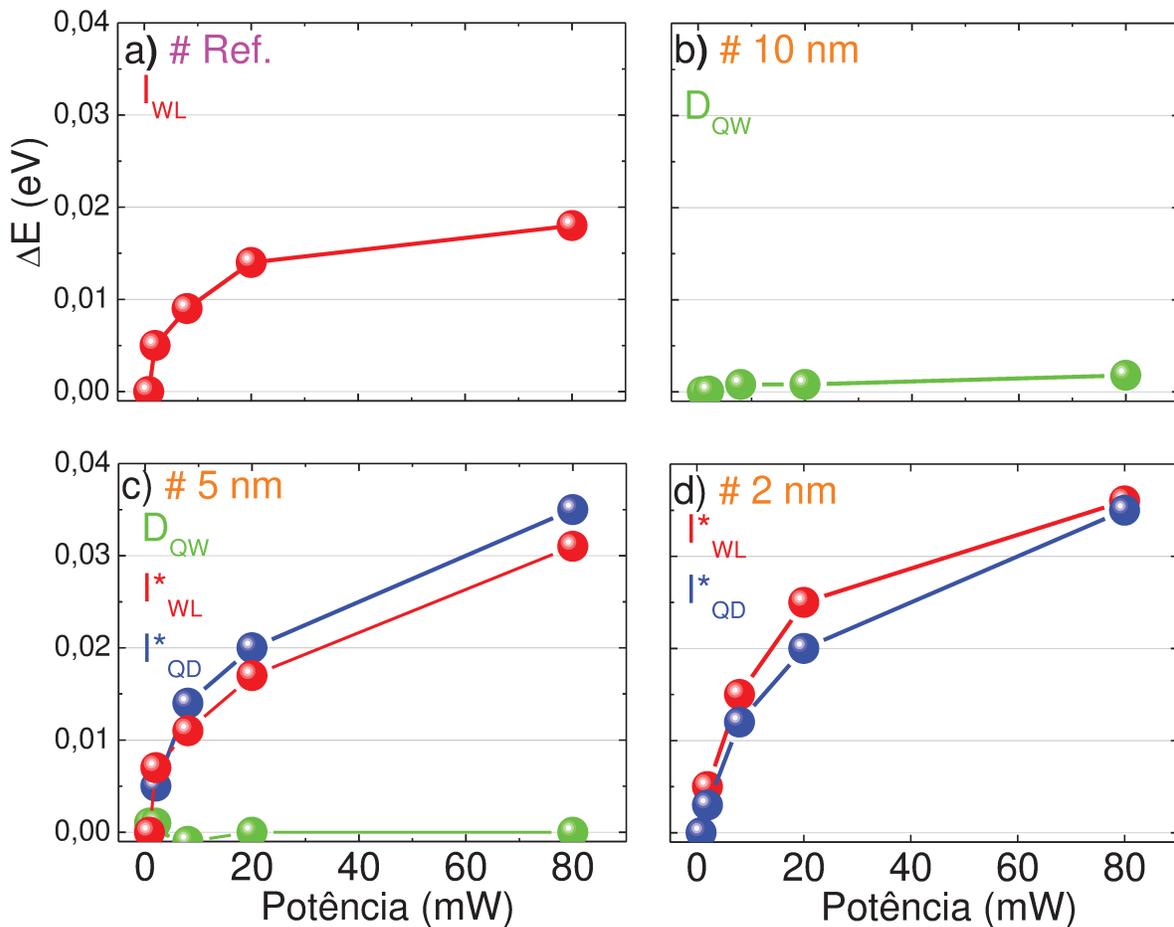


Fig. 4.17 - variação dos picos de energia em função da potência de excitação a) transição com a WL na amostra de referência; b) transição direta no QW para a amostra com $d=10$ nm; c) transição direta no QW, indiretas na WL e nos QDs para a amostra com $d=5$ nm; d) transições indiretas na WL e nos QDs para a amostra com $d=2$ nm;

Aqui novamente fica bastante evidente que apenas as transições envolvendo portadores confinados na camada de GaSb apresentam um forte deslocamento para maiores energias com o aumento da potência de excitação, enquanto que as transições diretas no QW praticamente não se deslocam com o aumento da potência. Este deslocamento é ainda maior no caso das amostras híbridas (fig. 4.17 (c e d)) comparado com a amostra de referência (fig. 4.17 (a)). Observamos também que este deslocamento tende a saturar para altas potências.

