



Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

**Estudo experimental de efeitos de spin em
heteroestruturas semicondutoras**

Vanessa Orsi Gordo

São Carlos/SP, Abril 2015



Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

**Estudo experimental de efeitos de spin em
heteroestruturas semicondutoras**

Vanessa Orsi Gordo

Orientadora: Prof^a Dr^a Yara Galvão Gobato

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

São Carlos/SP, Abril 2015

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

G661ee Gordo, Vanessa Orsi.
Estudo experimental de efeitos de spin em heteroestruturas semicondutoras / Vanessa Orsi Gordo. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
99 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Física da matéria condensada. 2. Spintrônica. 3. Diodos de tunelamento ressonante. 4. GaAsBi. 5. Fotoluminescência. 6. Polarização de spin. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS


Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

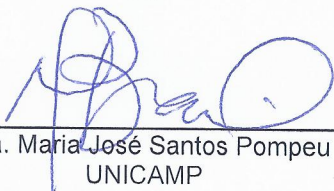
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Vanessa Orsi Gordo, realizada em 28/04/2015:



Profa. Dra. Yara Galvão Gobato
UFSCar



Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez
USP



Profa. Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil
UNICAMP



Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues
UFSCar



Profa. Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Embrapa

Dedico este trabalho ao meu esposo Daniel, por seu amor e carinho.

Aos meus pais Solange e Hilton e irmã Viviane, pela força e carinho.

Obrigada por estarem ao meu lado. Amo vocês.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por dar-me forças, pela oportunidade e pelas pessoas que convivi.

Gostaria de agradecer a Professora Yara Galvão Gobato pela orientação, paciência e incentivo ao longo deste doutorado. Quero dizer que sou grata pela oportunidade de ser sua aluna de pós-graduação e, além disto, contar com sua amizade. Agradeço pela formação que adquiri com a professora e também por me incentivar e fazer-me acreditar e crescer profissionalmente, muito obrigada.

À Professora Maria José S. P. Brasil, da UNICAMP-IFGW, e pelas discussões e por disponibilizar o laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas (GPO) para as constantes idas a Campinas para realizar parte deste trabalho.

Ao Professor Mohamed Henini, da *The University of Nottingham* (UK), por ter me orientado durante o doutorado sanduíche, pelas discussões e também fornecer as amostras utilizadas neste trabalho.

Ao Professor Helder Vinicius Avanço Galeti pelas longas discussões, ensinamentos no laboratório, por ser uma das pessoas mais pacientes que conheço, pela amizade e por ser um grande incentivador durante este doutorado.

Ao Professor Marcio Peron Franco de Godoy, UFSCar, pela amizade, pelas discussões, pela ajuda e paciência.

Ao professor Ariano de Giovanni Rodrigues, UFSCar, pelas medidas e discussões.

Ao Professor Robert Kudrawiec, *Wroclaw University of Technology* (PL), pelo período em que passei em seu laboratório.

Aos amigos e técnico da criogenia Cláudio Raffa do DF-UFSCar e ao amigo e técnico de laboratório do GPO-UNICAMP Milton Tanabe, pelo grande auxílio e ajuda.

Ao amigo Leonilson pela paciência, pela ajuda no laboratório, discussões e pelas risadas. A Driele Von Driefus pela amizade e por ter me incentivado. Aos amigos Flávia Estrada, Bárbara Fraygola, Anne R. Carvalho, Mariana Balottin, Polyanna, Jaldair, Vivaldo, Sarah, Nanna, Hugo, Iram, Bruno, Gustavo, Fabiano, Renilton, Leonardo, Maycon, Felipe e a todos os colegas do Departamento de Física da UFSCar pelas risadas e ajuda durante este período. Aos professores Chiquito e Vitor (UFSCar) e Fernando (Unicamp), pelas discussões. Ao amigo da Unicamp Miguel Balanta, e aos amigos de Nottingham Noor, Hind, Dler. Aos funcionários do DF, Renata, Alice e Teresinha.

Ao meu esposo Daniel Rubens Conrado pela dedicação, amor, incentivo e por ser esta pessoa tão maravilhosa comigo. Obrigada, eu te amo.

Aos meus pais Solange e Hilton que são meus exemplos de vida e a minha irmã Viviane pelo amor, carinho e por sempre me incentivarem. Aos meus sogros Gilda e Sérgio pela amizade e carinho. E ao Rafael, Mariana, Tiago, Sarah e Arthur.

A Fapesp processo 2011/07872-8 pela bolsa concedida, e a CAPES e ao Ciência Sem Fronteiras pela bolsa de Doutorado Sanduíche.

A todos que colaboraram, mesmo que de forma indireta, para a realização deste trabalho.

RESUMO

Nesta tese, investigamos as propriedades ópticas e de spin de nanoestruturas semicondutoras. Foram realizadas medidas de fotoluminescência e magneto-fotoluminescência em altos campos magnéticos ($B \leq 15T$), em nanoestruturas de GaBiAs e em dispositivos semicondutores GaAs /AlGaAs . Em particular estudamos: (i) filmes de GaBiAs , (ii) poços quânticos (QW) de GaBiAs/GaAs, (iii) e diodos de tunelamento ressonante (DTR) convencionais de GaAs/AlGaAs e (iv) DTR de GaAs/AlGaAs contendo anéis quânticos de InAs no centro do QW.

Investigamos os efeitos da localização de portadores por defeitos nas propriedades ópticas e de spin de filmes e nanoestruturas de GaBiAs. Os resultados evidenciam efeitos importantes de localização de portadores por defeitos que foi associado a baixos valores do shift diamagnético. Este efeito é provavelmente devido à formação de clusters e a variação de composição de Bi nesses tipos de ligas. Observamos também que o tratamento térmico melhora a qualidade óptica destes sistemas e aumenta o grau de polarização que é associado a redução de tempo de relaxação de spin.

Também investigamos propriedades ópticas, magneto-ópticas e transporte em heteroestruturas de dupla barreira. Particularmente, estudamos as propriedades ópticas e de spin dos gases bidimensionais de elétron e de buraco e o poço quântico (QW). Foram observadas emissões ópticas no QW associadas à formação de éxciton neutro e éxciton negativamente carregado. O gás bidimensional atua como um injetor de portadores spin polarizados no QW, aumentando assim o grau de polarização de spin nessa região. Os resultados experimentais obtidos indicaram que este processo é mais eficiente em regiões de baixas voltagens. Para regiões de altas voltagens outros processos, tais como formação de tríons e perda de polarização de spin durante o tunelamento devem resultar em uma contribuição importante na polarização e spin.

Além disso, foram investigadas as propriedades de spin de diodos de dupla barreira contendo anéis quânticos de InAs no centro do QW. Foi observado que o grau de polarização circular da emissão dos QRs é bastante sensível a voltagem aplicada, apresentando oscilações e também uma possível tendência a oscilações da polarização com o aumento do campo magnético aplicado.

ABSTRACT

In this thesis, we have investigated optical and spin properties of semiconductor nanostructures. Photoluminescence and magneto-photoluminescence measurements were performed in high magnetic field ($B \leq 15T$), in GaBiAs nanostructures and GaAs /AlGaAs semiconductor devices. Particularly, we have studied: (i) GaBiAs layers, (ii) GaBiAs/GaAs quantum wells (QW) (iii) standard GaAs / AlGaAs resonant tunneling diodes (RTDs) and (iv) GaAs / AlGaAs RTDs containing quantum rings of InAs in the QW.

We have investigated the effect of carrier localization by defects on the optical and spin properties of GaBiAs layers and nanostructures. Our results evidence important effects of carrier location by defects which was associate by small values of magnetic shifts. This effect is probably due to the formation of clusters and by the Bi composition variation on this type of alloy. It was also observed that the thermal annealing treatment improves the optical quality of these systems and increases the polarization degree which was associated to the reduction of spin relaxation times.

We have also investigated the optical properties, magneto-optical and of transport in double barrier semiconductor heterostructures. Particularly, we have investigated the optical and spin properties of two dimensional electron and hole gases and the quantum well (QW). It was observe optical emission in the QW associate to the criation of uncharged exciton and negative charge exciton. The two dimensional gases acts as a spin polarize carriers injection in the QW, increasing thus the spin polarization in this region. The experimental results indicated that this process is more efficient in low voltage region. For high voltages region other processes, such as formation of trions and spin polarization loss during tunneling should result in a significant contribution to the spin and polarization.

Furthermore, it was investigated the spin properties of double barrier diodes containing InAs quantum rings in the center of the QW. It was observe that the degree of circular polarization of the emission of the QRs strongly sensitive to the applied voltage shows oscillation and besides one possible polarization oscillations tendency with the increase of the magnetic field.

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
SUMÁRIO	VII
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – CONCEITOS DE FÍSICA BÁSICA DE SEMICONDUTORES GERAIS	4
2.1 SEMICONDUTORES	4
2.2 HETEROESTRUTURAS SEMICONDUTORAS	5
2.3 EFEITO DO CAMPO MAGNÉTICO	7
<i>Nível de Landau</i>	8
<i>Efeito Zeeman</i>	9
<i>Efeito Diamagnético</i>	11
2.4 FOTOLUMINESCÊNCIA	12
<i>Regras de seleção para transições ópticas em semicondutores</i>	14
3- MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	16
3.1 AMOSTRAS	16
3.1.1 <i>Filmes de GaBiAs</i>	16
3.1.2 <i>Poços Quânticos (QW) de GaBiAs</i>	17
3.1.3 <i>Diodo de Tunelamento ressonante GaAs/AlGaAs</i>	18
3.1.4 <i>DTR GaAs/GaAlAs com Anéis Quânticos (QR) no Poço Quântico (QW)</i>	19
3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	20
4-GAASBI	23
4.1 INTRODUÇÃO	23
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.2.1 <i>Filme de GaBiAs</i>	29
4.2.2 <i>Poços Quânticos (QW) de GaBiAs</i>	43
5 – DIODO DE TUNELAMENTO RESSONANTE	55
5.1 INTRODUÇÃO	55
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.2.1 <i>Diodo de Tunelamento ressonante GaAs/AlGaAs</i>	60

5.2.2 Diodo de Tunelamento ressonante GaAs/GaAlAs com Anéis Quânticos (QR) no Poço Quântico (QW).....	72
Medidas de Transporte	72
Medidas Ópticas.....	75
6 – CONCLUSÃO	89
REFERÊNCIAS	92
PRODUÇÃO INTELECTUAL	97

1 – INTRODUÇÃO

Há um grande interesse em utilizar o spin dos portadores (elétrons e buracos) com um grau de liberdade adicional visando a sua manipulação e aplicação em dispositivos eletrônicos em geral baseados apenas na corrente elétrica para armazenamento e processamento de informações. Esta área é conhecida como spintrônica (Dietl, 2008). O uso de semicondutores para integração do spin à eletrônica é de grande vantagem devido à possibilidade e maior controle externo na densidade de portadores comparado com outros materiais, e também apresentam tempo de coerência de spin mais longo, até três ordens de grandeza maior, que em comparação com materiais magnéticos (Kikkawa, 1998). Aplicações de dispositivos semicondutores em spintrônica exigem técnicas de injeção, manipulação, transporte, detecção e armazenamento de spins (Dietl, 2008). Por isto existe um grande esforço na pesquisa em materiais que possam ter um maior controle destas técnicas.

Estudos de propriedades de spin em heteroestruturas semicondutoras de dupla, ou múltiplas barreiras conhecidos como diodos de tunelamento ressonante (DTR) têm demonstrado possibilidades interessantes para aplicações destes sistemas à spintrônica. Alguns estudos recentes demonstraram a possibilidade do uso de heteroestruturas de dupla-barreira como filtro de spin (Koga, 2002; Carvalho, 2006; Havu, 2005; Wójcik, 2013). Outros trabalhos utilizam o efeito Zeeman gigante na presença de campos magnéticos externos resultando em uma quebra de degenerescência de spin considerável (Slobodskyy, 2003). Há ainda a possibilidade de utilizar defeitos do material semicondutor como um filtro de spin para injeção de portadores polarizados, destacando-se nestes estudos os semicondutores de ligas GaAsN (Wang, 2009). Tem-se observado que GaAsN, por exemplo, apresenta um considerável aumento do tempo característico de relaxação de spin em comparação com o GaAs devido a introdução de N, o que pode ser vantajoso do ponto de vista de filtros de spin.

Além do que, ligas como a GaAsN e as ligas GaAsBi, por exemplo, apresentam uma grande polarização de spin em comparação com sistemas como o GaAs (Lopes-Oliveira, 2014; Lemine, 2014; Carvalho, 2014). Estas ligas apresentam na emissão de fotoluminescência (PL) com a temperatura um comportamento bem característico destes tipos de estruturas. Em semicondutores o comportamento da energia de gap do material com a temperatura pode ser descrito pelo modelo proposto por Varshni (Varshni, 1967), porém nestas ligas o pico de emissão óptica em baixas temperaturas apresenta um

desvio da curva usual de semicondutores proposto por Varshni, este comportamento pode ser associado à localização de portadores. Há algumas sugestões na literatura que atribuem esta localização a desordem da rede, composição que pode variar ao longo da estrutura, formação de aglomerados, rugosidade das interfaces e flutuação de potencial associada ao crescimento a baixas temperaturas (Shakfa, 2013; Gogineni, 2013). Estes trabalhos não são conclusivos e a compreensão desta questão pode ser de grande interesse para a aplicação em dispositivos. Além disto, é interessante entender como tratamentos térmicos afetam a localização de portadores nestas estruturas, já que em alguns casos estes tratamentos melhoram a qualidade óptica da amostra.

Este tese tem dois objetivos principais. O primeiro é realizar um estudo das propriedades ópticas e magneto-ópticas de ligas GaAsBi (filme e poço quântico) entender o efeito da localização de portadores por defeitos e o efeito do tratamento térmico nestas ligas. O segundo objetivo é um estudo óptico, magneto-óptico e de transporte de heteroestruturas semicondutoras de dupla barreira de GaAs-GaAlAs a fim de entender o efeito dos gases bidimensionais de elétrons e buracos para uma possível injeção de spin e a formação de trions nesses sistemas. Também são investigadas as propriedades de spin de diodos de dupla barreira contendo anéis quânticos de InAs.

A organização deste trabalho será como se segue:

No capítulo 2, faz-se uma abordagem introdutória sobre os principais conceitos necessários para compreensão desse trabalho. Discute-se brevemente sobre semicondutores, heteroestruturas semicondutoras, analisa-se o efeito do campo magnético em semicondutores e a principal técnica experimental a fotoluminescência utilizada nesta tese.

No capítulo 3 são apresentadas as amostras estudadas: um filme e poço quântico (QW) de ligas GaAsBi além de dispositivos de DTR tipo-n convencionais e com anel quântico (QR) de InAs no interior do QW. Será mostrada também nessa seção a montagem experimental utilizada para tais estudos.

No capítulo 4 há uma introdução sobre ligas GaAsBi e a análise dos resultados obtidos neste estudo.

No capítulo 5 há uma introdução sobre os dispositivos de dupla barreiras, a análise da emissão óptica dos contatos e do poço quântico (*Quantum Well* – QW) e as curvas corrente- tensão ($I(V)$) obtidas destas estruturas analisando a contribuição do gás bidimensional de elétrons, formado na camada de acumulação, para a polarização

dos portadores no QW. Será apresentado os resultados sobre os efeitos de spin em diodos de tunelamento ressonante contendo anéis quânticos de InAs no centro do QW.

No capítulo 6 são discutidas as principais conclusões desse trabalho e suas principais contribuições.

2 – CONCEITOS DE FÍSICA BÁSICA DE SEMICONDUTORES GERAIS

2.1 Semicondutores

Os semicondutores são sólidos isolantes a 0K. Devido ao fato de possuírem *gap* relativamente estreito. Em temperaturas mais altas é possível excitar elétrons termicamente para a banda de condução, deixando para trás níveis não ocupados na banda de valência. A fração de elétrons excitados é da ordem de $e^{-E_g/2k_B T}$. De modo que semicondutores podem se tornarem condutores elétricos em temperaturas abaixo do ponto de fusão. (Ashcroft e Mermin, 2011).

Diferentemente de um metal que tem a condutividade diminuída com o aumento da temperatura devido ao aumento de espalhamento de elétrons, os semicondutores têm a condutividade elétrica diretamente proporcional ao aumento da temperatura, pois com a elevação da temperatura cresce exponencialmente a fração de elétrons excitados. Logo, a resistência elétrica dos semicondutores diminui com o aumento da temperatura.

A condutividade elétrica nos semicondutores depende da temperatura, do grau da dopagem, do campo magnético e em alguns casos, do campo elétrico. Os semicondutores possibilitam um maior controle externo comparado com outros materiais, por isto há um grande interesse na utilização destes materiais, para aplicação em dispositivos.

Existem vários tipos de materiais semicondutores. Os mais comuns e mais utilizados são o silício (Si) e o germânio (Ge), semicondutores da família IVA da tabela periódica.

Além dos elementos semicondutores, existem compostos semicondutores tais como os semicondutores binários III-V, que são formados a partir de ligação entre um elemento trivalente e um pentavalente, os mais comuns são: GaAs e o InP, além de semicondutores II - VI como CdTe, CdS, ZnS. E ligas ternárias como AlGaAs, InGaAs, GaInP e quaternárias como AlGaInP, GaInAsP, AlGaAsSb.

Diferente dos semicondutores elementares como Si e o Ge, o arseneto de gálio (GaAs) apresenta *gap* direto, ou seja, o mínimo da banda de condução está no mesmo ponto no espaço do momento (*k*) que o máximo da banda de valência. Por sua vez, o Si possui *gap* indireto e para que ocorram transições ópticas é necessário que um fônon

participe do processo para que seja conservado o momento cristalino. Desta forma apesar de ser um dos mais comuns e a tecnologia para a fabricação de dispositivos de Si estar bem desenvolvida e consolidada, esses materiais não são interessantes para aplicações onde se necessita da absorção ou emissão de fótons, devido à baixa eficiência destes processos.

Há um grande interesse em materiais III-V para utilização em opto-eletrônicos, pois a grande parte destes materiais tem gap direto. A maioria dos materiais III-V consiste de cristais de estrutura na forma de blenda de zinco e a célula unitária é composta de duas redes cúbicas de faces centradas (FCC) interpenetradas, onde os elementos do grupo III ocupam uma das redes, enquanto que a outra é composta pelos elementos do grupo V. A estrutura de bandas típica de materiais III-V está ilustrada na Figura 1. A banda de valência apresenta bandas de buraco pesado (HH), spin-órbita (SO) e buraco leve (LH), há uma degenerescência em $k=0$ das bandas de buraco leve e pesado associado à simetria do cristal semiconductor.

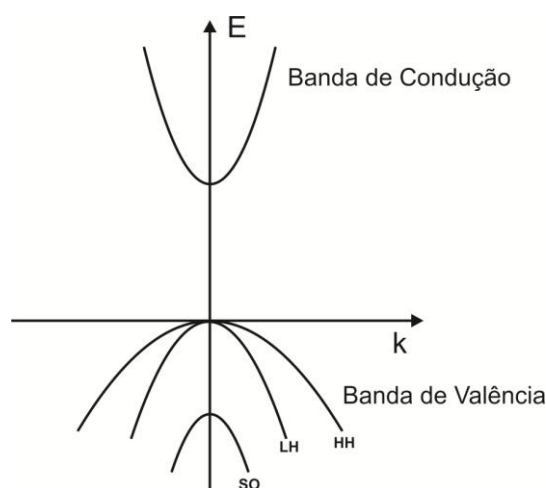


Figura 1: Estrutura de banda típica de materiais III-V.

2.2 Heteroestruturas Semicondutoras

O conceito de heteroestruturas semicondutoras foi proposto por Esaki e Tsu em 1970 (Yu, 2010) com a criação de uma estrutura periódica, composta de finas camadas de espessura de ordem nanométrica de diferentes materiais semicondutores crescidos sob uma base cristalina. Desde então estas estruturas tem despertado grande interesse devido a inúmeras propriedades físicas e fenômenos observados.

Surge então grande demanda por pesquisas no desenvolvimento de técnicas de crescimento de cristais. Grandes progressos foram alcançados em crescimento de semicondutores, resultando em técnicas de crescimento sofisticadas, como exemplo a técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (Molecular Beam Epitaxy- MBE). Esse crescimento se dá numa câmara de ultravácuo, onde é possível controlar a temperatura de cada elemento independentemente e também a taxa de evaporação de cada um destes permitindo controlar com precisão a quantidade de material depositado, possibilitando o crescimento de camadas com dimensões da ordem do comprimento da onda de De Broglie do elétron. Em tais condições, estruturas semicondutoras com dimensões menores que 100nm, é esperado que os portadores apresentem um comportamento mecânico quântico (Mizuta, 1995) dando origem à quantização dos níveis de energia devido aos efeitos de confinamento. Um exemplo de regiões onde há confinamento de portadores de carga com níveis de energia característicos é o QW. O QW é uma região crescida com um material com energia de *gap* menor em comparação com as camadas dos materiais adjacentes, geralmente estes vizinhos são de mesma estrutura cristalina. A Figura 2 ilustra um exemplo de um poço quântico de GaAs com barreiras de AlGaAs.

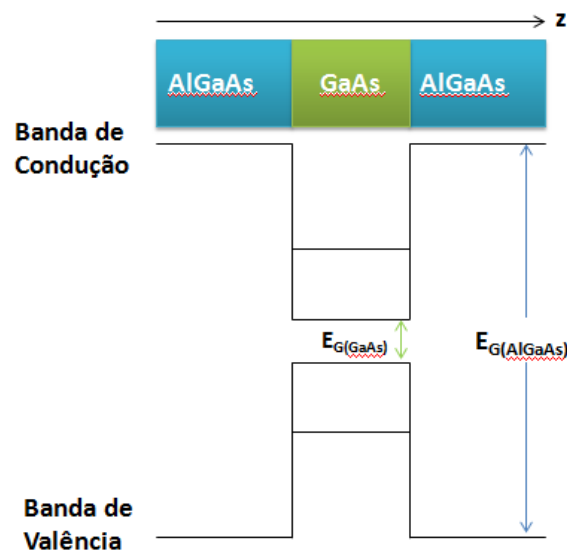


Figura 2: Exemplo de um perfil de potencial para um poço quântico (*Quantum Well* – QW).

Os estudos de crescimento e das propriedades deste sistema possibilitaram a construção de grande variedade de estruturas artificiais, o que permitiu a miniaturização e a criação de novos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados em materiais semicondutores que utilizam portadores para manipulação da informação. (Mizuta,

1995). O spin dos portadores é um grau de liberdade adicional que pode ser explorado em dispositivos semicondutores para a manipulação e aplicação em eletrônica, este campo de pesquisa é a spintrônica.

Os semicondutores possuem portadores de cargas negativas (elétrons “livres” ou localizados) e cargas positivas (buracos “livres” ou localizados). Estes portadores podem se associar e formar complexos, como o éxciton que é formado por um elétron e um buraco unidos através da ligação Coulombiana entre eles. Ademais, os materiais podem apresentar defeitos e impurezas que tem a possibilidade de capturarem e localizarem portadores ou éxciton. Desta forma os éxcitons podem ser livres, localizados ou associados a impurezas (dependendo a natureza do portador envolvido).

Os níveis de energia dos éxcitons são discretos (como níveis atômicos) e têm energias menores que os estados de banda dos portadores antes de formarem um éxciton. Os portadores nestas estruturas podem também associar-se formando complexos excitônicos como éxciton, tríon entre outros.

A seguir será feita uma discussão geral do efeito do campo magnético em heteroestruturas semicondutoras.

2.3 Efeito do Campo Magnético

A introdução de um campo magnético uniforme no sistema modifica os níveis de energia dos portadores da estrutura semicondutora.

No caso de portadores livres, o campo magnético uniforme introduzido provoca alteração das órbitas dos portadores, forçando-os a realizarem um movimento ciclotrônico com órbitas permitidas quantizadas. No plano perpendicular ao campo estes níveis de energia são discretos conhecidos como níveis de Landau.

Além da modificação na órbita dos portadores, o campo magnético pode também causar a quebra de degenerescência de spin do portador, pois cada grau de spin precessiona de uma forma diferente em torno do campo magnético, efeito este conhecido como Zeeman.

As funções de ondas espaciais do portador ou éxciton serão afetadas diretamente pela presença do campo magnético. Este efeito é conhecido como deslocamento diamagnético.

Lembrando que para o cálculo dos níveis de energia no caso em que portadores estão em um estado ligado, constituindo um éxciton, deverá ser considerado a interação coulombiana.

Desta forma a introdução de campo magnético no sistema possibilita a manipulação dos níveis de energia e das propriedades de spin de heteroestruturas semicondutoras. Apresentamos a seguir algumas discussões destes efeitos.

Nível de Landau

Classicamente, a presença de um campo magnético sobre o movimento de portadores provoca a alteração de suas trajetórias, forçando-os a realizarem órbitas circulares de raio ciclotrônico $R_C = mv/eB$ e frequência ciclotrônica $\omega_C = eB/m^*$. Entretanto, a mecânica quântica prevê a quantização das órbitas permitidas aos portadores. O problema de um portador de carga livre em um campo magnético pode ser estudado considerando o termo associado à energia magnética na equação de Schrodinger (Yu & Cardona, 2010).

Desta forma, se houver aplicação de um campo magnético na direção z , o movimento eletrônico no plano xy será dado por um Hamiltoniano cujas soluções, os autoestados com energias quantizadas, conhecidas como níveis de Landau. As autoenergias são descritas por:

$$E_N = E_j + (n + 1/2) \hbar\omega_C$$

Onde E_j são as auto-energias dos níveis quantizados na direção z e n é o número quântico conhecido como nível de Landau ($n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$) e $\hbar\omega_C$ são as energias de espaçamento dos níveis de Landau dadas por $E_L = \hbar\omega_C = \hbar eB/m^*$. (Yu & Cardona, 2010).

Assim o movimento ciclotrônico provocado pelo campo B perpendicular ao plano xy introduz uma quantização da energia de um oscilador harmônico, determinadas pelo número quântico n . Essa quantização dos portadores na direção perpendicular ao campo magnético é equivalente a um confinamento espacial, convertendo o sistema que era 2D (poço quântico) em 0D (ponto quântico).

Com o aumento do campo magnético, aumentamos a separação de níveis, já que haverá um aumento na frequência ciclotrônica.

Quando ocorre tunelamento coerente de portadores ao longo da estrutura (que será discutido ao longo desta tese) os componentes do vetor de onda no plano x y devem ser conservadas garantindo a conservação do número quântico de Landau (n). Em casos reais, devido à presença de impurezas, fônons e defeitos, na maioria dos casos, não verificamos a conservação dos níveis de Landau.

Efeito Zeeman

Quando aplicamos um campo magnético uniforme B perpendicularmente ao plano de crescimento de uma estrutura semicondutora o spin do portador precessiona em torno do campo magnético e cada spin (*up* e *down*) se comporta diferente. Desta forma haverá uma quebra de degenerescência de spin dos estados quânticos, ou seja, uma separação de energia entre os estados de spin do portador *up* e *down*.

Assim devido ao efeito Zeeman, para portadores livres em cada nível de Landau teremos desdobramentos em dois novos níveis (*up* e *down*), originando canais de tunelamento com spin bem definidos dependendo do spin do portador.

