

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Caracterização Ótica de Poços Quânticos de GaMnAs

DANNY PILAR ARAUCANO HOLGADO

SÃO CARLOS

2007

Caracterização Ótica de Poços Quânticos de GaMnAs

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Caracterização Ótica de Poços Quânticos de GaMnAs

DANNY PILAR ARAUCANO HOLGADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientadora: Dra. Yara Galvão Gobato.

SÃO CARLOS

2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A663co

Araucano Holgado, Danny Pilar.
Caracterização Ótica de Poços Quânticos de GaMnAs /
Danny Pilar Araucano Holgado. -- São Carlos : UFSCar,
2009.
70 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2007.

1. Semicondutores. 2. Heteroestrutura semicondutora 3.
Fotoluminescência. 4. Magneto-luminescência. I. Título.

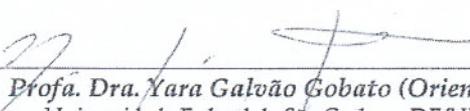
CDD: 530.41 (20^a)

DANNY PILAR ARAUCANO HOLGADO

*Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Mestre em Física.*

Aprovada em: 12/09/2007.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Yara Galvão Gobato (Orientadora)
Universidade Federal de São Carlos - DF/UFSCar



Prof. Dr. Gilmar Eugênio Marques
Universidade Federal de São Carlos - DF/UFSCar



Prof. Dr. Andrés Vercik
Universidade de São Paulo - USP/Pirassumunga

*À meus pais, irmãos e a todos que
sempre me apoiaram....*

“Nós nos transformamos naquilo que praticamos com frequência. A perfeição, portanto, não é um ato isolado. É um hábito”.

Aristóteles

Não existe um caminho para a paz. A paz é o caminho”.

Gandhi

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, a minha orientadora Dra. Yara Galvão Gobato pela orientação, dedicação e incentivo.

A meus pais, meus irmãos; por todo o apoio que me deram durante todos os momentos de trabalho.

Ao Professor Dr. Gilmar Eugenio Marques pelas constantes conversas, com quem discuti algumas idéias sobre trabalho, pelo profissionalismo, pela amizade.

A professora Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil, pela instalações cedidas “Laboratorio do Grupo de Propriedades Ópticas do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da Unicamp”, para a caracterização e análise das amostras, ao técnico Milton.

A Dr. Curk da Universidade de Praga em colaboração com o Dr. Mohamed Henini, da Universidade de Nottingham (UK), pelo crescimento das amostras.

Ao Gabriel pelo carinho, amor e companhia, Aos meus amigos Cecília, Bárbara, Claudia, Victor, Fernando, Elisangela, Maritza, pela amizade e por todos aqueles conversas que fizeram um ambiente agradável nos momentos de trabalho. A meus colegas do trabalho, Daniel, Helder, Lara.

Finalmente quero agradecer ao DF-UFSCar, ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho realizamos a caracterização ótica de hetero-estruturas semicondutoras baseadas em semicondutores magnéticos diluídos (*Diluted Magnetic Semiconductor-DMS*). Em particular, estudamos poços quânticos (QW) de **GaAs/AlAs/Ga_{1-x}Mn_xAs**, com baixa concentração de Mn ($0 \leq x \leq 0,2$) crescidas em alta temperatura (450C) pela técnica de BEM (“Molecular Beam Epitaxy”). As condições de crescimento foram escolhidas de forma a reduzir a incorporação de As no material e também a incorporação de Mn intersticial, resultando assim em amostras de boa qualidade ótica.

Realizamos medidas de fotoluminescência resolvida em polarização em amostras crescidas em diferentes planos tais como (311B) e (001) e diferentes concentrações de manganês, $x = 0,0\%$, $0,07\%$; $0,1\%$;. Com isso, determinamos o grau de polarização circular da emissão do QW assim como o desdobramento de spin do QW em função do campo magnético.

ABSTRACT

In this work, we have studied GaAs/AlAs/Ga_{1-x}Mn_xAs quantum wells (QWs) with low Mn concentration ($0 < x < 0,2\%$). The samples were grown by Molecular Beam Epitaxy (MBE) in high temperature (450 C). The growth conditions were chosen to reduce the incorporation of As and interstitial Mn resulting in samples of good optical quality.

We have studied samples growth in (311B) and (001) GaAs substrates with different manganese concentrations, $x = 0.0\%, 0.07\%; 0.1\%$. We have performed measurements of polarized resolved photoluminescence for magnetic field up to 15T in Faraday configuration. We determined the degree of circular polarization and the excitonic spin-splitting for the QW emission as function of magnetic field.

Lista de abreviaturas

DMS	Diluted Magnetic Semiconductor
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
QW	Quantum Weels
MBE	Molecular Beam Epitaxy
BV	Banda de Valencia
BC	Banda de condução
L.A	Longitudinal acústico
T.A	Transversais acústicos
LO	Longitudinal óptico
TO	Transversais ópticos
PL	Photoluminissence
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida
CCD	Charge Coupled Device

Lista de Figuras

2.1- Aspectos qualitativos das bandas de energia em sólidos[1]...	
2.2 - Estruturas de bandas típicas para o “bulk” de sólidos cristalinos[2].....	9
2.3 - (a) Crescimento planar ou epitaxial de uma heteroestrutura semicondutora formada pelos materiais : GaAs e $Al_xGa_{1-x}As$. (b) Perfil de potencial formando poços quânticos para os portadores “buracos” e elétrons[1].....	10
2.4 - a) Célula cristalina do GaAs, uma estrutura tipo zinc- b)Banda de energia de GaAs ao longo de algumas direções cristalinas dentro da primeira zona de Brillouin[7].....	13
2.5 - Dispersão esquemática para as bandas de energia dos materiais III-V próximas ao centro da primeira zona de Brillouin (ponto Γ) [8].....	13
2.6 - Esquema qualitativo para os níveis de energia de: a) Impurezas doadoras rasas, b)Impurezas aceitadoras rasas[2].....	18
2.7 - Processos de geração de portadores do tipo banda-banda, ilustrados em um modelo de ligações (esquerda) e em modelo de bandas de energia (direita), sendo a)foto geração b) geração térmica direta[9].....	19
2.8 - a)Representação esquemática da absorção, relaxação e re-emissão b) Ocupação dos níveis após a excitação óptica[10].....	21

2.9 - Fotoluminescência produzida pela recombinação de um éxciton. a) Material gap Direto b) Material gap indireto[11].....	22
2.10 -a) Esquema ilustrativo de sub-bandas do elétrons e do buraco mostrando as transição ópticas com suas respectivas regras de seleção de transição envolvendo buracos pesados [2].b) Regras de seleção para transições interbandas entre ossub-níveis m_e e m_h para luz circularmente polarizada σ^+ e σ^- , na região do poço quântico.....	25
3.1- Distribuição típica dos diferentes momentos magnéticos quando encontra-se presente um campo magnético. a) Sólido paramagnético: Sólido com interação magnética muito fraca. entre íons. b) Sólido Ferromagnético: Forte interação entre íons, formando domínios magnéticos c) Sólido antiferromagnético:interação média entre íons com tendência antiparalelismo [3].....	30
3.2 - Densidade de estados na banda de condução de um semiconductor antiferromagnético em função da temperatura [4], mostrando a passagem entre as fases antiferromagnética (fundo) e paramagnética (topo).....	32
3.3 - a) Posições do Mn_{Ga} substitucional e do Mn_i intersticial em matriz de GaAs .b) Os dois grupos de orbitais cristalinos não-degenerados: dois orbitais com simetria e_g (3d) e três orbitais com simetria t_{2g} (3d) para o Manganês[16].....	36
3.4 - Espectros de PL em função da energia de emissão,para QW de 7.5 nm. As três amostras têm uma variação de dopagem de Mn [22].....	40
3.5 - Espectros de PL resolvidos em polarização, em QWs e a $T= 5K$, em função da energia de emissão.....	41
3.6- Espectros da Emissão da polarização (ΔE_{PL}) em função do campo magnético.....	42
4.1- Estrutura das amostras de $Ga_{1-x} Mn_x As$	46
4.2-Arranjos experimental para as medidas de fotoluminescência - laboratório1.....	47

4.3 - Foto ilustrativa da instalação do laboratório 1 – UFScar	48
4.4 - Dispositivo experimental para medidas de PL com campo magnético.	49
4.5 - Figura ilustrativa,da transformação da luz circularmente polarizada em luz linearmente polarizada, através de uma placa de onda birrefringente de um quarto de onda ($\lambda/4$).....	50
5.1- Espectros de PL para T=10K para duas amostras com diferentes concentrações de Mn.....	52
5.2 - Espectros típicos de PL do QW resolvidos em polarização para amostra C123 (001), X=0,0%.....	53
5.3 - Efeito da potência nos espectros de PL resolvidos em polarização.....	55
5.4 - Espectros típicos de PL obtidos para a amostra C062 (001), x=0.07%.....	56
5.5 - Espectros típicos de PL obtidos para a amostra C129 (001), X=0.1%.....	57
5.6 - Polarização da emissão do QW versus campo magnético.....	58
5.7-Spin-Splitting da emissão do QW versus campo magnético...	59
5.8 - Spin-Splitting versus campo magnético para amostra de 0.0% de Mn.....	61
5.9 - Espectros típicos de PL resolvidos em polarização para amostra C123 (311B) X=0,0%.....	62
5.10 - Espectros típicos de PL obtidos para a amostra C062 (311B), x=0.07%.....	63

5.11 - Espectros típicos de PL obtidos para a amostra C129 (311B), X=0.1%.....	64
5.12 - Polarização versus campo magnético.....	65
5.13 - Spin-Splitting versus campo magnetico.....	66
5.14. Spin-Splitting versus campo magnetico.....	66

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Correspondência entre valores de energia (E_h), vetor de onda (k_h), velocidade (v_h); carga elétrica (+e) e massa efetiva (m_h) entre “buracos” e “elétrons faltantes” na banda de valência..... 6

Tabela 2.2: Regra de seleção em uma transição óptica envolvendo emissão de luz Polarizada circularmente (fotoluminescência) envolvendo transição entre elétron e buraco pesado (primeira linha) e entre elétron e buraco-leve (segunda linha).... 23

Sumário

ESTRUTURA E ELEMENTOS PRINCIPAIS

I. Elementos pré-textuais

- Capa
- Falsa folha de rosto
- Folha de rosto
- Ficha Catalográfica
- Folha de aprovação
- Dedicatória
- Epígrafe
- Agradecimentos
- Resumo
- Abstract
- Lista de Abreviatura e Siglas
- Lista de Figuras
- Lista Tabelas

II ELEMENTOS TEXTUAIS/ TEXTO

1 Introdução.....	1
1.1 Referências.....	4
2-Conceitos Básicos	5
2.1 Conceitos Básicos dos Semicondutores	5
2.2 Conceito de Buraco.....	6
2.3 Estrutura de Bandas dos semicondutores.....	8
2.4 Heteroestruturas Semicondutoras	10
2.5 Estrutura de Bandas do GaAs, AlGaAs e AlAs	12
2.6 Fônons	15
2.7 Éxcitons	16
2.8 Polarons	17
2.9 Níveis discretos devidos à impurezas e defeitos...	17
2.10 Transições.	19
2.11 Fotoluminescência	20
2.12 Efeito Zeeman	22
2.13 Magneto-luminescência em QW	23

2.14 Referências.....	26
3- Semicondutores Magnéticos Diluídos.....	28
3.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos.....	28
3.2 Ordem Magnética.....	28
3.2.1 Ferromagnetismo.....	29
3.2.2 Antiferromagnetismo.....	29
3.2.3 Paramagnetismo.....	30
3.3 Níveis de energia e ordenamento magnético.....	32
3.4 O Semicondutor magnético GaMnAs.....	33
3.4.1 Estrutura Cristalina do GaMnAs.....	34
3.4.2 Ordenamento magnético em GaMnAs.....	36
3.4.3 Efeito da Concentração de Manganês.....	39
3.5 Referencias.....	43
4- Amostras e Descrição do Método Experimental	45
4.1 Amostras.....	45
4.2 Montagem Experimental.....	46
5- Resultados e Discussões.....	51
5.1 Amostras crescidas no plano (001).....	51
5.2 Amostras crescidas no plano (311B).....	62
Conclusão.....	68

Capítulo 1

Introdução

A área de spintrônica tornou-se uma denominação compacta de um grupo de estudos que visam algum tipo de controle ou de manipulação dos graus de liberdade do *spin* em diversos materiais sólidos, outra definição de spintrônica é a eletrônica baseada na utilização do estado quântico do *spin* dos portadores (*spin up* ou *spin down*). Em geral, estudasse mecanismos de transporte de *spin*, em conjunto com os comuns processos de transporte de carga elétrica, assim como a dinâmica e a relaxação entre estados de *spin*, tendo como objetivo principal o desenvolvimento ou propostas de novos dispositivos óptico-eletrônicos. É Assim que desde a invenção dos semicondutores ferromagnéticos $Ga_{1-x}Mn_xAs$ por Ohno et. al, o estudo deste material tem estado no topo de diversos trabalhos encontrados na literatura, devido a que nos fornece de um excelente teste para a spintrônica dos semicondutores desde que este sistema é um semiconductor com alta engenharia dos semicondutores optoeletrônicos [1,2,3,4]. Uma das tendências atuais é converter semicondutores tradicionais conhecidos, tais como GaAs, CdTe, PbTe, etc., em Semicondutores Magnéticos Diluídos (*Diluted Magnetic Semiconductor-DMS*), através da substituição parcial de um dos constituintes por *Mn* com *spin* 5/2, *Eu* com *spin* 7/2 exemplo: $GaMnAs$, $PbEuTe$ [5]

O controle do *spin* dos portadores pode ser feito nos materiais magnéticos, mas para sua aplicação em dispositivos eletrônicos estes materiais magnéticos, precisam ser semicondutores. Essa é a grande importância dos semicondutores magnéticos[6]. Nestes tipos de semicondutores, uma fração de uma das espécies atômicas é substituída por átomos com momento magnético não nulo, os portadores interagem com um numero relativamente pequeno de spin localizado,

mas os efeitos produzidos por esta interação nas propriedades dos materiais são importantes.

Nos DMS é necessário ter ordenações ferromagnéticas ou antiferromagnéticas, para que os portadores com *spin up* ou *spin down* tenham propriedades diferentes e assim os materiais possam

ser utilizados no desenvolvimento de dispositivos. Isto foram unos dos principais motivos do limitado desenvolvimento da spintrônica até hoje, pois até pouco tempo atrás não se conheciam DMS com ordenação magnética à temperatura ambiente. Recentemente, não obstante, têm sido reportados materiais semicondutores que apresentam ordenação magnética à temperatura ambiente[5][7]. Um desses tipos de materiais é o *GaMnAs*, que chamou a atenção em 1996, que apresenta uma substituição aleatória e diluída (baixa concentração) de um dos elementos (cátions) do material não magnético, e mantém ao mesmo tempo as propriedades semicondutoras do material inicial além de exibir também propriedades magnéticas, determinadas pela interação de troca entre os portadores livres e os elétrons localizados dos íons magnéticos[3].

Nosso trabalho tem por objetivo efetuar um estudo sistemático, das propriedades ópticas de amostras epitaxiais da liga ternária $Ga_{1-x}Mn_xAs$, na faixa de composição $0 \leq x \leq 0,2$ onde X é a concentração de Manganês no material, a temperatura na etapa de crescimento, esta ao redor de 400 °C a qual vai a permitir uma incorporação substitucional de manganês, ao mesmo tempo que ele vai precisar altas pressões de arsênico e onde esta incorporação de arsênico não fica como um excesso no material, é assim que devido a estas características é que vai permitir que este material ao ser exposto à técnica experimental de caracterização, neste caso a técnica óptica de fotoluminescência podemos observar o espectro de intensidade de PL, Todo o contrario acontece com amostra crescidas a baixas temperatura, por exemplo a uma temperatura crescimento de 250°C onde esta incorporação de arsênico resulta um excesso, e as conseqüências no material, é que presente defeitos as quais serão atribuídas ao manganês intersticial[3].

Nossas amostras foram crescidas por Dr Cukr da Universidade de Praga em colaboração com Dr. Mohamed Henini, da University of Nottingham (UK), através da técnica MBE (Molecular Beam Epitaxy). Para caracterização óptica utilizamos através da técnica da fotoluminescência resolvida em polarização na presença de altos campos magnéticos (até 15T)

A presente dissertação está composta de 6 capítulos; No Capítulo 2 trataremos brevemente os aspectos básicos relativos a materiais semicondutores.

No Capítulo 3, apresentamos aspectos teóricos relativos aos materiais DMS (*GaMnAs*), necessários para a interpretação dos resultados experimentais do trabalho e a compreensão dos fenômenos envolvidos na foto-emissão de *GaMnAs*.

No Capítulo 4, apresentamos tudo o que concerne à amostra o arranjo experimental utilizado. No Capítulo 5; apresentamos os resultados experimentais. No Capítulo 6; apresentamos as conclusões deste trabalho de dissertação.

Referências

- [1] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto e Y. Iye, Appl Phys. Lett. 69, 363 (1996).
- [2] A.H Macdonald, P. Schieffer, and N. Samarth, Nat. Mater 4, 195 (2005)
- [3] M.Poggio, R.C. Myers, N.P.Stern, A.C.Gossard, D.D. Awschalom, Phys.Rev.B 72, 235312 (2005).
- [4] R.C. Myers, M.Poggio, N.P.Stern, A.C.Gossard, D.D. Awschalom, Phys.Rev.Lett. 95, 017204 (2005).
- [5] A.Gupta, Novel Room Temperature Ferromagnetic Semiconductors. (PhD). Dept of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, June 2004
- [6] H.Ohno, Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. Science, v.281, m.5379, p,951.1998.
- [7] Pearton. S.J, Park, Y.D, et al and Other Material for Semiconductor Spintronics. Journal of electronic material, v.32,n.5, may 2003.

Capítulo 2

Conceitos Básicos

Neste capítulo apresentaremos alguns conceitos básicos necessários para a compreensão de propriedades físicas de heteroestruturas semicondutoras. As estruturas estudadas neste trabalho são formadas de camadas de materiais não-magnéticos e magnéticos.

2.1 Conceitos Básicos dos Semicondutores

Do ponto de vista do comportamento elétrico, os materiais podem ser classificados como condutores, semicondutores e isolantes, onde a principal diferença entre eles é a condutividade elétrica. Todos os três tipos de materiais têm aplicações na eletrônica, mas várias características fazem dos semicondutores uma peça chave, base da microeletrônica atual, não apenas pelo interesse do ponto de vista da física fundamental, mas também por suas diversas aplicações em dispositivos tais como retificadores, transistores, células fotoelétricas, células solares, lasers, e etc.