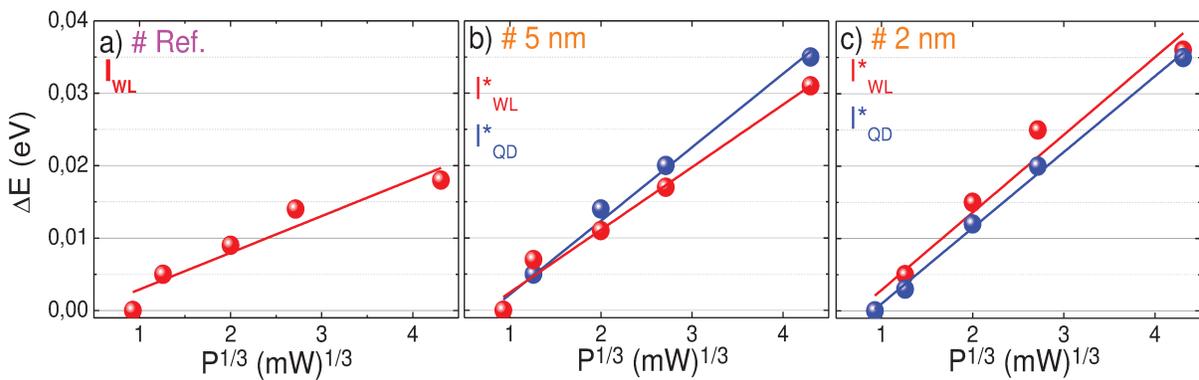


Fig. 4.18 - variação dos picos de energia em função da potência de excitação elevada a um terço para a) transição com a WL na amostra de referência; b) transições indiretas na WL e nos QDs para a amostra com $d=5$ nm; c) transições indiretas na WL e nos QDs para a amostra com $d=2$ nm;

Na figura 4.18, apresentamos o deslocamento das bandas indiretas da figura 4.17, mas agora em função da potência elevada a um terço. Observamos que as energias seguem uma tendência aproximadamente linear nesta escala, indicando que o deslocamento das bandas é bem descrito por uma função de $P^{1/3}$. Este comportamento era esperado para o caso da amostra de referência considerando o regime bimolecular, pois neste caso os elétrons ficam confinados num potencial aproximadamente triangular que se forma na interface devido a atração coulombiana entre os portadores. Como discutido no cap 2, uma análise simples para este tipo de confinamento leva a uma dependência da energia da transição com a potência da excitação elevada a um terço para o caso monomolecular, mas nossos resultados apresentam uma boa concordância considerando o caso bimolecular.

Este modelo também não se aplica às transições indiretas nas amostras que contém o QW, já que, neste caso, ambos os elétrons e buracos estão fortemente confinados em estruturas distintas. Na verdade, uma primeira aproximação para estas estruturas é considerar que o QW e a WL correspondem a planos infinitos bi-dimensionais de carga (QW:negativo e WL:positivo) separados por um dielétrico, num modelo equivalente a um capacitor de placas paralelas já discutido no capítulo 2. Vamos considerar inicialmente que os níveis de energia do QW e da WL acompanham as bandas de condução e valência de modo que a variação da energia de transição seja dada simplesmente pelo potencial elétrico acumulado nas placas deste capacitor quando carregado. Existe uma grande incerteza em alguns dos parâmetros experimentais entre eles a área efetiva do feixe de laser na amostra e a eficiência quântica de conversão de fótons em portadores capturados nas estruturas. Considerando um intervalo de valores razoáveis de: área do laser de $\sim 1 \times 10^{-7} \text{m}^2$ e largura $d = 10 \text{ nm}$, estimamos um deslocamento da energia de transição entre 0,1 - 1,5 meV para uma variação da potência do laser de 0,8 - 80 mW. A ordem de grandeza deste deslocamento é compatível com os resultados experimentais. No entanto, ressaltamos que com base neste modelo, o deslocamento deveria ser linear com a potência de excitação para o caso monomolecular ou dependente da raiz quadrada da potência para o caso bimolecular, de modo que este ainda é um resultado que precisa ser investigado mais a fundo, pois precisamos considerar estes dois tipos de regime na nossa análise de dados. Sabemos também que as transições diretas no QW nas amostras com $d = 10$ e 5 nm não *shiftam* muito com o aumento da potência, pois os efeitos de ocupação de estados vs *stark-shift* no QW não devem ser muito fortes. Na verdade, esta competição leva a um efeito resultante quase nulo nestas amostras. Assim, acreditamos que a explicação para este comportamento deve estar associado ao confinamento de buracos em estados fortemente localizados quase-0D (QDs e rugosidades da WL) para os quais a repulsão coulombiana entre 2 buracos confinados numa espaço limitado deve gerar um aumento significativo da energia dos estados com altas densidades de buracos.

Vamos analisar agora o comportamento da intensidade das bandas em função da potência. A figura 4.19 representa a intensidade da emissão das bandas observadas em função da potência de excitação em gráficos com escalas log-log. As linhas tracejadas representam dependência linear da intensidade com a potência de excitação. De maneira geral, observamos que as transições diretas envolvendo portadores no QW (fig. 4.19 (b) e (c)) tem uma tendência a ter um comportamento superlinear com a potência de excitação.

Este comportamento deve estar relacionado com a saturação de canais de recombinação não-radiativos que levam a um aumento da eficiência de portadores ativos no QW. É interessante notar no entanto, que a intensidade das bandas envolvendo a camada de GaSb (fig. 4.19 (a), (c) e (d)), seguem um comportamento aproximadamente linear com a potência.