O termo de energia Zeeman, em primeira ordem de aproximação é dado por:

$$E_Z = m_j g_j \mu_{Bohr} B$$

Onde μ_{Bohr} é o magnéton de Bohr e g_j o fator- g de Landè para um elétron no vácuo que pode ser dado por:

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

O fator- g de Landè, um coeficiente adimensional, é a razão entre o momento de dipolo magnético total e o momento angular total em estados onde este momento angular é parcialmente de spin e parcialmente orbital.

Supondo um caso onde o momento orbital for $l=0$, o momento angular será apenas de spin, ou se supormos um caso onde o momento de spin for $s=0$, o momento

angular será apenas orbital. Assim o fator- g de Landè é uma espécie de fator variável que determina a razão entre o momento do dipolo magnético total e o momento angular total, em estados onde este momento angular é parcialmente de spin e parcialmente orbital. (Griffiths, 1995; Eisberg, 1985; Cohen, 1977)

Fora do vácuo, o fator- g de Landè deixa de ser dado por esta equação e passa a depender intrinsecamente do meio em que se realizam as medidas representado por fator- g de Landè efetivo ($g^{efetivo}$), mas a forma da energia dada por E_Z permanece aproximadamente inalterada. Informação sobre a estrutura de banda do material e o acoplamento entre os estados excitônicos podem ser obtidas pelo estudo do fator- g de Landè efetivo.

Resumindo, considerando o elétron se movendo na presença de outros portadores e íons da rede cristalina, haverá um campo magnético devido ao seu momento magnético intrínseco, seu spin, originando um acoplamento spin-órbita adicional. Esse comportamento é o efeito Zeeman, devido a um campo magnético externo e ao acoplamento spin-órbita leva a uma separação de energia:

$$E_Z = g^{efetivo} \mu_{Bohr} B$$

Onde $g^{efetivo}$ é o fator- g de Landè efetivo, este geralmente pode ser bastante diferente do fator- g de Landè do elétron livre.

Dessa forma, a expressão para a energia no caso de elétrons de condução confinados num poço quântico na direção z , (um estado eletrônico ressonante em um diodo de tunelamento ressonante, por exemplo) é dada por:

$$E_{\pm} = E_j + (n + 1/2) \hbar\omega_c \pm \frac{1}{2} g^{efetivo} \mu_{Bohr} B$$

Onde E_j é a energia de confinamento e $g^{efetivo}$ neste caso seria o fator- g de Landè do elétron.

Efeito Diamagnético

A energia de recombinação do éxciton em função do campo magnético é dada em primeira aproximação por:

$$E_{\pm} = E_0 \pm g_{\text{éxciton}} \mu_{\text{Bohr}} B + \alpha_{\text{Dia}} B^2$$

Onde E_0 é a energia do éxciton em $B = 0$, e $g_{\text{éxciton}}$ é o fator-g de Landé do éxciton que é definido pela soma do fator-g do elétron com o do buraco. O termo linear em B está relacionado ao efeito Zeeman. O deslocamento diamagnético possui uma dependência quadrática com B e corresponde ao efeito do campo magnético sobre as funções de ondas espaciais do éxciton (Walck, 1998).

Assim o deslocamento diamagnético pode ser definido como (Itskevich, 1997):

$$\Delta \hbar \omega = \alpha_{\text{Dia}} B^2$$

O coeficiente diamagnético α_{Dia} para um éxciton em casos de fraco confinamento lateral, ou seja, em casos onde o confinamento de portadores é menor que a interação Coulombiana, pode ser definido como:

$$\alpha_{\text{Dia}} = \frac{e^2}{8\mu} \langle \rho^2 \rangle$$

Onde e é a carga eletrônica, ρ é a coordenada do centro de massa do éxciton e μ é a massa reduzida efetiva do éxciton, $\langle \rho^2 \rangle$ reflete o valor médio quadrático da extensão da função de onda excitônica. A raiz quadrada de $\langle \rho^2 \rangle$ representa o raio excitônico.

É interessante observar que com o aumento do campo espera-se em semicondutores um aumento do deslocamento diamagnético. Porém quando existe localização dos portadores há um comportamento diferente do deslocamento diamagnético. Ocorre um aumento bem menos significativo do que o deslocamento diamagnético observados em portadores livres ou até mesmo ocorre uma diminuição do deslocamento diamagnético (comportamento anômalo) para portadores localizados. Esta diminuição é observada quando comparada com o deslocamento diamagnético de

portadores livres. Na literatura é reportado que o deslocamento diamagnético pode ser utilizado para provar que há localização de éxciton em poços quânticos (Nash, 1989). Demonstrando que o estudo do deslocamento diamagnético é de grande importância e é uma ferramenta para se compreender localização de portadores.

A fim de entender fisicamente o que ocorre para causar este comportamento anômalo, existem trabalhos na literatura que o tem analisado e encontra-se fortes indícios que este comportamento pode ser ocasionado devido a tensões presentes na rede e a modulação do confinamento de portadores (Miura, 2002; Lopes-Oliveira, 2014).

A seguir será apresentada uma das técnicas de medidas utilizada para os estudos desta tese.

2.4 Fotoluminescência

Este processo ocorre quando fótons com energia suficiente (energia igual ou superior à energia do *gap* do material) excitam portadores da banda de valência até a banda de condução de um semiconductor ou ionizam portadores ligados a impurezas e defeitos. Estes portadores com energia em excesso podem relaxar para o fundo da banda de condução (processos não radiativos) e/ou recombinar com portadores da banda de valência (processos radiativos). Desta maneira emitindo de volta parte da energia absorvida.

O processo de emissão radiativa espontânea dos materiais que foram excitados opticamente é chamado de fotoluminescência (*Photoluminescence* - PL).

Como já mencionado os portadores com energia em excesso, dependendo das condições externas (temperatura, campo magnético, etc.) e do material, podem relaxar para o fundo da banda de condução por processos não radiativos e a intensidade de PL pode ser muito fraca, por isto, mesmo que a excitação óptica seja feita com fótons de energia maior do que o *gap* do material. Os portadores excitados cedem, rapidamente, parte da energia em excesso interagindo com fônons ou com outros portadores e normalmente recombinam com uma energia menor do que a energia de excitação.

O espectro de PL corresponde a intensidade de fótons emitidos em função da energia. A Figura 3 ilustra a relação de dispersão para um semiconductor com *gap* direto como o GaAs e os processos de absorção e transições. O elétron quando excitado em

geral relaxa rapidamente para o mínimo da banda de condução emitindo fônons e termalizando e por fim, pode se recombinar com os buracos foto gerados, que também termalizam no máximo da banda de valência, liberando um fóton.

O processo de relaxação dos portadores mais eficiente é via espalhamento com fônons, tanto acústicos como ópticos. O tempo de espalhamento dos portadores por fônons geralmente é da ordem de alguns pico-segundos e a recombinação em geral é da ordem de centenas de pico-segundos. Portanto em geral é mais fácil relaxar emitindo fônons do que fótons. Por essa razão observamos luminescência somente do estado de menor energia a baixas temperaturas. Em altas temperaturas a energia térmica é suficiente para manter a população dos estados excitados assim nesta situação observa-se também a luminescência dos estados excitados.

No caso do GaAs as possíveis transições na banda de valência podem ocorrer nas bandas de buraco pesado (HH), a banda spin-órbita (SO) e buraco leve (LH) porém algumas transições são mais prováveis que ocorra. Nesta figura ilustramos a transição mais provável que é a do buraco pesado o que não impede que ocorram transições nas outras bandas.

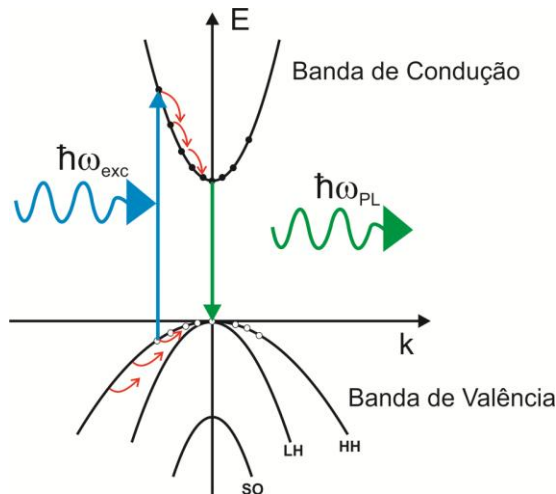


Figura 3: Diagrama típico do processo de fotoluminescência em materiais como o GaAs.

Algumas das possíveis transições radiativas que podem ocorrer são:

- Transições banda a banda (recombinações de elétrons na banda de condução com buracos na banda de valência).
- Recombinação excitônicas (recombinação de um elétron e um buraco que se ligaram de forma Coulombiana e formaram um éxciton)

- Transições radiativas entre níveis de impurezas e níveis de banda ou de outras impurezas (por exemplo, recombinações entre níveis de impurezas doadoras e aceitadoras).

Os espectros de PL são especialmente úteis para estudar os níveis eletrônicos dos materiais semicondutores. As curvas de emissão de PL apresentam bandas que representam possíveis transições eletrônicas e a posição em energia destas bandas e os seus comportamentos em função da temperatura, campo magnético aplicado, potência de excitação, entre outros, normalmente, permitem identificar os processos radiativos que as originam.

Regras de seleção para transições ópticas em semicondutores

A transição óptica somente irá ocorrer se durante a absorção ou emissão óptica dos portadores livres e/ou éxcitons o momento angular for conservado. Portanto ao iluminarmos um material semicondutor com um fóton de energia maior do que a energia de gap há a criação de um par elétron-buraco, porém esta transição só é possível se obedecerem às regras de seleção, ilustradas na Figura 4, é dada por:

$$m_{el\acute{e}tron} + m_{buraco} = m_{\acute{e}xciton} = m_{f\acute{o}ton}$$

$$m_{f\acute{o}ton} = \pm 1$$

Onde o m é o número quântico de spin, e $m_{el\acute{e}tron}$, m_{buraco} , $m_{\acute{e}xciton}$ e $m_{f\acute{o}ton}$ são componentes do momento angular na direção do campo magnético do elétron, do buraco, do éxciton e do fóton respectivamente.

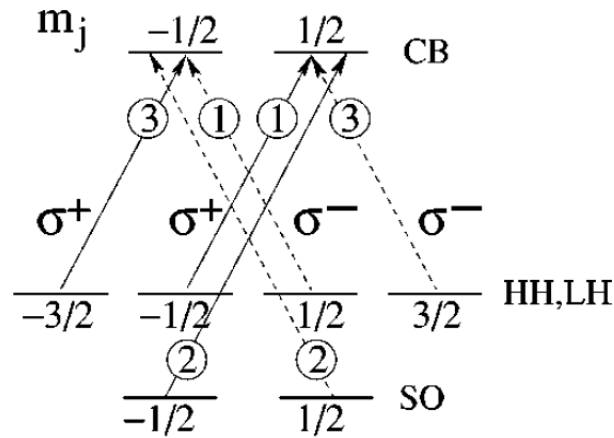


Figura 4: Regras de seleção para transições interbandas (banda de condução e banda de valência) entre os subníveis m_j para a luz circularmente polarizada σ^+ (à direita) ou σ^- (à esquerda) para a transição óptica para um bulk de GaAs (Zutic, 2004).

As regras de seleção resultam em emissão circularmente polarizada para a luminescência. O grau de polarização circular da emissão óptica (P) é obtido por:

$$P = \frac{I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}}$$

Onde I_{σ^+} e I_{σ^-} são as intensidades integradas das emissões circularmente polarizadas à direita e à esquerda (σ^+ e σ^-) respectivamente.

Medindo o grau de polarização circular da emissão de PL poderemos obter informações sobre a polarização de spin dos portadores na estrutura.

Como mencionado anteriormente, no caso do GaAs, as possíveis transições na banda de valência podem ocorrer nas bandas de buraco pesado (HH), na banda spin-órbita (SO) e buraco leve (LH), porém a transição mais provável é a do buraco pesado.

Este estudo de magneto PL fornece informações sobre a polarização, população e a injeção de portadores nos diferentes estados de spin.

3- Materiais e Métodos Experimentais

3.1 Amostras

3.1.1 Filmes de GaBiAs

As amostras de GaBiAs estudadas foram crescidas pelo Professor Mohamed Henini da *University of Nottingham* (UK) pelo sistema especialmente projetado conhecido como *Molecular Beam Epitaxy* (MBE). Consistem de uma camada de 1 μm de GaBiAs crescida sobre substrato de GaAs n+ (100), um esquema da amostra está ilustrado na Figura 5. A composição de Bi determinada por *High Resolution XRD* é 3%. A temperatura de crescimento foi 350°C e as pressões do As e Bi foram 6×10^{-4} Pa e 1.6×10^{-5} Pa, respectivamente. (Henini, 2007).

Foram estudadas amostras submetidas a um tratamento térmico de recozimento (*annealing*) a 200 °C (473 K) por 3 horas em ambiente de gás de nitrogênio em um forno tubular.

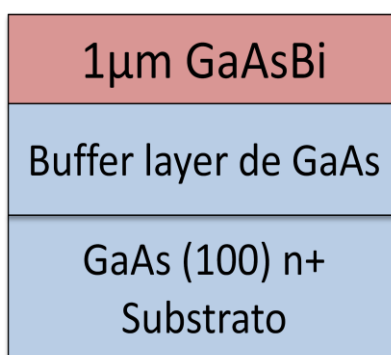


Figura 5: Esquema que ilustra o Filme de GaAsBi .

3.1.2 Poços Quânticos (QW) de GaBiAs

Os QWs de GaBiAs foram crescidos pelo sistema especial de MBE em um substrato de semi-isolante de GaAs (001) e consistem de uma camada de 300 / 500 nm de GaAs seguida de 10 nm de GaBiAs coberto por uma camada de 50 nm de GaAs. A composição nominal também é de 3% de Bi, um esquema da amostra esta ilustrado na Figura 6. A temperatura de crescimento da estrutura foi 315 °C.

Além da amostra sem tratamento térmico foram estudadas uma amostra submetidas a tratamento térmico a 200 °C (473K) por 3 horas (chamada LTA *long treatment annealing*) em ambiente de gás de nitrogênio em um forno tubular e outra amostra tratada termicamente a 500 °C (773 K) por 60 segundos (chamada de 500 °C RTA *rapid treatment annealing*), também em ambiente de gás de nitrogênio em um forno tubular.



Figura 6: Esquema que ilustra o QW de GaAsBi .

3.1.3 Diodo de Tunelamento ressonante GaAs/AlGaAs

Foi investigado um diodo de tunelamento ressonante de GaAs/AlGaAs tipo n-i-n, crescida por epitaxia de feixe molecular MBE pelo Prof. Mohamed Henini da *University of Nottingham* (UK) e processada pelo Robert J. Airey da *University of Sheffield* (UK).

Essa amostra foi crescida em um substrato de GaAs n+ e orientação cristalina de crescimento (001). A estrutura consiste de seqüência de camadas: 0.6 μm de n-GaAs (10^{18} cm^{-3}), 806 \AA n-GaAs (10^{17} cm^{-3}), 509 \AA n-GaAs (10^{16} cm^{-3}), camada espaçante de 209 \AA de GaAs não dopado, barreira de 57 \AA de $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$, QW de 90 \AA de GaAs, barreira de 57 \AA $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$, camada espaçante 209 \AA de GaAs, 509 \AA n-GaAs (10^{16} cm^{-3}), 806 \AA n-GaAs (10^{17} cm^{-3}), e 2.0 μm n-GaAs (10^{18} cm^{-3}). O dispositivo foi processado em uma mesa circular de 200 μm de diâmetro, possui contato elétrico no topo e na base da amostra, sendo que no topo o contato possui forma de anel de AuGe permitindo a realização de medidas de fotoluminescência e de transporte simultaneamente. Um esquema deste dispositivo é ilustrado na Figura 7.

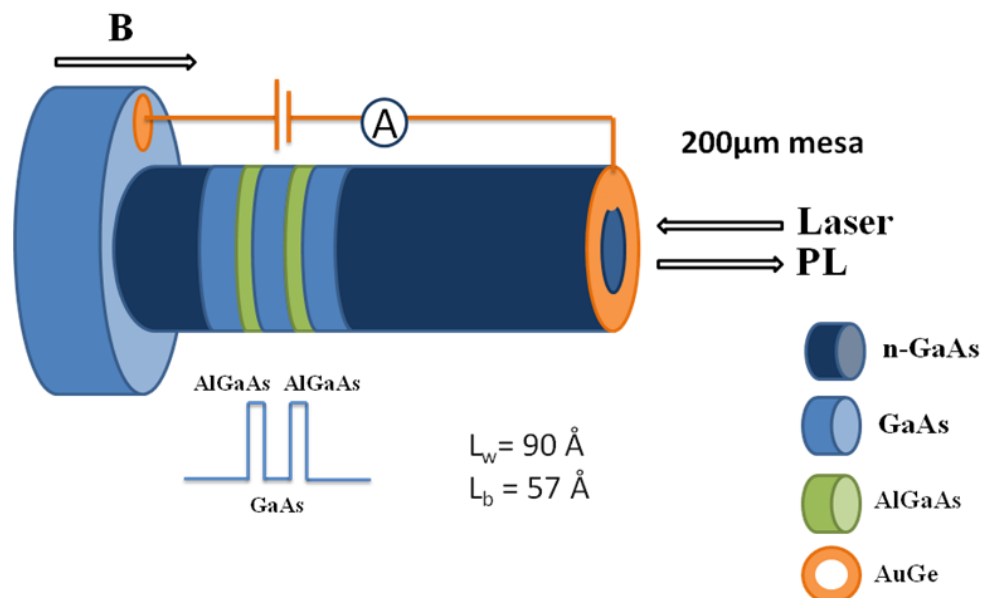


Figura 7: Esquema que ilustra o diodo de tunelamento ressonante GaAs / AlGaAs .

3.1.4 DTR GaAs/AlGaAs com Anéis Quânticos (QR) no Poço Quântico (QW)

Foi investigado um diodo de tunelamento ressonante de dupla barreira de GaAs/AlGaAs tipo n-i-n, com anéis quânticos (QR - *Quantum Ring*) de InAs no interior do QW também crescida por MBE pelo Prof. M. Henini da University of Nottingham (UK) e processada pelo R. J. Airey da University of Sheffield (UK).

Essa amostra foi crescida em um substrato de GaAs n+ e orientação cristalina de crescimento (100). Consiste de 0,3 μm de n-GaAs ($3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), 504 \AA n-GaAs ($2,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), camada espaçante de 504 \AA de GaAs não dopado, barreira de 83 \AA de $\text{Ga}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{As}$, QW de 56 \AA de GaAs, QR de 2,3 MLs de InAs, QW de 56 \AA de GaAs, barreira de 83 \AA $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$, camada espaçante 504 \AA de GaAs, 504 \AA n-GaAs ($2,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), e 0,4 μm n-GaAs ($3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Um esquema deste dispositivo é ilustrado na Figura 8.

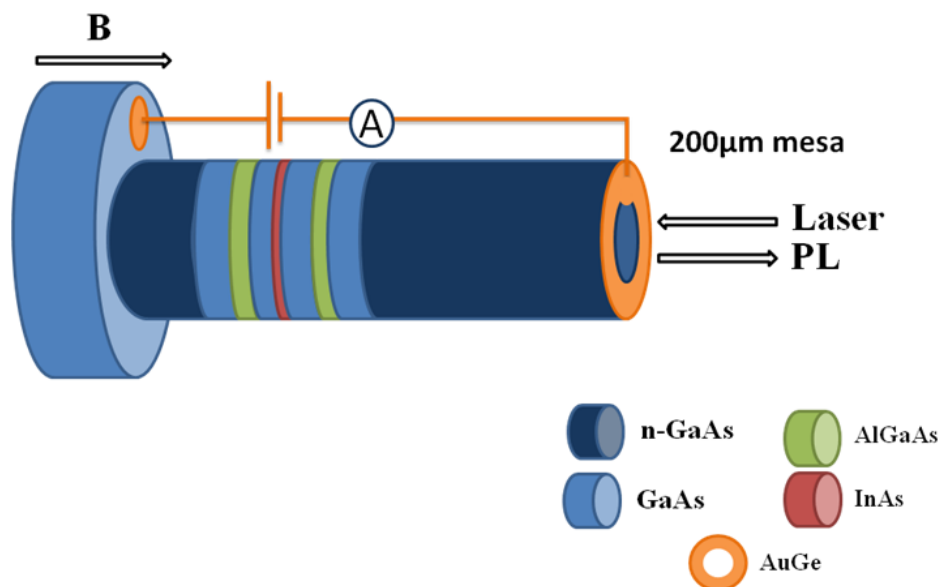


Figura 8: Esquema que ilustra o diodo de tunelamento ressonante GaAs / AlGaAs com QR no interior do QW.

O anel quântico no interior do poço quântico foi crescida da seguinte forma: Depois do crescimento da primeira metade do QW, 2,3 MLs (mono camadas) de InAs é depositado para formar uma camada de pontos quânticos (*Quantum Dots* - QDs). Os QDs são cobertos por uma camada de 2 nm de GaAs e é feito um tratamento térmico de 90 segundos em uma atmosfera de As_2 . Em seguida é reiniciado o crescimento de uma

camada de GaAs de 3 nm do poço quântico. Este procedimento leva a transformação da camada InAs que antes tinham a forma de *dots* em uma camada de (InGa)As no formato de anéis quânticos (*Quantum Ring* - QR). (Pulizzi, 2005).

O dispositivo foi processado em uma mesa circular de 200 μm de diâmetro com contato no topo em forma de anel de AuGe.

3.2 Métodos Experimentais

A Figura 9 ilustra a montagem experimental utilizada para realização das medidas de fotoluminescência.

A amostra é introduzida no interior do criostato de circuito fechado de He, da marca Cryogenics, que pode operar em uma faixa de temperatura entre 10 a 300 K. O sistema utilizado permite realizar medidas de curva característica corrente versus tensão, $I(V)$, em dispositivos. Para excitação óptica utilizamos um laser com comprimento de onda apropriada, que serão especificados em cada capítulo. O feixe do laser é focalizado na amostra que ao absorver a radiação incidente emite a fotoluminescência.

A emissão óptica é coletada através de lentes e focada em um detector de Germânio acoplado a um espectrômetro (para a amostra de QW de GaAsBi) ou um monocromador acoplado a uma câmera CCD de Si da marca Andor (para o dispositivo GaAs/GaAlAs) ou um monocromador acoplado a uma câmera CCD de InGaAs da marca Andor (para o dispositivo GaAs/GaAlAs com *dot* ou com *quantum ring* (QR) no interior do poço quântico) para detecção dos espectros e enviá-los a um computador. É utilizado um filtro óptico passa-banda (passa alta) para eliminar as possíveis reflexões do laser. E para o caso dos dispositivos ópticos, diodos de tunelamento ressonante, usamos uma fonte de voltagem e um amperímetro para aplicar tensão e coletar corrente simultaneamente com os dados de coleção óptica. No caso do detector de Germânio acoplado a um espectrômetro é inserido um *chopper* e um *lock-in* na montagem experimental como mostrado na Figura 9.

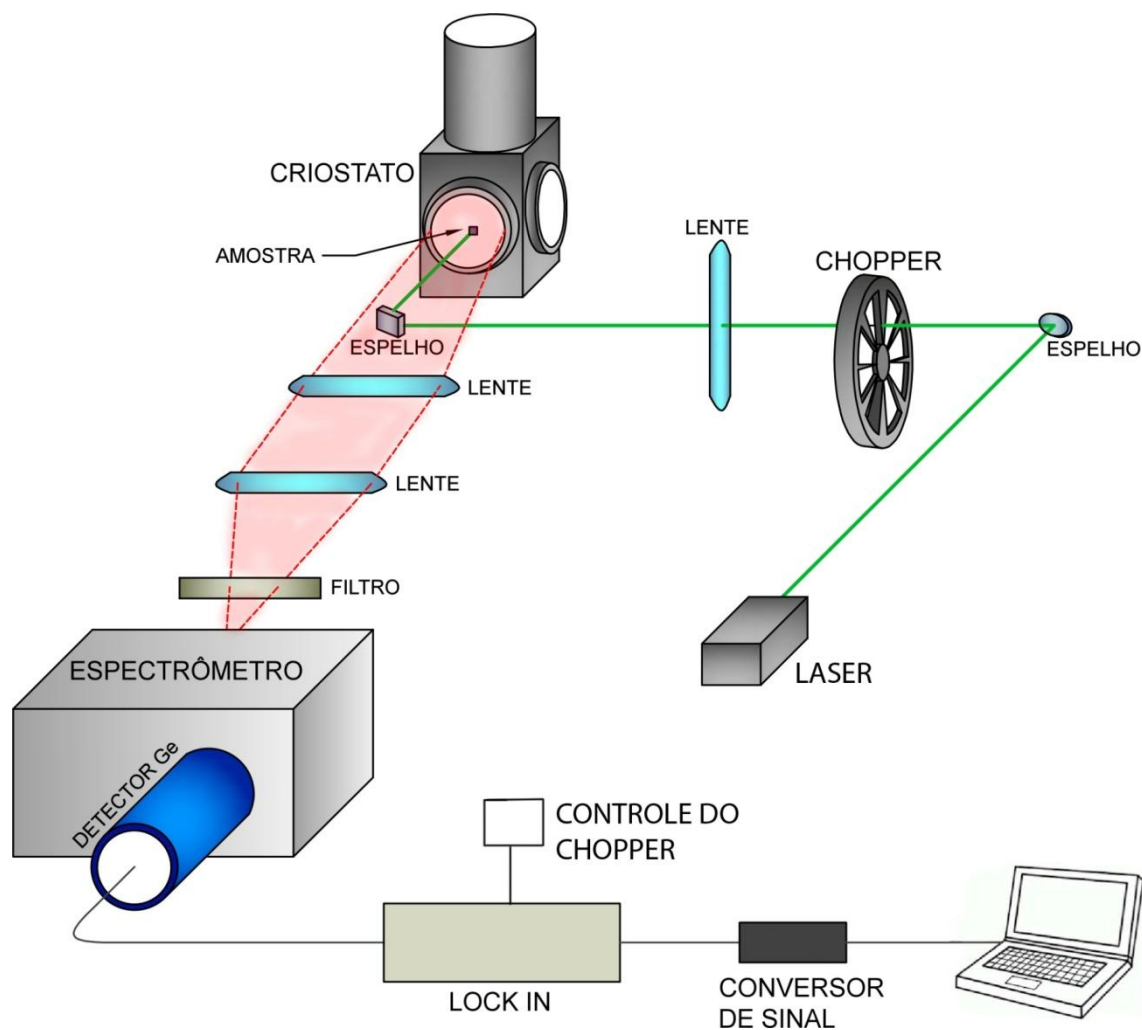


Figura 9: Montagem Experimental utilizada para medidas de fotoluminescência.

A Figura 10 ilustra a montagem experimental utilizada para realização das medidas de magneto fotoluminescência.