Os cristais semicondutores são isolantes cujas “bandas proibidas” ou “gaps de energia” são suficientemente estreitos para que por excitações térmica ou óptica permitam que um pequeno número de elétrons ocupe a banda de condução, como pode ser visto na figura abaixo Fig 2.1 [1].

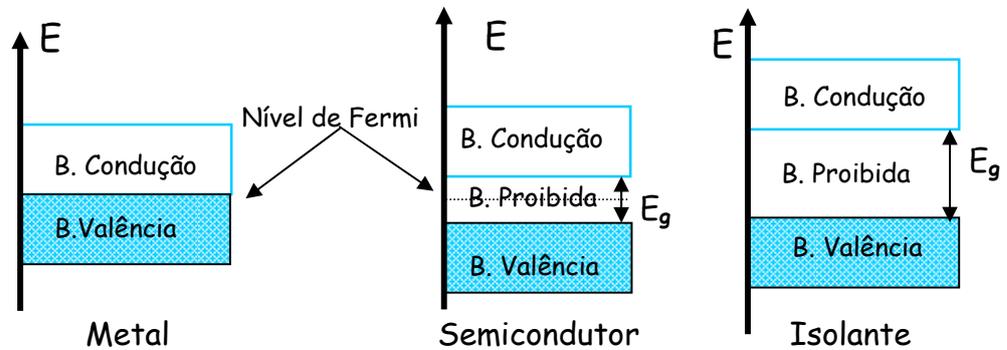


Figura 2.1: Aspectos qualitativos das bandas de energia em sólidos, onde apresentamos um intervalo de energia formado por um conjunto de níveis eletrônicos nos materiais do tipo metal, semicondutor e isolante, respectivamente. Note a formação de um gap de energia (E_g) entre os estados ocupados e estados vazios. E_g é bem maior nos isolantes que nos semicondutores.[1]

A condutividade elétrica nos semicondutores depende da temperatura, do grau da dopagem, do campo magnético e, em alguns casos, da direção do campo elétrico. Por isso, os semicondutores são utilizados para fabricar dispositivos que são sensíveis as mudanças nas condições externas. Mas com a utilização recente dos semicondutores magnéticos diluídos, ou DMS - *diluted magnetic semiconductors*, foram obtidos materiais e dispositivos com características que mudam fortemente com o campo magnético aplicado. Para compreender esta interação do campo magnético em semicondutores é preciso, primeiramente entendermos alguns aspectos de sua estrutura de bandas de energia, assim como algumas propriedades gerais destes materiais.

2.2 Conceito de Buraco

Podemos definir os “buracos” como sendo estados “vazios” na banda de valência[1]. A formação deste tipo de portador elétrico pode ocorrer tanto via excitações ópticas como térmicas no caso de dopagem (dopagem-p) onde existam

“impurezas aceitadoras” quando se substitui um dos átomos da rede perfeita por um outro contendo um menor número de elétrons na camada eletrônica.

A falta de um elétron para participar de uma das ligações químicas dos íons vizinhos, gera um estado que é denominado de “aceitador”.

A excitação térmica pode mover um elétron de um estado cheio (função de Bloch estendida) de menor energia para ocupar este estado aceitador que tem função de onda “localizada” no sítio da rede substituído. Tanto esses estados “vazios” na banda de valência como os estados “ocupados” na banda de condução, via excitação óptica ou via dopagem com átomos com maior número de elétrons (dopagem– n) possibilitam a formação de corrente elétrica de portadores elétricos em semicondutores. Na tabela abaixo apresentamos as propriedades de correspondência entre buracos e elétrons “faltantes” na banda de valência (Tabela 2.1):

Elétron	E	k	v	-e	m_e
Buraco	$-E_h$	k_h	v_h	+e	m_h

Tabela 2.1: Correspondência entre valores de energia (E_h), vetor de onda (k_h), velocidade (v_h); carga elétrica (+e) e massa efetiva (m_h) entre “buracos” e “elétrons faltantes” na banda de valência.

2.3 Estrutura de Bandas dos semicondutores

Quando um sólido é formado, os átomos se aproximam à distâncias tais que as funções de onda dos elétrons dos diferentes átomos se sobrepõem. O princípio de exclusão de *Pauli* não permite que dois elétrons ocupem, simultaneamente, o mesmo estado quântico (caracterizado pelos mesmos números quânticos). Assim, os níveis individuais dos átomos se desdobram em uma série de níveis de energia ligeiramente diferentes. Estes níveis formam um conjunto quase contínuo de energia, conhecido como bandas de energia.

A largura das bandas (diferença de energia, entre o mínimo e o máximo da banda) depende do grau da superposição entre as funções de onda dos elétrons que ocupam o mesmo nível em átomos adjacentes. Esta largura de bandas é maior quando a distância entre os átomos diminui e é menor para os níveis atômicos mais internos, com funções de ondas menos espalhadas. A última banda de energia ocupada, é conhecido como banda de valência (B.V). A próxima banda é conhecida como banda de condução (B.C) e a separação entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência é conhecida como banda proibida ou *gap* de energia (lacuna de energia).

Nos metais e semimetais não existe *gap*, ou seja, as bandas são semi-preenchidas ou pode haver sobreposição com uma última banda preenchida. Assim, mesmo sem excitação, este conjunto de portadores denominados “livres” podem conduzir a eletricidade, sob aplicação de um campo elétrico.

Nos isolantes, o *gap* é tão grande que torna-se pouco provável que um elétron da banda de valência seja excitado até a banda de condução. Não havendo portadores livres, a condutividade elétrica dos isolantes é quase nula.

Nos semicondutores o *gap* de energia é relativamente pequeno, podendo variar de centenas de *meV*, (*narrow-gap*) até alguns *eV* (*wide-gap*). Assim, torna-se possível excitar portadores da banda de valência para a banda de condução.

Esta excitação de portadores livres pode ocorrer termicamente ou através de iluminação, entre outros processos.

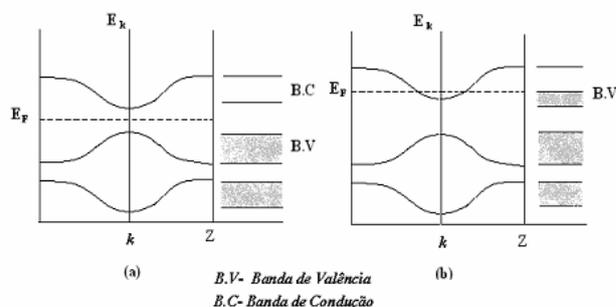


Figura 2.2: Estruturas de bandas típicas para o “**bulk**” de sólidos cristalinos: **a)** isolantes e semicondutores, **b)** Metais e semi-metais. Nos dois casos são mostrados as representações de poucos ramos de energia em função do momento k ao longo de uma direção z , dentro da primeira zona de Brillouin do sólido cristalino [2]

Os elétrons não são os únicos portadores de carga em materiais semicondutores. Quando um elétron deixa a banda de valência, a “falta” dele se comporta como uma carga positiva, denominado de buraco[3]. Além de elétrons e buracos gerados através de transições de banda (semicondutores intrínsecos), nos semicondutores dopados podem existir portadores (elétrons e/ou buracos) introduzidos no material pela adição de impurezas, isto é átomos com mais ou menos elétrons do que aqueles que formam o semicondutor intrínseco.

Estas impurezas podem ser doadoras (átomos com mais elétrons) ou aceitadoras (átomos com menos elétrons), tornando o semicondutor do tipo- n , onde elétrons *doados* formam os portadores livres na banda de condução enquanto nos do tipo- p , os elétrons *aceitos* nos níveis das impurezas deixam buracos que são os portadores livres na banda de valência, respectivamente [4]

A estrutura de bandas dos materiais são apresentadas qualitativamente, na Fig.(2.2), em forma de dispersões de energia em função do vetor de onda k do portador, para uma dada direção dentro da zona de Brillouin. Cada estado k da mesma banda só pode estar ocupado por dois portadores, um com *spin-up* e outro com *spin-down*, devido ao princípio de exclusão de Pauli. Porém, o número de estados k dentro da zona de Brillouin é igual ao número de células cristalinas que preenchem o volume V do material, portanto muito grande, afim de poder

acomodar o enorme número (uma percentagem do número de Avogadro) de elétrons em um sólido.

2.4 Heteroestruturas Semicondutoras

Uma heteroestrutura semicondutora é formada a partir da deposição de camadas planares, com espessuras controladas e bem definidas, de materiais semicondutores distintos entre si. Essas camadas são crescidas, umas sobre as outras (crescimento epitaxial), ao longo de uma direção bem definida, como esquematizado na Fig. 2.3(a). Os semicondutores de cada camada, apesar de serem distintos em sua composição, devem possuir redes cristalinas similares e também parâmetros de rede dos dois materiais semelhantes. Tal disposição de íons nas redes leva a uma diferenciação nos perfis de potencial que agem sobre os portadores elétricos (buracos e elétrons) transportados perpendicularmente à direção de crescimento, já que o *gap* é diferente em cada camada.

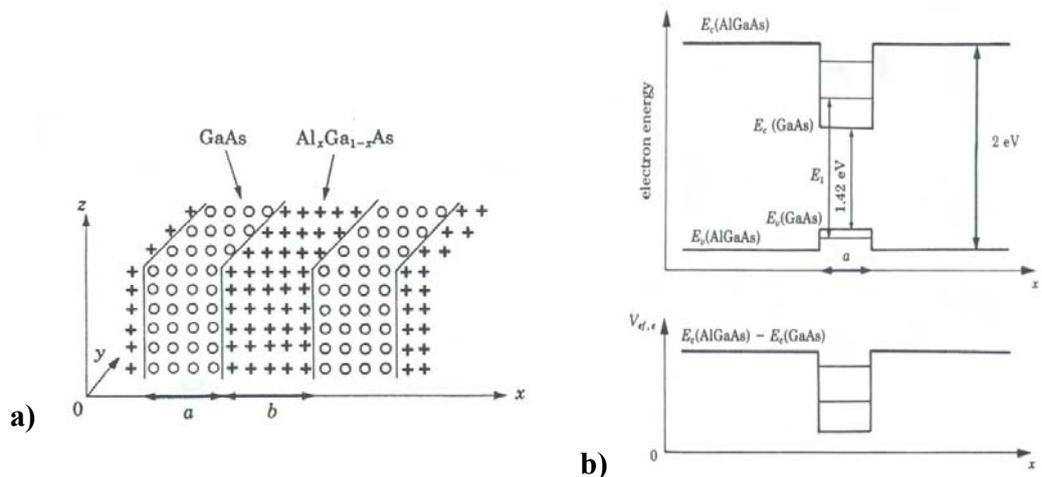


Figura 2.3: Painei (a) Crescimento planar ou epitaxial de uma heteroestrutura semicondutora formada pelos materiais : GaAs e Al_xGa_{1-x}As. Painei (b) Perfil de potencial formando poços quânticos para os portadores “buracos” e elétrons. O perfil de potencial efetivo visto por elétrons e buracos depende do “band offset “ (descasamento) entre os gaps de energia dos materiais. Mostramos também os níveis de energia destes portadores “localizados” ao longo da direção de crescimento, x, assim como as espessuras das camadas e os gaps de energia normal (bulk) e efetivos (localizados) para temperatura ambiente (T~300 K). Para esta estrutura, o descasamento é de 60% na banda de condução e 40% na banda de valência[1]

Desta forma, quando um material de menor *gap* de energia for crescido entre dois outros de maior *gap*, como ilustrado pela Fig.2.3(b), será formada uma heteroestrutura semicondutora do tipo poço quântico (QW). Com isso, os efeitos de confinamento espacial, semelhantes àqueles presentes numa heterojunção simples formada por dois materiais, surgem também nas interfaces deste sistema de múltiplas camadas. O alinhamento das bandas de energia, nessas interfaces, é definido por um parâmetro denominado “*band offset*”. Este desalinhamento se distribuirá nas bandas de valência e de condução, gerando camadas que denominamos de barreiras e poços quânticos.

No caso das interfaces de GaAs/GaAlAs, cerca de 60% da diferença de energia do *gap* dos dois materiais está na banda de condução e os 40% restante está na banda de valência. Em baixas temperaturas ($T \sim 4K$), o AlAs ($E_{g,dir}^{\Gamma} = 3,13 \text{ eV}$) que é o material de maior *gap* serve como barreira de potencial para os portadores que se localizarão na camada de GaAs ($E_{g,dir}^{\Gamma} = 1,52 \text{ eV}$) de menor *gap*, de confinamento denominado de tipo I, onde elétrons e buracos estão localizados na mesma camada. Quando a largura do poço (a) é da ordem do comprimento de onda de Broglie, ocorre o efeito de confinamento quântico, onde os portadores perdem a liberdade de locomoção ao longo da direção x , de crescimento, mas mantêm seu movimento “livre” no plano perpendicular (estados bi-dimensionais - quase-2D).

Para calcularmos os níveis de energia nesta estrutura, substitui-se uma equação de Schrödinger real por uma equação envolvendo um Hamiltoniano efetivo, numa aproximação de massa efetiva[6] que, para elétrons na banda de condução, tem a forma:

$$\left[\frac{p^2}{2m_e} + V_{ef,e}(z) \right] \phi_e(\mathbf{r}) = (E_e - E_c) \phi_e(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

onde m_e é a massa efetiva do elétron e $V_{ef,e}(z)$ é o potencial efetivo que confina os elétrons nestas estruturas que leva em conta a natureza dos diferentes materiais.

As funções ϕ , denominadas de funções de onda “envelope”, têm a forma:

$$\phi_e(\mathbf{r}) = \exp(ik_x x) \cdot \exp(ik_y y) \phi_e(z), \quad (2.2)$$

onde $\phi_e(z)$ é a solução da equação de Schrödinger unidimensional no perfil de potencial Fig.2.3(b). Este caso é semelhante ao problema elementar de mecânica quântica, o poço retangular de potencial, onde os níveis são primordialmente localizados dentro do poço quântico assim como se estenderão para dentro das regiões das barreiras.

Um Hamiltoniano idêntico pode ser resolvida para os níveis de energia E_h e funções de ondas de buracos, $\phi_h(\mathbf{r})$, nesta heteroestrutura, substituindo os valores equivalentes para a massa efetiva $m_e \Leftrightarrow m_h$ e para o perfil de potencial. $V_{ef,e}(z) \Leftrightarrow V_{ef,h}(z)$ na Eq. 2.1.

2.5 Estrutura de Bandas do GaAs, AlGaAs e AlAs

Os cristais semicondutores GaAs, AlGaAs e AlAs têm uma estrutura cristalina tipo “zinc-blend”, mostrada na Fig.2.4(a). Dos compostos semicondutores do grupo III-V, o GaAs é o mais estudado.

Por esta razão, os vários parâmetros da sua estrutura de bandas são conhecidos com uma precisão bem maior que para outros compostos semicondutores deste grupo [J. S. Blakemore, J. Appl. Phys. **53**, R123 (1983)]. A Fig.2.4(b) mostra sua estrutura de bandas de energia em função do vetor de onda k para diferentes direções na zona de Brillouin. A Fig.2.5 mostra a típica dispersão de energia para todos os materiais III-V para pequenos valores de k próximos do ponto Γ , no centro da zona de Brillouin.

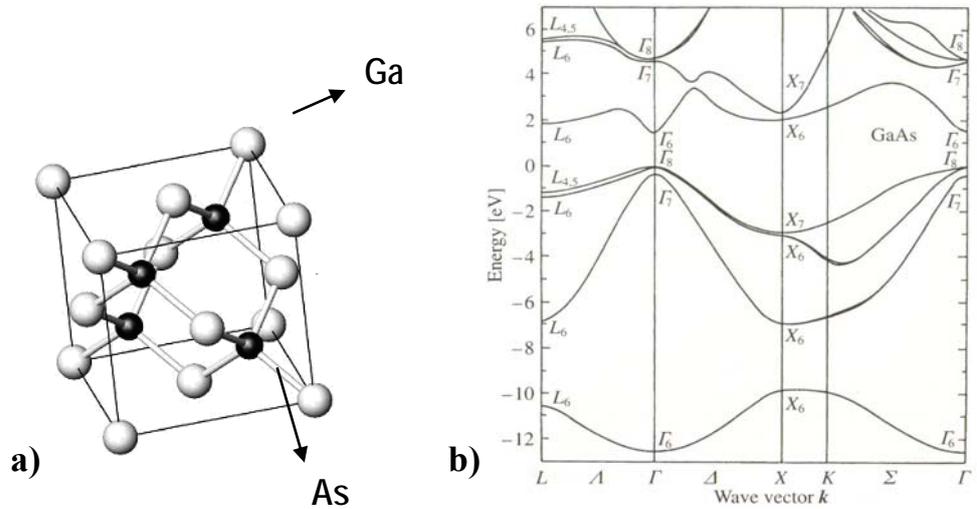


Figura 2.4: a) Célula cristalina do GaAs, uma estrutura tipo zinc-blend – equivalente a duas redes cúbicas de face centrada (fcc) com parâmetro a , e deslocadas de $a/4$ ao longo da diagonal do cubo. Cada um dos dois tipos de átomos ocupa uma das redes fcc; b) Banda de energia de GaAs ao longo de algumas direções cristalinas dentro da primeira zona de Brillouin [7].

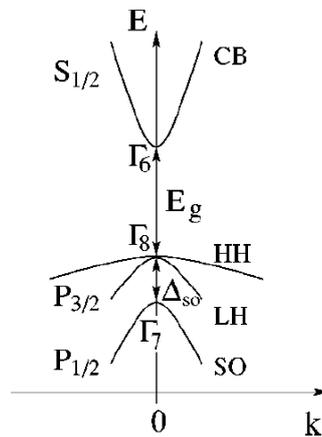


Figura 2.5 Dispersão esquemática para as bandas de energia dos materiais III-V próximas ao centro da primeira zona de Brillouin (ponto Γ), sendo E_g o gap de energia e Δ_{so} o spin-órbita “splitting”; CB, HH, LH e SO descrevem as bandas de condução (Γ_6), buraco pesado (Γ_8), buraco leve (Γ_7); e split-off (Γ_7). $\Gamma_{6,7,8}$ define as simetrias rotacionais (angulares) dos quatro estados de Bloch, próximas do ponto $k=0$ [8].

O GaAs é um material que possui gap direto, onde o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão no centro da primeira zona de Brillouin, em $k = 0$, tendo *gap* de energia $E_g = 1.519$ eV e spin-órbita $\Delta_{so} = 340$ meV para $T = 0K$.