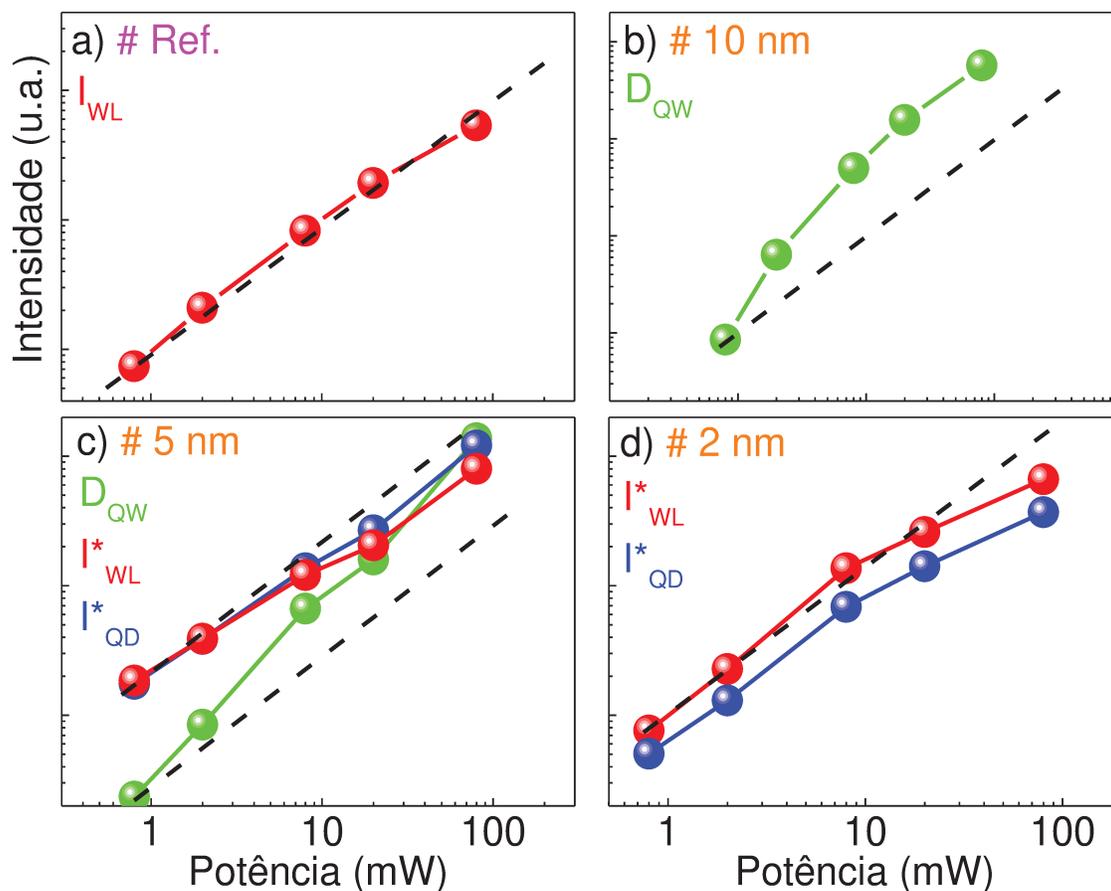


Fig. 4.19 - Intensidade da fotoluminescência em função da potência para as amostras a) referência; b) $d=10\text{nm}$; c) $d=5\text{nm}$; d) $d=2\text{nm}$.

4.4 Fotoluminescência de excitação – PLE

Ao variarmos ainda a energia de excitação, como já comentamos no capítulo 3, podemos informações relacionadas com a absorção e transferência de portadores entre os diferentes estados de uma estrutura. Desta forma, podemos compreender melhor as origens das transições e os efeitos de acoplamento QW-QD em nossa série de amostras.

Espectros típicos de PL (linha preta) e PLE CW (linhas coloridas) são apresentados na figura 4.20 para o conjunto de amostras estudadas. Os espectros de PLE foram obtidos para diferentes energias marcadas com setas nas figuras, correspondendo a diferentes bandas de emissão. Nestas medidas, a excitação é sempre ressonante, ou seja, com energia sempre menor do que o gap da barreira de AlGaAs ($\sim 1,936$ eV), de modo que os portadores não são gerados na barreira e apenas diretamente nas estruturas confinadas ou na camada *bulk* de GaAs.

No caso da amostra de referência (fig. 4.20 (a)), quando a detecção é feita na banda atribuída a transições envolvendo elétrons localizados na barreira de AlGaAs e buracos confinados na WL ($\sim 1,68$ eV), observamos um aumento contínuo sem estruturas definidas nos espectros de PLE. Atribuímos este comportamento ao início da absorção indireta envolvendo estados estendidos da própria WL. Lembramos que a WL é um poço bastante estreito, de modo que a rugosidade nas suas interfaces associadas a variações de poucas monocamadas leva a estados de energia bem diferentes, explicando o *Stoke-shift* relativamente grande observado neste caso.