A amostra é introduzida através de uma vareta, no interior do magneto-criostato, da marca Oxford, que atinge campos magnéticos de até 15 T, a uma temperatura que varia de 2 a 300 K. O sistema utilizado permite realizar medidas de $I(V)$ em dispositivos. O magneto utilizado possui uma janela óptica permitindo assim medidas de fotoluminescência. Para excitação óptica utilizamos um laser com comprimento de onda apropriada, que serão especificados em cada capítulo. O feixe do laser é focalizado na amostra que ao absorver a radiação incidente emite a fotoluminescência.

A emissão óptica atravessa um cristal retardador birrefringente $\lambda/4$. A componente σ^+ (emissão circularmente polarizada a direita) e σ^- (emissão circularmente polarizada a esquerda) da emissão emerge deste como onda linearmente polarizada a $+45^\circ$ ou -45° com relação ao eixo rápido do cristal. Um polarizador é ajustado de forma

que uma das componentes incida no eixo de transmissão do polarizador linear selecionando assim uma das componentes. Rodando 90° o retardador é possível selecionar a outra polarização que será transmitida.

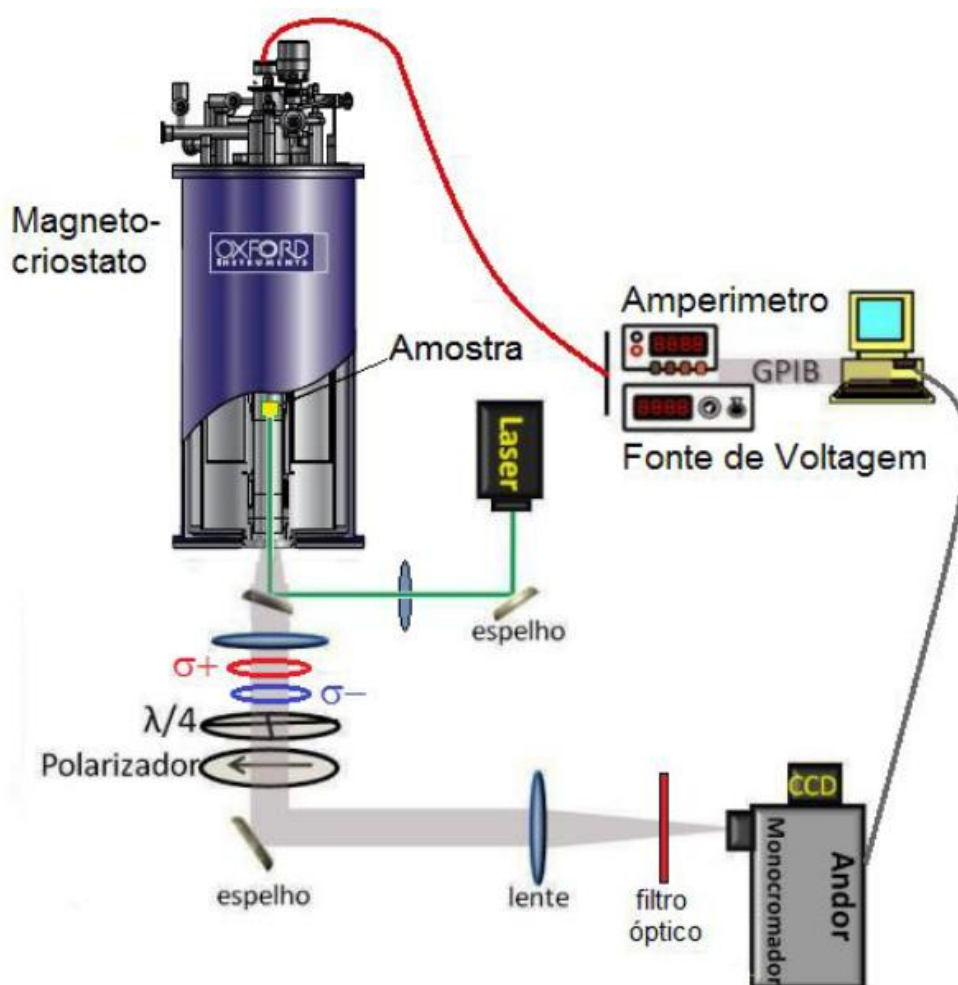


Figura 10: Montagem experimental (Galeti, 2010)

Definidas as polarizações, σ_+ e σ_- , da emissão estas são focadas como já mencionado em um detector de Germânio acoplado a um espectrômetro ou um monocromador acoplado a uma câmera CCD de Si ou um monocromador acoplado a uma câmera CCD de InGaAs para detecção dos espectros e enviá-los a um computador. É utilizado um filtro óptico passa-banda (passa alta) para eliminar as possíveis reflexões do laser. E para o caso dos dispositivos ópticos, diodos de tunelamento ressonante, usamos uma fonte de tensão e um amperímetro para aplicar tensão e coletar corrente simultaneamente com os dados de coleção óptica.

4-GaAsBi

4.1 Introdução

A liga GaAsBi é uma classe de semicondutor que tem despertado grande interesse devido às propriedades físicas incomuns e ao enorme potencial em aplicações para dispositivos ópticos nas regiões de infravermelho próximo e médio, assim como em dispositivos eletrônico para spintrônica e células solares na região de longo comprimento de onda (região do infravermelho).

O que torna esta classe tão especial é que são observadas modificações importantes nas propriedades fundamentais destas ligas semicondutoras quando uma fração relativamente pequena dos elementos da matriz hospedeira substituída por elementos com tamanho e / ou eletronegatividade muito diferente da rede. A adição de nitreto (N) ou bismuto (Bi) em ligas de GaAs, GaP, InGaAs e GaAsSb e a adição de O em ZnTe por exemplo, afeta fortemente a estrutura eletrônica destes materiais. (Kudrawiec, 2014; Levander, 2010; Mazzucato, 2014). Será estudado ligas de GaAsBi mas também se discutirá a liga GaAsN, pois a física envolvida neste material é semelhante a das ligas com Bi sendo que a ligas de nitretos diluídos são mais conhecidas.

A incorporação de Bi em GaAs foi relatada pela primeira vez por Oe et al em 1998 (Oe, 1998), que desenvolveram este estudo em GaAsBi motivados em lasers semicondutores insensíveis a temperatura. As emissões comprimentos de onda de GaAsBi se manteve praticamente constante com variações da temperatura em comparação com dispositivos baseados InP.

As principais propriedades físicas destes semicondutores (ligas III-V com Bi e/ou N) responsáveis pela sua potencialidade em aplicações são: causar uma grande redução do gap do material devido a introdução de Bi e/ou N (no caso da liga com Bi há uma redução de aproximadamente 90 meV por 1% de Bi, e 180 meV por porcentagem de Ni, em relação ao GaAs) também há aumento da *split-off* (que ocorre devido a interação spin-órbita - SO); grande modificação do fator-g e dos tempos de relaxação de spin; um *gap* pouco sensível a temperatura quando comparado ao GaAs (Mazur, 2013; Gogineni, 2013); além de uma significativa polarização de spin à temperatura ambiente (Wang, 2009). Estes são os motivos pelos quais estas ligas semicondutoras do tipo III-V

dopados com impurezas N ou Bi vem ganhando importante destaque nas pesquisas e aplicações em optoeletrônica.

Este grande interesse nas propriedades eletrônicas e optoeletrônica destas ligas têm feito pesquisadores alcançarem grandes progressos no processo da síntese destes materiais. Tais crescimentos mostram-se complexos mesmo quando se utilizam processos de deposição mais avançados como epitaxia de feixe molecular (MBE). A grande dificuldade no crescimento é devido às diferenças entre o elemento ou átomo da rede hospedeira e o elemento introduzido, exemplo: o tamanho, eletronegatividade, ionicidade, entre outros (Levander, 2010). Porém, o progresso no crescimento epitaxial de nitretos diluídos é um desafio que vem sendo alcançado ao longo das últimas décadas e o avanço no crescimento de ligas de Bi é ainda mais recente que o de III-V-N devido à dificuldade da incorporação de Bi durante o crescimento de sistemas III-V-Bi. Assim o estudo experimental das propriedades fundamentais das ligas III-V-Bi vem sendo bastante discutido nestes últimos anos (Mazur, 2013).

Yoshimoto et al. foram uns dos primeiros trabalhos a relatar um estudo sistemático investigando condições de crescimento necessária para incorporar Bi em GaAs (Yoshimoto, 2003). Concluiu-se neste estudo que a temperatura de crescimento deve ser menor que 400 °C para aumentar a miscibilidade de Bi em GaAs devido à natureza metastável do processo de crescimento.

A temperatura ideal para a incorporação de Bi em ligas GaAsBi (faixa de 270–400 °C) é muito menor do que a temperatura de crescimento do GaAs (faixa de 480–600 °C). A introdução de Bi e suas condições de crescimento podem incorporar defeitos ou gerar uma tensão local na rede, e também uma perturbação na distribuição de carga da rede, podendo capturar portadores de carga criando um potencial de curto alcance atrativo que localizam um tipo de portador (Lourenço, 2008), chamado de efeitos de localização. E a presença de efeitos de localização de portadores no material afeta o desempenho de dispositivos optoeletrônicos devido a mudanças significativas na dinâmica de transporte de portadores. (Shakfa, 2013).

Uma maneira de diminuir ou até eliminar defeitos da rede e possíveis impurezas é fazer tratamento térmico com adequadas condições de temperatura, tempo e pressão. Trabalhos como o realizado por Grant et al. (Grant, 2014) estudam o efeito do rápido tratamento térmico em amostras de QW de GaAsBi/GaAs e Mazzucato em filmes de GaAsBi (Mazzucato, 2013) mostraram que o tratamento térmico em condições de temperaturas adequadas pode melhorar a qualidade óptica das amostras. Porém não foi

reportado na literatura o efeito do longo tratamento térmico em amostras GaAsBi e será um dos objetivos desta tese.

Em geral o *gap* de materiais semicondutores apresenta uma diminuição em energia com o aumento da temperatura (deslocamento para o vermelho - *redshift*), Varshni em 1967 propôs um modelo empírico que descreve esta variação do *gap* com a temperatura em semicondutores (Varshni, 1967). Este modelo pode descrever o comportamento das transições excitônicas em semicondutores em função da temperatura. Porém, para algumas amostras que apresentam forte localização de portadores, há uma grande diferença dos resultados destes modelos de ajustes na região de baixas temperaturas (Rubel, 2005) em baixas intensidades de excitação. A energia do pico do espectro de PL diminui, aumenta e depois volta a diminuir com o aumento da temperatura (*red / blue / redshift*), Figura 11, apresenta uma curva com forma conhecida como tipo *S* invertida.

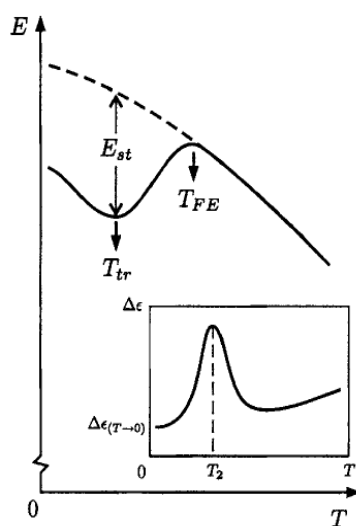


Figura 11: Posição de Pico de PL com a Temperatura QWs (GaIn)(NAs)/GaAs. Figura extraída de: (Rubel, 2005).

Este comportamento de curva tipo *S* (*red / blue / redshift*) ocorre devido a flutuações de potencial que localizam portadores. Quando a temperatura da rede e intensidade de excitação é baixa, os portadores podem ficar presos em uma região que apresenta maior densidade de estados ou menor flutuação do potencial.

Com o aumento da temperatura, a energia adquirida ($k_B T$) pode ser suficiente para que o portador escape do potencial local e possa ser aprisionado em um mínimo mais profundo que o anterior, como mostrado na Figura 12. A recombinação óptica que ocorre a partir de estados localizados mais profundos possuem energia de recombinação menor que as recombinações em estados localizados menos profundos. Portanto

inicialmente o pico de PL se desloca para regiões de menores energias, um *redshift* do pico.

Quando todos os portadores de carga ocupam os potenciais mais profundos, o pico do espectro de PL atingirá um valor de menor energia a uma dada temperatura T_{tr} .

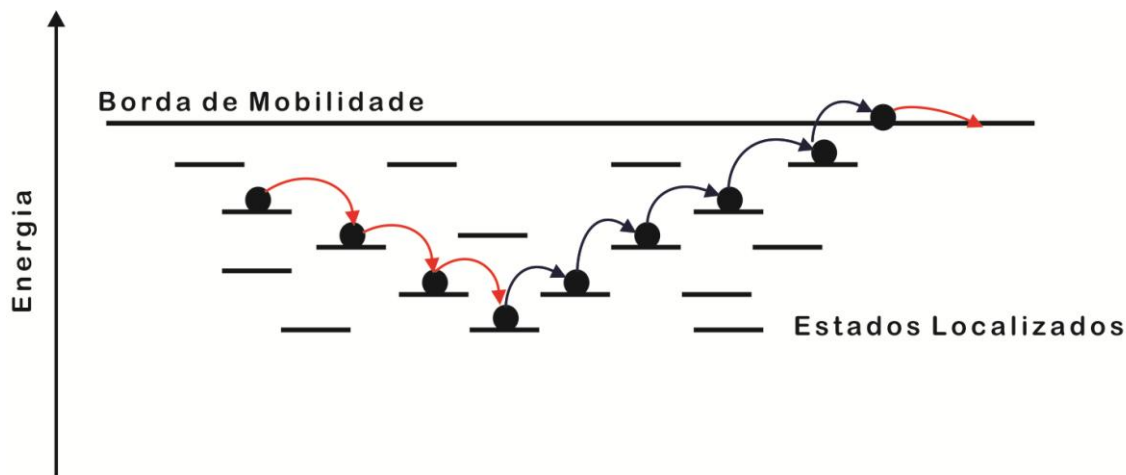


Figura 12: Diagrama de flutuação do potencial para baixas temperaturas e em baixas intensidades de excitação os portadores relaxam em um mínimo de um potencial local *Redshift*, quando é dada energia térmica ao sistema os portadores ou éxciton difundem para níveis de potenciais mais profundos, na seqüência devido a energia adicional ocorre um *Blueshift* e posteriormente para maiores temperatura os portadores não são mais afetados pelo potencial *Redshift*.

Em temperaturas mais altas que T_{tr} , os portadores ganham energia para superar as flutuações de potenciais mais profundas e passam a recombinar a partir de quaisquer estados de maiores energias, provocando um *blueshift* do pico de PL até atingir uma segunda temperatura característica T_{FE} . Com o aumento da temperatura os portadores ou complexos excitônicos não são mais armadilhados nestes potenciais, estando “livres” no material.

As observações experimentais do gap de ligas de GaAsN e GaAsBi são de fundamental importância para entender o efeito desta localização, assim é importante entender estrutura de banda destas ligas. Foi desenvolvido um modelo empírico teórico, chamado banda *anticrossing* (BAC), muito usado para descrever a estrutura de banda e propriedades desses sistemas. Este modelo foi proposto por Shan et al. e explica por exemplo, as observações experimentais de variação de energia do *gap* com a pressão e temperatura e o grande aumento da massa efetiva de elétrons (Wu, 2002; Lourenço, 2008) demonstrando que estes comportamentos incomuns podem ser muito bem entendidos dentro deste modelo.

O modelo BAC descreve a estrutura eletrônica de ligas semicondutoras III-V_{1-x}N_x, mostrando que a incorporação de átomos de nitrogênio pela matriz hospedeira (GaAs ou GaInAs) leva a uma forte interação de repulsão entre os portadores que se

encontram no estados estendidos da banda de condução do semiconductor e os portadores nos estados localizados formada pelos estados de N (Misiewicz, 2014). É bem estabelecido que a introdução de N em GaAs introduz defeitos na banda de condução do GaAs. Foi proposto e confirmado que em ligas GaAs a impureza Bi introduzida interage com os portadores da banda de valência do material, esta interação pode ser descrito pelo modelo BAC banda de valência (VBAC), por isto a importância de entender este modelo (Usman, 2013).

Comportamento de interação *anticrossing* na banda de valência é observado para ligas como III-V_(1-x)Bi_(x) e outras (Alberi, 2007a; Alberi, 2007b; Mazzucato, 2013). Neste sistema, os portadores nos estados espacialmente localizados de Bi, interagem com os portadores nos estados estendidos da banda de valência da matriz, em contraste com os níveis de N em GaAs_{1-x}N_x que criam uma perturbação na banda de condução do GaAs (Yoshimoto, 2013). Uma pequena quantidade de Bi nas ligas com As afeta fortemente a estrutura da banda de valência e induz uma significativa diminuição do *gap* de energia e um significativo aumento da energia split-off (Mazzucato, 2013). Devido à importância deste modelo vamos descrevê-lo brevemente abaixo.

No modelo VBAC a interação entre os estados da banda de valência do semiconductor e os estados localizados de Bi é tratada como uma perturbação e os estados de energia de sub-banda E_+ e E_- são expressos por:

$$E_{\pm}(GaAsBi) = \frac{1}{2} \left[E_V(GaAs) + E_{Bi} \pm \sqrt{(E_V(GaAs) - E_{Bi})^2 + 4xV_{VBi}^2} \right]$$

Onde $E_V(GaAs)$ é a energia da borda da banda de valência do semiconductor matriz GaAs (banda não perturbada), E_{Bi} é a energia do nível dos estados relacionados aos átomos de Bi relativo ao topo da banda de valência, e V_{VBi} é o elemento-matriz que descreve a interação entre $E_V(GaAs)$ e E_{Bi} , ou seja, descreve a interação entre os estados estendidos da banda de condução do material hospedeiro e os estados localizados devido a Bi. E x é a composição de Bi. O V_{VBi} e E_{Bi} são extraídos experimentalmente.

Observe que devido à introdução de Bi no sistema, a interação *anticrossing* do nível E_{Bi} com a borda da banda de condução da matriz hospedeira ($E_V(GaAs)$), leva a um desdobramento da banda de condução em sub-bandas, uma E_+ acima e outra E_- abaixo do estado de energia $E_V(GaAs)$. Este modelo também pode ser utilizado para

explicar a estrutura eletrônica de inúmeras outras ligas semicondutoras como as ligas III-V ou II-VI com ânions com menor e significativa diferença de eletronegatividade, exemplo ligas do grupo II-VI-O, $\text{ZnTe}_{(1-x)}\text{S}_{(x)}$ e $\text{ZnTe}_{1-y}\text{Se}_y$ (Wu, 2002).

Há algumas limitações do modelo que precisa ajustes como exemplo as fortes flutuações no potencial devido a níveis profundos dentro do *gap* do material semiconductor formados durante a incorporação de N ou Bi não podem ser explicadas pelo modelo BAC (Lourenço, 2008). Além disto, estudos sobre os vizinhos mais próximo dos átomos de N substitucional em GaInNAs têm mostrado que o *gap* nas ligas de nitreto quaternário diluído é bastante sensível às condições locais, e em especial no caso de estruturas de poços quânticos (Shan, 2004). Por isto este modelo vem sendo refinado e considerações teóricas adicionais são sugeridas como a aproximação de *tight binding* (Usman, 2013).

Em resumo, a interação *anticrossing* entre os estados estendidos de GaAs e os estados localizados das impurezas levam a uma reestruturação da banda de valência para sub-bandas E_+ e E_- . Este modelo (BAC) fornece uma descrição para a grande redução observada experimentalmente do *gap* e aumento das energias de *splitting* de spin-órbita em III-V-Bi e III-V-N. (Alberi, 2007a).

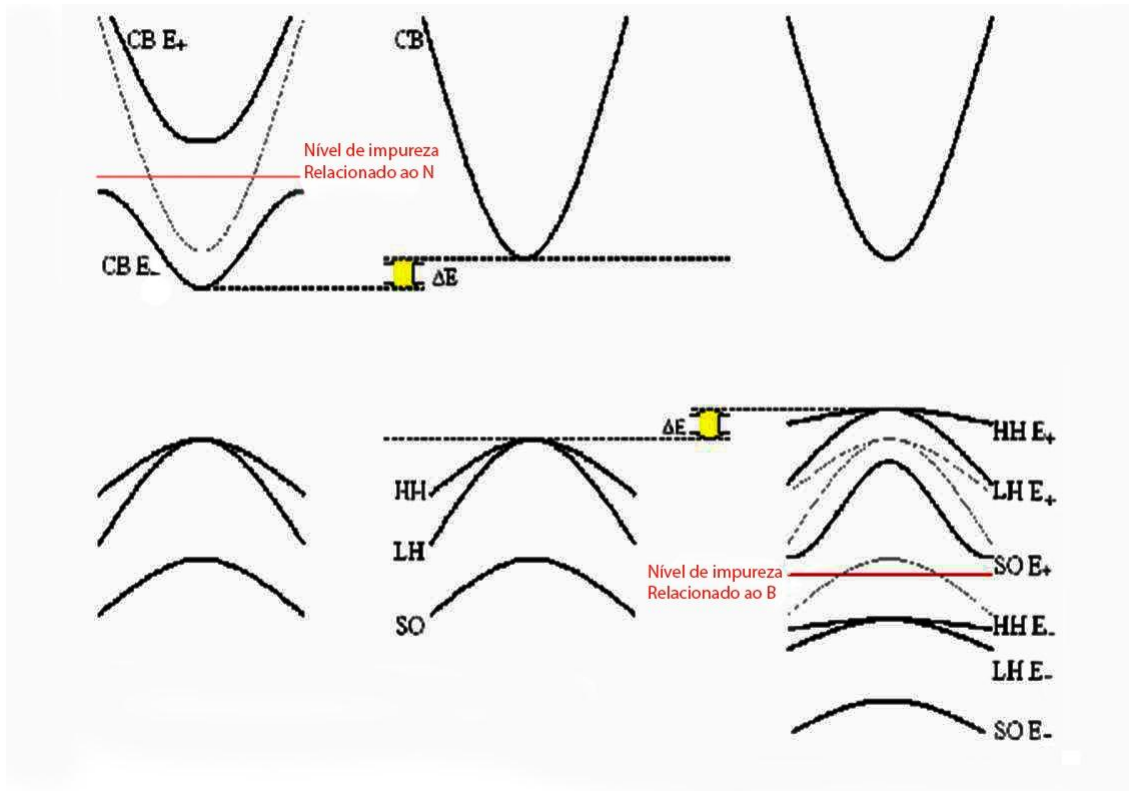


Figura 13: Modelo BAC para o GaAsN (gráfico do lado esquerdo) ou GaAsBi (gráfico do lado direito) (figura GaAsBi baseada em Alberi, 2007a) ou apenas GaAs (gráfico central).

4.2 Resultados e Discussões

Neste trabalho, estudamos filmes de GaBiAs (100) n+ com uma camada de 1 μm de GaBiAs de 3% de Bi. Também foi estudada uma amostra deste filme de GaBiAs com tratamento térmico de recozimento de 200 °C por 3 horas em ambiente de gás de nitrogênio em um forno tubular.

Foram também estudadas amostras de QW de GaBiAs crescida em orientação (001) e QW de 10nm de GaBiAs com composição nominal de 3% de Bi. Foram realizados tratamentos térmicos nas amostras com o objetivo de reduzir a densidade de defeitos nessas amostras. Em particular estudamos a amostra sem tratamento térmico (amostra chamada como crescida), uma amostra com longo tratamento térmico de recozimento (amostra chamada de 200 °C LTA), que foi de 200 °C por 3 horas em ambiente de gás de nitrogênio em um forno tubular; e outra amostra com rápido tratamento térmico (chamada de 500 °C RTA) de 500° C por 60 segundos em ambiente de gás de nitrogênio em um forno tubular.

Para melhor compreensão o estudo realizado será descrito em seções (Filme de GaBiAs e poço quântico) e apresentado a seguir:

4.2.1 Filme de GaBiAs

Como mencionado anteriormente, estudamos filmes de GaBiAs (100) n+ com uma camada de 1 μm de GaBiAs e concentração de Bi de 3%. E também foi estudada uma amostra deste filme de GaBiAs com tratamento térmico de 200 °C (473 K) por 3 horas. A linha utilizada para excitação foi 532 nm.

Devido a grande dificuldade no crescimento destas ligas é utilizado baixas temperaturas de crescimento, em comparação com o crescimento de GaAs, para maior incorporação de Bi e evitar a segregação da superfície e formação de gotículas de Bi (Bastiman, 2011; Mohmad, 2012; Mazur, 2013).

Este parâmetro de crescimento não convencional pode causar distorção na rede e a incorporação de defeitos resultando significativo efeito de localização de portadores (Butkutė, 2012).

Estes defeitos podem ser atribuído a desordem da rede, rugosidade das interfaces, flutuação de potencial (Shakfa, 2013; Gogineni, 2013), formação de

clusters, além do que a composição pode variar ao longo da estrutura (Puustinen, 2013; Wu, 2014).

Uma maneira de diminuir ou até eliminar defeitos da rede e possíveis impurezas é fazer tratamento térmico com adequadas condições de temperatura, tempo e pressão. O tratamento térmico permite o rearranjo das estruturas possibilitando um aumento na cristalinidade estrutural e também na qualidade óptica do material.

Em geral nesta amostra, dependendo da concentração de bismuto, quando se faz um rápido tratamento térmico entre 400 e 800 °C resulta em uma melhora na intensidade de fotoluminescência (PL) e um deslocamento para o azul (ou “*blue shift*”) na posição do pico na PL. (Mohmad, 2012).

Entretanto o efeito da introdução de Bi na rede ainda não é bem compreendido, além disto, há poucos estudos sobre as propriedades destas ligas. Em particular, existem estudos não conclusivos sobre o efeito do tratamento térmico nas propriedades ópticas, magneto-ópticas e propriedades de spin destas ligas.

Foram investigados filmes de GaBiAs com concentração de 3% de Bi, temperaturas de crescimento entre 270 e 400 °C, o efeito do longo tratamento térmico de 3 horas a baixa temperatura, 200 °C, nas propriedades físicas utilizando a técnica de fotoluminescência resolvida em polarização a 14 T e um estudo em função da temperatura.

As amostras estudadas foram uma com longo tratamento térmico (chamada de MS822 LTA) e outra como crescida, sem tratamento térmico (MS 822).

A Figura 14 ilustra imagens de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EXDS) para o substrato (figuras a, b), a para amostra sem tratamento térmico (c, d) e a amostra com tratamento térmico a 200° C durante 3 horas (e, f).