Diferentemente do GaAs, o AlAs é um semicondutor de gap-indireto, onde o mínimo da banda de condução ocorre no ponto X_6 , com energia abaixo do ponto Γ_6 , e o topo da banda de valência (Γ_8) é idêntica a do GaAs. Tanto emissões quanto absorções de luz entre os estados fundamentais correspondem às transições direta (indiretas) entre o máximo da banda de valência para o ponto Γ_8 e o mínimo da banda de condução para o ponto Γ_6 (X_6), isto é, $\Gamma_8 \leftrightarrow \Gamma_6$ ($\Gamma_8 \leftrightarrow X_6$), em GaAs (AlAs). O caso indireto envolverá um fônon para assegurar a conservação de energia e de momento em AlAs que tem $E_g = 2.228$ eV e spin-órbita $\Delta_{so} = 300$ meV para $T = 0K$.

Devido à sua freqüente incorporação substitucional nas heteroestruturas baseadas em GaAs, o AlAs é também um dos materiais importantes para aplicações em dispositivos eletrônicos e óptico-eletrônicos.

No caso das ligas de $Al_xGa_{1-x}As$, sua dispersão de energia é muito semelhante a do GaAs, para concentrações de alumínio menores que $x \sim 0.45$, onde o gap de energia permanece direto. Acima de $x = 0.45$ o gap passa a ser indireto, com o mínimo movendo-se de Γ_6 para o ponto X_6 (veja figura 2.4b).

Os estados da banda de valência, próximo do ponto Γ , são formados por combinações dos orbitais do tipo- p , isto é, com momento angular orbital atômico $L=1$ Fig.(2.6), enquanto os da banda de condução por orbitais tipo- s , isto é com $L=0$ Fig.(2.6). A inclusão do grau de liberdade de spin, com $S=1/2$, para elétrons faz com que a banda de valência seja formada pelos estados com momento angular total, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ e $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$. Assim teremos dois multipletos, com $J=3/2$ e $J=1/2$ na banda de valência. Para o multipletos $J=3/2$ temos quatro bandas (buracos pesados e leves) e para $J=1/2$ duas bandas (split-off).

Para a banda de condução temos ainda um outro multiplete $J=1/2$. Estes oito estados de Block spin-polarizados formam um conjunto mínimo para o estudo das várias propriedades de heteroestruturas que envolvam excitação óptica ou emissão de luz, assim como transporte de carga num dispositivo semiconductor.

2.6 Fônons

Cada átomo em uma rede cristalina ocupa uma posição de equilíbrio mecânico, um ponto da rede cristalina perfeita, ao redor do qual pode oscilar. Os átomos num sólido estão fortemente ligados entre si e oscilam, conjuntamente, em vários modos bem definidos pelas simetrias das redes cristalinas. É possível descrever o sistema real de átomos oscilando de forma acoplada através de um sistema de osciladores independentes, cada um associado a um modo de oscilação coletiva (modos normais de vibração). Estes osciladores independentes, associados aos modos coletivos como osciladores quânticos, são denominados de fônons, formam um conjunto de estados quantizados de energias.

Este sistema de átomos vibrantes pode ganhar (criação) ou perder (destruição) um quantum de energia de oscilação. Tratamos estas “*partículas*” em termos de um gás de fônons, que são quase-partículas de energia igual a diferença entre dois níveis de energia dos osciladores quânticos.

Eles são *criados* ou *aniquilados* toda vez que a rede cristalina ganha ou perde energia. Um portador elétrico (elétron ou buraco) pode interagir com o sistema de átomos da rede cristalina e ganhar ou perder energia e momento linear para o gás de fônons. Diz-se, então, que o portador absorve ou emite fônons nestes processos.

Uma das vantagens de utilizar o conceito de gás de fônons é que o número de fônons em cada faixa de energia, em função da temperatura, é determinado pelas mesmas leis que regem os gases de fótons (Luz) já que têm também spin inteiro ($S=1$) e, assim, obedecem a distribuição estatística de Bose-Einstein. A única diferença esta na polarização dos modos. Fótons possuem apenas duas vibrações transversais independentes, de acordo com as Leis de Maxwell. Entretanto, fônons pode ter até seis vibrações independentes, sendo dois modos transversais e um

longitudinal. Se a vibração é em fase, temos os modos acústicos: 1 longitudinal acústico (LA) e dois transversais acústicos (TA); Se a vibração é fora de fase, temos: os modos ópticos: 1 longitudinal óptico (LO) e dois transversais ópticos (TO); Dependendo da simetrias da rede e dos átomos que ocupam os sítios, os modos transversais podem ser degenerados (rede cúbica) ou não (outras simetrias)[3].

2.7 Éxcitons

Quando um elétron é excitado termicamente ou foto-excitado num semicondutor deixa para trás uma carga positiva ou buraco. O elétron pode então ficar ligado a essa carga por atração Coulombiana e formar um complexo do tipo hidrogenóide. Ou seja, o par elétron-buraco forma uma um tipo de átomo de hidrogênio, onde o “núcleo” é substituído pelo buraco e o elétron orbita pelo cristal ligado ao buraco.

Como a interação Coulombiana é atenuada por um fator $1/\epsilon$, onde ϵ é a constante dielétrica relativa do material, o raio da órbita deste par elétron-buraco aumenta por um fator $m_0\epsilon/\mu$ em relação ao raio de Bohr do hidrogênio, sendo m_0 e μ as massas do elétron livre e a massa reduzida do par elétron-buraco. Assim, o raio da órbita do elétron pode ser várias vezes maior que o parâmetro de rede do material. Estes complexos ligados são conhecidos como éxcitons.

Os níveis de energia excitônicos são discretos e podem ser calculados considerando o caráter hidrogenóide do éxciton.

Os níveis excitônicos aparecem logo abaixo da banda de condução e dentro do *gap* e podem ser estimados por $E_n = -\mu R_H / (n^2 \epsilon^2 m_0)$, R_H é a constante de Rydberg. Dependendo do raio do complexo ligado, eles classificam-se em éxcitons de Mott-Wannier, quando o raio da órbita é muito maior do que o parâmetro de rede ou éxcitons de Frenkel, quando o raio é da mesma ordem que o parâmetro de rede.

Os dois são casos extremos do mesmo fenômeno, diferindo apenas no valor da energia de ligação do par. Um é fortemente ligado (Frenkel) enquanto o outro é fracamente ligado (Mott-Warnier)[3].

2.8 Polarons

Existem semicondutores constituídos por átomos do mesmo tipo, como os semicondutores do grupo IV, por exemplo: Si, Ge. Existem também semicondutores compostos, constituídos por mais de um tipo de átomos exemplo semicondutores III-V, II-VI, IV-VI. Estes semicondutores binários geralmente apresentam ligações químicas com forte caráter iônico e neles é possível observarmos a formação de polarons. Os polarons são quase-partículas constituídas pelo portador livre interagindo com uma nuvem de polarização elétrica que o rodeia. Os portadores interagindo Coulombianamente com os íons localizados na rede, criam uma região com polarização elétrica em torno deles e esta “nuvem” de polarização acompanha o portador.

O sistema “portador + polarização associada” (ou polaron) se comporta como uma quase-partícula de energia menor que a do portador livre, pois o complexo aumenta a massa devido a sua maior dificuldade de mover-se através do sólido[3].

2.9 Níveis discretos devidos à impurezas e defeitos.

Num cristal idealmente perfeito só existem os níveis de energia que correspondem à estrutura de bandas do material, não havendo níveis dentro do gap, ou seja, não existem soluções de Bloch para o Hamiltoniano perfeito nesta faixa de energia. Nos cristais reais, mesmo aqueles crescidos em sistemas avançados como o MBE, sempre existem defeitos na estrutura cristalina: impurezas, deslocamentos, falta de íons, e desvios da estequiometria ideal, entre outros.

Às vezes, alguns destes “defeitos” são introduzidos intencionalmente, como a introdução de impurezas para dopar um material, outras vezes ocorrem naturalmente devido a pureza do conjunto de átomos que entra na formação do cristal ou são retirados do material que forma a cápsula de vácuo onde se realizam as reações químicas (MBE por exemplo). Estas impurezas e defeitos criam, em geral, níveis de energia discretos que podem estar localizados dentro da banda proibida ou, em alguns casos, em ressonância com as bandas de condução (doadores) ou de valência (aceitadores).

Os níveis de energia destes estados na banda proibida podem estar próximos do fundo (topo) das bandas ou próximo ao meio do gap. No primeiro caso são chamados níveis rasos ou pouco profundos e, no segundo caso, níveis profundos.

As impurezas aceitadoras e doadoras que criam estados poucos profundos podem ser ionizadas termicamente e os defeitos ou impurezas, que criam níveis profundos dentro do *gap* (geralmente deslocamentos, átomos intersticiais e vacâncias), podem capturar os portadores livres e tornar o semiconductor mais resistivo ou semi-isolante Fig.(2.6).

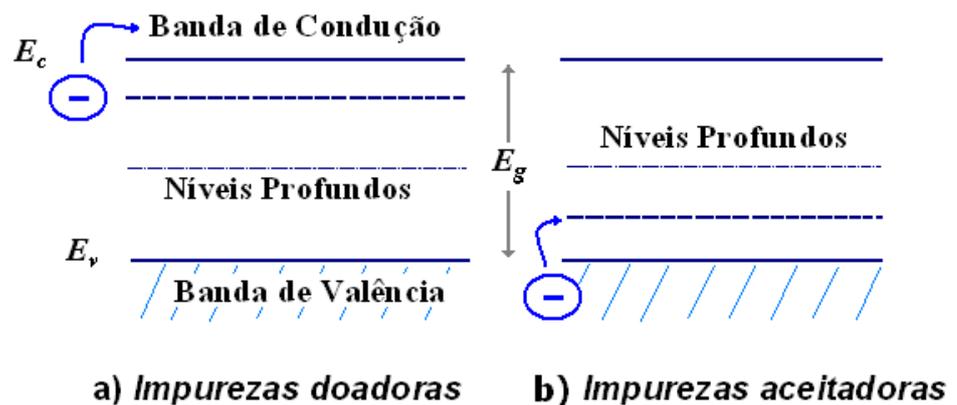


Figura 2.6: Esquema qualitativo para os níveis de energia de: **a)** Impurezas doadoras rasas, **b)** Impurezas aceitadoras raso. Se estes níveis ocorrerem próximo do centro da região do gap, dizemos que são impurezas profundas[2].

2.10 Transições

Quando um portador passa de um estado (localizado, excitônico ou de banda), de maior energia para um outro de menor energia, a diferença de energia deve ser compensada de alguma forma. Formas simples são quando a energia é cedida através da emissão de fônons ou da emissão de fótons (foto-emissão). Da mesma forma, para um portador passar de um estado de menor energia para um estado maior energia, ele precisa ganhar energia. O portador pode, por exemplo, absorver fônons, fótons, como pode-se notar na Fig.(2.7) abaixo.

Existem leis, conhecidas como regras de seleção, que são cumpridas quando uma transição é permitida. Uma transição que não satisfaça estas regras de seleção, terá uma probabilidade muito pequena de acontecer, assim como intensidade (força de oscilador) praticamente zero. Estes pequenos relaxamentos das regras de seleção só poderiam acontecer em sistemas onde os estados inicial e final são compostos de uma forte mistura (combinação linear) de estados puros.

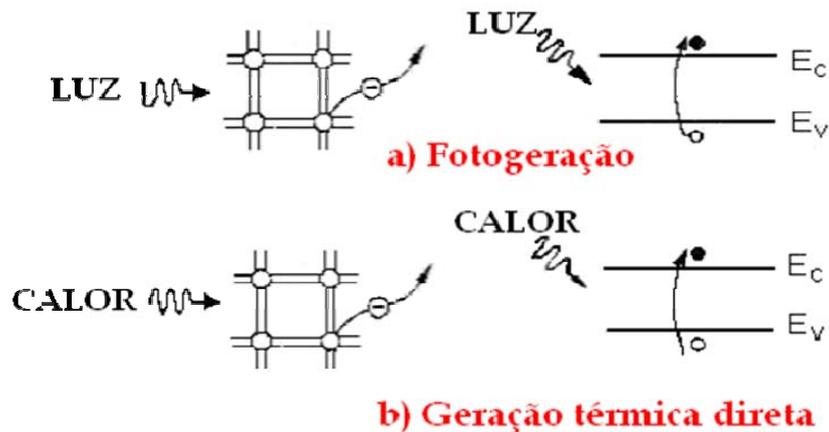


Figura 2.7: Processos de geração de portadores do tipo banda-banda, ilustrados em um modelo de ligações (esquerda) e em modelo de bandas de energia (direita), sendo a) fotogeração, b) geração térmica direta [9].

2.11 Fotoluminescência

Conhece-se como fotoluminescência (PL) o espectro de foto-emissão que se obtém quando se excita um material utilizando fótons. Para obter PL é preciso utilizar uma energia de excitação que precisa ser absorvida pelo material.

Assim, os portadores que absorvem os fótons passam a estados excitados e, quando voltam ao estado básico, podem emitir fótons de energia menor que a de excitação. Os níveis iniciais e finais da excitação podem ser qualquer um, desde que cumpram com as regras de conservação da energia, do momento e de spin, além de ser necessário que estejam ocupados e desocupados, respectivamente.

Se os portadores são excitados até um estado de banda, eles relaxam rapidamente emitindo fônons até o estado de mínima energia dentro da banda. Então, o processo de retorno ao estado de mínima energia requer uma recombinação, emitindo fótons e produzindo uma PL. Este processo é exemplificado na Fig.(2.8a).

A foto-excitação gera portadores em ambas as bandas (elétrons e buracos), que se distribuem termicamente Fig.(2.8b).

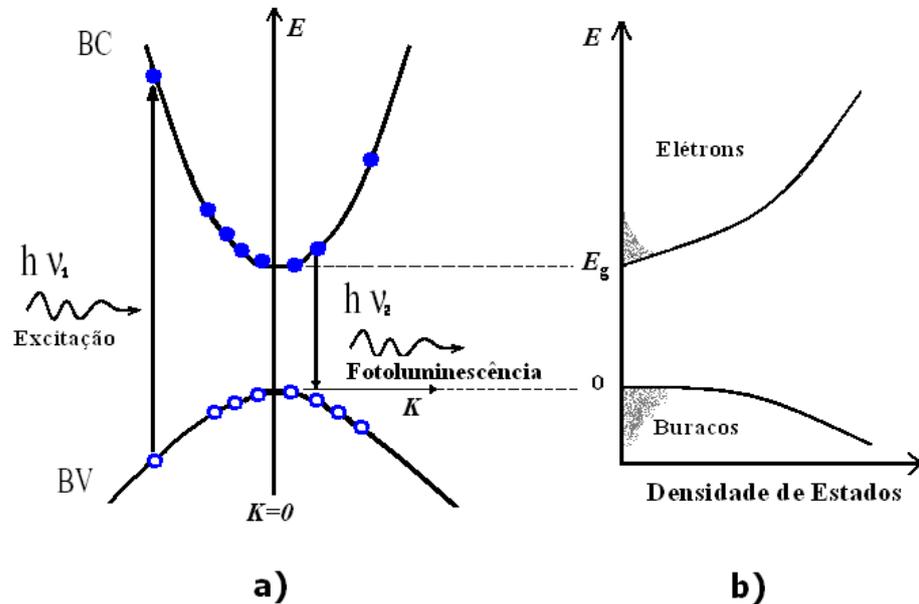


Figura 2.8: a) Representação esquemática da absorção, relaxação e re-emissão
 b) Ocupação dos níveis após a excitação óptica. O caso mostrado é de uma transição banda a banda em um semiconductor de gap direto. Fonte adaptada de [10]

Os portadores excitados, ao atingirem os estados fundamentais de elétrons e buracos, podem, devido a interação Coulombiana, também formar um éxciton e, neste caso, a recombinação produz uma PL de energia menor do que no caso das recombinações banda-banda, como exemplificado na Fig.(2.9a). Nos materiais de gap indireto, os processos ópticos requerem a participação de um fônon a fim de conservar o momento e energia na recombinação ou na absorção. Em qualquer caso, a energia do fônons é descontada da energia de PL, como mostrado na Fig.(2.9b).

Os espectros experimentais de PL fornecem informações sobre a estrutura dos níveis de energia dos materiais.

Uma análise detalhada dos espectros de PL, medidos sobre diversas condições de temperatura, campos elétricos, campos magnéticos, tensões mecânicas, etc, permite determinar várias propriedades características do material.

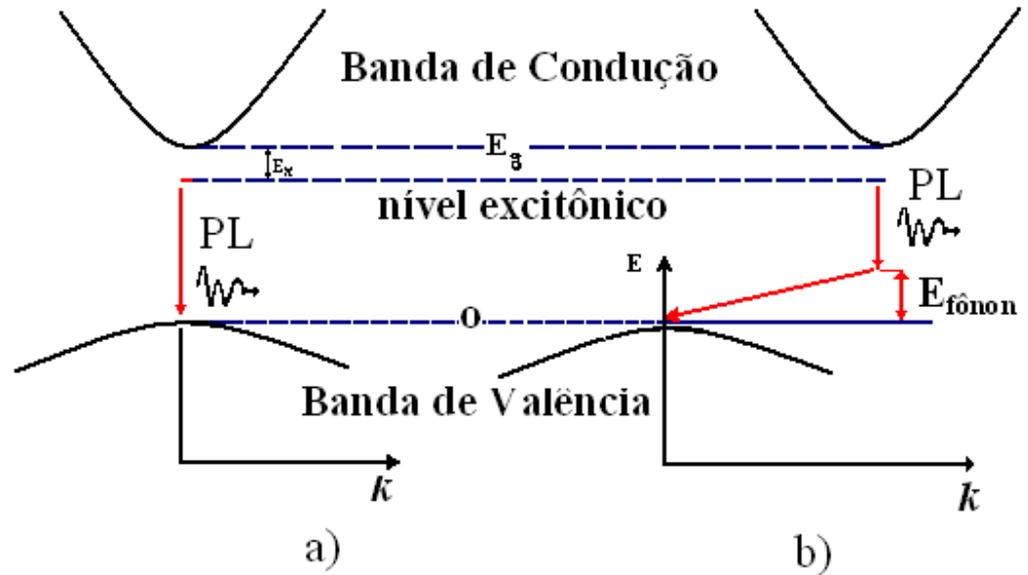


Figura 2.9: Fotoluminescência produzida pela recombinação de um éxciton. a) Material gap direto b) Material gap indireto [11].

2.12 Efeito Zeeman

Quando aplicamos um campo magnético uniforme seus níveis de energia são alterados. O efeito Zeeman é o responsável pela quebra de degenerescência de spin dos poços quânticos. A interação Zeeman para elétrons de condução pode ser assumida como isotrópica e é dada pelo Hamiltoniano [12]:

$$H_e = g_e \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} , \tag{2.3}$$

onde g_e é o fator de Landè do elétron, $S = 1/2$ é o spin do elétron e μ_B é o *magneton de Bohr*, com dimensões de momento magnético :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 5,788 \times 10^{-5} \text{ eV/T} , \text{ para o valor de massa } m \text{ do elétron livre. Para a}$$

banda de valência assumimos que a separação entre estados quantizados de buracos leves e pesado seja algumas vezes maior que a separação Zeeman (Zeeman splitting), principalmente devido as diferentes massas efetivas.