Já no caso das amostras híbridas que contém o QW, todos os espectros de PLE, tanto com detecção no próprio QW quanto nas bandas indiretas, apresentam estruturas bem definidas e abruptas, claramente diferentes dos espectros da amostra de referência. No caso da amostra $d=5$ nm, onde observamos bandas de PL associadas tanto ao QW quanto às transições indiretas, fica evidente que as estruturas dos espectros de PLE são idênticas para detecção nestas bandas com origens bem distintas. De maneira geral, os espectros de PLE apresentam a forma característica associada a estados 2D e as energias das estruturas observadas são consistentes com as transições dos estados $e1-hh1$ do QW. De modo que atribuímos as estruturas observadas em todas os espectros de PLE das amostras híbridas a estes estados do QW. Note que mesmo no caso da amostra com $d=2$, onde a emissão no QW já não é mais observada no espectro de PL, o espectro de PLE com detecção nas

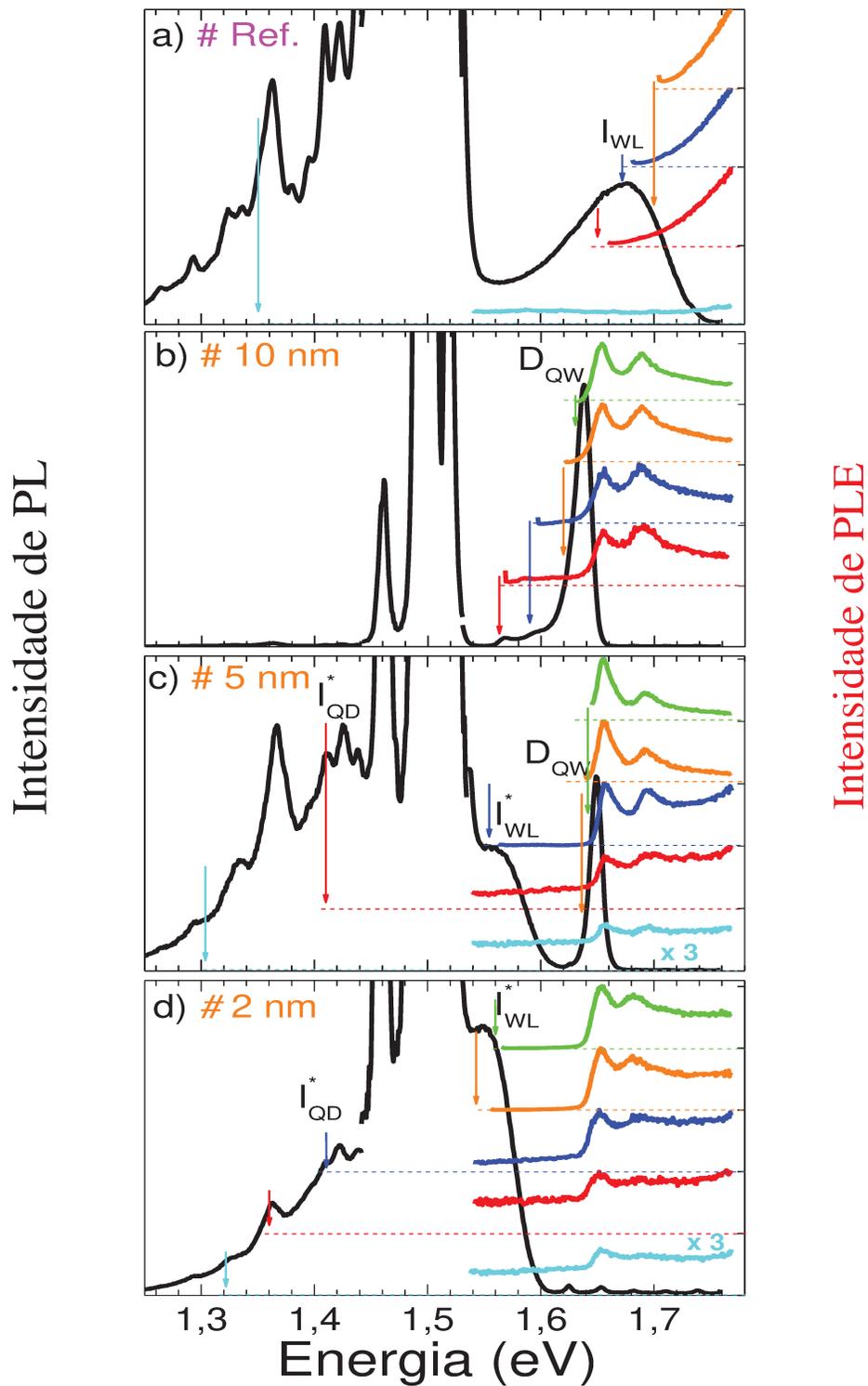


Fig. 4.20 – Espectros de PL e PLE para as amostras a) referência, b) 10 nm, c) 5 nm e d) 2nm. A excitação da PL foi feita com um laser de Ti:Sa sintonizado em $\sim 1,756$ eV e uma

potência de 300 mW para as medidas realizadas na amostra de referência e de 30 mW nas amostras com $d=10, 5$ e 2 nm.

transições indiretas envolvendo a WL e o QD ainda apresentam estruturas típicas atribuídas a absorção nos estados confinados do QW. Os resultados mostram que a geração ressonante de portadores no QW leva a uma transição indireta entre um elétron confinado no QW e um buraco confinado na camada de GaSB. Ou seja, os resultados demonstram de maneira contundente a transferência efetiva de buracos criados no QW para a camada de GaSb (WL e QD) nas amostras com $d=5$ e 2 nm, processo que deve ocorrer através de um mecanismo de tunelamento.