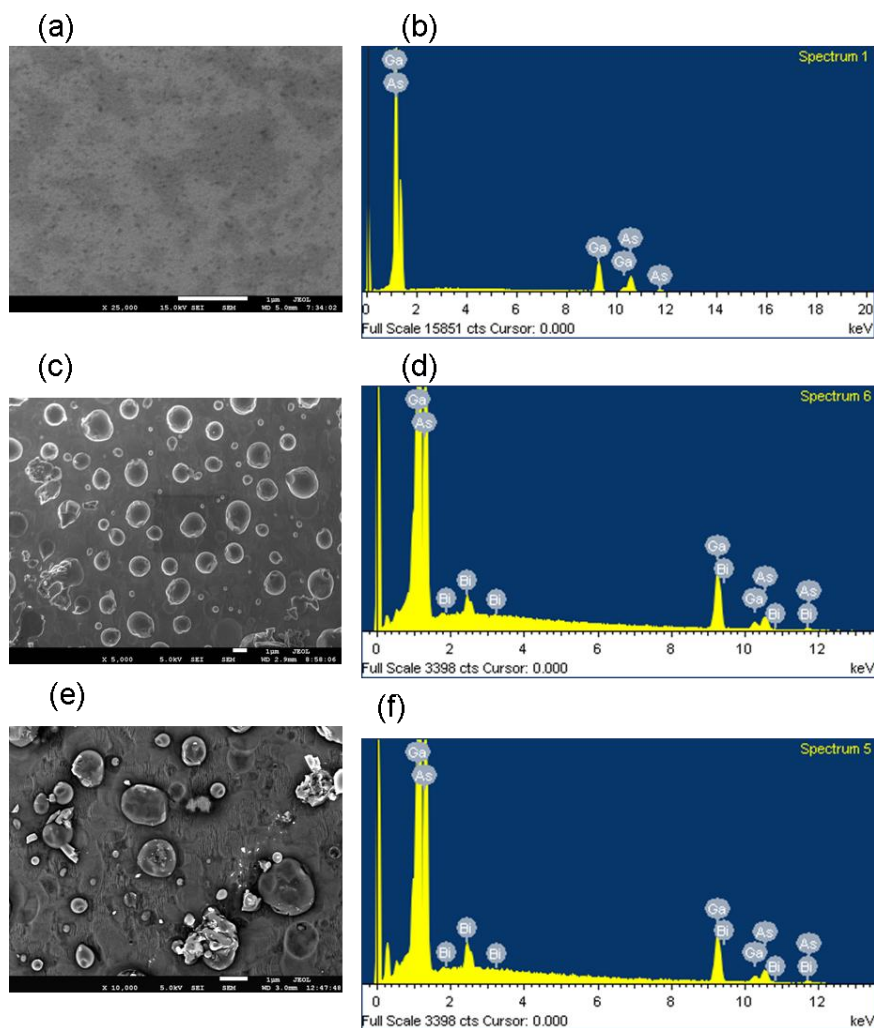


Figura 14: Imagem de FESEM e espectro de EXDS para o substrato (a e b), para amostra MS822 (c e d) e mesma amostra submetida a tratamento térmico a 200 °C MS 822 LTA (e e f) (Lemine, 2014)

Os espectros de EXDS (Figura 14 b, d, f) ilustram que não há contaminação durante o crescimento das amostras, apenas a presença de Ga, As e Bi.

Observe que há mudança na morfologia da superfície devido ao tratamento térmico. Para a amostra MS 822 há formação de ilhas nucleadas de bismuto na superfície que apresentam formatos irregulares (Figura 14 c). Quando tratadas termicamente (Figura 14e) o diâmetro das ilhas de Bi aumentam, diminuindo a sua densidade. Comportamento similar é apresentado em ligas de GaAsBi (Moussa, 2008) que observa uma diminuição da densidade com o tratamento térmico em 700° C e até o desaparecimento destas ilhas de Bi.

Padrões de difração de raio-X (XRD) foram feitos por um difratômetro PANalytical XpertPro com radiação Cu-k ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) e são ilustrados na Figura 15 para o substrato, MS 822 e MS 822 LTA.

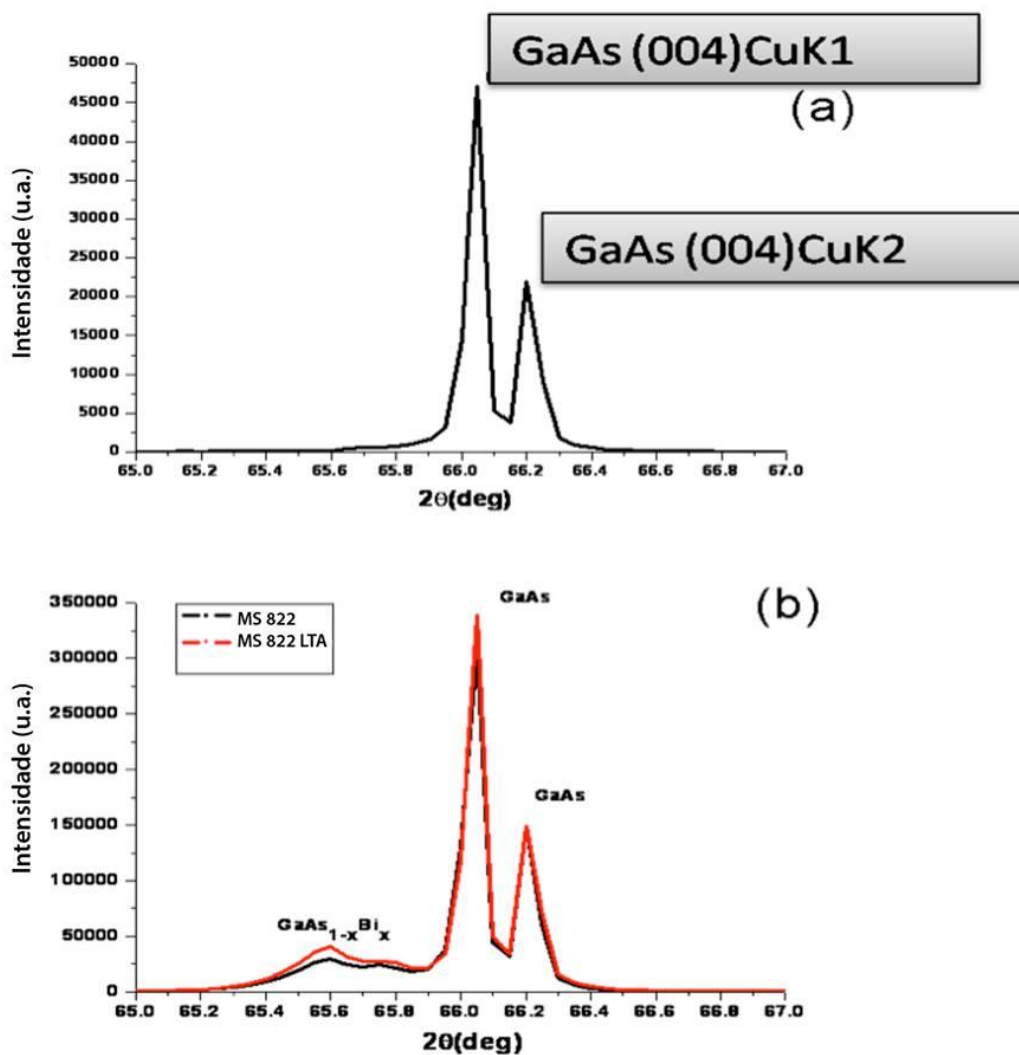


Figura 15: Padrões de XRD para o substrato (a), amostra $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ MS822 e amostra MS822 LTA (b) (Lemine, 2014).

São observados picos de reflexão do substrato (Figura 15 a) com pico de difração de GaAs $\text{CuK}\alpha_1$ (004) e de GaAs $\text{CuK}\alpha_2$ (004). E para as amostras MS 822 e MS 822 LTA há o aparecimento de um pico largo, para ângulos menores, atribuído a camada de $\text{GaAs}_{(1-x)}\text{Bi}_x$. A intensidade de reflexão para o pico da amostra MS 822 LTA é ligeiramente maior que para a amostra sem tratamento térmico (MS 822).

A Figura 16 ilustra imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para a amostra MS822 (a) e amostra MS822 LTA (b). Há uma grande diferença entre as amostras devido a defeitos estruturais e a maioria dos defeitos são localizados em regiões próximas a interface da amostra.

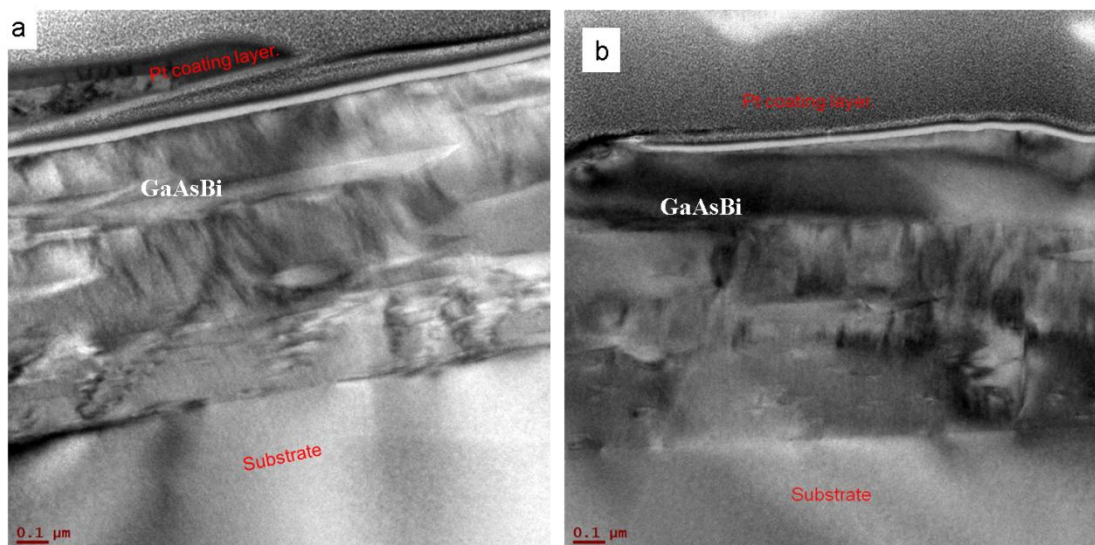


Figura 16: Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para a amostra $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ como crescida MS822 (a) e amostra com tratamento térmico MS822 LTA(b) (Lemine, 2014).

Para a amostra GaAsBi sem tratamento térmico (Figura 16a) o contraste de intensidade indica a diferença na composição e as linhas escuras na direção de crescimento indica camadas deslocadas da amostra. Depois do tratamento térmico há um contraste na direção de crescimento da amostra, possivelmente devido a um maior ordenamento na composição da estrutura, porém apesar do tratamento térmico se mantêm as falhas no empilhamento de materiais (Lemine, 2014).

Para verificar se houveram mudanças estruturais e analisar a cristalinidade das amostras, também foram realizadas medidas em um sistema de macro-Raman. Foram realizadas medidas com polarização, com geometrias notadas por $-z(x,y)z$, onde x refere-se à direção de polarização da radiação incidente e y à direção da polarização da radiação espalhada. Z e $-Z$ denotam as direções dos feixes espalhados e incidentes, respectivamente. Em nosso caso x e y podem assumir as direções $y = (110)$ e $x = (1-10)$. Para estruturas do tipo blenda de zinco o modo longitudinal óptico (LO) é permitido para a geometria $-z(y,y)z$, chamada de paralela, e proibido para $-z(x,y)z$, cruzada. A linha de excitação utilizada para as medidas foi 514,5 nm.

Uma vez que foi alinhado o campo elétrico da luz às direções dos planos atômicos o modo transversal óptico (TO) é sempre proibido devido à regra de seleção que vale apenas para materiais que apresentem ordenamento cristalino, por isso sua intensidade é sempre inferior. Em materiais desordenados as direções atômicas são aleatórias, o que faz com que sempre exista algum arranjo atômico coincidentemente alinhado com a direção de polarização. Então, em materiais com baixa qualidade

crystallográfica, espera-se que o modo LO do GaAs apareça para qualquer configuração de geometria de espalhamento.

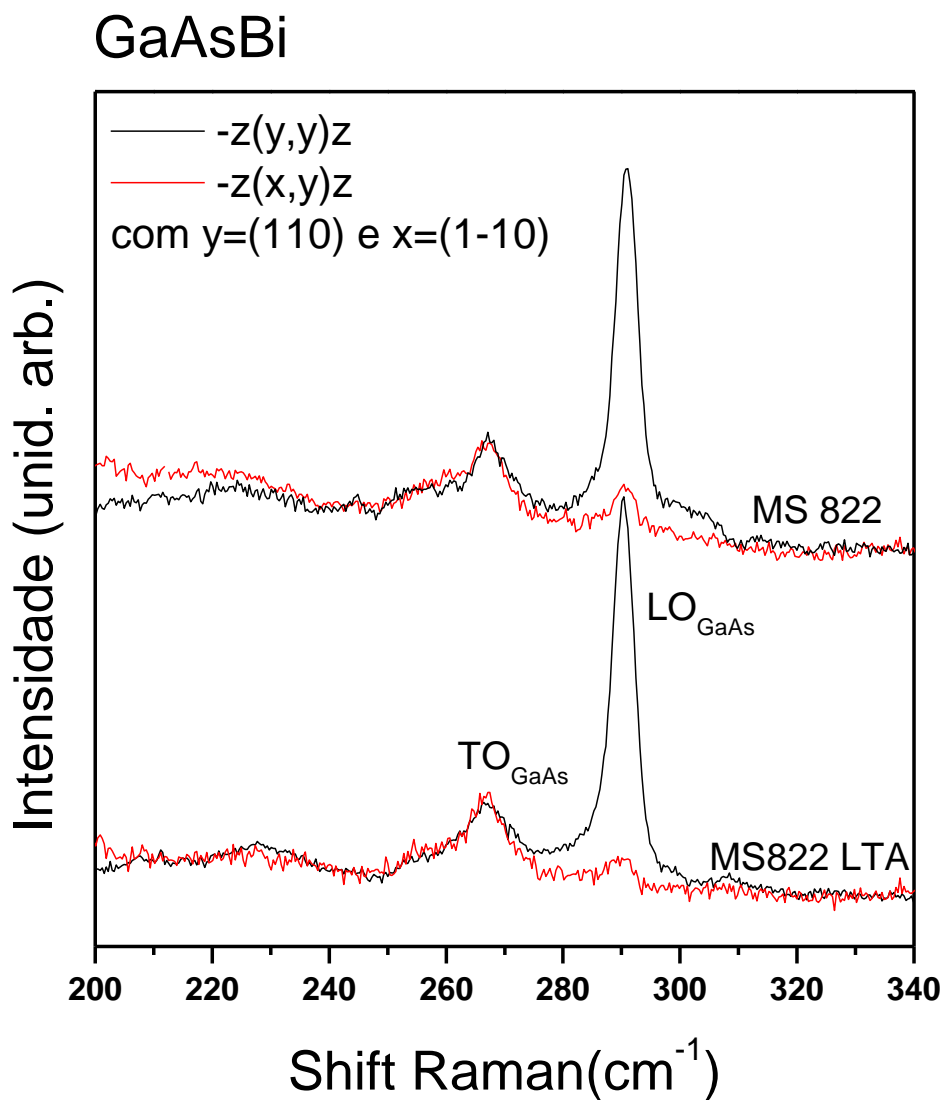


Figura 17: Shift Raman para as amostra MS822 as grown e MS822 LTA.

Assim as medidas realizadas mostram que tanto na amostra MS 822, quanto na amostra MS 822 LTA, a intensidade relativa do modo LO é suprimida para geometria $-z(x,y)z$, obedecendo a regra de seleção. Isso indica que as amostras apresentam boa qualidade cristalográfica e que a estrutura cristalina não é significativamente modificada pelo processo de tratamento térmico, uma vez que a regra de seleção também é seguida na amostra tratada.

Foi feito tratamento térmico nesta amostra com a finalidade de melhorar a qualidade óptica e diminuir a densidade de defeitos. Desta forma, foi realizado um estudo da localização de portadores nestas estruturas. Um espectro típico de PL deste sistema é ilustrado na Figura 18. Observe que para amostra MS 822 a intensidade de PL é aproximadamente três vezes menor quando comparada com a amostra MS 822 LTA.

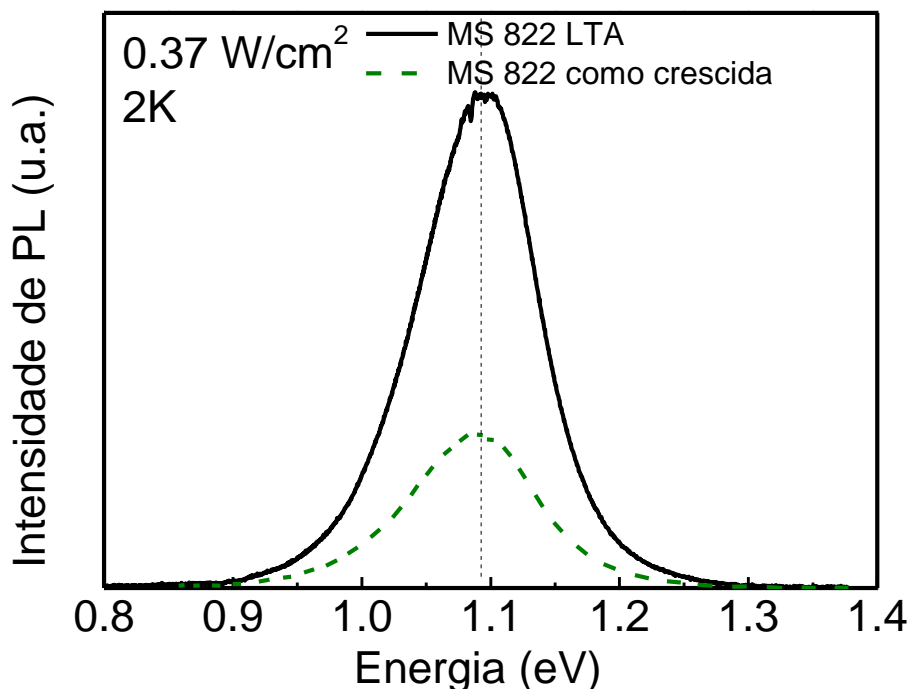


Figura 18: Espectro típico de PL para a amostra como crescida e a amostra com tratamento térmico em 2K e $0,37\text{W/cm}^2$.

A fim de entender melhor a origem física deste efeito foi realizado um estudo em função da temperatura.

Um espectro de PL em função da potência de excitação é ilustrado na Figura 19 para a amostra sem tratamento térmico e a LTA. É possível observar que há um pequeno deslocamento na posição de pico para o azul (*blueshift*) com o aumento da potência (deslocamento de aproximadamente 56 meV com o aumento da potência de 0,003 para 86,0 mW para a amostra LTA e de 61 meV para amostra sem tratamento térmico). Este deslocamento está associado à localização dos portadores por defeitos, pois para baixa potência os portadores não ocupam todos os estados localizados, e quando excitados com maior potência passam a ocupar estados antes não ocupados, até

que preencham todos estes possíveis estados localizados e passam a recombinar destes estados mais excitados.

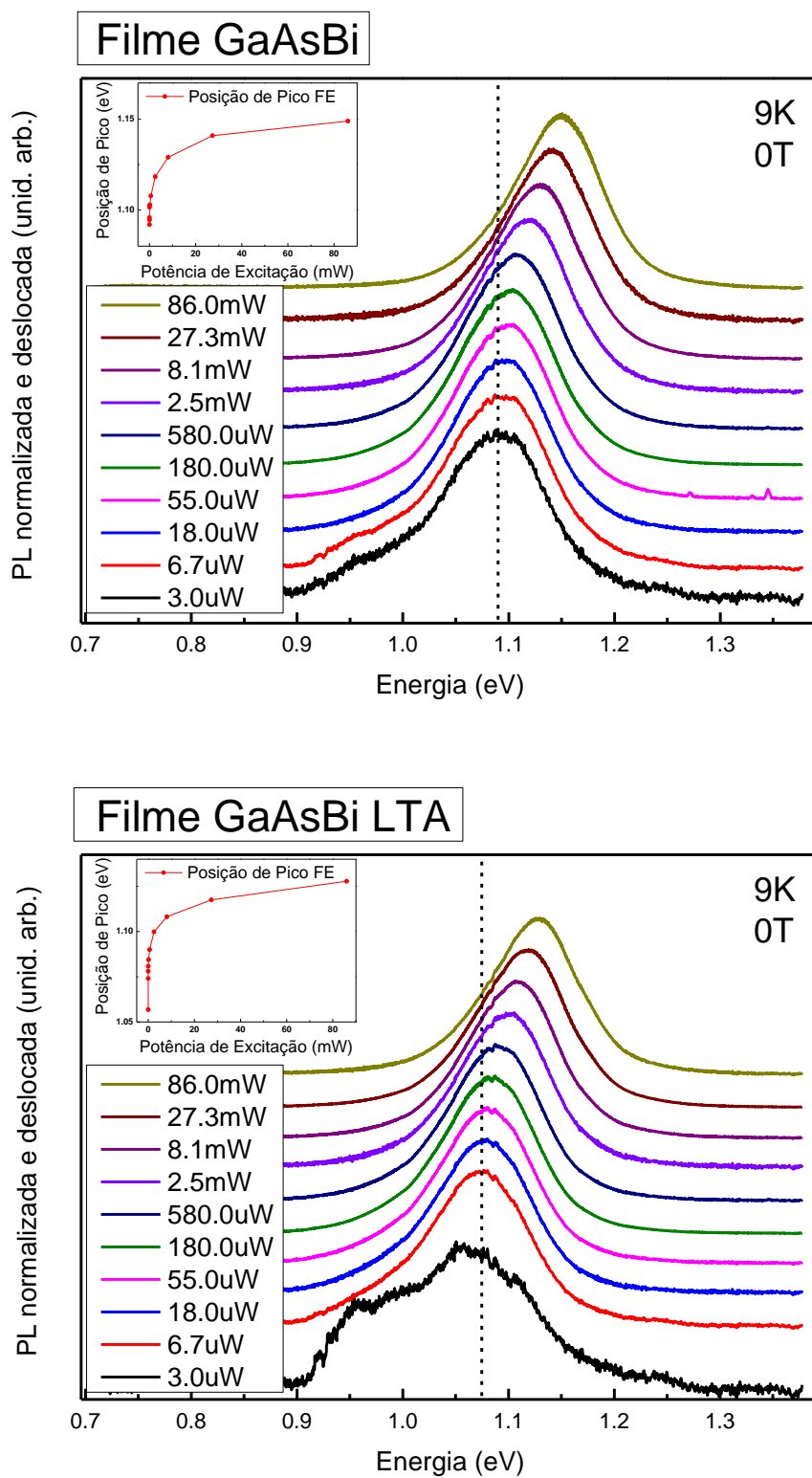


Figura 19: Espectro de PL para diferentes potências de excitação para a amostra sem tratamento térmico e a LTA.

Quando todos os estados localizados estão preenchidos não há mais deslocamento mesmo quando aumentamos ainda mais a potência, pois há uma saturação dos estados localizados. Não é esperado este deslocamento da posição de pico de emissão com a variação da potência em casos onde não há estados localizados.

Além disto, o espectro de PL em baixas temperaturas e baixa potência (Figura 19) não é simétrico, tanto para amostra MS 822 quanto para a amostra MS 822 LTA. Esta assimetria no lado de menor energia é provavelmente devido a recombinações excitônicas associadas à localização (*localized exciton* - LE) devido a desordens microscópicas presentes no material semiconductor (Morgam, 1965). E a emissão de maior energia é associada à emissão de éxcitons livres (*free exciton* - FE).

Os espectros de intensidade de PL em função da energia para diferentes temperaturas em 0T e $4,5\text{W}/\text{cm}^2$ para a amostra com tratamento térmico, está ilustrado na Figura 20.

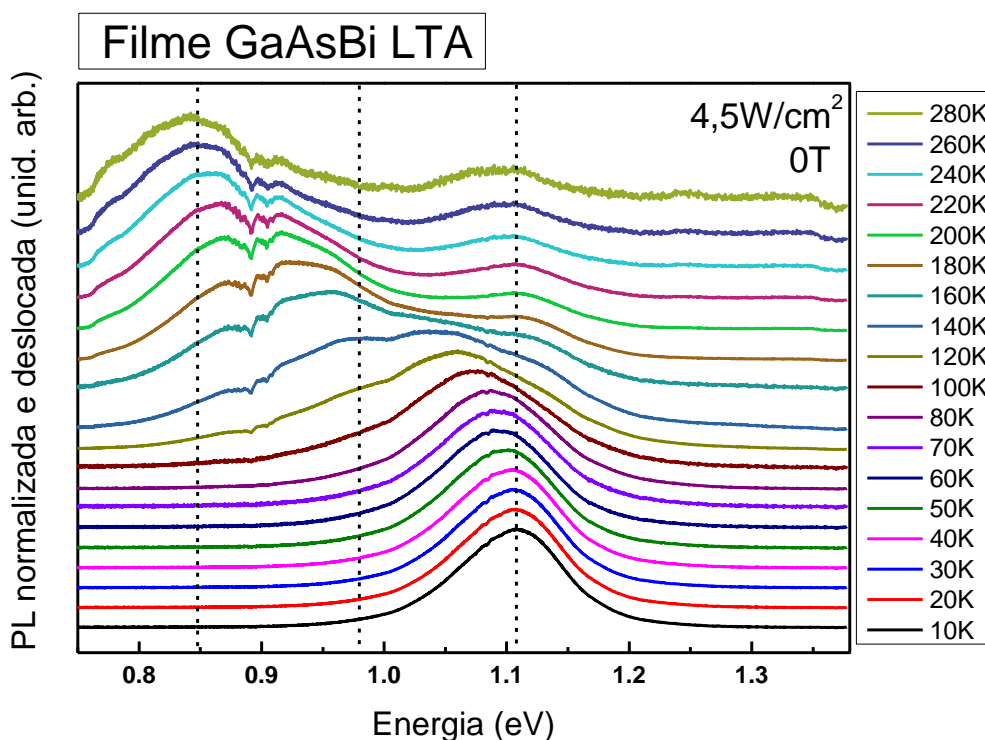


Figura 20: Os espectros de intensidade de PL em função da temperatura para a amostra com tratamento térmico em 0T e $4,5\text{W}/\text{cm}^2$ (9mW).

Observe que a curva do pico da banda versus temperatura apresenta comportamento anômalo que não pode ser explicado pelo modelo tradicional de Varshni (Figura 21).

Em particular, a curva da posição de pico em função da temperatura não pode ser explicada utilizando o modelo proposto por Varshni, pois há um desvio com relação este modelo e aparentemente em baixas temperaturas não apresenta uma curva típica para estas ligas, usualmente chamado de comportamento tipo S. Como já explicado anteriormente esta curva S pode ser definida como um comportamento anômalo da posição de pico em função da temperatura (*Redshift / Blueshift / Redshift*) este comportamento em baixas temperaturas é atribuído a localização de portadores por defeitos.

A origem desta localização pode ser atribuída a desordem da rede, formação de clusters, a composição ao longo da estrutura que pode variar, a rugosidade das interfaces e flutuação de potencial associada ao crescimento do GaBiAs a baixa temperatura (Shakfa, 2013).