Conseqüentemente, estamos apenas interessados na banda do buraco pesado e usamos um spin efetivo $1/2$ para descrever esses seus sub-níveis; $J = 3/2$ corresponde a $\Sigma_z=3/2$ ($-3/2$).

O Hamiltoniano para buracos pesados então toma a forma:

$$H_h = -g_h \mu_B B_z \Sigma_z. \quad (2.4)$$

Isso descreve um “splitting” anisotrópico que é zero para campos perpendiculares ao eixo z. As energias dos estados Zeeman podem então ser dadas por:

$$E = m_s g \mu_B B. \quad (2.5)$$

Para QWs de GaAs com larguras acima de 15 nm , observa-se um valor do fator de Landè para elétrons próximo ao valor do bulk ($g = -0.44$)[13,14]. Este valor aumenta para um poço mais estreito e passando por zero perto de 5.5 nm , podendo assumir valores positivos para estruturas mais estreitas.

Existem poucas informações disponíveis para o fator de Landè do buraco em GaAs, que é anisotrópico e dependente do tipo de confinamento[14,15]. Medidas do fator de Landè do estado fundamental do buraco pesado mostram de fato uma grande diferença entre o campo magnético aplicado paralelo ($g_{//} = +2.3$)[15] e perpendicular ($g_{\perp} = +0.44$) [16] ao eixo de crescimento da heteroestrutura GaAs-AlGaAs[17]. O fator de Landè do buraco é também muito sensível ao acoplamento entre as subbandas de buraco; conseqüentemente, os valores para os estados excitados do buracos pesado e leve devem também variar significativamente com o valor do campo e com o grau de confinamento.

2.13 Magneto-luminescência em QW

Quando aplicamos campo magnético à uma estrutura, os níveis confinados no emissor e no QW sofrem um *spin-splitting* devido ao efeito Zeeman. A recombinação dos portadores no QW obedece a regras de seleção bem definidas; como foi discutido nas sessões 2.5 e 2.10.

Para os sistemas semicondutores com simetria zinc-blende, a banda de condução tem um momento angular orbital $\mathbf{L}=0$ e $\mathbf{J}=1/2$ e a banda de valência tem um momento angular orbital $\mathbf{L}=1$ e $\mathbf{J}=3/2$. Fótons circularmente polarizados emitidos ou absorvidos, irão mudar o momento angular total ($\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$) projetado ao longo da direção de propagação da luz por 1. Porém, tanto na absorção quanto na emissão, o momento angular total deve ser conservado, ou seja :

$$m_e + m_h = m_f \quad (2.6)$$

sendo m_e e m_h as componentes do momento angular total do elétron e do buraco respectivamente, podendo m_e assumir valores de $\pm 1/2$ e m_h de $\pm 3/2$ para buracos pesados e $\pm 1/2$ para buracos leves. O termo m_f é a componente do momento angular do fóton e depende do sentido da polarização da luz. Quando a luz é circularmente polarizada à direita (σ^+) m_f deverá ser +1, e quando a luz é circularmente à esquerda (σ^-), deverá ser -1. Em uma transição ótica, os *spins* dos portadores de carga podem ser selecionados através da polarização circular da luz, σ^+ e σ^- , como pode ser visto nas Fig.(2.10). Devido à técnica da fotoluminescência, a luz incidente sobre amostra cria pares de elétron e buraco nas suas respectivas bandas de energia (processo 1 da Fig.2.10b) e estes portadores relaxam, por diferentes mecanismos, até o fundo da banda de condução no caso de elétrons, ou até o topo da banda de valência, para os buracos (processo 2 da Fig.2.10b). Finalmente, os pares se recombinam emitindo fótons (processo 3 da Fig.2.10b) [16]

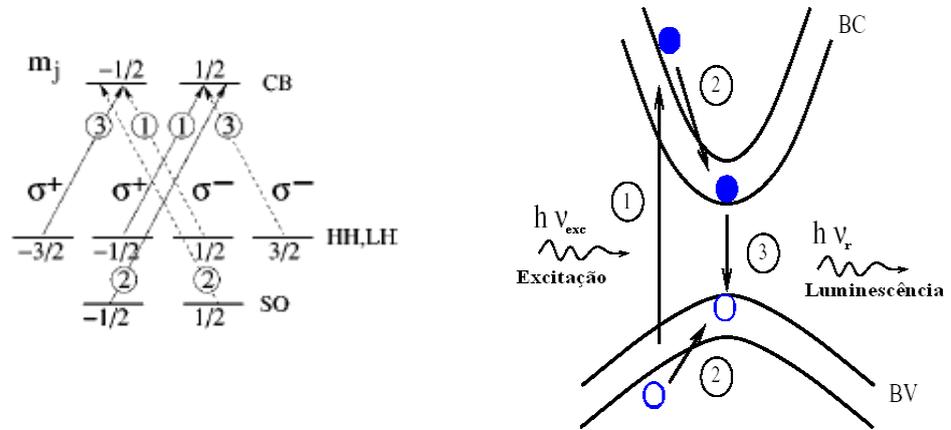


Figura 2.10: a) Esquema ilustrativo de sub-bandas do elétrons e do buraco mostrando as transição óptica com suas respectivas regras de seleção de transição envolvendo buracos pesados[2]. b) Regras de seleção para transições interbandas entre os sub-níveis m_e e m_h para luz circularmente polarizada σ^+ e σ^- , na região do poço quântico.

Na tabela 2.3 estão listadas as componentes do momento angular dos elétrons e buracos envolvidos nas transições ópticas com luz polarizada circularmente.

σ^- $m_f = -1$		σ^+ $m_f = +1$	
m_e	m_h	m_e	m_h
+1/2	+3/2	-1/2	-3/2
-1/2	+1/2	+1/2	-1/2

Tabela 2.2 :Regra de seleção numa transição óptica envolvendo emissão de luz polarizada circularmente (fotoluminescência) envolvendo transições entre elétron e buraco pesado (primeira linha) e entre elétron e buraco-leve (segunda linha). Observe que as transições circulares para buracos pesados preservam o sinal do spin, enquanto para buracos leves existe troca de sinal (spin-flip)

Referência

- [1] B.Sapoval, C.Hermann, Physics of Semiconductors, Springer Verlag, New York 1995.
- [2] Rezende, S.M, Matérias e Dispositivos eletrônicos, 2^{da} ed. São Paulo: livraria da Física. 2004. p 547.
- [3] Ashcroft, W., Mermin, N.D. Solid State Physics. Philadelphia: Saunders Colleague. 1976, p 826.
- [4] Balkanski, M., Wallis, R.F. Semiconductor Physics and Applications. New York: Oxford University Press. 2000. p.487.
- [6] G. Bastard: *Em Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*, Les Éditions de Physique (1991).
- [7] Sadao Adachi; GaAs and Related Materials, Bulk Semiconducting and Superlattice Properties; World Scientific (1994)
- [8] Igor Zutic, Jaroslav Fabian, S.Das Sarma; Spintronics: Fundamentals and applications reviews of modern physics, Volume 76, april 2004
- [9] Jacobus W. Swart – Materiais Elétricos – Cap.08 – p.39.
- [10] Fox, M. Optical Properties of Solids. New York: Oxford University Press. 2001, p.318
- [11] Pankove, J.I. Optical processes in semiconductors. New York: Dover Publications, inc. 1971, p.422

- [12] M.J. Snelling, E. Blackwood, C.J. McDonagh, R.T. Harley, C.T.B. Foxon, Phys. Rev B 45,3922 (1992).
- [13] M.J. Snelling, G.P. Flinn, A.S. Plaut, R.T. Harley, A.C.Tropper, R. Eccleston, and C.C Phillips, Phys. Rev. B44, 11345 (1991).
- [14] X. Marie, T. Amand, P. Le Jeune, M. Paillard, P.Renucci, L. E. Golub, V.D. Dymnikov, and E.L.Ivchenko, Phys. Rev. B 60, 5811 (1999).
- [15] A. Malinowski, and R.T. Harley, Phys. Rev. B 62, 2051(2001).
- [16] Zutic, Fabian, and Das Sarma: “Spintronics: Fundamentals and applications”, Reviews of Modern Physics, 76 (2004).
- [17] R. Winkler, S.J. Papadakis, E.P. De Poortere, and M.Shayegan, Phys. Lett. 85, 4575 (2000).

Capítulo 3

Semicondutores Magnéticos Diluídos

Neste capítulo apresentamos brevemente uma revisão bibliográfica referente aos conceitos e definições relacionadas com os *Diluted Magnetic Semiconductor* (DMS).

3.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos

Os semicondutores magnéticos diluídos ou DMS são materiais semicondutores que incluem, na sua composição, átomos com momento magnético bastante grandes. Em geral, aqueles que tenham níveis d (Mn) ou f (Fe, terras raras) semi-cheios. Uma característica principal dos DMS, e que os diferencia dos demais semicondutores, é a existência de uma forte interação de troca entre os momentos magnéticos dos portadores de spins e os momentos magnéticos localizados dos íons magnéticos (spins localizados). Esta interação de troca entre portadores livres e íons fixos na rede gera novas propriedades físicas, fazendo com que um campo magnético aplicado externamente produza efeitos importantes na diferença de energia entre níveis *spin*-polarizados, quando comparados com semicondutores não-magnéticos [1,2].

3.2 Ordem Magnética

Nos DMS podem ocorrer diferentes tipos de ordenamento, ou orientação, dos momentos magnéticos dos íons fixos, efeitos estes que serão discutidos na continuação:

3.2.1 Ferromagnetismo

Este é um tipo de ordenamento magnético onde os spins dos íons magnéticos localizados, em uma amostra DMS, apresentam uma tendência de alinhamento paralelo, ou seja, na mesma direção e sentido. A interação de troca, que alinha estes momentos magnéticos, tem que se estender por uma fração do um sólido, para que se produza uma fase ferromagnética, onde se observa uma possível formação de domínios ferromagnéticos. Neste materiais ferromagnéticos é observado uma característica marcante, conhecida como magnetização espontânea, onde uma amostra permanece com uma magnetização não-nula, quando se remove o campo magnético externo aplicado. Esta magnetização espontânea média do material depende da temperatura, e pode ser vista como uma medida do grau de magnetização, ou do tamanho dos domínios, de um sistema abaixo de uma temperatura crítica.

3.2.2 Antiferromagnetismo

Este é um outro tipo de ordenamento magnético onde os spins dos íons magnéticos localizados, em uma amostra DMS, adquirem a tendência de alinhamento na mesma direção, mas em sentido oposto, ou seja, em sentidos anti-paralelos. A interação de troca, em geral, acopla mais de dois destes íons. Assim estes materiais apresentam uma propriedade denominada de spin-glass, em baixas temperaturas devido a impossibilidade de que um terceiro vizinho manter esta propriedade de anti-parallelismo simultânea com outros dois vizinhos próximos. Este efeito é denominado "frustation". Geralmente, requer-se um campo magnético intenso, comparado com a intensidade do acoplamento de troca entre íons, para se conseguir uma magnetização média de uma amostra deste tipo.

Estes materiais podem apresentar magnetização não-nula para campos no intervalo 3-6 T. Entretanto, eles não apresentam magnetização espontânea ao se remover o campo externo aplicado.

3.2.3 Paramagnetismo

Consiste na tendência de alinhamento de dipolos magnéticos intrínsecos paralelamente com um campo magnético externo. Sem campo magnético aplicado não há magnetização resultante, pois a agitação térmica tende a produzir uma magnetização zero. Na seqüência, podemos ver estes tipos de magnetização na Fig. (3.1), onde se ilustramos os diferentes ordenamentos magnéticos.

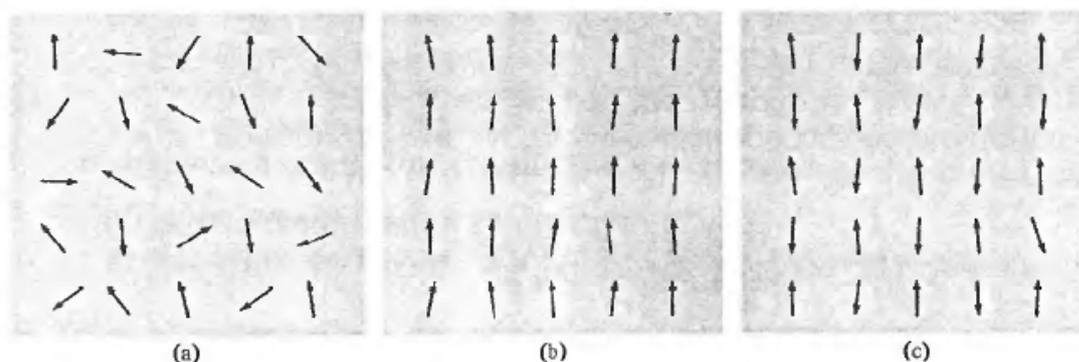


Figura 3.1: Distribuição típica dos diferentes momentos magnéticos quando encontra-se presente um campo magnético. a) Sólido paramagnético: Sólido com interação magnética muito fraca. entre íons. Na presença de campo, estes dipolos tendem a se alinharem, produzindo magnetização média não-nula. b) Sólido Ferromagnético: Forte interação entre íons, formando domínios magnéticos c) Sólido antiferromagnético: interação média entre íons com tendência ao antiparalelismo[3].

Nos ordenamentos ferromagnéticos e antiferromagnéticos, existe uma temperatura característica, acima da qual estes materiais sólidos apresentam fase paramagnética. Nos materiais ferromagnéticos, nesta temperatura perdem suas propriedades ferromagnéticas denominada de temperatura de Curie (T_c). Nos materiais antiferromagnéticos é denominada de temperatura de Néel (T_N).

Para que o efeito conjunto do sistema de *spins* localizados (momentos magnéticos dos átomos magnéticos) sobre os portadores livres seja apreciável, é preciso que existam ordenamentos ferromagnético ou antiferromagnético. No regime paramagnético, os *spins* localizados estão dirigidos aleatoriamente e o efeito conjunto deles sobre os portadores livres é muito pequeno, mas podendo ser não desprezível.

O mecanismo de interação entre os *spins* dos íons magnéticos localizados com o spin dos portadores livres, em sistemas ferromagnéticos e antiferromagnéticos, é a interação de troca acoplando os vizinhos mais próximos, os segundos próximos vizinhos e assim por diante. Ela tem a forma:

$$H_{xc} = - \sum_{i,j} J_i(\vec{r} - \vec{R}_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.1)$$

como estará definido mais para frente; onde $J(\vec{r} - \vec{R}_i)$ é a constante de acoplamento de troca. Dependendo da estrutura cristalina e dos valores das constantes de acoplamentos, J_1 (primeiros vizinhos) e J_2 (segundos vizinhos), ... etc, o ordenamento magnético sem campo magnético aplicado, pode ser ferromagnético (valores positivos de J_i) ou antiferromagnético (valores negativos de J_i).

Quando aplicamos um campo magnético, os *spins* localizados nos domínios magnéticos tendem a se alinharem com o campo, aumentando o tamanho destes domínios e produzindo uma magnetização na amostra. O campo magnético necessário para produzir este ordenamento chama-se campo crítico H_c que, como mencionado antes, também depende da temperatura.

Os *spins* dos íons magnéticos localizados interagem, por outro lado, com os *spins* dos portadores livres, através de um Hamiltoniano de troca, semelhante ao citado (Eq. 3.1). Esta interação de troca é intermediada pelos portadores livres, e, portanto a concentração destes portadores é um outro fator que determina o ordenamento magnético em semicondutores. Sobre certas condições, os portadores livres podem mudar os seus estados de polarização de spin, na região próxima dos

íons localizados, de acordo com o tipo de interação ferro (paralelo) ou antiferro (antiparalelo) estabelecido pelo acoplamento na interação de troca (J 's).

3.3 Níveis de energia e ordenamento magnético

Na fase paramagnética os estados de spin são degenerados. Por outro lado, nas fases ferromagnética ou antiferromagnética os estados deixam de ser degenerados e se desdobram em dois estados de energia diferentes: *spin-up*, *spin-down*.

Na fase paramagnética os *spins* localizados estão dirigidos aleatoriamente. Como os portadores livres interagem com um número relativamente grande de *spins* localizados, em média, não existirá uma direção preferencial no material e, assim, todos os estados, independentes do *spin* do portador, são equivalentes. Entretanto, quando existe ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético, ocorre também uma direção preferencial na qual os *spins* localizados estão alinhados (paralelamente ou antiparalelamente). Portanto, nestas condições existirá uma direção na qual os *spins* dos portadores livres se alinham preferencialmente, quando vencem a competição com a agitação térmica na amostra.

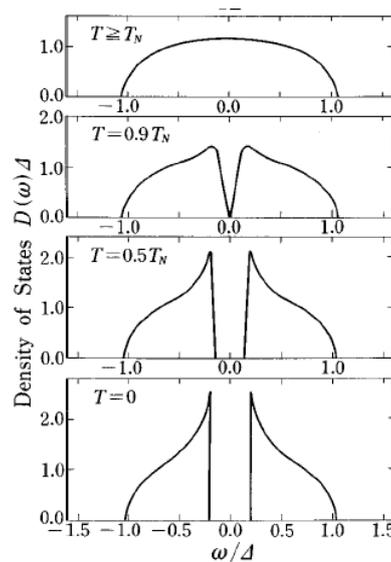


Figura 3.2: Densidade de estados na banda de condução de um semicondutor antiferromagnético em função da temperatura[4], mostrando a passagem entre as fases antiferromagnética (fundo) e paramagnética (topo).

Para ordenamentos ferromagnéticos, o estado do portador com *spin-down* (em relação com o spin localizado) é menos energético (estado fundamental) passando, assim, a ser ocupado com maior probabilidade (fator-g positivo). Esta condição se reflete na estrutura de bandas do material onde as bandas originais degeneradas, da fase paramagnética, se desdobram em duas sub-bandas spin-polarizadas.

Com o ordenamento antiferromagnético, as bandas também se desdobram, vide Fig.(3.2), neste caso em 4 sub bandas. Enquanto uma estrutura antiferromagnética se compõe de duas sub-redes ferromagnéticas, orientadas em sentidos contrários.

Dependendo da sub-rede, um dado tipo de orientação do spin dos portadores será energeticamente favorável ou não (spin majoritário ou minoritário). Quando um portador passa de uma sub-rede à outra, o spin dele passa de um tipo (majoritário ou minoritário) para o outro. O desdobramento, por tanto, no caso de antiferromagnético, é quádruplo: ou seja, desdobramento duplo em cada sub-rede ferromagnética[4,5].