Como resultado adicional podemos analisar também no caso das amostra com $d=5$ e 10 nm, o deslocamento de energia entre o pico de PL do QW e o primeiro pico da absorção da PLE correspondente à energia de *Stokes Shift*. A baixas temperaturas, os portadores tendem a ocupar os mínimos de energia acessíveis. No caso de QW, geralmente existem estados localizados de menor energia gerados por flutuações na largura desde. A absorção reflete a densidade de estados acessíveis, de modo que seu máximo em geral representa os estados estendidos do QW, uma vez que os estados localizados tem uma densidade limitada. Assim, a rugosidade em QWs pode ser um dos efeitos que leva a uma diferença de energia entre os picos de PL e PLE. Os *Stokes shift* medidos são de ~ 16 meV para a amostra com $d=10$ nm e ~ 7 meV para a amostra com $d=5$ nm, o que pode ser um indicativo de uma interface melhor na amostra com $d=5$ nm.

Ainda na figura 4.21 apresentamos os espectros de PL e PLE ampliados para o QW na amostra com $d=10$ nm. Da figura 4.20, quando a detecção é feita no “ombro” de menor energia do QW, é possível observar alguns picos extras no espectro de PLE, que na figura 4.21 estão ampliados ($\sim 1,583$ eV), indicando que essas absorções devem estar relacionadas com estados das regiões tensionadas no QW.

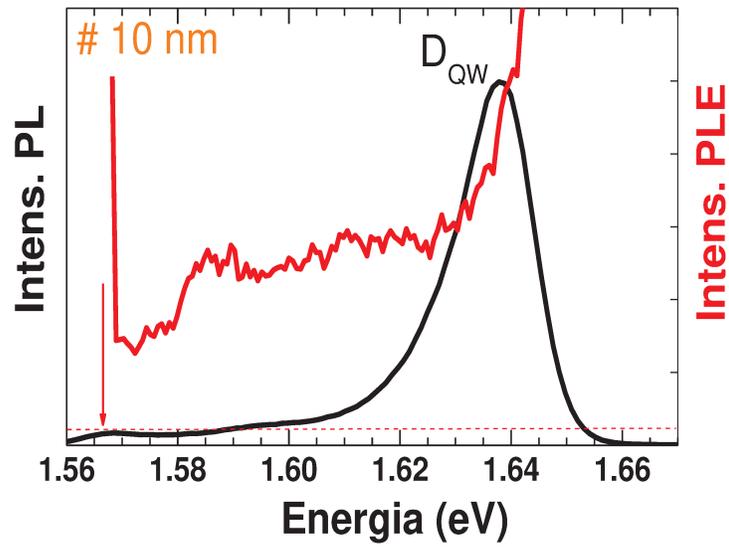


Fig. 4.21 – Espectros de PL e PLE ampliado para as transições diretas no QW na amostra com $d=10$ nm.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho investigamos um sistema de heteroestruturas híbridas contendo um QW de GaAs com largura fixa igual a 5 nm separado de um plano de QDs de GaSb por uma barreira de AlGaAs com largura d variável de 10, 5 e 2 nm. Nosso conjunto de amostras inclui ainda uma amostra de referencia contendo apenas um plano de QDs de GaSb. Realizamos um estudo sistemático das propriedades ópticas destas estruturas através de medidas de fotoluminescência, analisando parâmetros como a temperatura da amostra, a potência e a energia da excitação, além de medidas com resolução temporal.

Baseado no conjunto de resultados obtidos foi possível identificar as transições associadas às bandas de emissão óptica de nossas estruturas. Na amostra de referência, observamos duas bandas de emissão largas atribuídas a transições não indiretas envolvendo elétrons na barreira de AlGaAs e buracos na WL e no QD. Nas amostras com o QW e a camada de QDs, os resultados revelam uma tendência clara em função da separação espacial dos portadores gerada pela barreira de AlGaAs. Para a amostra que apresenta maior separação entre o QW e os QDs ($d= 10\text{nm}$), observamos apenas bandas de emissão relativamente estreitas atribuídas a transições diretas no QW. Quando a largura diminui para $d= 5\text{nm}$, observamos além de uma banda estreita atribuída a emissão do QW, mais duas bandas largas de menor energia atribuídas a transições indiretas de elétrons confinados no QW com buracos confinados na WL e no QD. Finalmente, para o caso em que o QW está mais próximo da camada de GaSb ($d= 2\text{nm}$), observamos novamente apenas duas bandas largas atribuídas às transições indiretas envolvendo portadores confinados no QW e na WL/QD.