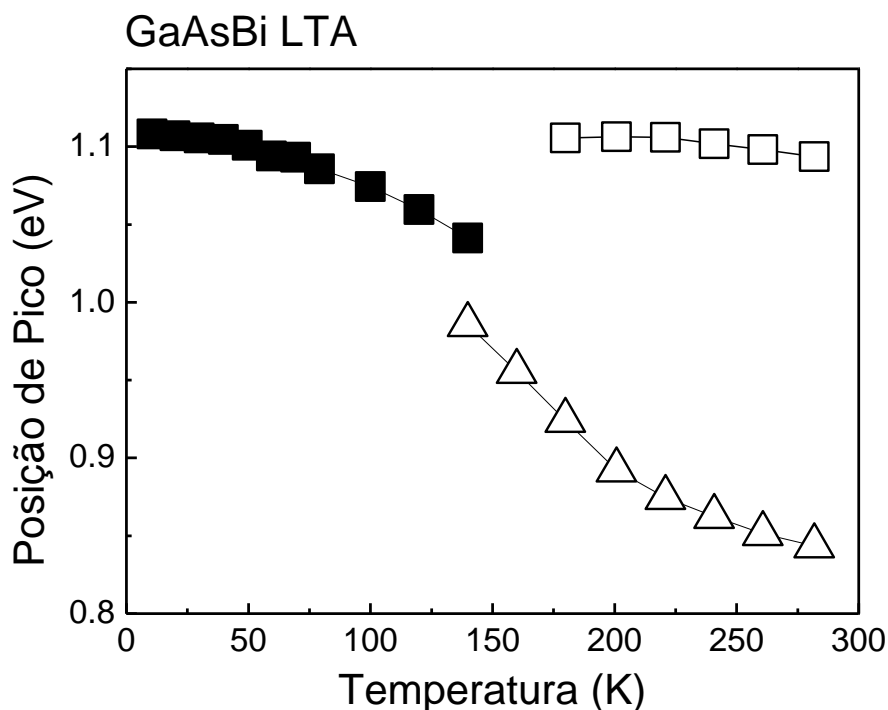


Figura 21: Posição em energia dos picos do espectro em função da temperatura para amostra com tratamento térmico.

Para a amostra sem tratamento térmico o comportamento é similar. Foram observados picos de emissão inferiores à diferença de energia que sugerem a presença de diferentes potenciais de localização, devido a distintos defeitos.

A fim de melhor compreender as propriedades dessas amostras, foram realizadas medidas de magneto-PL. A Figura 22 ilustra espectros de intensidade de PL em função

da energia em diferentes campos magnéticos (0, 3, 8 e 14 T) para a amostra sem tratamento térmico.

GaBiAs sem tratamento térmico

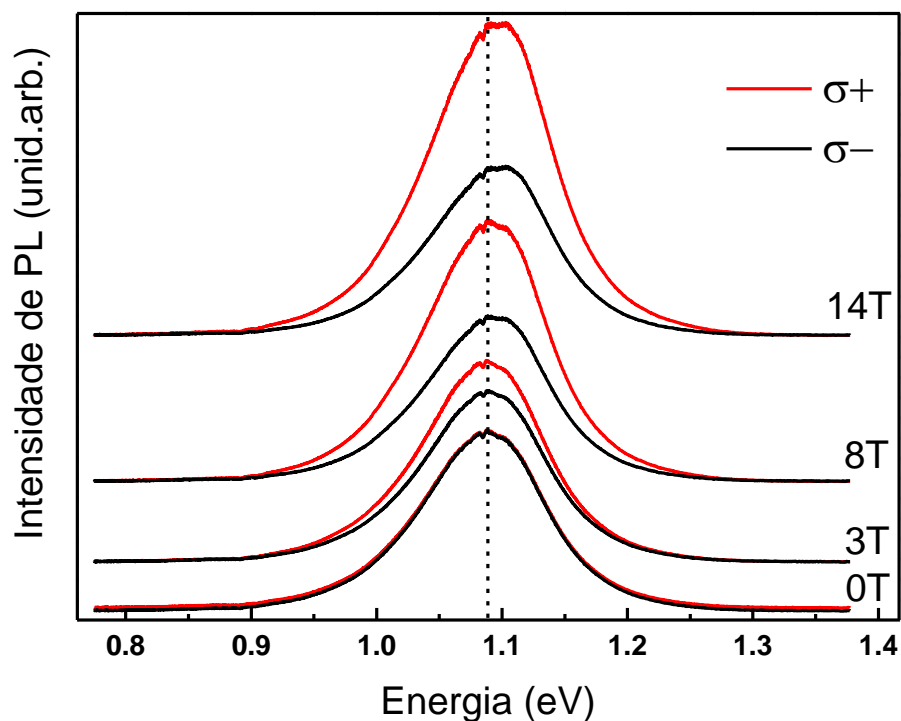


Figura 22: Espectro de intensidade de PL em função da energia em diferentes campos magnéticos 0, 3, 8 e 14 T para a amostra sem tratamento térmico.

O deslocamento diamagnético pode ser um importante meio de se comprovar a localização em éxcitons (Nash, 1989).

A partir dos dados de PL, podemos obter o deslocamento diamagnético, ΔE_{Diamag} , do material através da seguinte relação:

$$\Delta E_{Diamag} = E_B - E_0$$

Onde a E_0 é a posição de pico do espectro de PL em 0 T e E_B é a posições de pico com campo magnético.

A Figura 23 ilustra os espectros de intensidade de PL normalizada em 0 e 14 T para GaAsBi e GaAsBi LTA em 2 K. É possível observar que o deslocamento diamagnético é maior para a amostra GaAsBi LTA, indicando uma possível diminuição da localização de portadores por defeitos para amostra com tratamento térmico.

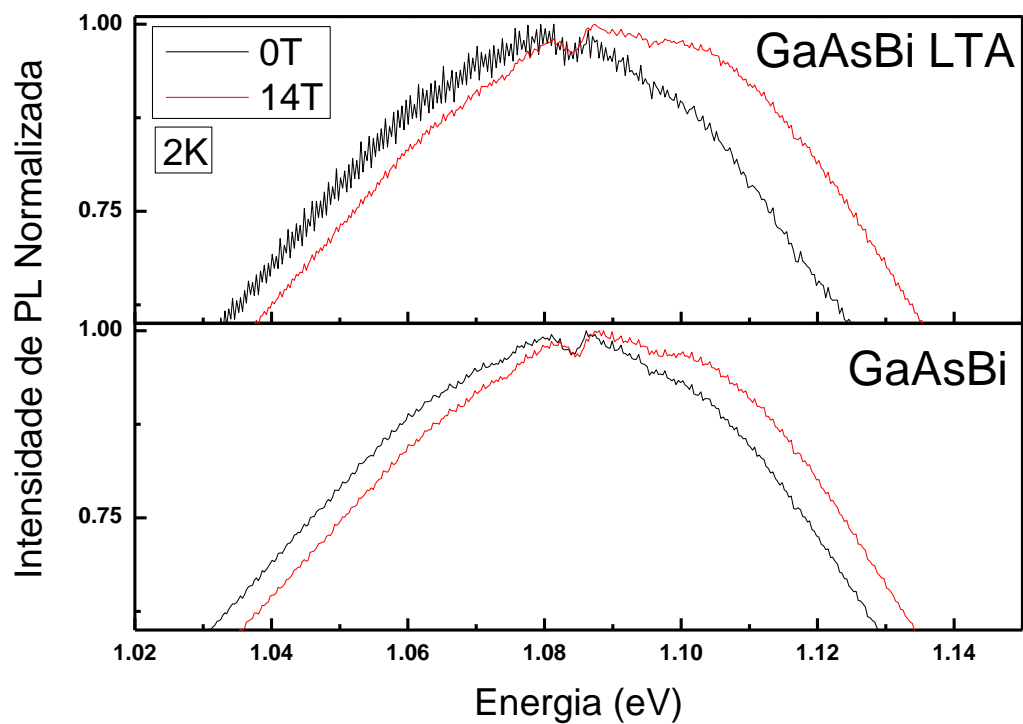


Figura 23: Espectros de intensidade de PL normalizada em 0 e 14 T para GaAsBi e GaAsBi LTA.

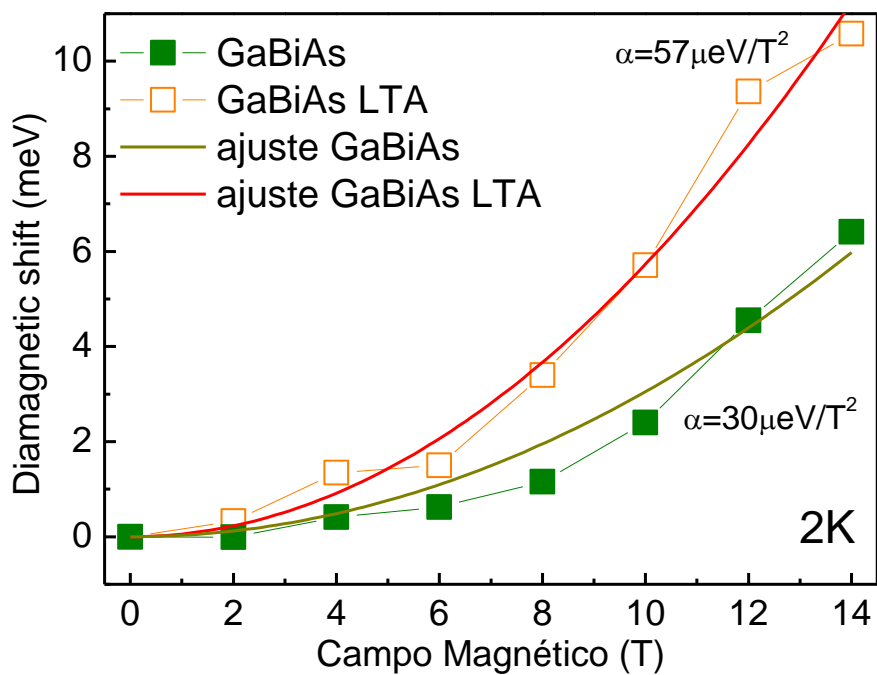


Figura 24: Deslocamento Diamagnético para a amostra com e sem tratada termicamente em 2K.

Foi obtido o deslocamento diamagnético em outros campos magnéticos (Figura 24). Observamos um aumento do deslocamento diamagnético para a amostra GaAsBi LTA com relação a amostra sem tratamento térmico (GaAsBi). Lembrando que o deslocamento diamagnético é proporcional ao B^2 encontramos o coeficiente diamagnético de $30 \mu eV/T^2$ para a amostra GaAsBi e de $57 \mu eV/T^2$ para a amostra GaAsBi LTA. Considerando que para o $GaBi_{0,03}As_{0,97}$ a massa reduzida do éxciton é de $0,08m_0$, onde m_0 é a massa do elétron em repouso, este resultado pode ser entendido com um aumento do raio excitônico de 15 nm da amostra GaAsBi para 28,5 nm da amostra GaAsBi LTA.

Este comportamento indica que o tratamento térmico reduz a localização de portador/éxciton devido a defeitos.

Como já mencionado o grau de polarização circular da emissão óptica (P) é obtido através da equação:

$$P = \frac{I_{\sigma+} - I_{\sigma-}}{I_{\sigma+} + I_{\sigma-}}$$

Onde $I_{\sigma+}$ é a intensidade integrada do espectro de PL de $\sigma+$ e $I_{\sigma-}$ é a intensidade integrada do espectro de PL de $\sigma-$. Observe a Figura 22, os espectros de intensidade de PL em função da energia em diferentes campos magnéticos (0, 3, 8 e 14 T). Para a amostra sem tratamento térmico a diferença entre a intensidade de PL dos espectros de $\sigma+$ e $\sigma-$ aumentam com o campo magnético logo, indicando um aumento da polarização com a elevação do campo. De forma geral, a polarização circular é maior que para filmes de GaAs não dopados. Esse resultado é consistente com trabalhos recentes na literatura que mostram um aumento considerável no fator g do elétron (Broderick, 2014) com a introdução de Bi, Mazzucato et al. por exemplo, mostra que o Fator-g para o Bulk 2.2% Bi é aproximadamente duas vezes o valor do GaAs atingindo de -0,81 a -0,68 de 100 a 300K (Mazzucato, 2013).

Além disto, o grau de polarização de spin do elétron é maior para amostra com tratamento térmico, apresentando um valor de 41% em 14 T (Figura 25). Esse aumento de polarização de spin, após realizarmos tratamento térmico, foi associado à redução da densidade de defeitos que deve resultar em um possível aumento no tempo de relaxação de spin nesses sistemas.

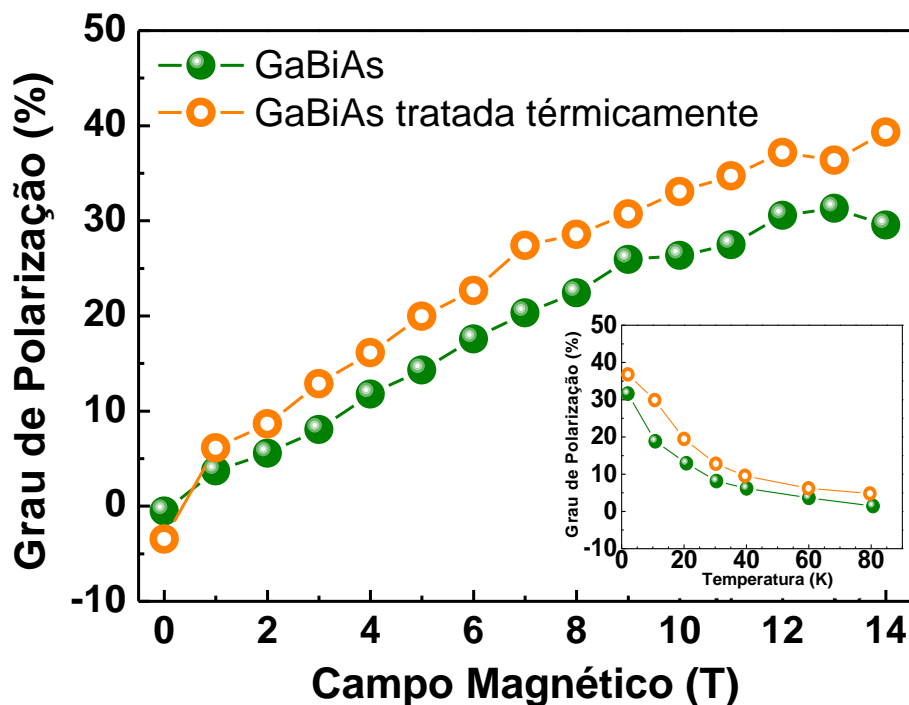


Figura 25: Grau de polarização em função do campo magnético para a amostra MS822 e MS822 LTA.

O grau de polarização de spin do elétron obtido para o filme de GaBiAs é de 41% para 14 T e 2 K, ou seja, muito maior do que o grau de polarização normalmente observada para filmes de GaAs não dopados nas mesmas condições experimentais. Como mencionado acima o aumento observado no grau de polarização em comparação com o GaAs é atribuído a alterações relacionadas com o Bi na estrutura de banda GaBiAs e a redução da densidade de defeitos após o tratamento térmico.

Observamos que após o tratamento térmico de 3 horas em temperatura de 200 °C há um significativo aumento na intensidade de PL e também no deslocamento diamagnético. Esse comportamento foi relacionado a uma redução nos estados de localização por defeitos. Observamos também um aumento no grau de polarização que foi associado à redução da densidade de defeitos após o tratamento térmico.

4.2.2 Poços Quânticos (QW) de GaBiAs

Como já mencionado anteriormente, estudamos amostras de QW de GaBiAs crescidas em orientação (001) e QW de 10nm de GaBiAs (amostra chamada como crescida ou *as grown*) com composição nominal de 3% de Bi. Foi estudada também uma amostra com tratamento térmico longo de recozimento a 200 °C (473 K) por 3 horas em ambiente de gás de nitrogênio em um forno tubular (chamada de 200° C LTA); e outra amostra com tratamento térmico rápido de 500 °C (773 K) (chamada de 500 °C RTA) e 700 °C (973 K) (chamada de 700 °C RTA) por 60 segundos em ambiente de gás de nitrogênio em um forno tubular.

Um espectro típico de intensidade de PL a baixa temperatura, 14K, e a potência de 7mW para amostra sem tratamento térmico é ilustrado na Figura 26.

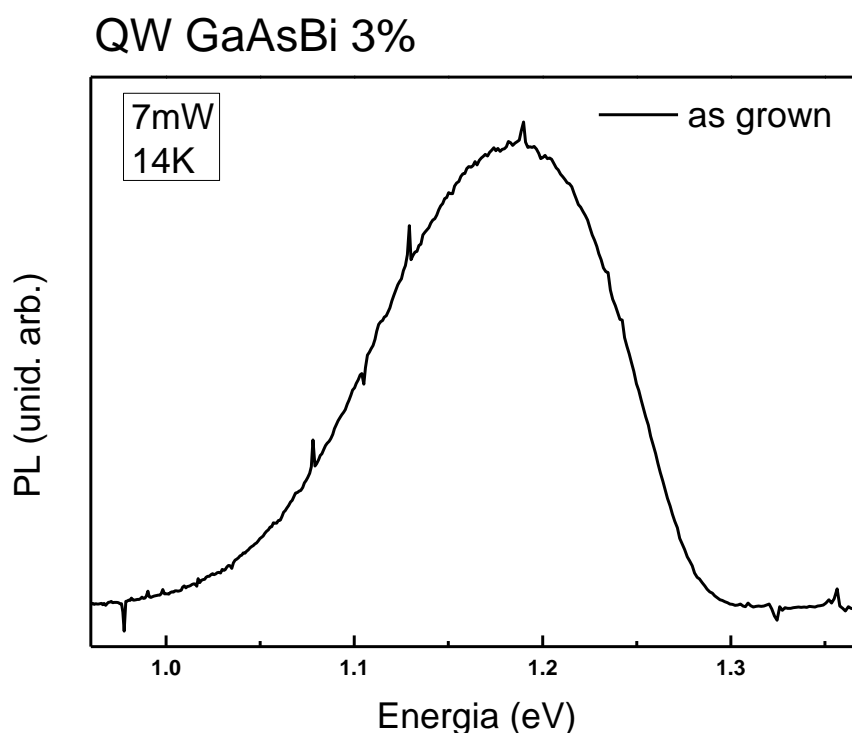


Figura 26: Espectro típico de intensidade de PL para amostra sem tratamento térmico.

Observe (Figura 26) que este espectro de PL não é simétrico. Como já mencionado anteriormente, esta assimetria em menor energia, provavelmente, é devido a recombinações de éxcitons localizados por desordens microscópicas presentes na amostra (Morgan, 1965).

O tratamento térmico resulta em um aumento de intensidade no espectro de PL quando comparada com a amostra sem o tratamento térmico (Figura 27).

Para a amostra com tratamento térmico de 200 °C a 180 minutos observamos um aumento de 2,6 na intensidade de PL. Para amostra com tratamento térmico de 500 °C a 60 segundos o aumento é ainda maior, de aproximadamente 5 vezes a intensidade de PL do espectro da amostra como crescida, para a amostra com tratamento térmico de 700 °C a 60 segundos o aumento há uma diminuição de intensidade de PL indicando uma diminuição de recombinação radiativa por isto este tratamento térmico não é indicado devido a diminuição de eficiência óptica. Estudos indicam que tratamento térmico a temperaturas acima de 550 °C, para amostras de QW de GaAsBi, ocorre degradação da interface do QW (Grant, 2014) aumentando assim processos não radiativos. Assim não foi continuado o estudo da amostra com tratamento térmico de 700 °C RTA.

Além disto, na largura meio altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) do espectro não há significativa variação entre as amostras (FWHM de 149,7 meV para amostra 500 °C RTA, de 147,8 meV para amostra 200 °C LTA e de 147,1 meV para amostra sem tratamento) é esperado que com o tratamento térmico haja uma diminuição da largura meio altura, pois se espera que o tratamento térmico possa diminuir defeitos e possíveis tensões na amostra, fazendo com que ocorra uma melhor definição do pico de PL. Porém, não observamos uma variação significativa devido ao tratamento térmico na FWHM dos espectros em uma temperatura de 14 K a 7 mW.

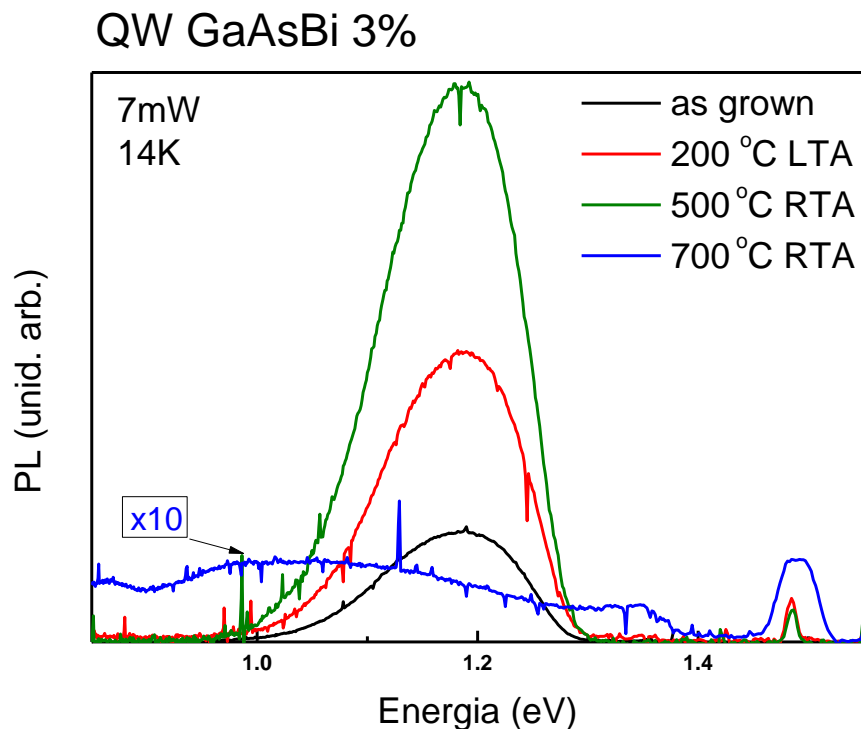


Figura 27: Espectro de PL em função da energia para as amostras: sem tratamento térmico, longo tratamento térmico a 200 °C e com rápido tratamento térmico a 500 °C e 700 °C

Realizamos também um estudo da emissão em função da potência para baixas temperaturas (Figura 28). Observamos que para todas as amostras um *blueshift* do pico de emissão com aumento da potência. Este deslocamento é uma evidência de localização de éxcitons por defeitos, como já discutido anteriormente. A emissão de menor energia é atribuída à recombinações de éxciton que estão em estados localizados (LE) e a emissão de maior energia é atribuída à recombinações de éxciton delocalizados (FE). Com o aumento da potência a emissão que tem maior contribuição para o espectro de PL é a de maior energia atribuída à emissão de éxciton livres (FE).

Um comportamento semelhante é observado para as amostras com tratamento térmico. Observe a Figura 29 que há um *blue shift* para a posição de pico com aumento da potência.

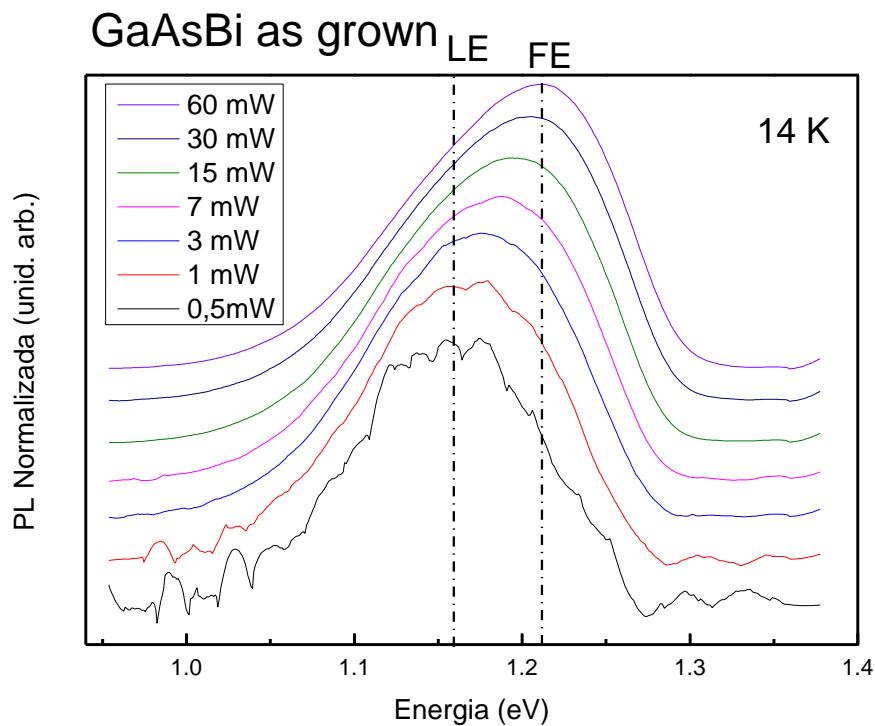


Figura 28: Espectros deslocados de Intensidade de PL Normalizada para diferentes potências de excitação para a amostra como crescida.

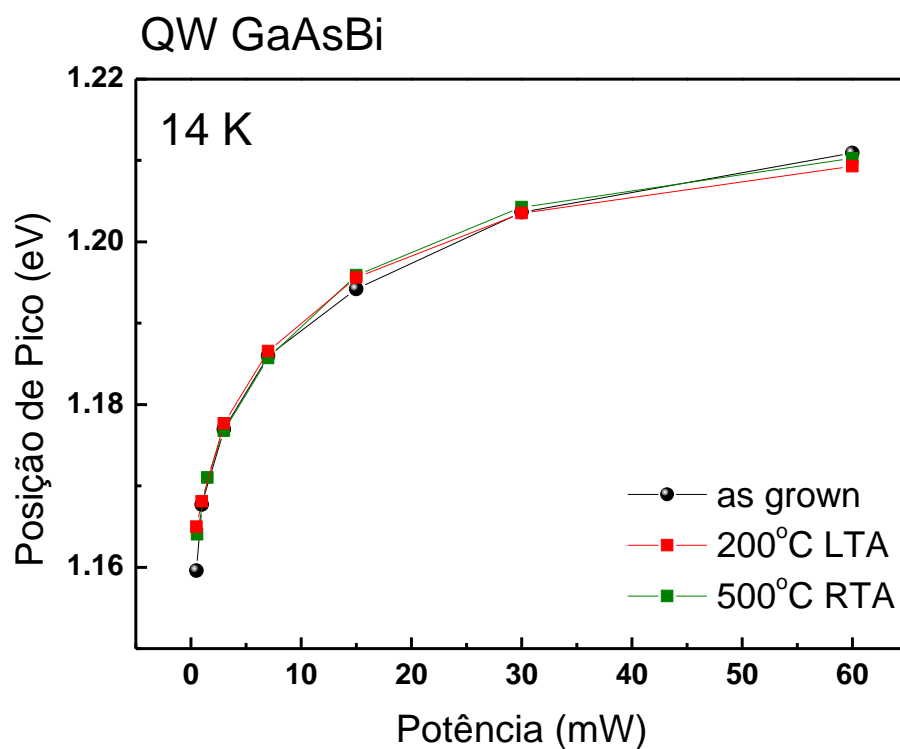


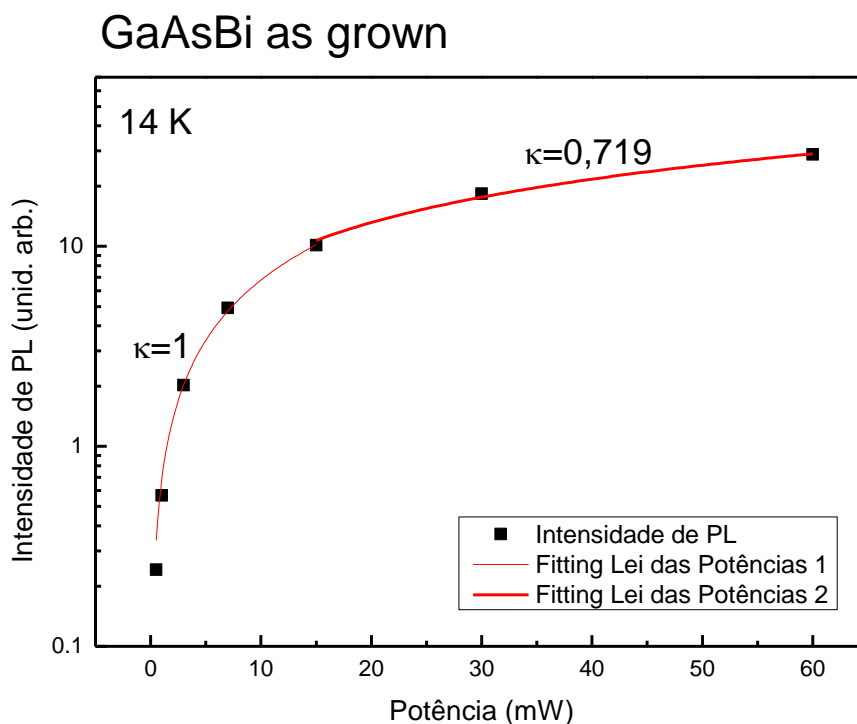
Figura 29: Ilustração de como a posição de pico varia com a potência para as amostras as grown, 500 °C RTA e 200 °C LTA em baixa temperatura.