3.4 O Semicondutor magnético GaMnAs

As várias tentativas de aplicação de métodos de crescimento para DMS, baseados em semicondutores do grupo III-V, foram satisfatoriamente recompensado pelos materiais obtidos através da técnica molecular beam epitaxy (MBE), em filmes uniformes como (In, Mn)As em substratos *GaAs*, como reportado por Munekata *et al*, em 1989[6]. A subsequente descoberta de ordem ferromagnética buraco-induzido tipo-p em (In, Mn)As foi reportado por Ohno *et al*, 1992[7] e estimulou a pesquisa em sistemas baseados em *GaAs*, feitas por Boeck *et al*. 1996[8]. O bem sucedido crescimento de (Ga,Mn)As ferromagnético, reportado por Ohno *et al*. 1996[9] foi um passo inicial importante em direção à possibilidade de se usar materiais DMS, na temperatura ambiente, usando matrizes

semicondutoras do grupo III-V. A grande vantagem destes tipos de DMS, em relação aos já existentes baseados no grupo II-VI, está na menor dificuldade de dopagem com metais de transição nos III-V que nos II-VI. Atualmente, existe um grande número de grupos de pesquisas que estão trabalhando no crescimento, desenvolvimento e no entendimento desta nova classe de heteroestruturas (Ga,Mn)As [10,11]. Ohno *et al.* conseguiu crescer materiais do tipo $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, usando técnicas MBE, a partir de substratos semi-isolantes (001) de GaAs ($x = 0.015$ a 0.07). A constante de rede destes materiais, como dos outros tipos, é analisada por difração de raios X. As propriedades e qualidades destes materiais (Ga,Mn)As dependem de alguns parâmetros de crescimentos tais como as altas pressões de arsênio e a temperatura do substrato T_s [9,12,13].

Estes materiais podem ser considerados como candidatos promissores para sistemas de multicamadas, desde que tenham uma boa compatibilidade com heteroestruturas do grupo III-V. Assim, formam um grupo de dispositivos onde existe boa oportunidade de estudo de propriedades de *spin* induzido pelos buracos mediante o ordenamento do *spin* local dos íons de *Mn* via a interação de troca. Nestes sistemas, esta forma de interação entre o *spin* de portadores livres e dos orbitais hibridizados *sp-d* dos íons magnéticos localizados foi denominada de RKKY, em homenagem a Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida [14,15].

3.4.1 Estrutura Cristalina do GaMnAs

Como dito acima, o *GaMnAs* é um DMS do grupo III-V, com uma representação do tipo $A_{(1-x)}M_xB$, crescido basicamente num cristal com simetria zinblende (*fcc* cúbico), onde o material do elemento *A* é um elemento do grupo III da tabela periódica, localizado em um dado sítio da rede de Bravais *fcc* de lado *a*; e é substituído quimicamente por um elemento *M* com alto valor de momento magnético; o elemento *B* do grupo V está localizado na outra rede *fcc*, deslocada da primeira de $a/4$ ao longo da diagonal.

Um exemplo típico deste material, como mostrado na Fig.(3.3), é o $Ga_{(1-x)}Mn_xAs$, onde o spin de elétrons $3d$ localizados nos íons de Mn^{+2} substitui o Ga na matriz $GaAs$.

As configurações eletrônicas dos átomos em $(Ga,Mn)As$ têm as formas:

- $Ga = [Ar]3d^{10}4s^2p^1$
- $Mn = [Ar]3d^54s^2$
- $As = [Ar]3d^{10}4s^2p^3$

Nestas circunstâncias, as distribuições de elétrons dos átomos, sugerem que existe uma maior probabilidade para que a posição comum do manganês na rede do $GaAs$, seja a de ocupar o lugar do Ga . A falta de um elétron p , certamente faria com que a posição do Mn contenha um nível aceitador. Nesta situação, o Mn^{+2} substitucional seria uma impureza aceitadora, com se entende hoje. O nível de energia deste estado de impureza é profundo e fica localizado na região do gap de $GaAs$.

Existem, na realidade, duas possíveis posições dentro na rede, onde o Mn^{+2} pode ser encontrado. Os casos Mn^{+2} substitucional (Mn_{Ga}) e Mn^{+2} intersticial (Mn_i) estão ilustrados na Fig.(3.3). Como dito acima, devido a falta dos elétrons $4p^1$ na banda de valência, o Mn_{Ga} atuará como impureza aceitadora. Note que Mn_{Ga} tem o caráter de um momento local, com momento angular orbital zero, isto $\sum_{l=2} m_l = 0$ nos níveis d^5 ocupados, e spin $S = 5/2$, devido $\sum_{s=1/2} m_s = \frac{5}{2}$, obedecendo a regra de Hund para o preenchimento com máximo *spin* para os estados orbitais. Considerando como caso atômico isolado, o Mn tem um fator de Landé $g = 2$.

Na estrutura cristalina, o momento magnético local é formado por três ocupações dos orbitais $sp-d$, onde os estados ligados apresentam um caráter dominante da simetria t_{2g} ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$) e pela ocupação dos orbitais com simetria e_g ($3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$). Estes dois grupos de estados estão separados pelo campo cristalino tetraédrico, portanto não se cruzam em energia (não-degenerados) devido a forte hibridização com os orbitais sp .

Todos os elétrons participando da ocupação destes orbitais, pela regra de Hund, tem, a mesma orientação do spin, $m_s=1/2$, que formam o momento angular (logo o magnético) local $S=5/2$ [16].

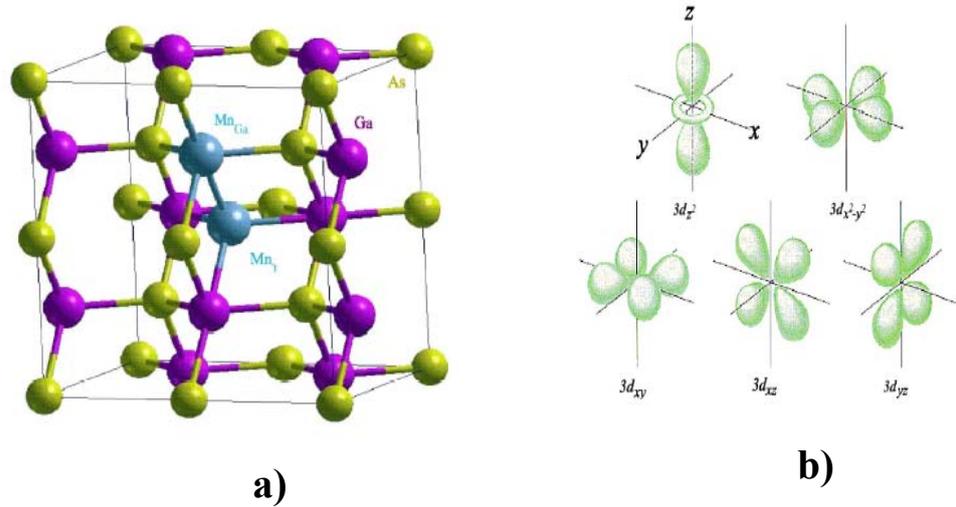


Figura 3.3: **a)** Posições do Mn_{Ga} substitucional e do Mn_i intersticial em matriz de GaAs. **b)** Os dois grupos de orbitais cristalinos não-degenerados: dois orbitais com simetria e_g ($3d$) e três orbitais com simetria t_{2g} ($3d$) para o Manganês[16].

3.4.2 Ordenamento magnético em GaMnAs

Os átomos de Mn^{+2} , com *spins* localizados, ocupam a estrutura cristalina de zinblende, como discutido acima. A interação destes spins localizados com spins dos portadores livres é muito bem descrito pelo modelo de Heisenberg; Eq (3.1).

Nesta descrição, a interação dos elétrons de Bloch na posição \vec{r} , têm spin \vec{s} , enquanto o spin atômico \vec{S}_i esta localizado em um sítio da da rede, \vec{R}_{Mn} . O movimento dos elétrons de Bloch, neste meio, produz o acoplamento entre os sítios ocupados por Manganês. Nesta expressão, $J(\vec{r} - \vec{R}_i)$ é a constante de acoplamento de troca entre o spin do íon de Mn (\vec{S}) e o spin do portador livre

(\vec{s}) do elétron na banda de condução (BC), ou de um buraco na banda de valência (BV) do sistema. A soma sobre i é realizada apenas sobre aqueles sítios onde o Mn substituiu o Ga na subrede *fcc* de Ga e, portanto, esta Hamiltoniana não possui mais a periodicidade da rede cristalina de Bravais e, portanto, não poderia ser tratada dentro da aproximação de massa-efetiva. Existem duas aproximações simplificadoras que permitem a restaurar da periodicidade da Hamiltoniana (3.1). Uma denominada *virtual crystal approximation*, permite se estender a soma sobre os sítios aleatórios para toda a rede de Bravais, desde que multiplicada pela concentração “ x ” de Mn, $\sum_{\vec{R}_{Mn}} J(\vec{r} - \vec{R}_i) \Rightarrow -x \sum_{\vec{R}_i} J(\vec{r} - \vec{R}_i)$.

$$H_{xc} = -\sum_{\vec{R}_{Mn}} J(\vec{r} - \vec{R}_i) \vec{S} \cdot \vec{s} \Leftrightarrow -x \sum_{\vec{R}_i} J(\vec{r} - \vec{R}_i) \vec{S} \cdot \vec{s} . \quad (3.2)$$

A outra aproximação, para um campo magnético ao longo de z , é denominada *campo médio*, e substitui o valor da componente- z do spin de Mn, S_z , por uma média estatística. Tratando esta Hamiltoniana efetiva nos estado de Bloch no ponto- Γ , podemos escrever:

$$H_{xc} = -x \left[\sum_{\vec{R}_i} \langle e | J(\vec{r} - \vec{R}_i) | v_i \rangle \right] \langle S_z(B, T) \rangle s_z , \quad (3.3)$$

onde

$$\langle S_z(B, T) \rangle = S_0(x) B_{5/2} \left[\frac{g_{Mn} \mu_B B_0}{k_B (T - T_0(x))} \right] , \quad (3.4)$$

descreve a magnetização da rede. Nesta expressão, $S_0(x)$ e $T_0(x)$ são polinômios funções da concentração de Mn e usados como fitting, do spin médio por átomo de Mn no material (ou magnetização) em uma dada temperatura (T) do sistema. $B_{5/2}(y)$ é a função de Brillouin de ordem 5/2 que descreve bem um alinhamento antiferromagnético dos spins localizados, μ_B (k_B) e B_0 são o magnéton de Bohr (constante de Boltzman) e o campo magnético aplicado ao longo de z , respectivamente.

Finalmente definem as constantes de troca que determinam as separação entre os níveis de *spin-up* e *spin-down*, $\sum_{\vec{R}_i} \langle e | J(\vec{r} - \vec{R}_i) | e \rangle = N_0 \alpha$ entre estados de Bloch da banda de condução ($|e\rangle$) e $\sum_{\vec{R}_i} \langle v | J(\vec{r} - \vec{R}_i) | v \rangle = N_0 \beta$, para estados de Bloch de valência ($|v\rangle$); N_0 é o número de células unitárias numa dada amostra. Esta expressão usando a função $B_{5/2}(y)$, com os parâmetros de fitting, $S_0(x)$ e $T_0(x)$ podem representar adequadamente a magnetização da amostras durante o aumento do campo magnético até um valor de saturação.

Para o caso ferromagnético, talvez fosse melhor se usar uma função de Langevin, $\text{Ln}(y)$. Certamente, estas aproximações semiclássicas não poderiam descrever os efeitos de *histerese magnética* ou *magnetização remanente*, quando o valor de B voltar ao valor inicial zero, assim como o valor das temperaturas de Curie, T_C ou de Néel (T_N) para as fases antiferro- e ferromagnética do sistema, respectivamente. Maiores detalhes podem ser vistos na referência[17].

Devidos as complexas características presentes nestes tipos de materiais DMS do grupo III-V, em especial para o GaMnAs, existem algumas controvérsias e dificuldades para se descrever tanto a temperatura de transição T_N como o tipo de interação neste ferromagnetismo. Alguns dos pontos que estão sendo aceitos é que a interação de troca ocorre através do modelo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (*RKKY*), onde existe interação denominada super-troca entre *spins* localizados, mediando a interação *Mn-Mn* via portadores livres[18]. Matsukura e outros tentaram compreender o ferromagnetismo no DMS de sistemas III-V baseando nas ideias deste modelo[19]. Akai investigou a estabilidade da fase ferromagnética em sistemas diluídos InMnAs. Para o cálculo da estrutura de bandas foi usado a aproximação potencial coerente[20]. De forma geral, ambos modelos descrevem, com sucesso, a estabilidade da fase ferromagnética e a natureza real do ferromagnetismo em *GaMnAs*[21].

3.4.3 Efeito da Concentração de Manganês

Recentemente foram realizados estudos dos espectros da fotoluminescência (PL) em poços quânticos (QW) de GaAlAs/GaMnAs, com baixa concentração de manganês [22]. Estas amostras foram crescidas através da técnica MBE em altas temperaturas (da ordem de 400 °C), de forma a permitir uma incorporação substitucional de manganês, com baixa incorporação de arsênio e manganês intersticial no material. Com isso, amostras de DMS com boa qualidade ótica podem ser obtidas permitindo assim o estudo experimental de fotoluminescência resolvida em polarização. A seguir descreveremos brevemente os principais resultados referente a esse trabalho que serão comparados futuramente com os nossos resultados experimentais.

A figura 3.4 mostra os espectros de PL obtidos por amostras com três concentrações de Mn, $x = 0\%$, $x = 0.007\%$ e $x = 0.05\%$. O aumento da concentração de Mn reduz a eficiência de emissão de luz na amostra a qual modifica a largura de linha além de causar um red-shift na energia de transição. O pico de ~1.58 eV, corresponde à recombinação excitônica no QW. A tendência para a supressão da luminescência com o aumento da concentração de Mn é atribuída a presença de manganês intersticial (Mn_i), embora a pouca aparência da linha com uma forma Gaussiana indica tanto um aumento de dopagem (Mn), o que está de acordo com resultados em amostras não-magnéticas, como também uma ampliação assimétrica da região de energia de emissão[22].

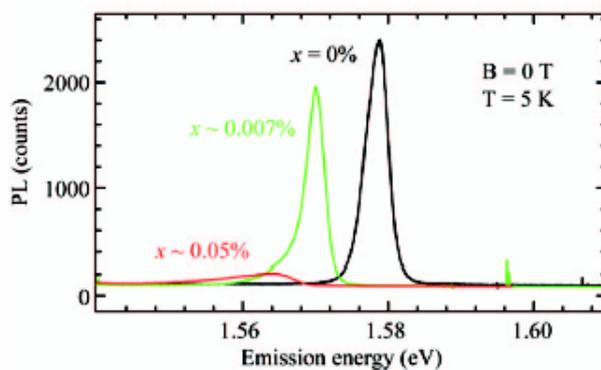


Figura 3.4: Espectros de PL em função da energia de emissão, para QW de 7.5 nm. As três amostras têm uma variação de dopagem de Mn. Todas as amostras foram excitadas com 1 W/cm^2 em 1.722 eV . Amostras com $x > 0,13$ mostram uma completa extinção do espectro de PL[22]

Na Fig. (3.5) apresentamos alguns espectros de PL de QWs, resolvidos em polarização. Dependendo da largura do QW observamos a aparição de duas bandas de emissões. Estes espectros foram ajustados em duas linhas Gaussianas. As medidas foram realizadas em presença de campo magnético ($B = 8T$) e a uma temperatura $T=5K$ para concentrações: $x \sim 0,004\%$, $x \sim 0,007\%$, $\sim 0,013\%$ e $x \sim 0,0025\%$, e diferentes larguras de poço quântico $d = 3,0; 5,0; 7,5; \text{ e } 10,0 \text{ nm}$.

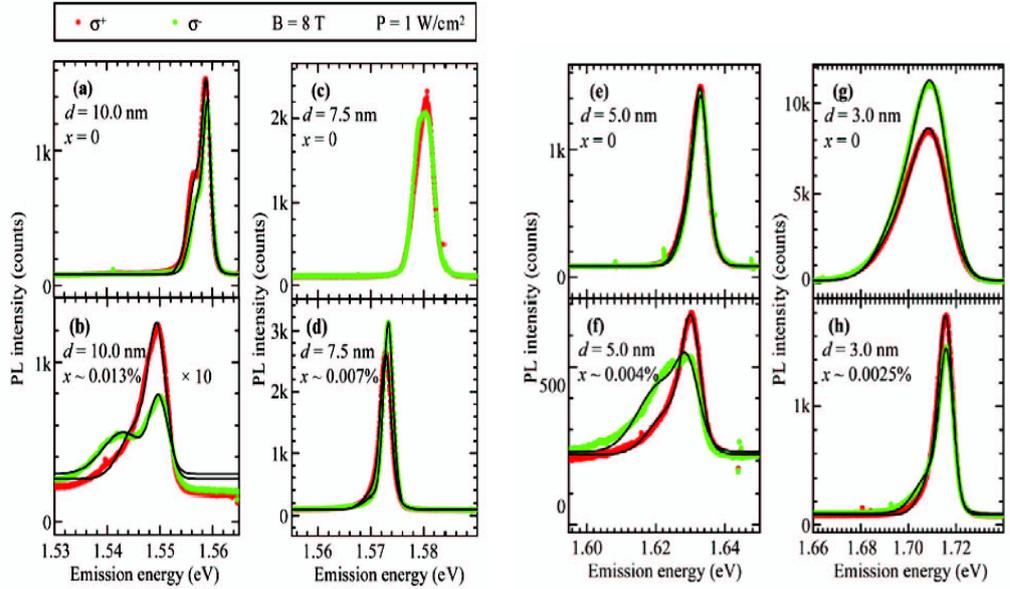


Figura 3.5: Espectros de PL resolvidos em polarização, em QWs e a $T = 5K$, em função da energia de emissão. Note a variação da largura do QW (d) e da concentração (x) de Mn. As linhas são ajustadas com duas funções Gaussianas mostrando a presença de duas emissões. Uma delas é atribuída à recombinação do éxciton buraco-pesado.

A partir dos resultados resolvidos em polarização foram estudados o spin splitting em função do campo magnético. O spin splitting é calculado nas amostras da seguinte maneira:

$$\Delta E_{PL} = E_{\sigma^+} - E_{\sigma^-} \quad (3.5)$$

Para amostras contendo manganês o spin splitting ΔE_{PL} resulta em contribuições excitônica (ΔE_{gex}) e da troca sp-d (ΔE_{sp-d}):

$$\Delta E_{PL} = \Delta E_{gex} + \Delta E_{sp-d} = -g_{ex} \mu_B B + XN_0 (\alpha - \beta) \langle S_x \rangle. \quad (3.6)$$

A figura 3.6 ilustra o spin-splitting obtidas nesse trabalho. Nas figuras pode-se observar que para campos $B < 2T$ a dependência ΔE_{PL} é linear. Para altos campos $B \sim 5T$, ΔE_{PL} se desvia linearmente, isto acontece particularmente em amostras que apresentam maior largura de poço quântico.