Um detalhe interessante foi o fato de que apenas na amostra de $d=5\text{ nm}$, observamos um pequeno pico adicional de menor energia próximo a transição associada ao QW. Acreditamos que esta emissão esteja associadaa regiões tensionadas do QW devido ao

crescimento dos QDs de GaSb. Esta observação era bastante dependente da posição exata em que era feita a medida, indicando que este efeito de tensão não era uniforme.

Um resultado fundamental para determinar a origem das bandas de emissão foi a medida do tempo de vida de luminescência. As transições diretas associadas ao QW de GaAs apresentam tempos de vida da ordem de poucas centenas de picosegundos, enquanto que no caso das transições indiretas envolvendo a camada de GaSb observamos tempos de vida bem mais longos, da ordem ~ 10 ns para a amostra de referência e acima do limite de análise de nosso sistema de medidas (> 20 ns) para as amostras que contém o QW. Concluimos que esta diferença nos tempos de vida das transições se deve a separação espacial dos portadores de carga, que nas transições diretas no QW estão confinados na mesma camada, enquanto que nas transições indiretas, os portadores ficam localizados em camadas diferentes separados espacialmente. Quanto maior a separação espacial, menor o *overlap* entre as funções de onda dos portadores e, conseqüentemente, maior é o tempo de recombinação. Apesar da limitação de nosso sistema de medidas não ter permitido obter valores precisos para os tempos de vida das amostras com QW/QDs, o fato de termos observado tempos de vida relativamente menores para a amostra de referência é consistente com o fato de que apenas neste caso os elétrons fiquem na barreira de AlGaAs imediatamente em redor dos QDs. Assim, apesar das transições envolvendo a camada de GaSb na amostra de referência também serem indiretas no espaço, a separação dos portadores neste caso é certamente menor comparada com as amostras com QW/QDs, onde os elétrons acabam preferencialmente no estado de menor energia acessível para eles no QW.

A análise em função da temperatura da amostra, também revelou um comportamento bastante distinto para as transições diretas no QW e as transições indiretas envolvendo a camada de GaSb. A energia do pico de emissão das transições diretas no QW segue aproximadamente a variação do *gap* do GaAs *bulk*. Entretanto, o pico de emissão das transições indiretas apresenta uma dependência bastante distinta com um *redshift* significativamente maior que a diminuição do *gap* do GaAs - GaSb *bulk* para o mesmo intervalo de temperatura. Este efeito é facilmente explicado no caso das transições envolvendo os QDs, onde o aumento da energia térmica dos portadores possibilita a redistribuição dos buracos nos maiores QDs, reforçando as transições de menor energia da banda de QDs, cuja largura está associada a QDs de diferentes tamanhos. Acreditamos

que o fato das bandas associadas a WL também apresentarem uma dependência similar às associadas aos QDs, pode ser explicado por um efeito similar associado aos estados localizados devido à rugosidade da interface da WL. Lembramos que sendo a WL uma camada bastante estreita, estes estados localizados podem ter energias bastante distintas, pois uma variação de uma monocamada para um poço de algumas poucas monocamadas corresponde a uma grande variação na energia do estado fundamental. Analisamos também a dependência da intensidade das bandas em função da temperatura da amostra e observamos que os resultados indicam a existência de duas energias de ativação: uma componente da ordem de poucas dezenas de meV e outra de poucas centenas de meV. De maneira geral, as energias de ativação mais altas devem estar relacionadas com a excitação dos portadores confinados no QW/WL/QD para estados de maior energia na barreira ou no caso do QD, para a WL.. Já as energias de ativação mais baixas provavelmente estão associadas com a quebra dos éxcitons indiretos e com a excitação de portadores localizados para estados estendidos, onde o aumento da mobilidade pode ter como consequência o aumento da probabilidade de captura do portador por centros não radiativos.

As medidas em função da potência de excitação também revelam comportamentos bem distintos para as transições diretas e indiretas no espaço.. Observamos que a energia das transições diretas no QW praticamente não varia com o aumento deste parâmetro. Já as transições envolvendo a camada de GaSb se deslocam significativamente para altas energias com o aumento da potência de excitação, com uma dependência não-linear que tende a saturar para altas potências. Na verdade o deslocamento da energia dessas transições é bem descrito por uma função da potência de excitação elevada a um terço. Na amostra de referência, este comportamento é esperado devido a formação de um potencial do tipo triangular que confina os elétrons na interface da camada de GaSb. Entretanto, esta aproximação não pode ser aplicada para as transições indiretas nas amostras que contém o QW, já que, neste caso, os elétrons neste caso estão confinados num QW de largura relativamente pequena. Utilizando um modelo simples onde aproximamos o QW e a WL por um capacitor de placas paralelas, estimamos a variação da energia da transição para amostras com QW/QDs com a potência. A ordem da variação de energia obtida é compatível com os parâmetros utilizados nas medidas, mas a dependência da energia neste modelo simples deveria ser linear com a potência de excitação. Cálculos autoconsistentes levando em consideração apenas efeitos de interação Coulombiana entre elétron e buraco também mostraram que esta dependência deveria ser aproximadamente linear, o que não

explica a evidente saturação observada experimentalmente. Este é um resultado surpreendente que ainda precisa ser investigado com mais detalhes. Uma possível explicação para este comportamento está associada a efeitos relacionados com o acúmulo dos portadores nas nanoestruturas. No caso do QDs, este efeito deve ser especialmente importante pois a repulsão entre dois buracos confinados num mesmo QD deve ser especialmente forte uma vez que os elétrons não ficam confinados neste material. No caso da WL, este efeito também pode se tornar importante se consideramos que a rugosidade na WL gera estados localizados similares a QDs. Outros efeitos de muitos-corpos, como o efeito de renormalização do *gap*, também podem ser considerados, mas provavelmente não devem gerar variações de energia muito significativas.