A fim de entender o caráter da recombinação foram analisados os dados de intensidade integrada de PL (I_{PL}) em função da potência de excitação (P_{exc}) utilizando a lei das potências. A intensidade integrada de PL se desenvolve quase linearmente com o aumento da intensidade de excitação e se torna sublinear para potência de excitação muito alta.

O ajuste utilizado, linhas vermelhas da Figura 30, foi a lei das potências: (Zhongying, 1987; Shakfa, 2013; Kudrawiec, 2009; Yoshimoto, 2013)

$$I_{PL}(P) = \beta P_{exc}^{\kappa}$$

Neste ajuste o expoente κ tem os seguintes valores: $\kappa=1$ para recombinações excitônicas predominância de recombinações radiativas e $\kappa=2$ para recombinações de portadores livres, predominância de recombinações não-radiativas (Zhongying, 1987).



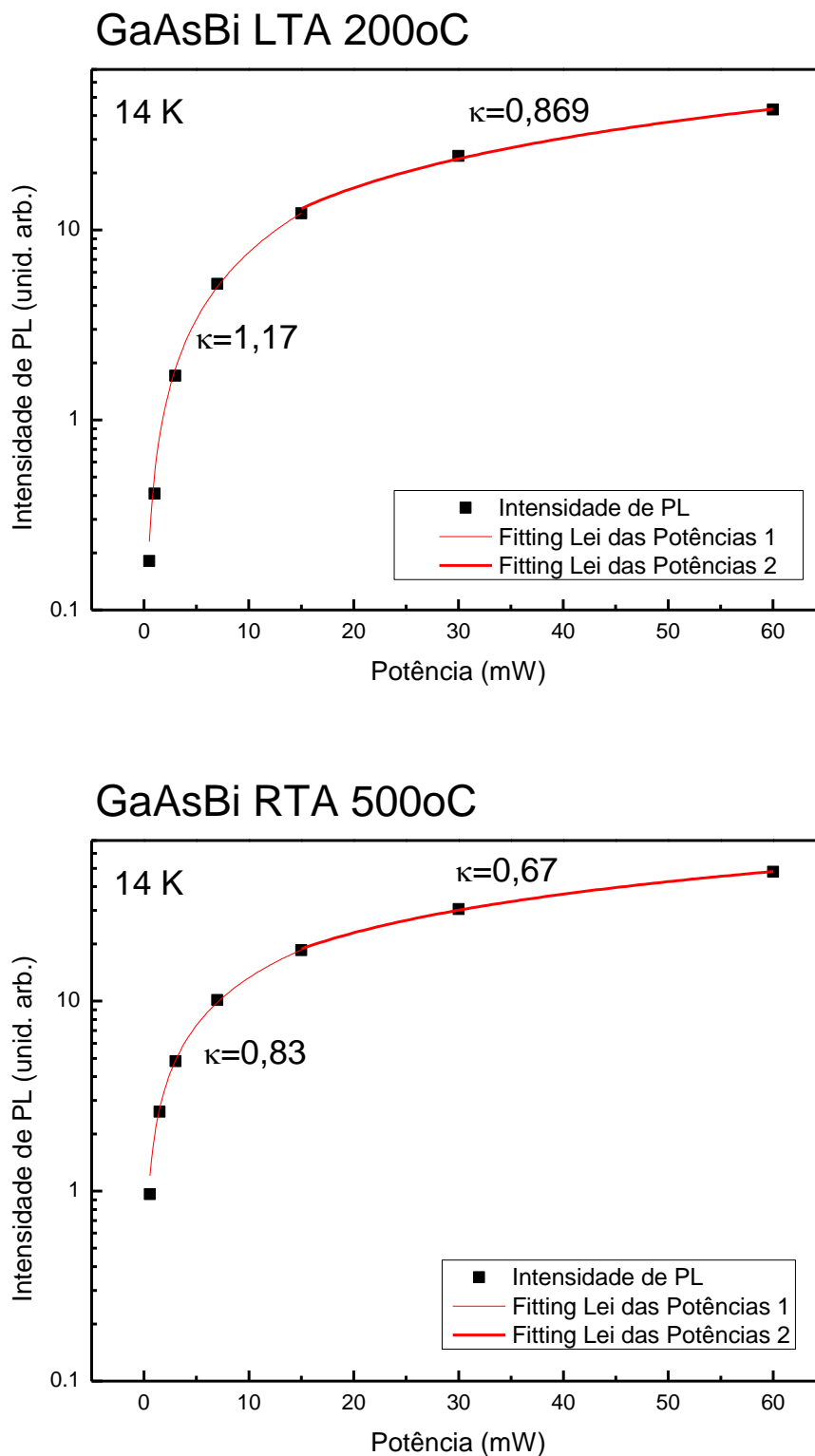


Figura 30: Intensidade Integrada de PL em função da potência de excitação.

Diante desta interpretação podemos assumir que a emissão de PL para estas amostras apresenta caráter excitônico. (Shakfa, 2013; Kudrawiec, 2009; Yoshimoto, 2013)

Observe que o ajuste foi dividido em duas regiões, a primeira $\kappa_1 = 1,0; 1,17$ e $0,83$ e a segunda $\kappa_2 = 0,719; 0,869$ e $0,67$ para as amostras como crescida, LTA 200 °C e RTA 500 °C respectivamente.

Na primeira região para as amostras com $\kappa \approx 1$, podemos atribuir a possível dominação de recombinações de e-h armadilhados nos estados localizados. Já para a segunda região, em potências iguais ou superiores a 15 mW, há uma redução em κ que pode indicar um efeito no aumento do processo de captura nos estados de defeitos assim que os portadores se tornam delocalizados e mais móveis ou até mesmo um tratamento térmico local da amostra. Estas observações são uma evidência do caráter de emissão excitônica.

Para a amostra RTA 500 °C o κ é mais baixo que em todas as outras amostras tanto a como crescida quanto a com tratamento térmico LTA 220 °C. Na primeira região $\kappa_1 = 0,83$ uma possível explicação indica que devido ao tratamento térmico há uma delocalização dos portadores podendo ocorrer, portanto, maior contribuição de recombinações de portadores mais móveis.

Em ambas as regiões o $\kappa \approx 1$ (levemente menor ou maior que 1), indicando dominância de processos de recombinações radiativas.

Com o objetivo de entender o comportamento destes portadores foi feito um estudo da FWHM em função da potência (Figura 31). Observamos um aumento na FWHM com o aumento da potência, isto é esperado já que os níveis de defeitos, geram uma banda no espectro de PL de menor energia, possuem um número finito de estados que podem ser totalmente preenchidos em altas densidades de excitação. Assim, com o aumento da potência há uma saturação dos estados dos defeitos e nesta situação domina a contribuição da transição excitônica interbanda no QW (Mazur, 2013).

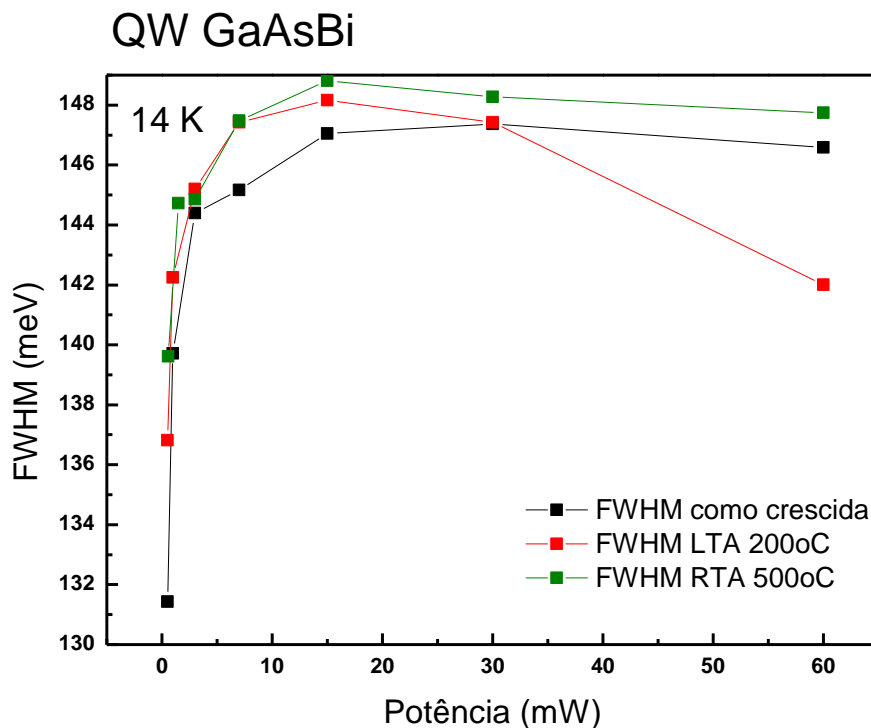


Figura 31: Largura meio altura (FWHM) dos espectros em função da potência de excitação para as amostras como crescida, 500° C RTA e 200° C LTA em 14K.

Além disto, foi realizado um estudo de posição de pico de PL em função da temperatura (Figura 32). Observamos que não há mudança na posição de pico de emissão em função da temperatura devido ao processo de tratamento térmico e também que as amostras não apresentam o comportamento usual de formato de S previamente já explicado, típico destas estruturas que é ocasionado devido a estados localizados. A posição de pico apresenta um comportamento monotônico de *redshift* com o aumento da temperatura. A fim de entender o motivo deste comportamento fizemos um gráfico comparando o espectro de PL para a amostra como crescida a 14 e 200 K (Figura 33). Nota-se uma maior contribuição em 200 K da banda de mais baixa energia. A provável explicação será analisada a seguir com o estudo da FWHM destes espectros (Figura 34).

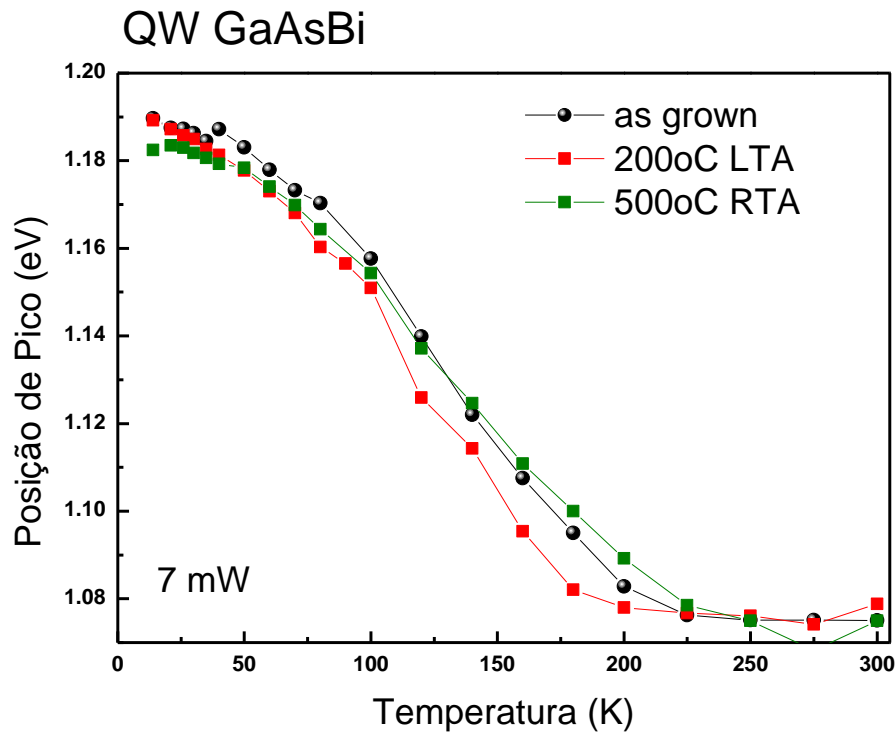


Figura 32: Posição de Pico em função da Temperatura para as amostras as grown, 500° C RTA e 200° C LTA em 7mW.

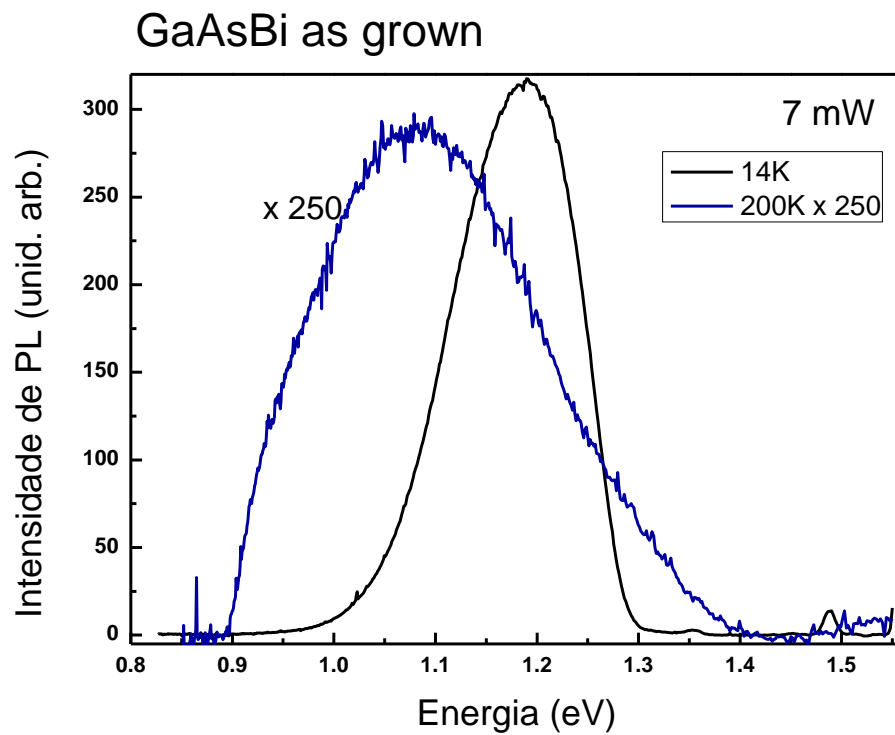


Figura 33: Espectro de intensidade de PL em função da energia para a amostra como crescida em 14 e 200K.

O estudo da FWHM função da temperatura para as amostras como crescida, 500 °C RTA e 200 °C LTA em 7 mW está apresentado na Figura 34. Observe que a FWHM aumenta com a temperatura.

Reportou-se na literatura que o comportamento da FWHM apresenta uma correlação com a curva tipo S da posição de pico versus temperatura (Rubel, 2005). Em geral o gráfico de FWHM apresenta um máximo para temperatura em queo pico de PL apresenta um comportamento anômalo. Em nosso caso, a FWHM do QW 3% de GaAsBi (Figura 34), há apenas o aumento de FWHM com a temperatura e não é possível observar o um máximo que poderia ocorrer para temperaturas acima da temperatura ambiente. Assim o comportamento anômalo em forma de S no gráfico da posição da emissão também pode ocorrer em temperaturas mais altas, como já observado no gráfico de posição de pico em função da temperatura para as amostras como crescida, 500 °C RTA e 200 °C LTA em 7 mW (Figura 32). Um comportamento similar foi observado em medidas de PL em função a temperatura até 600 K para nitretos estudados na tese “*Study of III-V nanostructures on GaP for lasing emission on Si*” apresentada por Cédric Robert em 2013.

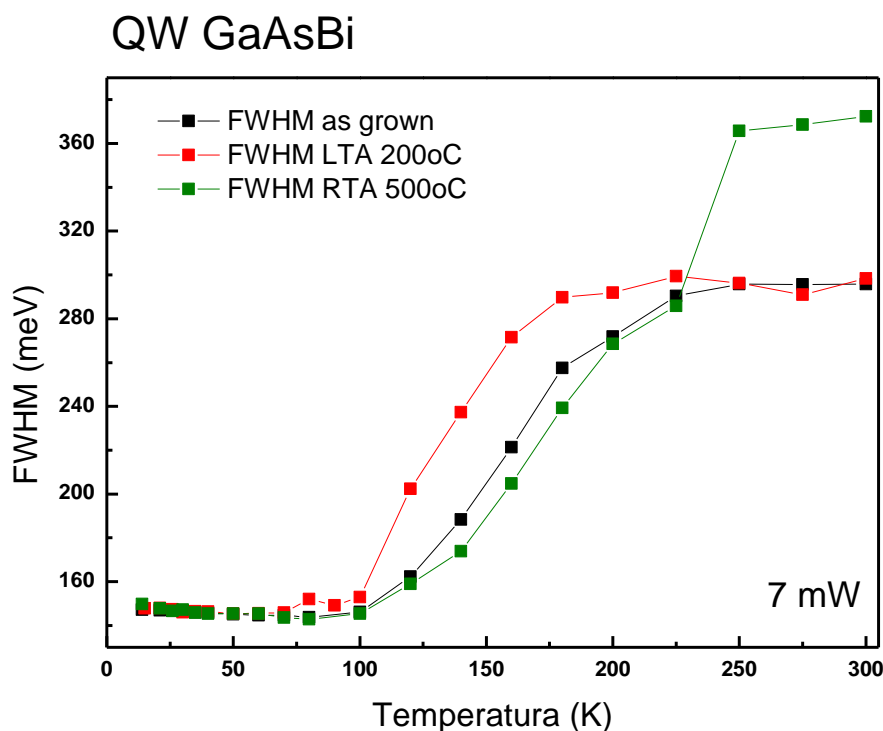


Figura 34: Largura meio altura dos espectros em função da temperatura para as amostras as grown, 500 °C RTA e 200 °C LTA em 7mW.

Podemos concluir deste estudo em função da temperatura que há uma forte localização de portadores nesta amostra mesmo nesta condição de excitação e em temperatura ambiente.

É interessante observar que para a amostra 200 °C LTA apresenta um deslocamento do mínimo da curva tipo S para baixa energia, *redshift* (Figura 32) ocasionado pelo tratamento térmico como já reportado pela literatura (Rubel, 2005). Porém, para o tratamento térmico de 500 °C RTA não gera uma variação significativa com relação à amostra sem tratamento térmico. O resultado indica que o tratamento térmico em 500 °C RTA não é apropriado para redução na densidade de defeitos.

Esta análise foi complementada por um estudo de magneto-fotoluminescência nessas amostras. O deslocamento magnético encontra-se ilustrado na Figura 35 para as amostras como crescida, 500 °C RTA e 200 °C LTA com potência de excitação de 20 mW.

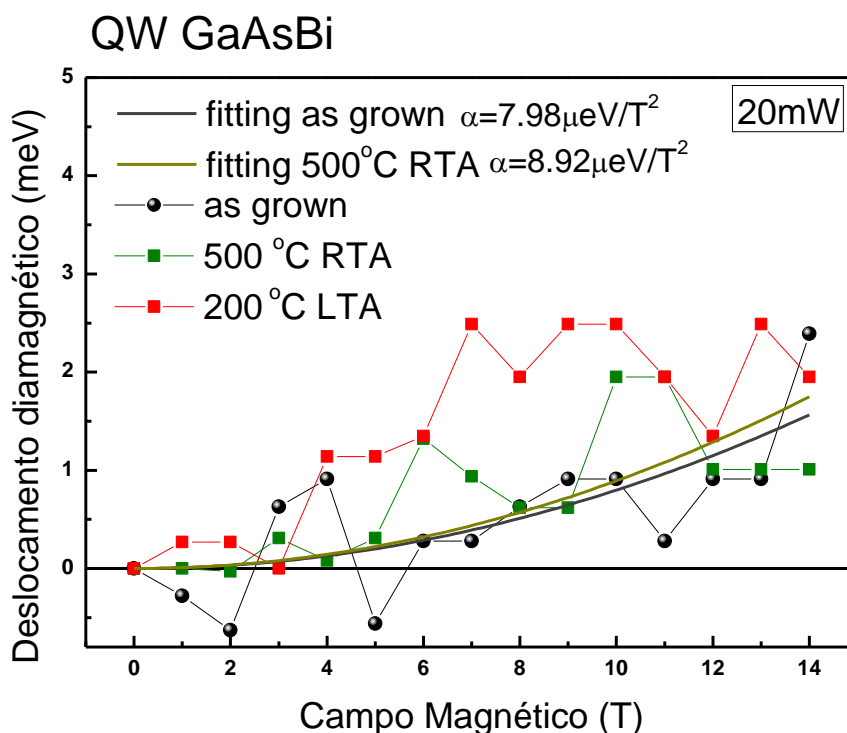


Figura 35: Deslocamento Diamagnético em 20 mW para as amostras as grown, 500 °C RTA e 200 °C LTA.

É interessante observar que o aumento do deslocamento diamagnético é muito baixo comparado com amostra de GaAs, por exemplo. Isto é um forte indício de efeito de localização dos portadores.

Note que para a amostra 200 °C LTA o deslocamento diamagnético é levemente maior, porém mesmo não havendo uma significativa mudança observada no deslocamento diamagnético com o tratamento térmico, como observado em trabalhos recentes com filmes de GaAsBi (Carvalho, 2014), há uma evidência que o tratamento térmico diminui efeitos de possíveis tensões na amostra e provavelmente possa diminuir estados que localizam o portador ou éxciton.

Os resultados obtidos com as amostras de QWs de GaAsBi o deslocamento diamagnético relativamente baixo observado nos QWs de GaAsBi indicam uma forte localização dos estados que deve estar associada a uma grande densidade de defeitos nessas amostras. Observa-se uma pequena diminuição destes defeitos quando é feito o longo tratamento térmico (amostra 200 °C LTA), porém devido a grande densidade de defeito este tratamento térmico não parece ser significativo.

Foi estimado um valor para raio excitônico, consideramos neste cálculo a massa reduzida do éxciton para o $\text{GaBi}_{0,03}\text{As}_{0,97}$ é de $0,08m_0$. O coeficiente diamagnético aproximado para a amostra sem tratamento térmico é de $7.98 \mu\text{eV}/T^2$ e para a amostra 500 °C RTA e 200 °C LTA foi estimado mesmo considerando sua incerteza. Para a amostra como crescida o raio excitônico foi de aproximadamente 5.3 nm, para a amostra RTA foi de 5.6 nm e para a amostra LTA foi de aproximadamente 7.5 nm. Mesmo considerando a incerteza é notado que este resultado indica um ligeiro aumento do raio excitônico para as amostras tratadas termicamente em acordo com as amostra de filme de GaAsBi anteriormente já apresentadas. Comparando os valores obtidos entre o QW e o filme de GaAsBi, observamos que o raio excitônico no poço quântico é menor que o raio para o filme indicando um maior efeito de localização nos QWs.

5 – Diodo de Tunelamento Ressonante

5.1 Introdução

Os primeiros estudos em estruturas de duplas barreiras foram realizados por Chan, Esaki e Tsu em 1974. Desde então o uso de heteroestruturas semicondutoras de dupla-barreira ou diodos de tunelamento ressonante (DTR) são interessantes devido à física fundamental envolvida nestas heteroestruturas e também a propostas tecnológicas de aplicação destes dispositivos em estruturas eletro ópticas, osciladores de alta frequência, filtros de spin e etc.

Um DTR, ilustrado na Figura 36, consiste de um poço quântico (QW - *quantum well*), não dopado, inserido entre duas barreiras de potencial também não dopadas, e com camadas fortemente dopadas em suas extremidades denominadas contato (contato emissor e coletor) (Mizuta, 1995). Estes contatos são responsáveis pela geração de portadores a serem transportados através da estrutura. Como as camadas de contato são fortemente dopadas, geralmente é crescida uma camada de GaAs não dopada entre os contatos e a barreira, com a finalidade de impedir a difusão de impurezas do contato para as barreiras ou poço, chamada de camada espaçante.

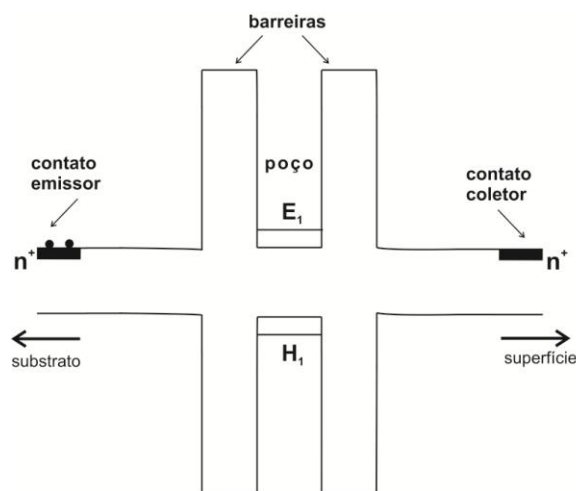


Figura 36: Exemplo de diodo de tunelamento ressonante com dopagem do tipo n – i – n.

Quando um portador encontra uma barreira de potencial existe a probabilidade desta partícula quântica atravessar esta região que, do ponto de vista da mecânica clássica, é região energeticamente proibida. Este fenômeno de transmissão é chamado

de efeito túnel ou tunelamento e é uma consequência das propriedades ondulatórias da matéria.

Quando adicionamos uma segunda barreira mantendo uma separação entre elas na ordem do comprimento de onda de De Broglie, a probabilidade de transmissão apresenta um máximo bem definido para partículas com determinadas energias. Este fenômeno é conhecido como tunelamento ressonante e foi proposto pela primeira vez no trabalho de Tsu e Esaki (1973). Este fenômeno ocorrerá quando a energia da partícula corresponder a energia dos autoestados quase-ligados do QW, formado pela dupla barreira (Mizuta, 1995).

Para investigar efeitos de spin faremos estudo da dinâmica de transporte e recombinação de portadores nesses dispositivos.