Para a amostra com QW de 10-nm, e para baixos campos magnéticos foi estimado a partir da Eq.(3.6) o valor de $N_0\beta = -0,85 \pm 0,38 \text{ eV}$. Foi também estimado para outras amostras com QW de largura $d = 7,5 \text{ nm}$; $5,0 \text{ nm}$; 3 nm . O $N_0\beta$ obtido é $-2,9 \pm 1,5$; $+2,4 \pm 1,8$ e $+4,3 \pm 9,4 \text{ eV}$ respectivamente. Desta forma, o estudo realizado na literatura permitiu evidenciar um comportamento antiferromagnético para amostras com baixa concentração de Mn.

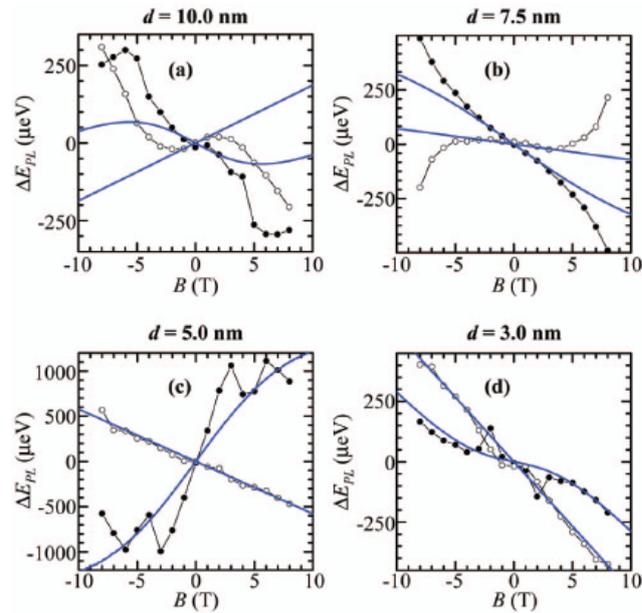


Figura 3.6: Espectros da Emissão da polarização (ΔE_{PL}) em função do campo magnético, medidas a uma temperatura a $T = 5 \text{ K}$, para QW variando a largura do QW (d) e da concentração (x) de Manganês. Com concentração $X = 0$ é mostrado em círculos aberto, e para concentrações a) 0,013% b) 0,007% c) 0,004% d) 0,0025% são mostrados em círculos sólidos

Referências

- [1] Akinaga, H. Ohno. Semiconductors spintronics. IEEE transactions on nanotechnology, 2002.
- [2] Furdyna, J. K.; Kossut, J; Diluted Magnetic Semiconductors; Semiconductors And Semimetals, New York: Academic Press, V.25, p 470 (1988).
- [3] Ashcroft. N. W., Mermin, N. D. Solid State Physics. Philadelphia: Saunders College, p.672 (1976).
- [4] Takahashi, M. Conduction electron band in antiferromagnetic semiconductors. Physical Review B, v.55,n.11, 6950 (1997).
- [5] Nolting, W., Mathi Jaya, S.;Rex, S. Magnetic polaron in ferromagnetic and antiferromagnetic semiconductor. Physical Review B, v31,n4,p.14455.1996
- [6] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, L. Esaki, Phys. Rev Lett., **63** 1849 (1989).
- [7] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L. L. Chang, Phys. Rev. Lett., **68** 2664 (1992).
- [8] J. De Boek, R. Oesterholt, a. Van Esch, H. Bender, C. Bruynseraede, C. Van Hoof, Appl. Phys. Lett, **68** 2744 (1996).
- [9] H. Ohno, A. Shen , F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye; Appl. Phys. Lett, 69 363 (1996).
- [10] H. Ohno, J. of Magn. and Mag. Mat., **200** 110 (1999).
- [11] X. Liu, Y. Sasaki and J. K. Furdyna, Appl. Phys. Lett., **79** 2414 (2001).

- [12] H. Shimizu, T. Hayashi, T. Nishinaga and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 398 (1999).
- [13] G. M. Schott, W. Faschinger and L. W. Molenkamp, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1807 (2001).
- [14] B. S. Sorensen, J. Sadowski, S. E. Andresen, and P. E. Lindelof, *Phys. Rev. B* **66** 233313 (2002).
- [15] A. Oiwa, S. Katsumoto, A. Endo, M. Hirasawa, H. Ohno, Y. Sugawara, A. Shen, F. Matsukura and Y. Iye, *Solid State Commun.* **103**, 209 (1997).
- [16] T. Jungwirth, Jairo Sinova, J. Masek, J. Kucera, A. H. MacDonald, *Reviews of Modern Physics*, **78**, July-September (2006).
- [17] Gilmar Eugenio Marques, DMS
- [18] F. Matsukura et al., *Phys. Rev. B* **57**, R2037 (1998).
- [19] T. Story et al., *Phys. Rev. B* **42** 10477 (1990).
- [20] H. Akai, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3002 (1998).
- [21] Yoshihiro Satoh, Daisuke Okazawa, Ayato Nagashima, Junji Yoshino. *Physic E*, v.10, p.196–200 (2001).
- [22] M. Poggio, R.C. Myers, N. P. Stern, A.C. Gossard, D.D. Awschalom, *Phys. Rev. B* **72**, 235312 (2005).

Capítulo 4

Amostras e Descrição do Método Experimental

Neste capítulo descrevemos as amostras utilizadas nesse trabalho assim como os equipamentos utilizados nas medidas de fotoluminescência.

4.1 Amostras

As amostras foram crescidas pela técnica de MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) e apresentam a seguinte estrutura: Um substrato sobre o qual foram crescidas a primeira camada de *GaAs* (100nm), seguido por um poço quântico (QW) contendo uma camada magnética de *Ga_{1-x}Mn_xAs* (2nm), e duas camadas de *GaAs* (1nm cada um), envolvida por duas barreiras de potencial de *AlAs* de 50nm, e uma última camada de *GaAs* (10nm). Um esquema das amostras estudadas encontra-se ilustrado na figura 4.1. Todas amostras tem a mesma estrutura mas foram crescidas com diferentes concentrações e em dois planos (001) e (311B).

Amostras :

C123-(001): X= 0,0%
C062-(001): X= 0.07%
C129-(001): X= 0.1%

C123-(311B): X= 0,0%
C062 (311B): X= 0.07%
C129-(311B): X= 0,1%

Laboratório 1:

Para realização destas medidas em ausência de campo magnético, fazemos que o laser (Coherent ion Ar^+) 514nm , incida na amostra a qual se encontra montada dentro de um criostato de circuito fechado (Janis), onde este feixe de luz está direcionado através de um conjunto de lentes e espelhos. O sinal de PL é coletado por uma lente convergente para depois ser direcionado para um espectrômetro Spex 500M, que se encontra acoplado a uma fotomultiplicadora (Hamamatsu Photomultiplier R928) e um contador de fótons. O experimento é controlado por um computador onde é obtido o espectro de PL. Na Fig. (4.2) apresentamos o esquema do dispositivo experimental utilizado.

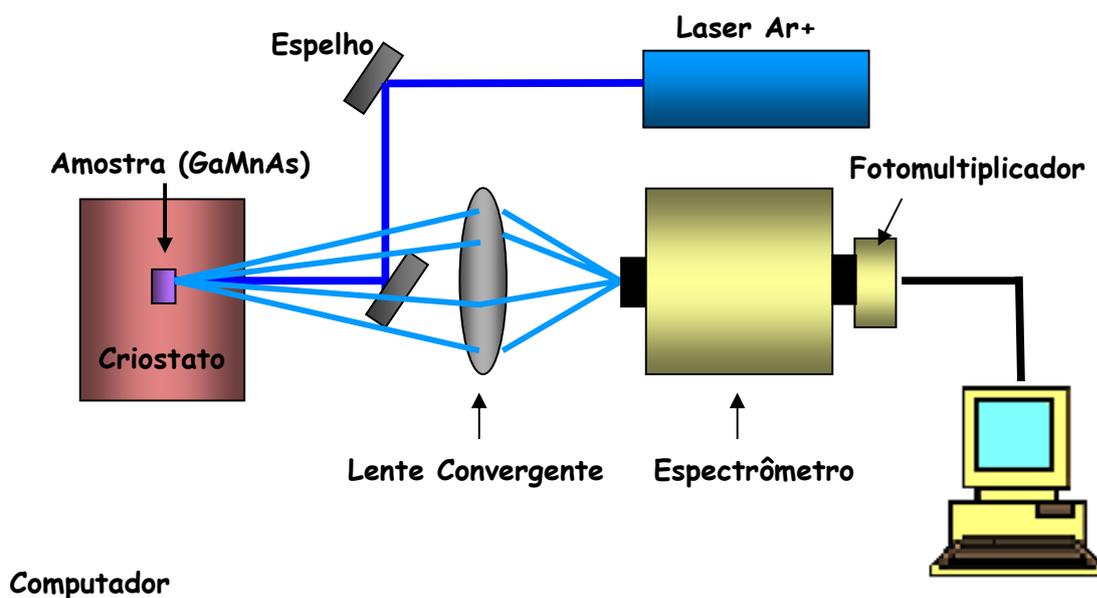


Figura 4.2: Arranjo experimental para as medidas de fotoluminescência - laboratório 1

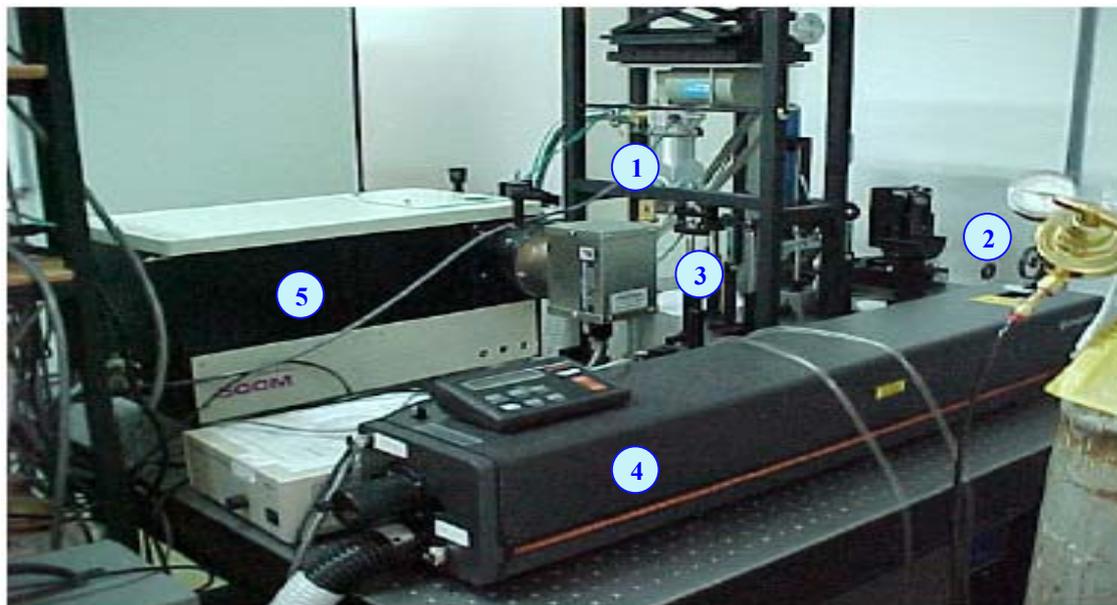


Figura 4.3: Foto ilustrativa da instalação do laboratório 1 - UFScar, (1)Criostato, onde encontra-se montado amostra em estudo, (2) filtro de densidade neutra, (3) Lente, (4) laser de Argônio, (5) Espectrômetro

Laboratório 2:

A Figura (4.4) esquematiza a montagem experimental utilizada para as medidas em presença de campo magnético. Neste sistema, a amostra é colocada no interior de um magneto (Oxford), o qual permite realizar medidas em presença de campos magnéticos de até $15T$. O campo magnético foi aplicado paralelamente à direção de crescimento, ou seja, na configuração Faraday. A medidas foram realizadas a uma temperatura de aproximadamente $2K$. O magneto-criostato possui janelas ópticas que permitem a excitação óptica e a coleta da fotoluminescência. Utilizamos como fonte de excitação óptica um laser de Ar^+ , (linha 488 nm). O feixe é focado na amostra, onde esta absorve a radiação incidente, com uma subsequente emissão da fotoluminescência. A mesma lente é utilizada para colimar a fotoluminescência. Esta emissão da fotoluminescência é circularmente polarizada, ou seja, que está constituído de duas ondas eletromagnéticas plano polarizadas, perpendiculares entre si e defasadas de $\lambda/4$.

Estas polarizações são analisadas transformando essa luminescência circular em luz linearmente polarizada, através de uma placa de um quarto de onda $\lambda/4$. A placa de $\lambda/4$ é composta de um material birrefringente, possuindo dois índices de refração distintos relacionados às componentes *fast* e *slow*, introduzindo uma diferença de fase de $\pi/2$ entre elas. Uma diferença de fase de $\pm 90^\circ$ pode converter luz circularmente polarizada em luz linearmente polarizada (e vice-versa). Para isso, deve-se orientar a placa de onda tal que quantidades iguais de onda *fast* e *slow* sejam excitadas, incidindo onda circularmente polarizada a 45° do eixo *fast* (ou *slow*), como mostra a Fig.(4.5). Em seguida, utiliza-se um polarizador linear para coletar a luz linearmente polarizada que emerge da placa de onda. Uma vez separadas as emissões σ^+ e σ^- , estas são focadas em uma fibra e encaminhadas a um monocromador acoplado a uma câmera CCD (*Charge Coupled Device*) para detecção.

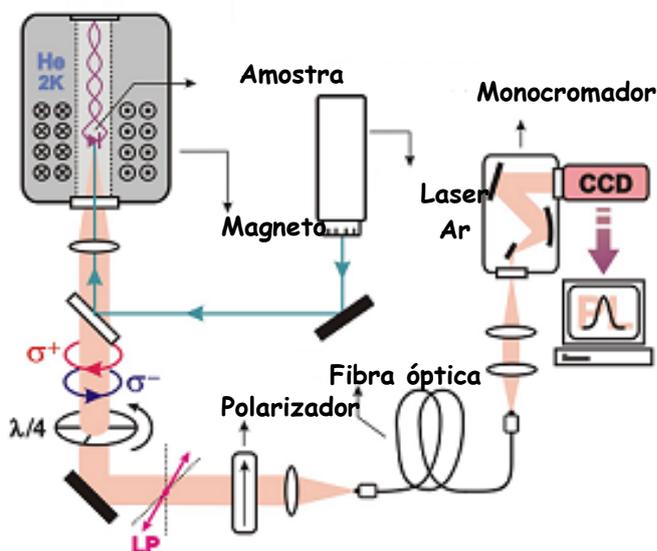


Figura 4.4: Dispositivo experimental para medidas de PL com campo magnético. O feixe de laser é direcionado mediante espelhos para incidir na amostra que está montada em um magneto supercondutor. O espectro de luminescência é registrado usando um espectrômetro acoplado a um sistema CCD.

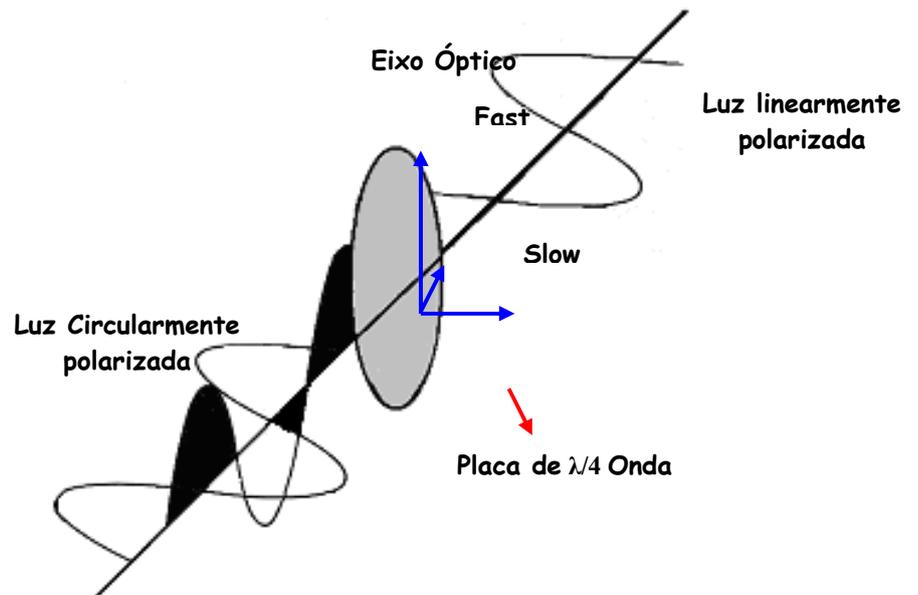


Figura 4.5: Figura ilustrativa, da transformação da luz circularmente polarizada em luz linearmente polarizada, através de uma placa de onda birrefringente de um quarto de onda ($\lambda/4$). Para isso, deve-se orientar a placa de onda tal que quantidades iguais de onda fast e slow sejam excitadas, incidindo onda circularmente polarizada a 45° do eixo fast (ou slow).

Capítulo 5

Neste capítulo, apresentamos os principais resultados obtidos para amostras crescidas nos planos (001) e (311B). Os resultados obtidos serão discutidos e comparados com dados existentes na literatura.

5.1 Amostras crescidas no plano (001)

A Figura 5.1 ilustra o espectro PL para temperatura de 10K medidos para duas amostras com concentrações diferentes de Mn. Observamos que o aumento de concentração de Mn reduz a eficiência de emissão do QW e desloca o pico para baixa energia em acordo com dados da literatura para poços quânticos de GaAlAs/GaMnAs (Poggio et al). Observamos também a emissão associada a banda doadora (1.511eV) e aceitadora (1.492eV) na região do GaAs. A banda doadora provavelmente está associada a presença de Si e a aceitadora a presença de C.

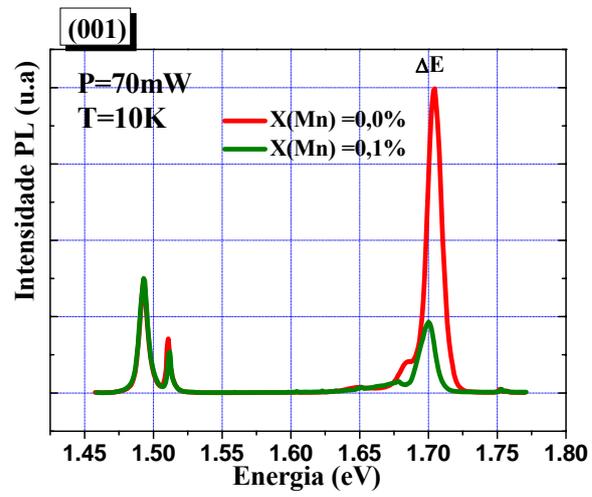


Figura 5.1. Espectro de PL para $T=10K$ para duas amostras com diferentes concentrações de Mn.