Finalmente, um resultado importante do trabalho foi a comprovação do acoplamento entre os estados do QW e das estruturas da camada de GaSb através das medidas de PLE. Observamos que buracos fotocriados no QW são eficientemente transferidos e recombinam na WL e no QD, gerando picos associados ao níveis do QW nos espectros de PLE com detecção fixa nas bandas associadas às transições indiretas. .

Em conclusão, demonstramos o acoplamento entre o QW e a camada de QDs em nossa estrutura híbrida, e mostramos que é possível controlar este acoplamento variando a largura da camada de separação entre estas duas nanoestruturas. A largura desta camada afeta criticamente o *overlap* entre as funções de onda e o tempo de vida dos portadores na amostra. Este tipo de controle pode ser interessante para estudar questões de física fundamental e para projetar dispositivos onde seja necessário controlar parâmetros como a eficiência óptica e o tempo de vida dos portadores.

Referências Bibliográficas

- [1] S. M. Reimann, Review of Modern Physics, **74**, 1283, (2002).
- [2] Alan B. Fowler, “*Physics Today*”, **59** (1993).
- [3] Zh. Alferov, “*Semiconductors*”, **32**, (1998).
- [4] D. J. Paul, Semiconductor Science and Technology, **19**, R75-R108, (2004).
- [5] Oliver G. Schmidt et al, IEEE Transactions on electron devices, **48**, n. 6, 1175, (2001).
- [6] Kang L. Wang et al, Proceedings of the IEEE, **95**, 1866,(2007).
- [7] Garnett W. Bryant, “Optics of Quantum Dots and Wires”, Artech House, (2005).
- [8] R. Dingle et al, Physical Review Letters, **33**, 827, (1974).
- [9] M. A. Reed et al, J. Vacuum. Sci. Technol. B, **4**, 358 (1986).
- [10] K. Kash et al, Applied Physics Letters, **49**, 1043 (1986).
- [11] D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, “Quantum Dot Heterostructures”, John Wiley Sons, (1999).
- [12] D. L. Huffaker et al, Applied Physics Letters, **73**, 2564, (1998).
- [13] T. Steiner, “Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications”, Artech House Inc., www.artechhouse.com, (2004).
- [14] M. Paillard et al, Applied Physics Letters, **76**, 76, (2000).
- [15] M. Grundmann et al, Applied Physics Letters, **68**, 979 (1996).
- [16] C. H. Wang et al, Nanotechnology, **19**, 115702, (2008).

- [17] P. F. Gomes et al, “Optical emission and its decay time of type-II InP/GaAs quantum dots”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **43** 045303 (2010).
- [18] N. N. Ledentsov, *Phys. Rev. B*, **52**, 14058 (1995).
- [19] F. Hatami et al, *Physical Review B*, **57**, 4635 (1998).
- [20] M. Geller et al, *Applied Physics Letters*, **82**, 2706 (2003).
- [21] M. Hayne et al, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **46**, 264001 (2013).
- [22] Keith Barnham, “Low-dimensional semiconductor structures: fundamentals and device applications, Cambridge University Press, (2001).
- [23] T. Wang et al, *Journal of Appl. Phys*, **86**, 2001 (1999).
- [24] M. Sypererek et al, *Physical Review B*, **85**, 125311 (2012).
- [25] Yu. I. Mazur et al, *Applied Physics Letters*, **98**, 083118, (2011).
- [26] R. B. Laghumavarapu et al, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **114**, 165-171 (2013).
- [27] Marius Grundmann, “The Physics of Semiconductors”, Springer, (2006).
- [28] Gerald Bastard, “Wave mechanics applied to semiconductors heterostructures”, Les Editions de Physique, (1988).
- [29] C. Weisbuch and B. Vinter, “Quantum Semiconductor Structures, San Diego: Academic Press, (1991).
- [30] R.L. Greene et al, *Physical Review B*, **29**, 1807, (1984).
- [31] J. R. Madureira et al, *Applied Physics Letters*, **90**, 212105 (2007).
- [32] Y. Varshni, *Physica*, vol. **34**, pp. 149-154, 1967.
- [33] A. Y. Cho, *Applied Physics Letters*, **19**, 11 (1971).