Mesmo sem aplicação da tensão há uma pequena probabilidade de o elétron atravessar a barreira de potencial, mas essa taxa pode ser aumentada consideravelmente aplicando-se uma diferença de potencial no dispositivo. A tensão externa deforma o perfil de potencial e pode ser usada para controlar o alinhamento entre a energia de Fermi dos estados emissor e a energia dos estados quase-ligados no QW.

O campo elétrico resultante da aplicação da tensão na estrutura gera um perfil de potencial no formato de um poço triangular (da camada espaçante) com presença de níveis de energia quantizados próximos a barreira, onde tendem a acumular portadores. Assim esta região é também conhecida como camada de acumulação. Quanto menor energia neste poço triangular maior a localização e os portadores criam um gás bidimensional (2D).

Há um grande aumento na probabilidade de transmissão de portadores através das barreiras quando a tensão externa aplicada é suficiente para igualar a energia dos portadores no contato a um nível de energia quantizada do poço quântico.

Em um DTR o tunelamento para o interior do poço quântico pode ocorrer de duas maneiras: (I) tunelamento 3D-2D, no qual os portadores da região do contato 3D tunelam para os estados quantizados no poço (2D) e no caso de um DTR ideal este tunelamento é dito balístico um tunelamento coerente, onde não há qualquer espalhamento inelástico do portador, ou (II) tunelamento através da camada de acumulação 2D-2D, quando os portadores acumulados nos estados discretos do poço triangular tem a mesma energia que os níveis confinados no QW.

Uma vez dentro do poço, os portadores podem seguir alguns caminhos: tunelar através da segunda barreira para fora do poço ou relaxar para níveis de energia

inferiores antes de eventualmente tunelarem para fora do poço e/ou no caso onde há os dois portadores livres na estrutura pode ocorrer recombinação radiativa e assim haver luminescência.

Com o aumento de voltagem (Figura 37b) na tensão V_1 o nível confinado E_1 do QW se alinha com o nível de Fermi do emissor, nestes dispositivos a corrente flui do eletrodo emissor até o eletrodo coletor ou receptor, e começa a fluir corrente de tunelamento, pois a energia dos portadores do contato emissor é igual à energia do estado confinado no QW, esta é a condição de tunelamento ressonante 3D-2D. Na condição ilustrada pela Figura 37c a corrente continua a fluir com o aumento da tensão e os portadores do estado confinado da camada de acumulação passa a contribuir para a corrente de tunelamento, pois os níveis do poço triangular se alinham com os estados ligados do QW, este tunelamento é do tipo 2D-2D.

Na Figura 37d sob a tensão V_3 é o pico máximo da ressonância, o máximo fluxo de elétrons. E quando o nível energético do fundo da banda de condução do contato e/ou o nível do poço triangular sair do alinhamento com os estados ligados do QW, a partir daí ao aplicarmos uma tensão mais alta à corrente vai à praticamente zero, pois os elétrons não podem mais satisfazer a condição do momento e energia do tunelamento. Este caso é chamado de resistência diferencial negativa (NDR- *Negative Differential Resistance*).

Se houver outro estado ressonante com maior energia o processo volta a repetir, aumentando ainda mais a voltagem (Mizuta, 1995). Assim cada pico da curva característica de corrente versus tensão ($I(V)$) corresponde a um nível de tunelamento dentro do QW e cai abruptamente para zero após o sistema sair da condição de ressonância.

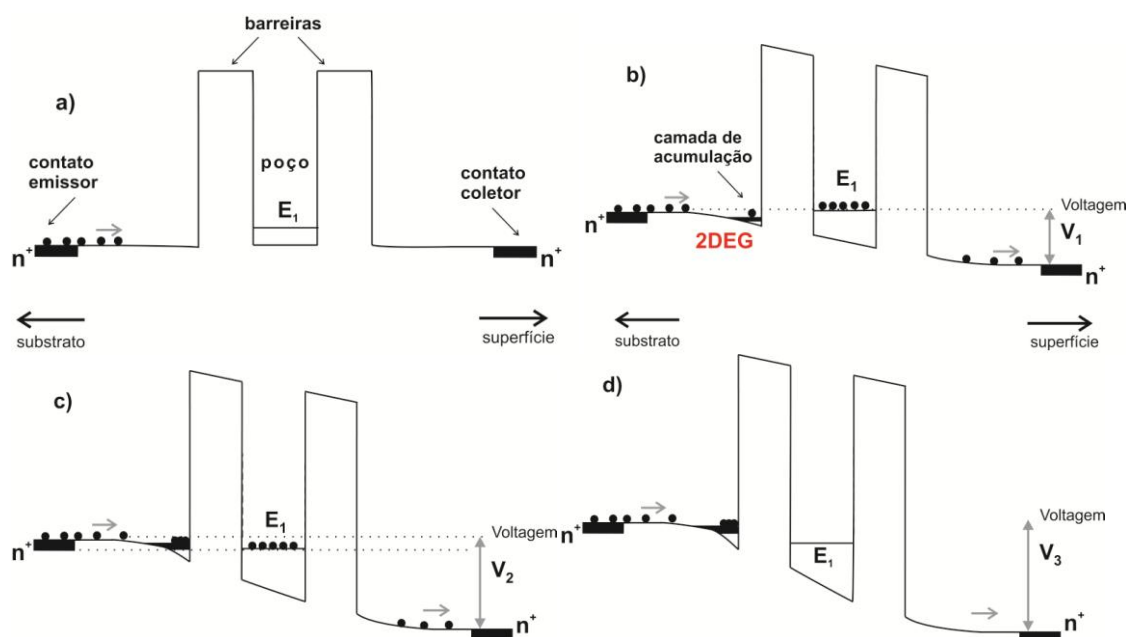


Figura 37: Banda de condução de uma barreira dupla de um diodo de tunelamento ressonante para quatro situações de campo elétrico aplicado (a) Em tensão zero ($V=0$), (b) início do tunelamento (c) em ressonância (d) saindo da ressonância. Adaptada (Mizuta, 1995).

Contudo em casos reais além do tunelamento coerente existem também os processos de tunelamento incoerente.

A curva característica $I(V)$ no caso do tunelamento coerente deverá existir um único pico que corresponde ao alinhamento de todos os níveis de Landau do contato com os do QW. No entanto, para muitas amostras, observamos vários picos de corrente após o pico principal, pois o tunelamento ressonante nem sempre é coerente. No tunelamento incoerente não há conservação do momento dos portadores, pois este processo envolve a interação destes portadores com fônons acústicos ou ópticos, impurezas ou defeitos e rugosidade de interfaces, por exemplo. Desta forma, devido a estes processos, há um aumento na largura de linha dos estados de tunelamento ressonantes envolvidos, de modo que a curva $I(V)$ perde suas características lineares, o pico se alarga e ainda há uma corrente na região após a ressonância, assim não há uma abrupta queda de corrente após a ressonância.

A corrente de tunelamento ressonante através de uma estrutura de barreira dupla depende basicamente da tensão externa aplicada. Desta forma o DTR possibilita selecionar, através da tensão aplicada ao dispositivo, o estado ressonante através do qual o transporte ocorre. Esta seleção dos estados ressonantes de grande interesse na spintrônica, pois com a quebra da degenerescência de spin destes estados ressonantes pode-se, aplicando um valor adequado de tensão, selecionar o spin em que ocorre o

tunelamento através do diodo. Assim, seria possível o controle de um estado ressonante com polarização de spin definida que funcionaria como um filtro de spin.

Vários estudos teóricos recentes demonstraram a possibilidade de uso de heteroestruturas de dupla-barreira como filtro de spin (Koga, 2002; Carvalho, 2006; Havu, 2005; Wójcik, 2013).

Estudos dos espectros de fotoluminescência (PL) e da espectroscopia de excitação da luminescência (PLE) em tais sistemas indicaram evidências do acúmulo de carga no poço quântico (Skolnick, 1990). Foi também possível se observar a formação de éxcitons carregados negativamente (trions X^-) no poço quântico, através do tunelamento ressonante de elétrons assistidos por buracos (Cao, 1995). Outros estudos permitiram verificar o transporte balístico em estruturas de duplas barreiras (Teissier, 1994), entender a dinâmica de portadores em duplas-barreiras contendo "*quantum dots*" na região do poço (Patane, 1999), além de estudar aplicações de DTR em eletrônica de alta velocidade que têm sido sugeridas em trabalhos como Sugiyama, 2011, onde se propõe osciladores de alta frequência acima de Terahertz à temperatura ambiente através da otimização da estrutura das camadas do DTR, entre outros.

Estudos utilizando materiais magnéticos no interior do poço quântico ou nos contatos utilizam do efeito Zeeman gigante e de campos magnéticos externos que tem conseguido uma quebra de degenerescência de spin considerável. Essa possibilidade foi demonstrada pela observação experimental de um *splitting* no pico de ressonância da curva característica $I(V)$ em duplas-barreiras contendo semicondutores magnéticos diluídos (DMS) de ZnSe/BeZnSe/ZnMnSe (Slobodskyy, 2003). Esse *splitting* corresponde ao tunelamento ressonante através de dois estados spin-up e spin-down no nível fundamental do poço quântico de tais heteroestruturas, sugerindo a possibilidade de utilização destes dispositivos como filtros de spin através de níveis de elétrons bem resolvidos. Um estudo demonstrou que o tunelamento de buracos em duplas-barreiras não-magnéticas pode também ser uma alternativa interessante para estudos de efeitos de spin em sistemas menos complexos, tais como estruturas GaAs/GaAlAs (Vercik, 2003). Além disso, o estudo nesses sistemas permite a investigação de efeitos interessantes principalmente do ponto de vista de Física Fundamental, tais como o efeito da injeção de spin de gás bidimensional fortemente polarizado próxima a barreira, já que tais sistemas apresentam maior qualidade de amostras quando comparados com sistemas magnéticos.

Como mencionado anteriormente, medidas ópticas da polarização de spin de buracos recentemente realizadas em estruturas de dupla-barreira de GaAs/AlAs com dopagem *p-i-p* evidenciaram a injeção de buracos em diferentes estados excitados do QW, assim como a relaxação para os estados fundamentais de buracos e de elétrons preservando o estado de spin (Carvalho, 2006).

Outra pesquisa corresponde ao efeito da interação spin-órbita em sistemas de duplas-barreiras *p-i-p* (Carvalho, 2006). De forma geral, esta interação acopla os graus de liberdade do spin com o movimento espacial de portadores (elétrons ou buracos). O acoplamento levanta a degenerescência dos estados spin-polarizados do sistema. Este efeito abre possibilidades de controlar externamente, via campo elétrico (tensão aplicada), as propriedades dependentes de spin dos estados do sistema.

Foi investigada, a partir de medidas ópticas e de transporte simultâneas, a dependência do spin splitting com a voltagem aplicada, assim como sua dependência com a densidade de carga acumulada no QW.

5.2 Resultados e Discussões

5.2.1 Diodo de Tunelamento ressonante GaAs/AlGaAs

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos para propriedades ópticas e de transporte do diodo de tunelamento ressonante GaAs/AlGaAs.

A Figura 38 ilustra um esquema de perfil de potencial para um dispositivo *n-i-n* sob a aplicação de campo magnético, voltagem e laser. Também ilustra a dinâmica dos portadores (elétrons, buracos) e possíveis recombinações ópticas. Verificam-se emissões ópticas em diferentes regiões da amostra tais como: (I) a recombinação entre buracos fotogerados e elétrons da camada GaAs dopado do tipo *n*, (II) as transições ópticas nas camadas não dopadas do contato, (III) a recombinação indireta entre buracos livres (ou elétrons livres) e elétrons confinados (ou buracos confinados) na camada de acumulação (chamados emissão 2DEG-h e 2DHG-e e (IV) a recombinação excitônica dentro do poço quântico (QW).

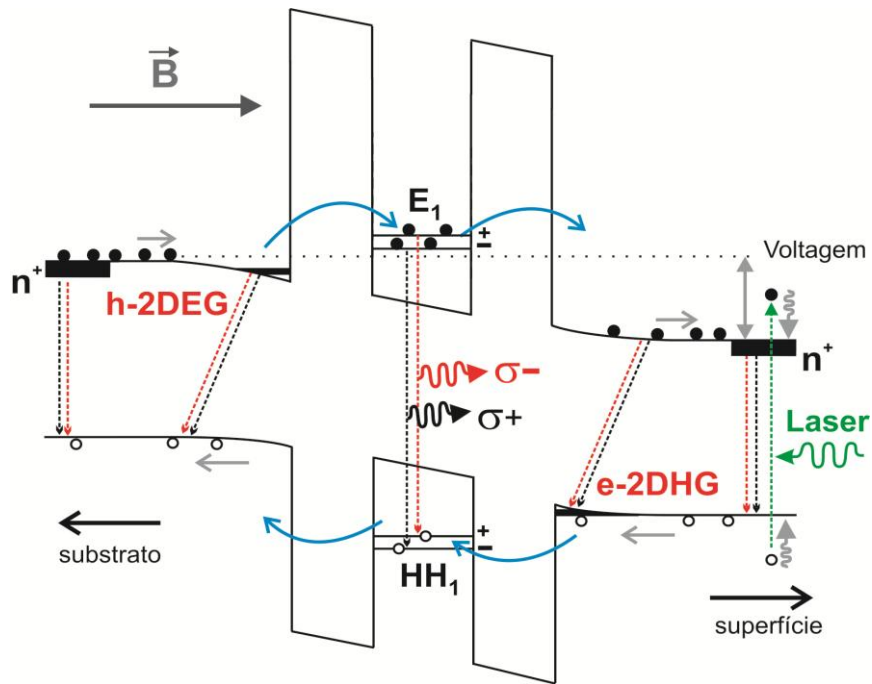


Figura 38: Esquema do perfil de potencial para o dispositivo GaAs/AlGaAs.

A Figura 39 apresenta a curva característica da corrente versus tensão do diodo de tunelamento ressonante a 4,2 K com laser de excitação de 532 nm e com uma potência de excitação de 30 μ W na ausência de campo magnético. Existe um pico mais intenso associado à condição de tunelamento ressonante de elétrons e dois picos menos intensos associados ao tunelamento assistido pela emissão de fônons ópticos concordando com dados da literatura.

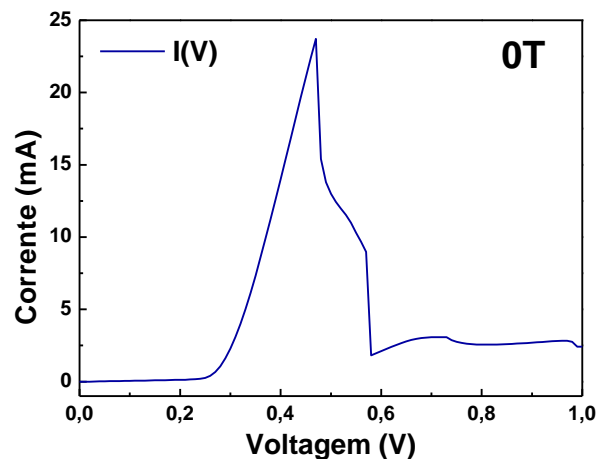


Figura 39: Curva característica de corrente versus tensão (I(V)) em 0 T em 30 μ W.

As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas a 4 K, na presença e ausência de campo magnético.

A Figura 40 ilustra um mapa de cores de intensidade de PL em função da voltagem aplicada para o contato em 0 T a 4,2 K. As cores representam a intensidade de PL, onde a cor azul representa o sinal de PL menos intenso e a cor vermelha o sinal de PL de maior intensidade. Além da PL, apresentamos também a curva característica de I(V) para análise de uma possível correlação entre as propriedades de transporte e as propriedades ópticas.

Observamos na emissão do contato de GaAs (Figura 40) um pico largo que a energia não varia com a mudança de voltagem esta emissão é atribuída à camada fortemente dopada n-GaAs. Além disso, notamos um pico fino que corresponde a emissão óptica da camada do GaAs não dopada, associada a recombinação excitônica, denominada de bulk-exciton (BE), pois não é esperado que com o aumento da voltagem exista uma mudança desta emissão BE. Observe em voltagens correspondente a região da ressonância eletrônica a intensidade de emissão deste pico BE diminui consideravelmente devido aos elétrons tunelarem no interior do QW e poder recombinar no interior do QW e não contribuir para recombinação no contato.

Além disso, na emissão do contato de GaAs (Figura 40) observa-se outro pico com menor energia que varia consideravelmente com a voltagem aplicada, atribuído à recombinação espacial indireta entre elétrons que tunelaram e buracos confinados na camada de acumulação, que é denominado 2DHG-e. Este deslocamento fica evidente no espectro de PL para o contato (Figura 41) em voltagens selecionadas 0,01; 0,02 e 0,03 V a 2 K, 0 T e 30 μm .

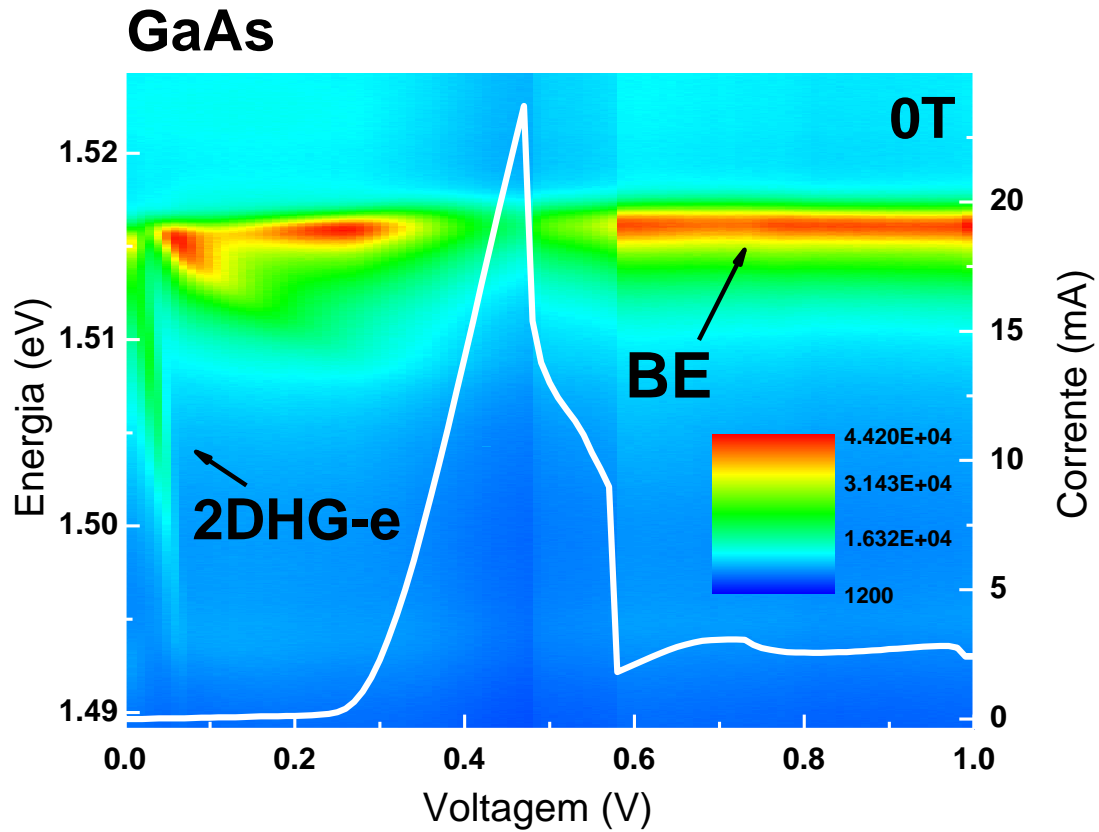


Figura 40: Mapa de cores de intensidade de fotoluminescência em função da voltagem aplicada para o contato a 0 T e 4 K.

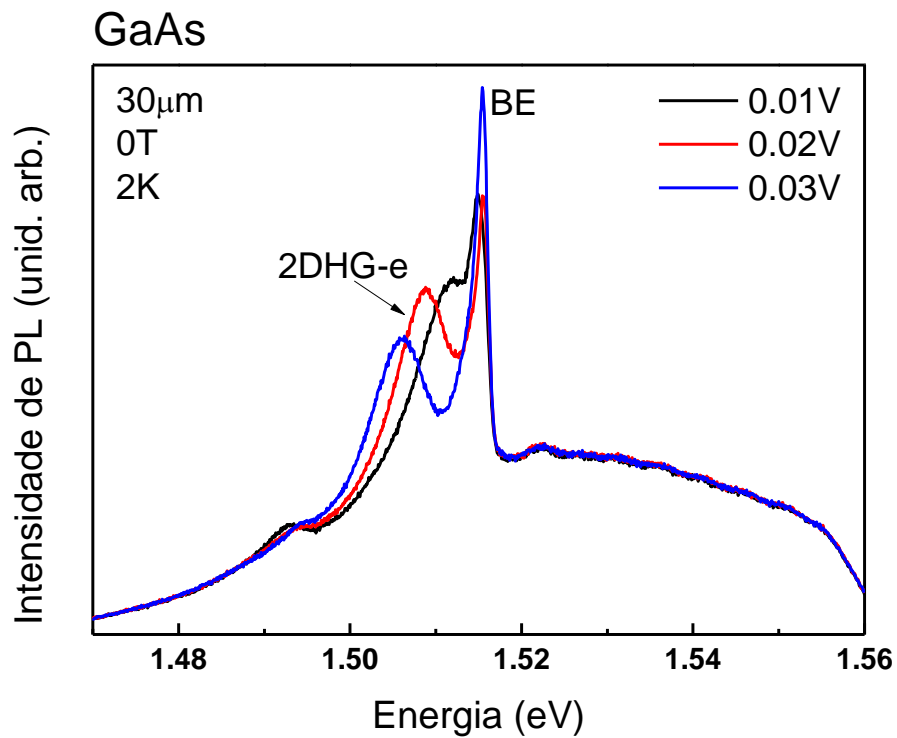


Figura 41: Espectro de PL para o contato em voltagens selecionadas 0,01; 0,02 e 0,03 V a 2 K, 0 T e 30 μm.

A Figura 42 ilustra um mapa de cores de intensidade de PL resolvido em polarização em função da voltagem aplicada para o poço quântico a 4,2 K e 0 T. Também é apresentado a curva característica de I(V). Observe que em voltagens durante a ressonância eletrônica há um aumento na intensidade de PL no interior do QW.

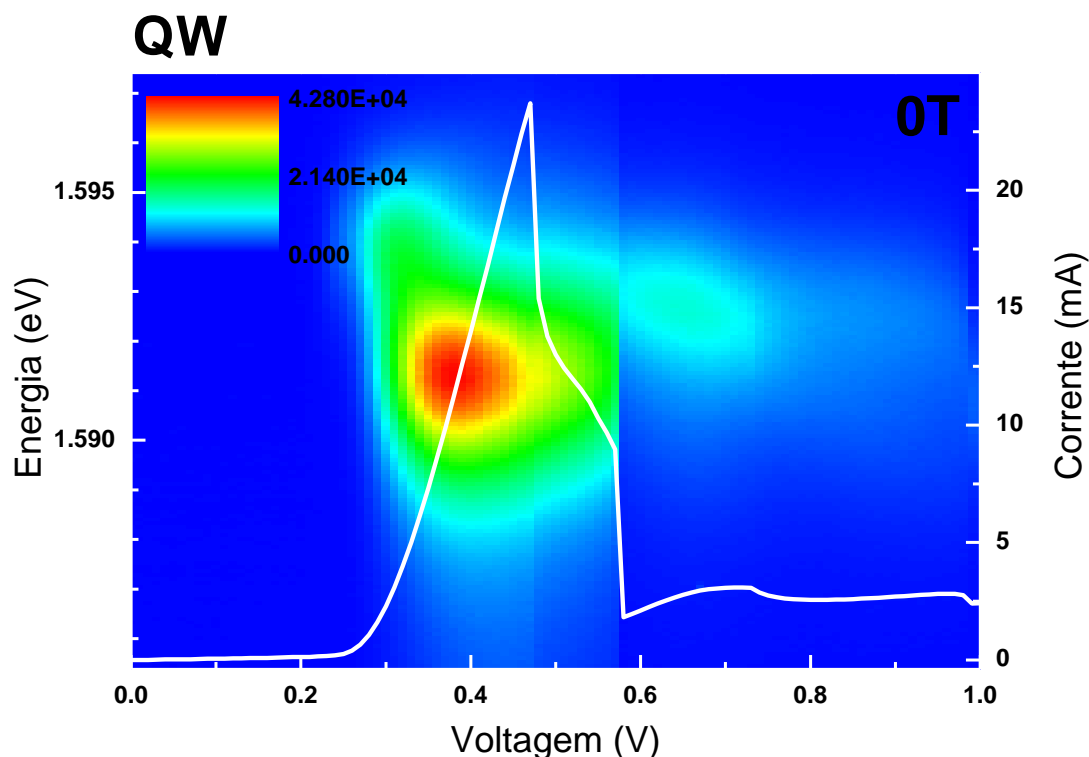


Figura 42: Mapa de cores de intensidade de fotoluminescência em função da voltagem aplicada para o QW a 0 T e 4 K.

Verifica-se forte correlação entre a I(V) e a intensidade de PL. Em particular, nota-se que a intensidade de PL aumenta abruptamente com a voltagem aplicada durante a condição de tunelamento ressonante.

Observando os espectros de PL para o QW a 2 K, 0 T e 30 μm duas voltagens aplicadas sendo uma antes do tunelamento ressonante (0,25 V) e outra durante o tunelamento ressonante (0,30 V), indicados na figura.

Para voltagens inferiores à condição de tunelamento ressonante tais como 0,25 V, observa-se apenas um pico que é atribuído à recombinação excitônica no interior do QW. Para as voltagens correspondentes à condição de tunelamento ressonante tais como 0,30 V, há dois picos no espectro de fotoluminescência. Nesta região temos um grande aumento na densidade de elétrons no interior do poço quântico, devido a condição de

ressonância eletrônica, resultando em condições favoráveis para formação de um éxciton carregado (também denominando de tríons). Nesta condição, o aumento importante de densidade de elétrons favorece a interação entre elétrons e o momento de dipolo elétrico do par elétron – buraco, formando o éxciton negativamente carregado, ou também conhecido como tríon negativo (X^-). Esse efeito já foi observado em outros DTR na literatura (Teram, 2005). A diferença de energia entre os dois picos observados é consistente com a energia de ligação necessária para formação de um tríon da ordem de 2,5 meV para um tríon negativamente carregado de um poço quântico de GaAs com largura de 9 nm (Teram, 2005).

O comportamento destas bandas de emissão em função da voltagem e temperatura concorda com a interpretação de recombinações devido ao éxciton negativamente carregado X^- (pico de menor energia) e éxciton neutro X (pico de maior energia).