A Figura 5.2 ilustra espectros típicos de PL resolvidos em polarização para diferentes campos magnéticos aplicados perpendicularmente as interfaces a temperatura de 2K.

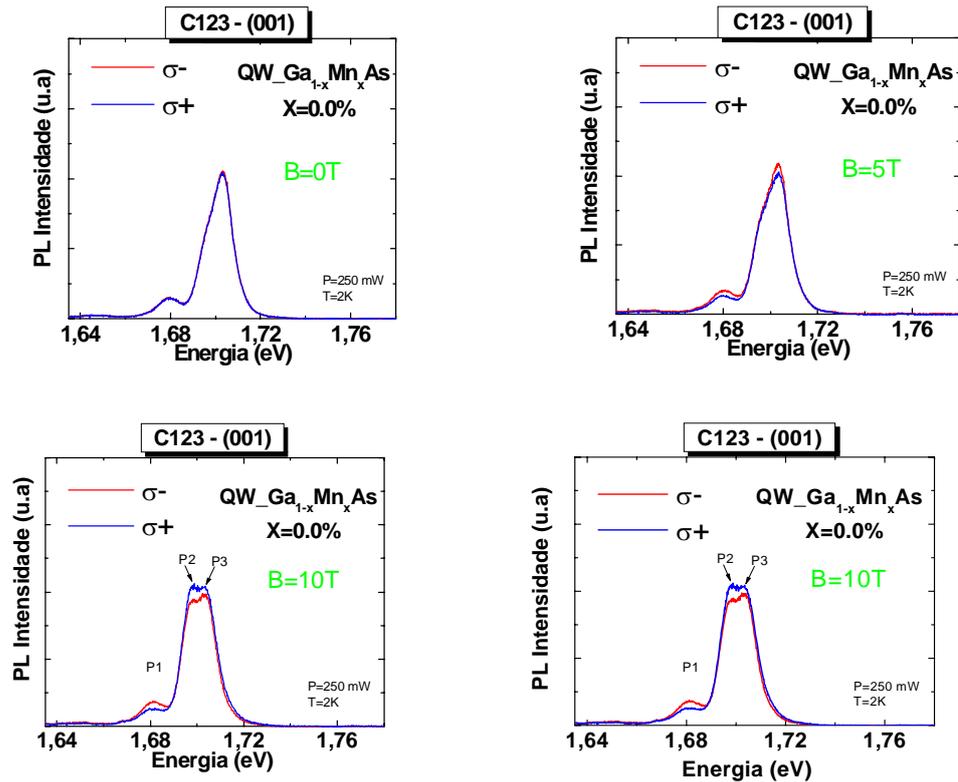


Figura 5.2. Espectros típicos de PL do QW resolvidos em polarização para amostra C123 (001), $X=0,0\%$

Observamos que a amostra contendo 0,0% de Mn apresenta três picos na região do QW (indicados na figura 5.2 como P1, P2 e P3). Os dois primeiros estão separados de aproximadamente 17meV enquanto que os dois últimos são separados aproximadamente de 5meV. Tais picos foram observados anteriormente na literatura por M. Poggio et al[1]. No trabalho de M. Poggio et al o pico de menor energia P1 (em 1.68eV) foi associado a emissão excitônica ligada a impureza doadora referente a doadores rasos.

A impureza referente a esse processo foi associado ao Mn_i intersticial que é incorporado na amostra durante o processo de crescimento. O Mn pode ser incorporado de forma substitucional ocupando o Ga ou intersticial. A incorporação substitucional resulta em dopagem tipo p e é sensível a largura do QW. A incorporação de Mn de 70-90% de acordo com dados publicados na literatura. Em geral, a incorporação de Mn intersticial alarga o espectro de PL e reduz a eficiência da emissão. Esse pico torna-se evidente em amostras contendo uma concentração nominal de Mn. M. Poggio et al, observou que este pico de menor energia sofre um alargamento quando aumentamos a concentração de Mn e por essa razão associou a esta recombinação a emissão excitônica ligada a um doador (associado ao Mn intersticial). Em nossos resultados esse pico aparece também de forma evidente em amostras nominalmente sem Mn, indicando uma incorporação importante de Mn mesmo quando a concentração nominal é de 0,0%. O comportamento desses picos na presença de campo magnético observado em nossas amostras é bastante semelhante ao comportamento observado por M. Poggio et al. Foi observado na literatura que a polarização do pico largo (P1) e o pico de maior energia (P2+P3) apresentam sinais opostos. O mesmo comportamento foi observado para nossas amostras. Outra interpretação para o pico P1 seria ,por exemplo, uma recombinação doador neutro com o buraco (D^0-h). O segundo pico (P2) também foi observado por M. Poggio et al mas somente para amostras nominais contendo 0% de Mn. e possivelmente está associado a recombinação referente ao éxciton ligado a impureza rasa (D^0-X) cuja energia de ligação é menor que a recombinação de doador neutro-buraco (D^0-h). Neste caso a impureza associada poderia ser relativa a presença de Si que foi anteriormente observada na banda relativa ao bulk GaAs. Quando aumentamos a concentração de Mn o pico P2 desaparece. O pico de maior energia (P3) está provavelmente associado a transição excitônica livre envolvendo buracos pesados (HH1) no QW. Observamos que a relação entre esses três picos é bastante sensível a potência e temperatura. Para potencias muito altas somente o pico principal do QW pode ser observado dependendo da amostra utilizada.

Quanto maior a concentração de Mn menor a definição dos picos acima mencionados. Para medidas na presença de campo magnético decidimos trabalhar na condição de alta potência para obtermos uma melhor relação

sinal/ruído. Apesar de melhorar o sinal das amostras temos que olhar os resultados com um certo cuidado para não misturar as contribuições de cada pico observado. A figura 5.3 ilustra por exemplo o efeito da potência para amostra 0.1%

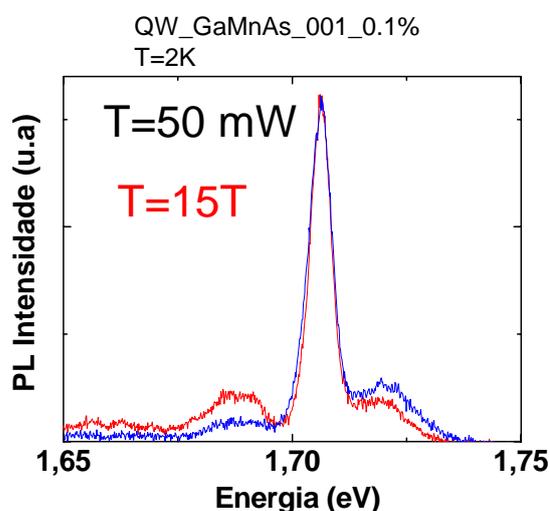


Figura 5.3: Efeito da potência nos espectros de PL resolvidos em polarização.

As figuras 5.4 e 5.5 ilustram espectros típicos de PL resolvidos em polarização para amostras contendo Mn. Observamos que para amostras contendo Mn somente dois picos na região do QW são visíveis em alta potência. Além disso, observamos que ambos os picos de menor energia e de maior energia apresentam mesmo sinal de polarização circular. De forma geral, observamos que o aumento da concentração de Mn muda o sinal da polarização quando comparado com a amostra sem Mn. Observamos também um aumento do spin splitting quando aumentamos a concentração de Mn provavelmente associado a um aumento do g efetivo devido a interação de troca entre íons de Mn e portadores. Para uma análise mais completa dos dados obtidos realizamos fits dos espectros de

PL para diferentes campos magnéticos e determinamos o grau de polarização circular e o spin-splitting em função do campo magnético.

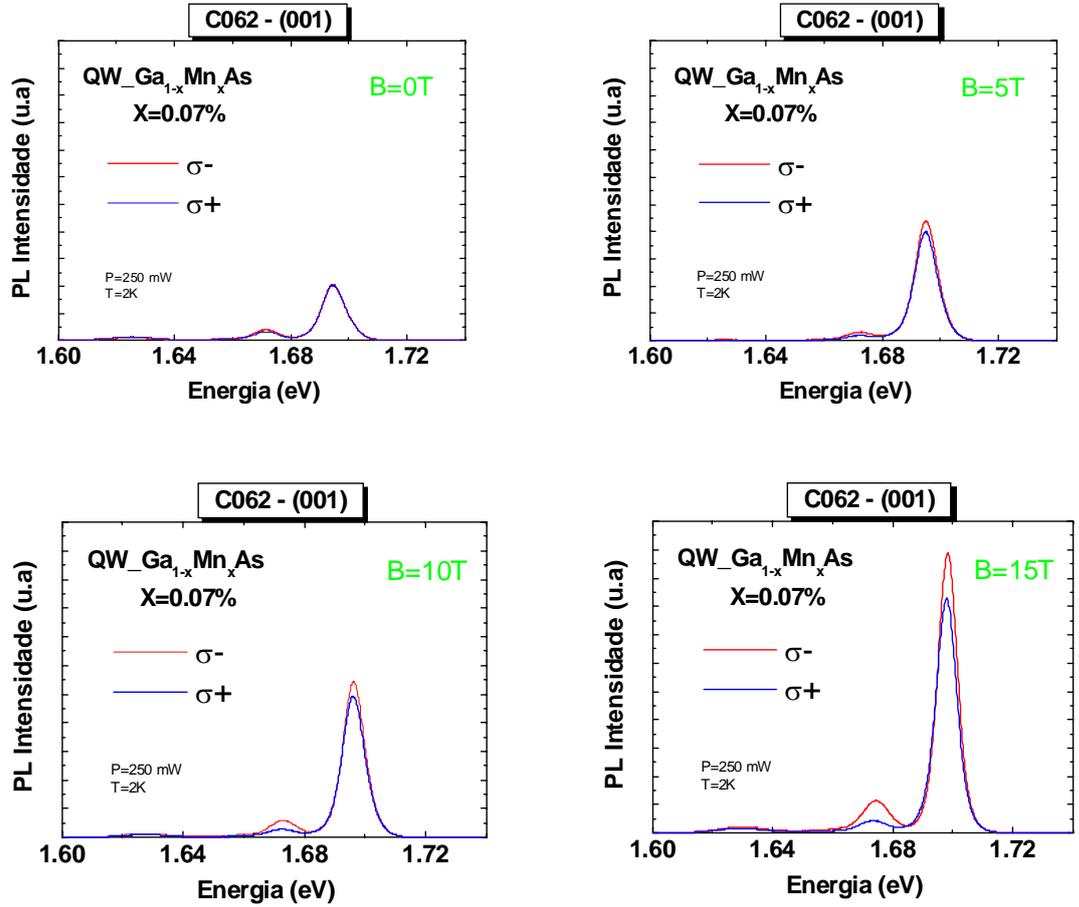


Figura 5.4. Espectros típicos de PL obtidos para a amostra C062 (001), $x=0.07\%$.

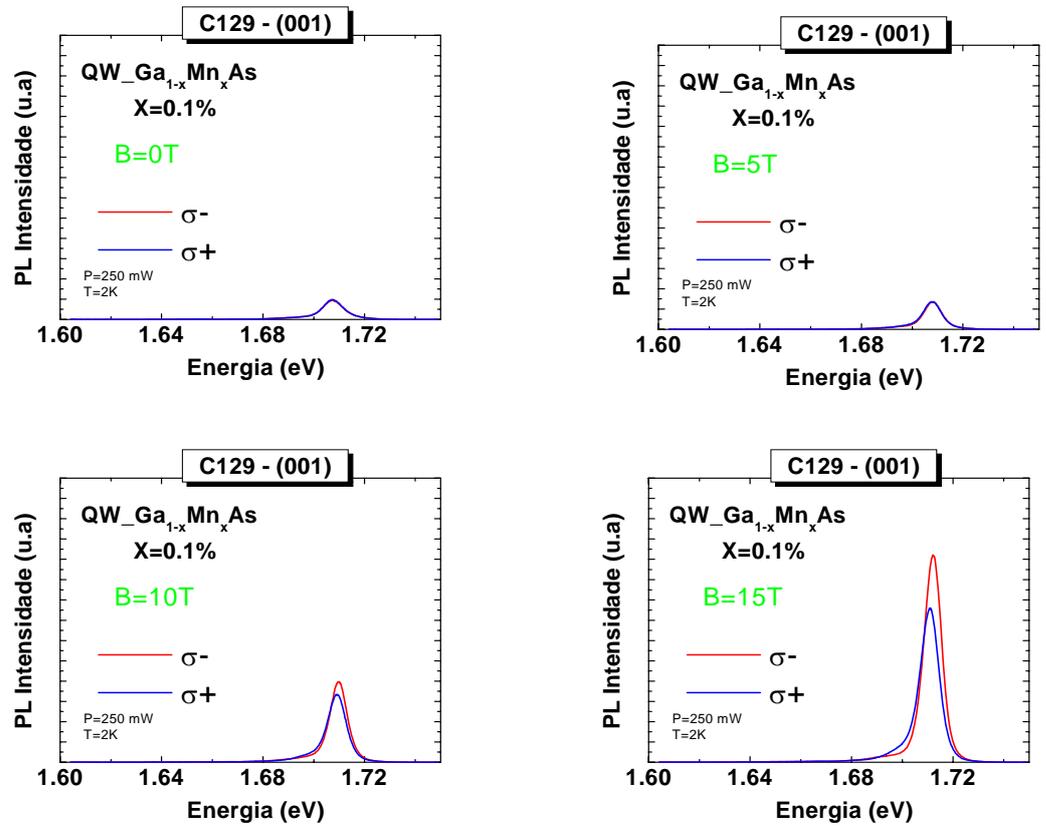


Figura 5.5: Espectros típicos de PL obtidos para a amostra C129 (001), $X=0.1\%$

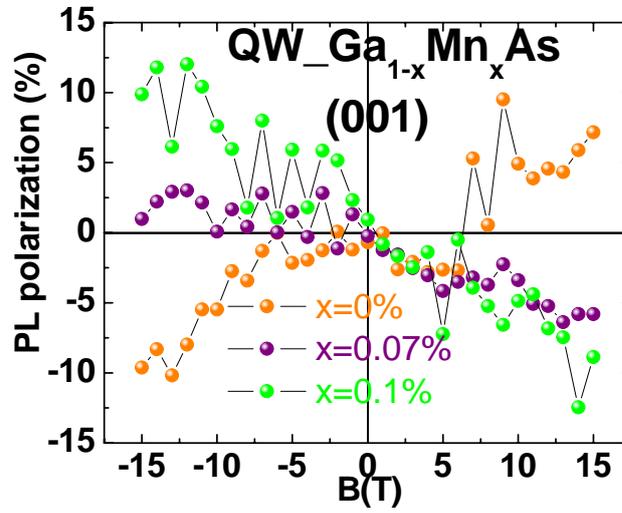


Figura 5.6 : Polarização da emissão do QW versus campo magnético.

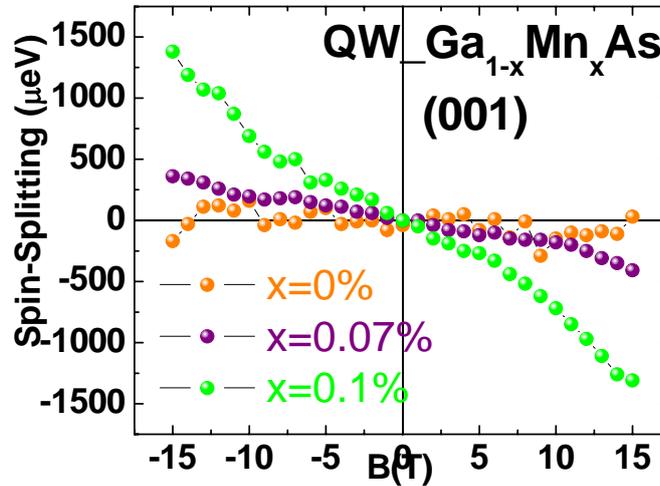


Figura 5.7. Spin-Splitting da emissão do QW versus campo magnético

A figura 5.6 mostra os resultados obtidos para o grau de polarização circular em função do campo magnético aplicado paralelamente a direção de crescimento. O grau de polarização foi obtido pela área integrada dos espectros referentes a emissões σ^+ e σ^- da seguinte forma:

$$\text{Polarização Circular} = P = (I^{\sigma^+} - I^{\sigma^-}) / (I^{\sigma^+} + I^{\sigma^-})$$

No caso da amostra com 0% de Mn realizamos a integração na região dos picos P2 e P3 tendo em vista que a utilização de ajustes resulta em erros importantes. Um estudo mais detalhado deve envolver os ajustes desses picos. Para as amostras contendo Mn os picos P2 e P3 não estão resolvidos e o mesmo procedimento foi adotado. Observamos que os resultados obtidos para polarização apresentam um ruído importante. Verificamos que a origem do ruído é devido a flutuações de intensidade do laser utilizado. Para obter sinais importantes trabalhamos em alta potência. Verificamos que nessa condição o laser utilizado fica bastante instável em intensidade.

Para melhorar esses resultados precisaríamos trabalhar com outro laser mais estável o que não foi possível no período de realização desse experimento. Outro aspecto relevante refere-se ao sinal da polarização das amostras estudadas. Observamos que o grau de polarização circular da amostra contendo 0% de Mn tem sinal oposto ao das amostras contendo uma porcentagem relevante de Mn. Analisamos também o spin-splitting para essas amostras. O spin splitting é calculado nas amostras da seguinte forma:

$$\Delta E_{PL} = E^{\sigma^+} - E^{\sigma^-}$$

Como mencionado anteriormente (Capítulo 3) o spin splitting ΔE_{PL} resulta em contribuições excitônica (ΔE_{gex}) e da troca sp-d (ΔE_{sp-d}):

$$\Delta E_{PL} = \Delta E_{gex} + \Delta E_{sp-d} = -g_{ex}\mu_B B + XN_0(\alpha - \beta)\langle S_x \rangle.$$

A figura 5.7 ilustra a dependência do spin-splitting obtidas nesse trabalho. Observamos que o aumento da concentração de Mn aumenta o spin-splitting. De acordo com a expressão acima o termo de interação de troca é proporcional a concentração de Mn. Desta forma, um aumento da concentração de Mn deve resultar em um aumento do spin-splitting do pico principal do QW. Um ajuste dos dados obtidos pode ser realizado e permitir extrair a constante de interação de troca. Este ajuste será feito no futuro. Medidas de Rotação Kerr resolvidas no tempo são necessárias para determinação de parâmetros necessários para determinação da constante de interação de troca.