- [34] Semiconductors Physics of Group IV Elements and III-V compounds, edited by K.-H. Hellwege and O. Madelung, Landolt- Börnstein, New Series, Group III, vol. 17, Pt. a (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [35] Z. R. Wasilewski et al, Journal of Applied Physics, **81**, 1683, (1997).
- [36] M. Sopanen et al, Applied Physics Letters, **66**, 2364 (1995).

Apêndice A

Poço de potencial finito

Para o cálculo das integrais de overlap considerando o modelo do capacitor de placas paralelas apresentado nos capítulos 3 e 4, utilizamos um modelo simples de poço de potencial finito descrito a seguir.

Consideramos um poço de potencial, com barreiras finitas, V_0 , conforme mostrado na figura 1, onde o potencial $V(z)$ é descrito como:

$$\begin{aligned} V_0 & \quad \text{na região I} \left(z \leq -\frac{L}{2} \right), \\ 0 & \quad \text{Na região II} \left(-\frac{L}{2} \leq z \leq \frac{L}{2} \right), \\ V_0 & \quad \text{na região III} \left(z \geq \frac{L}{2} \right), \end{aligned} \tag{A.1}$$

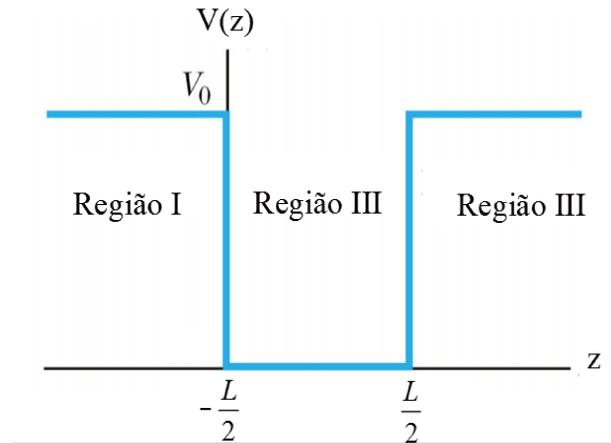


Figura A.1: desenho esquemática de um poço de potencial finito de largura L

A equação de Schrödinger fora do poço finito nas regiões I e III é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_b^*} \frac{d^2\psi}{dz^2} = (E - V_0)\psi \quad (\text{Região I e II}) \quad (\text{A.2})$$

onde m_b^* é a massa efetiva do portador na barreira.

Fazendo

$$\alpha^2 = \frac{2m_b^*(V_0 - E)}{\hbar^2}, \quad (\text{A.3})$$

podemos escrever:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \alpha^2\psi$$

Considerando que as funções de onda devem ser zero no infinito, as soluções para esta equação são:

$$\psi_I(z) = Ae^{\alpha z} \quad \text{Para a região I, } \left(z \leq -\frac{L}{2}\right) \text{ e} \quad (\text{A.4})$$

$$\psi_{III}(z) = Be^{-\alpha z} \quad \text{Para a região III, } \left(z \geq \frac{L}{2}\right) \quad (\text{A.5})$$

Dentro do poço, onde o potencial V é zero, a equação de onda fica:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = k^2\psi,$$

onde

$$k = \sqrt{\frac{2m_w^*E}{\hbar^2}} \quad (\text{A.6})$$

onde m_w^* é a massa efetiva do portador dentro do poço.

A solução dentro do poço é:

$$\psi_{II} = C \cos\left(k \frac{L}{2}\right) + D \sin\left(-k \frac{L}{2}\right) \text{ para a região II, } \left(\frac{L}{2} \leq z \leq -\frac{L}{2}\right) \quad (\text{A.7})$$

As condições de contorno requerem que a função seja contínua nas interfaces, bem como sua primeira derivada. Assim, temos:

$$\psi_I\left(\pm \frac{L}{2}\right) = \psi_{II}\left(\pm \frac{L}{2}\right) \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{1}{m_b^*} \left(\frac{d\psi_{I,III}}{dz} \right)_{z=\pm \frac{L}{2}} = \frac{1}{m_w^*} \left(\frac{d\psi_{II}}{dz} \right)_{z=\pm \frac{L}{2}} \quad (\text{A.9})$$

Como as funções de onda devem ser simétricas em torno de $z = 0$, nos concentramos, neste caso em $z = \frac{L}{2}$. A função de onda é contínua onde as regiões se encontram.

Assim, de A.8, temos:

$$A \exp\left(-\alpha \frac{L}{2}\right) = C \cos\left(-k \frac{L}{2}\right) \quad (\text{A.10})$$

E de A.9, temos:

$$-A \frac{\alpha}{m_b^*} \exp\left(-\alpha \frac{L}{2}\right) = -C \frac{k}{m_w^*} \sin\left(k \frac{L}{2}\right) \quad (\text{A.11})$$

Dividindo a equação A.11 por A.10, encontramos:

$$\tan\left(k \frac{L}{2}\right) = \frac{\alpha m_w^*}{k m_b^*} \quad (\text{A.11})$$

Substituindo os valores de k e α das equações A. e A. podemos encontrar as energias para os estados ligados e assim descrever a função de onda para os estados ligados. A solução para a energia não é analítica, sendo obtida numérica ou graficamente.