Para amostra de 0% de Mn realizamos um ajuste para determinar o spin-splitting dos três picos observados. A figura 5.8 ilustra os resultados obtidos. O pico de menor energia P1 apresenta um spin-splitting importante quando comparado com os picos P2 e P3. O pico P1 foi anteriormente associado a emissão de buracos e doadores Mn_i (Mn intersticial).

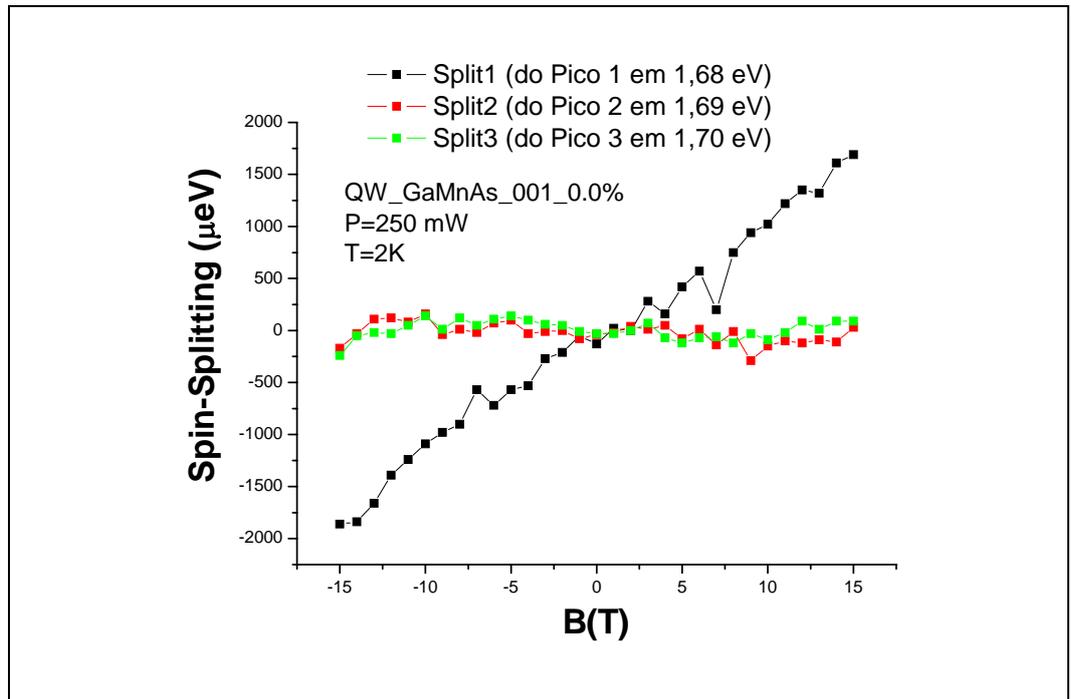


Figura 5.8: Spin-Splitting versus campo magnético para amostra de 0.0% de Mn.

5.2 Amostras crescidas no plano (311B)

A Figura 5.9 ilustra espectros típicos obtidos para amostra de 0% de Mn crescidas no plano (311B) do substrato de GaAs. Observamos dois picos separados de aproximadamente 50meV. A origem Física desses picos não foi ainda compreendida mas poderia estar associada a recombinções excitônicas com buracos pesados e leves. O efeito da concentração de Mn encontra-se ilustrado na Figura 5.8 indicando uma pequena incorporação de Mn na estrutura.

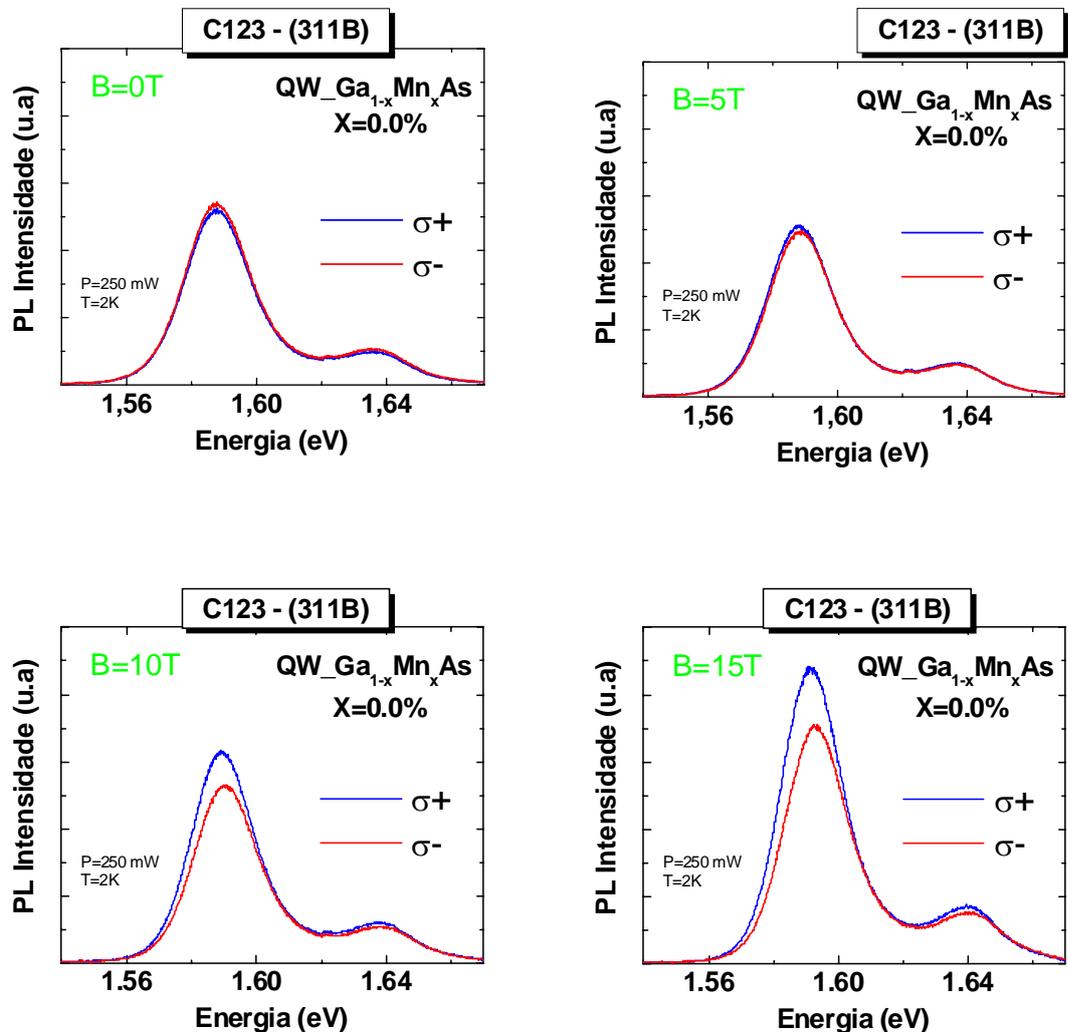


Figura 5.9. Espectros típicos de PL resolvidos em polarização para amostra C123 (311B), X=0,0%.

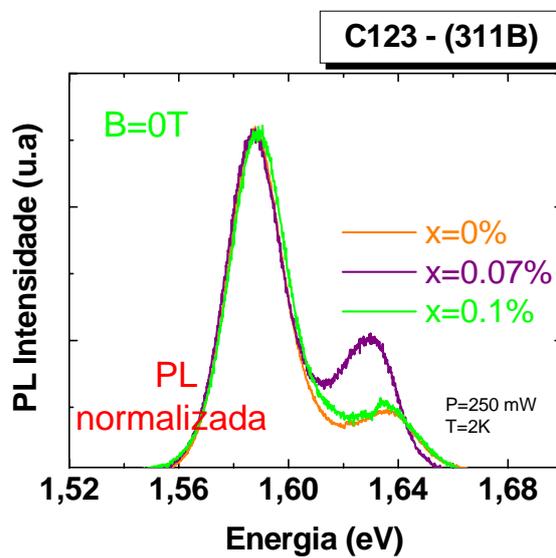


Figura 5.10. Efeito da concentração de Mn

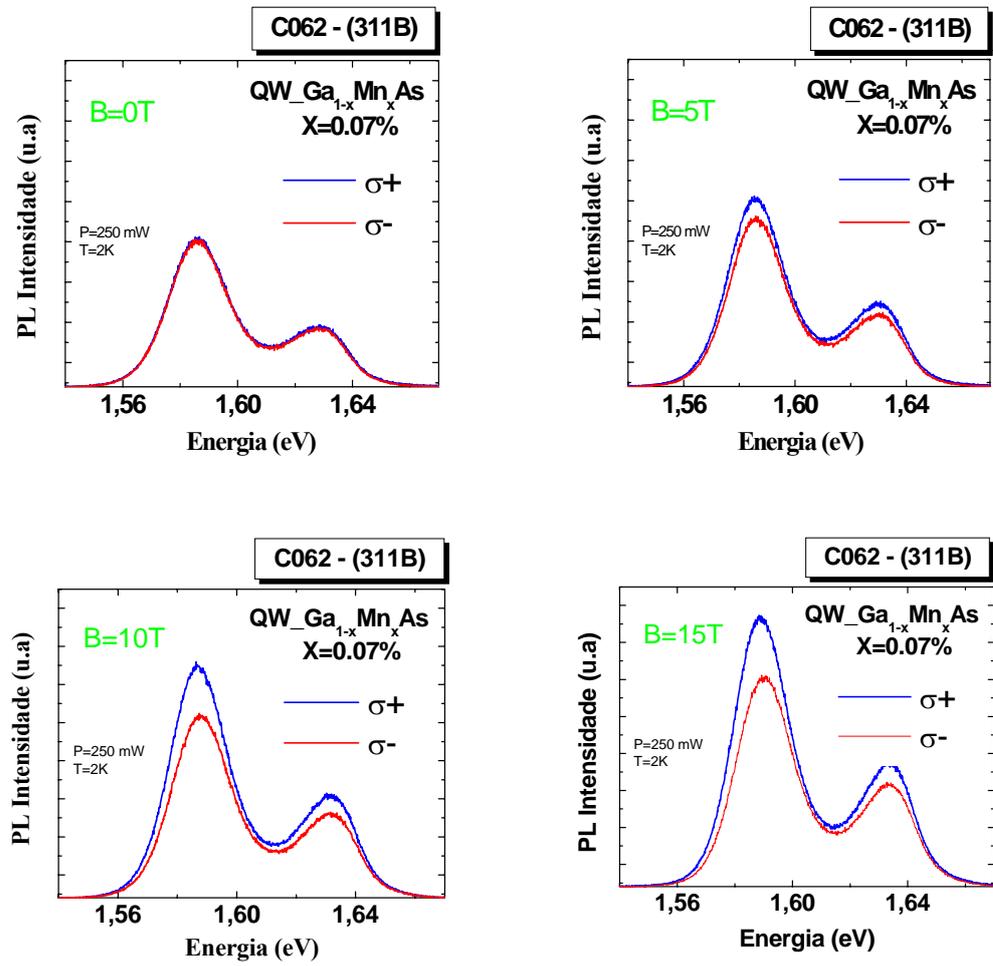


Figura 5.11: Espectros típicos de PL obtidos para a amostra C062 (311B), $x=0.07\%$.

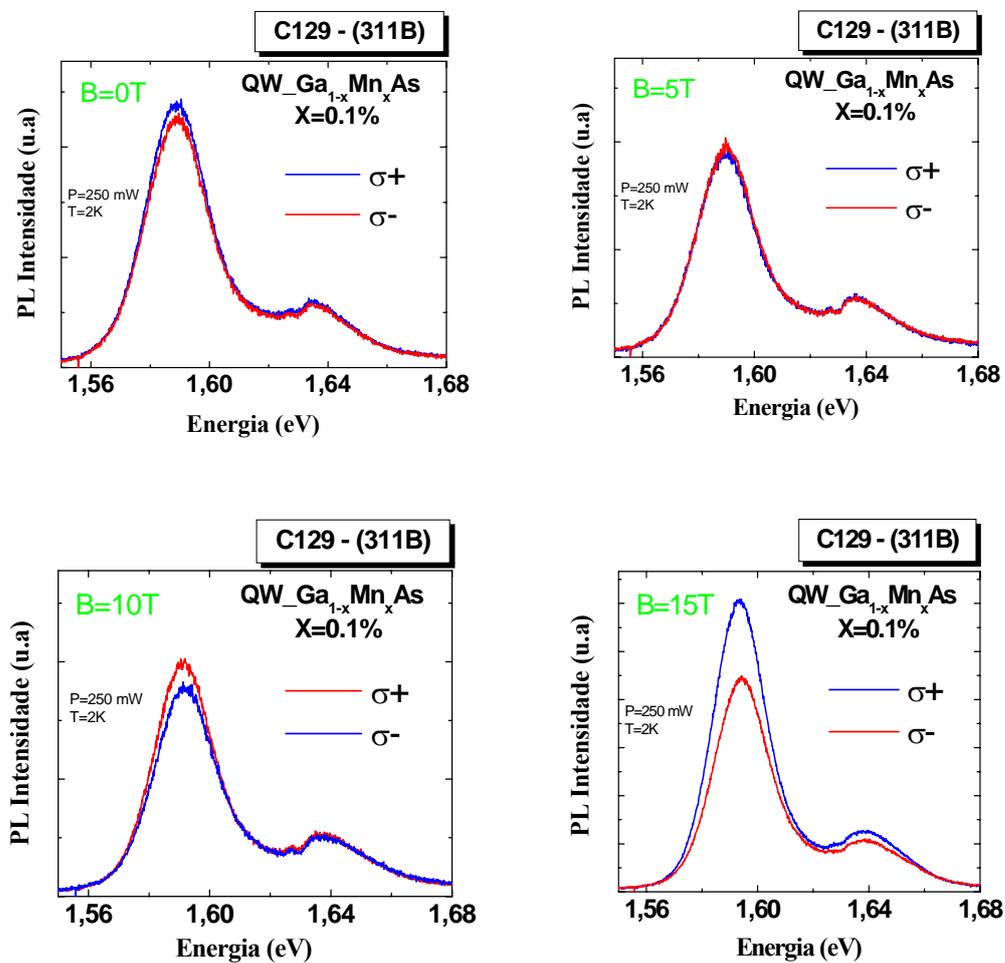


Figura 5.12: Espectros típicos de PL obtidos para a amostra C129 (311B), $X=0.1\%$

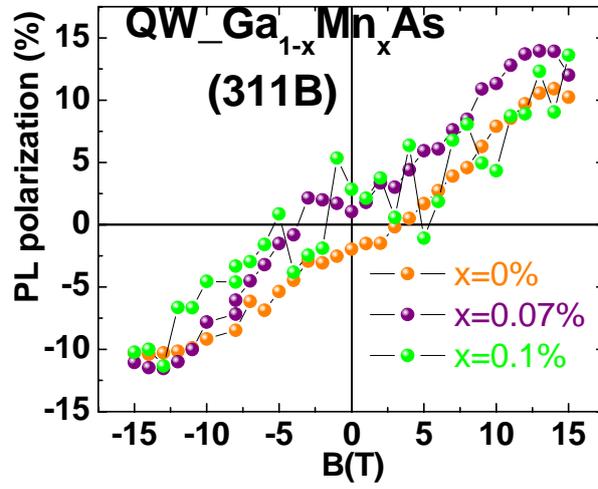


Figura 5.13. Polarização versus campo magnético.

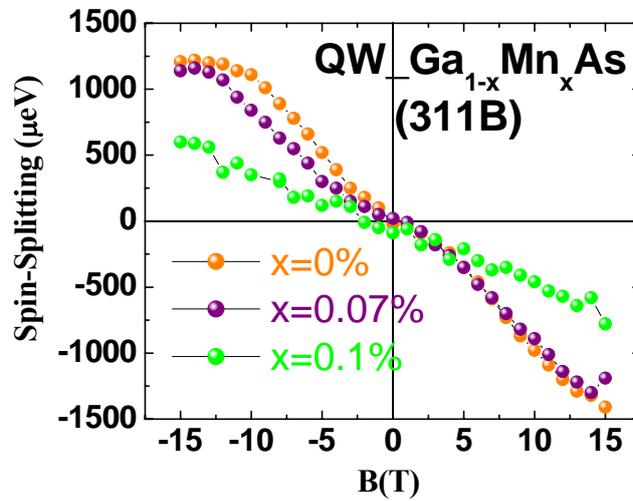


Figura 5.14. Spin-Splitting versus campo magnético

As figuras 5.11 e 5.12 ilustram os espectros típicos obtidos para amostras contendo Mn para diferentes campos magnéticos. Realizamos uma análise semelhante a análise realizada para amostra crescida no plano (001). Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 5.13 e 5.14. Observamos que o efeito da concentração de Mn é muito pequeno para a polarização circular. No entanto, um efeito maior foi observado no spin-splitting para amostra de 0.1%. A presença de Mn reduz o spin-splitting do QW. Um comportamento semelhante foi observado para as amostras de pequena largura de QW no trabalho de Poggio et al[1]. Comparando com os dados obtidos para amostra crescidas no plano (001) verificamos que a incorporação de Mn é mais importante quando as amostras são crescidas neste plano sendo portanto mais interessantes para estudar o efeito do Mn.

Referências

- [1] M.Poggio, R.C. Myers, N.P.Stern, A.C.Gossard, D.D. Awschalom, Phys.Rev.B 72, 235312 (2005).

CONCLUSÃO

Nesta dissertação de mestrado foram caracterizadas heteroestruturas semicondutoras de GaAs/AlAs/GaMnAs crescidas em altas temperaturas. As camadas de GaMnAs foram crescidas em altas temperaturas (450C) enquanto que as outras camadas foram crescidas em temperaturas de 600C. Foram crescidas amostras em dois planos cristalinos: (001) e (311B) para diferentes concentrações de Mn. Para obter uma boa qualidade ótica para essas amostras utilizamos concentrações menores ou iguais a 0.1%. Realizamos medidas de fotoluminescência resolvida em polarização em função do campo magnético. As amostras apresentaram uma boa qualidade ótica indicando uma baixa de formação de defeitos nas condições de crescimento utilizados nesse trabalho. Observamos que as amostras crescidas nos planos (001) são mais interessantes para explorar o efeito da concentração de Mn. Observamos que para as amostra crescidos nos planos (001) o grau de polarização circular do QW tem sinal oposto para amostras de 0% de Mn e amostras contendo Mn. Observamos também que o aumento da concentração de Mn aumenta o spin-splitting do pico principal do QW. Para amostras crescidas nos planos 311B observamos efeitos muito pequenos quando variamos a concentração de Mn. O maior efeito foi observado no spin-splitting do QW que foi reduzido quando aumentamos a concentração de Mn. Os resultados obtidos estão de bom acordo com os dados publicados na literatura. Esse trabalho tem continuidade com objetivo de extrair a constante de interação de troca e também os tempos de spin nesses sistemas.