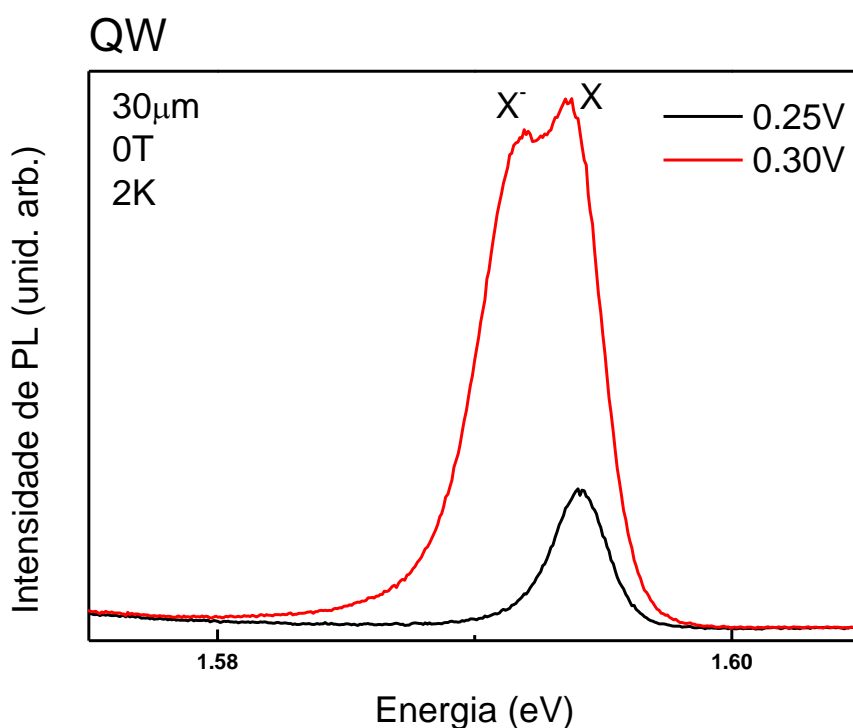


Figura 43: Espectros de PL para o QW em voltagens selecionadas 0,25 e 0,30 V a 2 K, 0 T e 30 µm.

Quando é aplicado campo magnético na estrutura a curva característica de corrente e tensão do dispositivo (Figura 44) a 4,2 K a 15 T e com uma potência de excitação de 30 µW observamos que picos adicionais são revelados depois da

ressonância principal (vale de corrente) são atribuídos a tunelamento ressonante assistido por espalhamento inelástico.

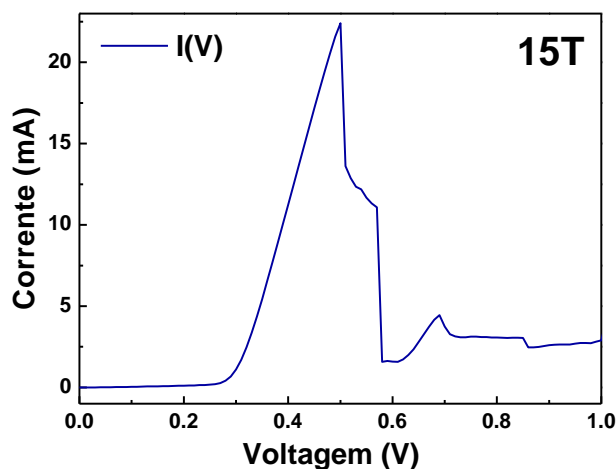


Figura 44: Curva de corrente versus tensão ($I(V)$) em 15 T em $30 \mu\text{W}$.

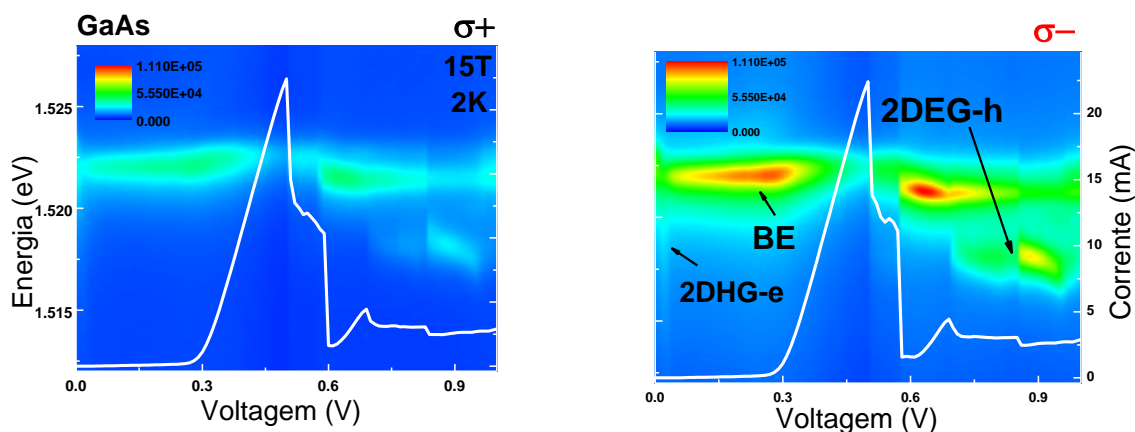


Figura 45: Mapa de cores de intensidade de fotoluminescência resolvido em polarização em função da voltagem aplicada para o contato a 15 T e 4.2K para $\sigma+$ e $\sigma-$.

Para emissão do contato quando se aplica altos campos magnéticos, surge um pico adicional no espectro para mais altas voltagens e após a ressonância de elétrons, que foi atribuído à recombinação indireta entre buracos foto gerados que tunelaram e elétrons confinados na camada de acumulação, denominado 2DEG-h. O surgimento deste pico apenas com campo magnético é possível que nesta condição aumente o overlap da função de onda de buracos livres e elétrons do 2DEG, porém ainda não existe ainda um modelo teórico que explique este comportamento, mas é bem estabelecido na literatura que o comportamento dessas emissões está associado a diferenças nas massas efetivas e mobilidades de elétrons e buracos (van der Meulen, 2004; Cooper e Chklovskii, 1997).

São apresentados espectros típicos de emissão óptica do contato em 15 T e 2K para $\sigma+$ e $\sigma-$ (Figura 46) observamos os picos referente a emissão BE e ao 2DEG-h.

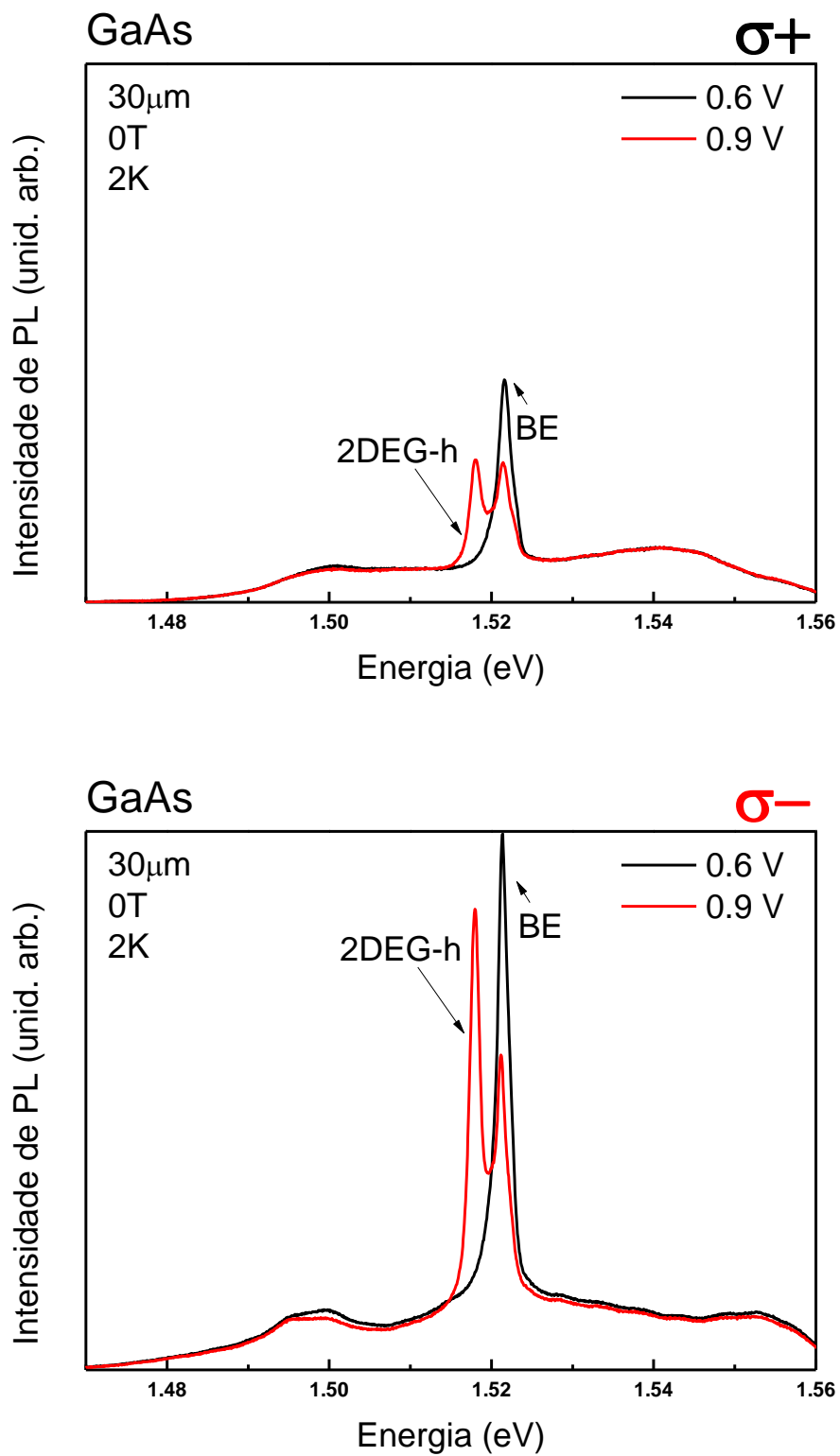


Figura 46: Espectros de PL para o QW em voltagens selecionadas 0,60 e 0,90 V a 15 T e 2K para $\sigma+$ e $\sigma-$.

A diferença em intensidade de PL para a emissão BE e ao 2DEG-h evidencia a polarização de spin neste sistema.

Observe no mapa de cores Figura 47 que com campo magnético há melhor definição do éxciton negativamente carregado definido a melhor resolução do tríon com o campo magnético (Teram, 2005).

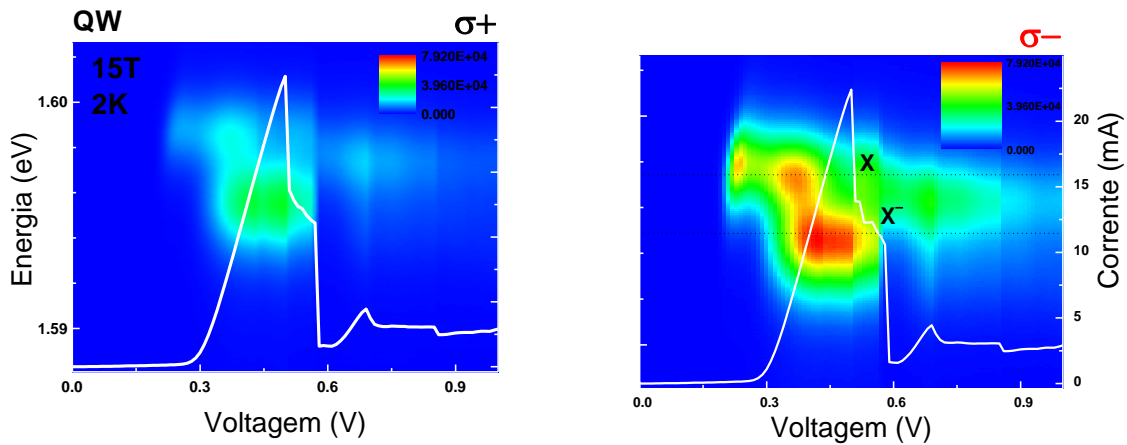


Figura 47: Mapa de cores de intensidade de fotoluminescência resolvido em polarização em função da voltagem aplicada para o QW a 15 T e 4.2K para σ^+ e σ^- .

Os espectros típicos de emissão óptica do QW em 15 T (Figura 48), para ambas as polarizações circular σ^+ e σ^- e para duas voltagens aplicadas sendo uma antes do tunelamento ressonante (0,25 V) e outra durante o tunelamento ressonante (0,37 V), indicados na figura.

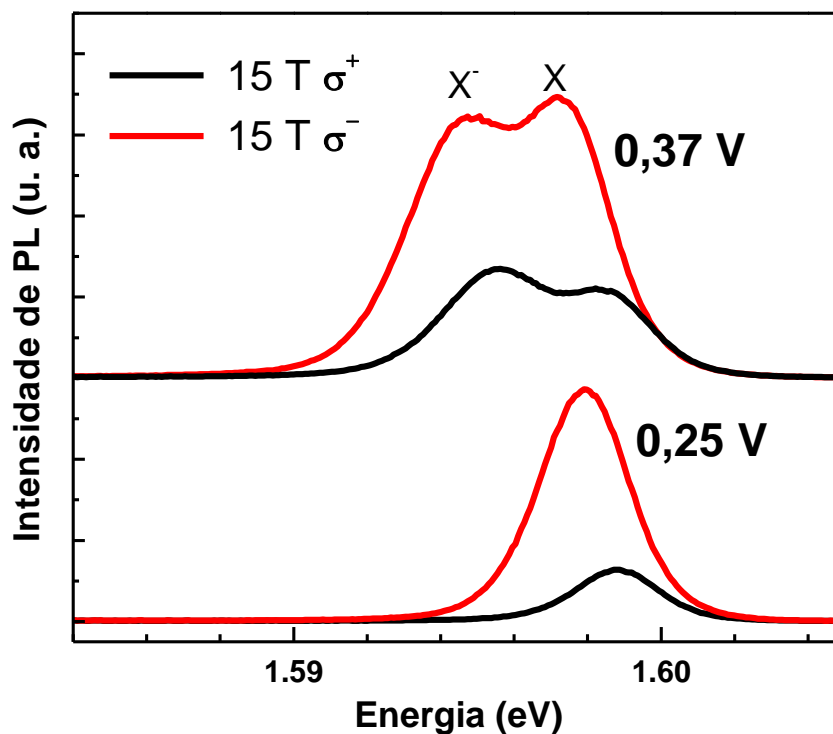


Figura 48: Espectros típicos de fotoluminescência circularmente polarizada a direita e a esquerda para diferentes voltagens aplicadas.

A dependência da intensidade integrada de PL com a voltagem para as emissões σ^+ e σ^- é ilustrado na Figura 49. Pode-se notar que a intensidade de PL apresenta uma boa correlação com a curva $I(V)$. A corrente é proporcional da soma da densidade de elétron e densidade de buracos. E a intensidade de PL é proporcional a densidade de elétron vezes a densidade de buracos. Assim devido ao aumento na densidade de portadores que contribuem para a corrente no caso desta amostra há um aumento na intensidade de PL.

O primeiro pico observado na intensidade de PL (Figura 49) é atribuído a uma ressonância de buracos (HH_1) que não é claramente observada na $I(V)$ devido sua baixa intensidade, mas é observado para maiores intensidade de excitação ou quando colocado em escala logarítmica. O segundo pico é atribuído a uma ressonância de elétrons (E_1) observado claramente na $I(V)$. Assim como é observado pico na intensidade de PL quando observamos picos na $I(V)$ devido a espalhamentos não elásticos.

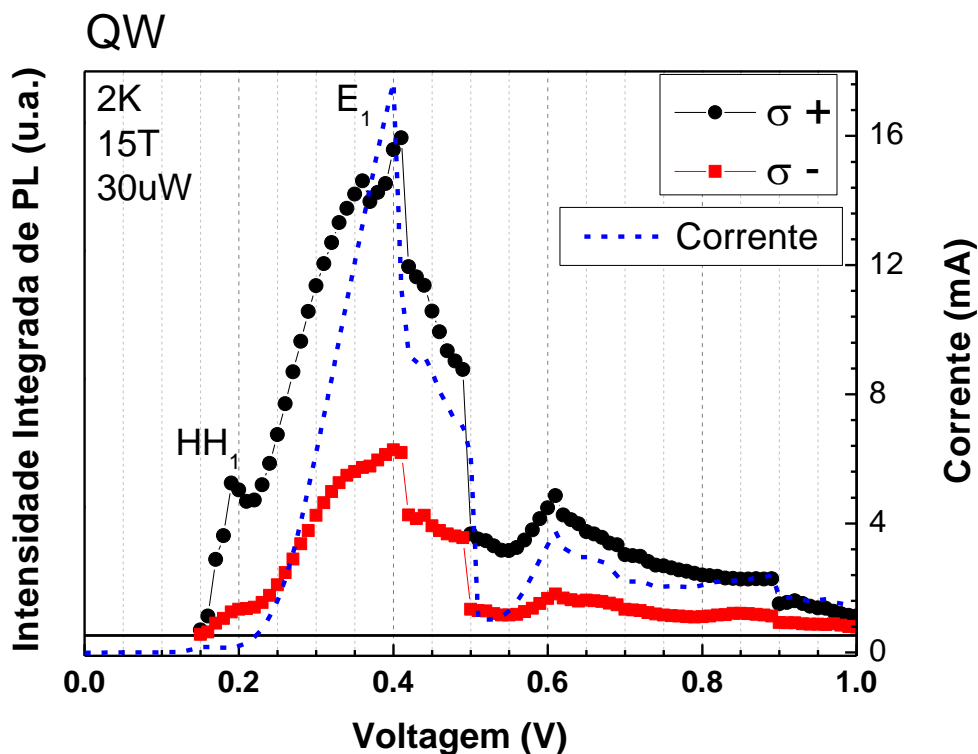


Figura 49: Intensidade integrada de fotoluminescência com a voltagem para as emissões σ^+ e σ^- .

A Figura 50 apresenta o grau de polarização circular para o QW, incluindo as recombinações X e X- e a recombinação 2DEG-h em 15T a 4,2 K. Verifica-se que o grau de polarização circular dessas recombinações depende fortemente da voltagem aplicada.

Observa-se que o gás bidimensional de elétrons possui um alto grau de polarização de spin, podendo contribuir para injeção de portadores spin polarizados para dentro do poço quântico. Esta injeção de spin parece ser mais eficiente para voltagens antes da ressonância de elétrons. Para voltagens maiores é observado o grau de polarização do h-2DEG que é mais alto que o grau de polarização no QW que ocorre em mais baixas voltagens, indicando uma perda significativa de polarização de spin no processo de tunelamento, provavelmente devido a efeitos de espalhamento que usualmente predominam nessa região de mais alta voltagem.

Em resumo, foram observadas emissões ópticas no QW associadas à formação de éxcitons neutros e carregado negativamente. Há evidências da emissão óptica associada ao gás bidimensional de elétrons spin-polarizado que se forma na camada de acumulação. Esse gás bidimensional atua como um injetor de portadores spin polarizados no QW, aumentando assim o grau de polarização de spin na região do QW.

Os resultados experimentais indicam que este processo é mais eficiente em baixas voltagens. Para região de altas voltagens outros processos tais como formação de trions, perda de polarização de spin durante o tunelamento devem contribuir tornando a física do sistema mais complexo.

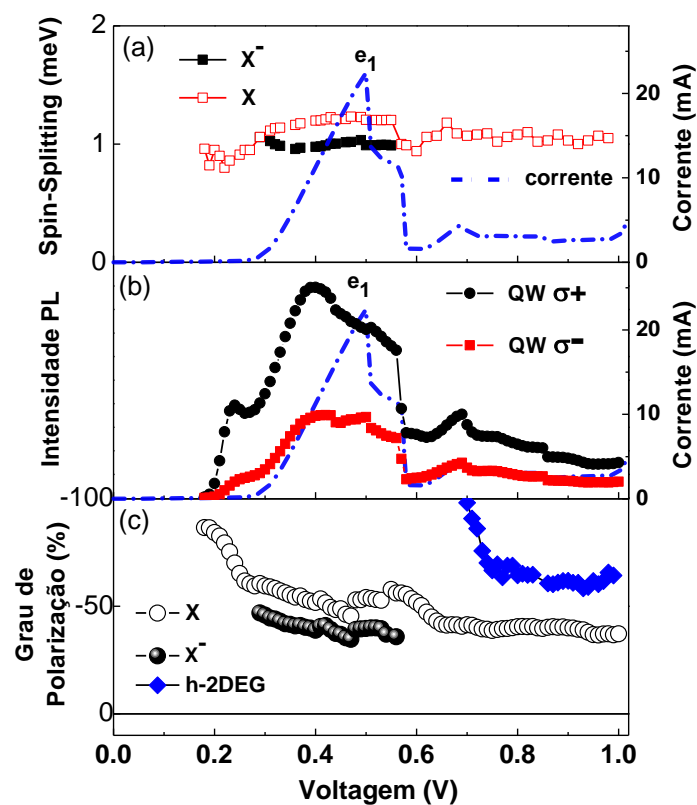


Figura 50: a) Curva característica de $I(V)$ e dependência do spin-splitting do espectro de fotoluminescência do éxciton e do trión com a voltagem, b) dependência da intensidade integrada total de PL com a voltagem c) grau de polarização circular do éxciton e do trión no QW e da emissão h-2DEG.

5.2.2 Diodo de Tunelamento ressonante GaAs/GaAlAs com Anéis Quânticos (QR) no Poço Quântico (QW)

Medidas de Transporte

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos de propriedades ópticas e de transporte do diodo de tunelamento ressonante GaAs/AlGaAs com anéis quântico (QR) de InAs no interior do poço quântico (QW).

A curva ($I(V)$) em 2 K e 0 T é ilustrada na Figura 51 em diferentes potências de excitação. O laser de excitação foi 488nm.

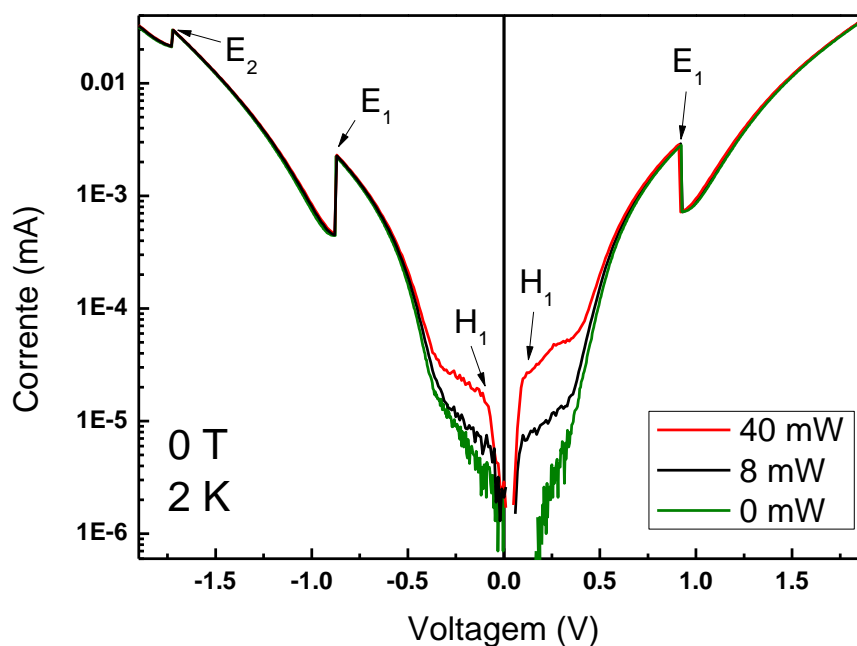


Figura 51: Curva característica de corrente em função da voltagem de um diodo de tunelamento ressonante em 2 K em 0 T para diferente potências de excitação.

Observamos (Figura 51) que sem luz (0 mW) há apenas picos atribuídos ao tunelamento ressonante de elétrons (E_1 e E_2). Mas quando iluminamos o diodo de tunelamento ressonante com um laser notamos o surgimento de um pico referente a ressonância de buracos em torno de 0,09 V e -0,09 V (H_1). O aparecimento da ressonância de buracos é explicada porque quando há a fotoexcitação buracos são fotogerados na região do contato e eles podem tunelar através da estrutura.

Próximo de 0,90 V e -0,87 V observa-se uma ressonância associada ao tunelamento de elétrons E_1 e em torno de -1,72 V existe uma segunda ressonância de elétrons, E_2 . Esta ressonância não foi observada na parte positiva, pois necessita de uma maior voltagem para ser observada.

Em estudos de transporte destas amostras foi possível observar estruturas ou picos na $I(V)$ em voltagem reversa (Pulizzi, 2005; Walker, 2006). Estas estruturas foram associadas à distribuição multimodal dos anéis quânticos consistentes com tamanhos diferentes de anéis. Porém, na $I(V)$ que foi obtida nesta tese, não foi possível observar estes picos, provavelmente devido a uma possível qualidade inferior do contato ou talvez por se tratar de outro pedaço de amostra, entretanto na sequência no estudo de fotoluminescência foram observados diferentes picos associados a diferentes tamanhos de QR.

A Figura 52 apresenta a curva característica de corrente versus tensão ($I(V)$) em 2 K e 15 T. Observamos os mesmos canais de ressonância H_1 (-0,091 V e 0,098 V), E_1 (-0,82 V e 0,89 V), E_2 (-1,67 V, 1,82 V).

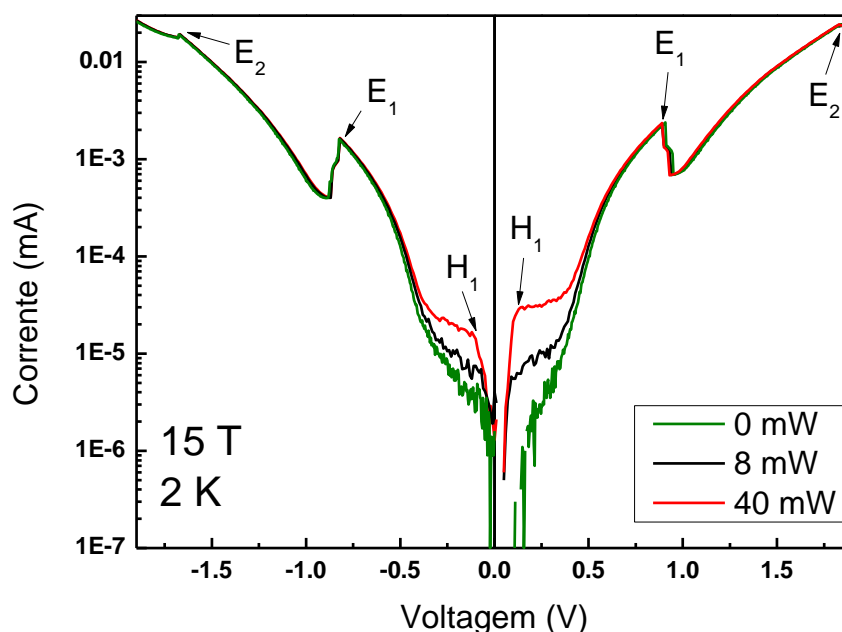


Figura 52: Curva característica de corrente em função da voltagem de um diodo de tunelamento ressonante em 2K em 15T para diferente potências de excitação.

A Figura 53 ilustra as curvas $I(V)$ s para diferentes campos magnéticos. É interessante observar que a ressonância eletrônica E_3 aparece em voltagem reversa apenas em altos campos magnéticos, ocorrendo o mesmo em E_2 , acima de 3 T,

indicando que a desordem induzida pelo anel quântico é menos efetiva em E_2 e E_3 (Walker, 2006). Observamos que as ressonâncias de elétrons apresentam um pequeno deslocamento para mais baixas voltagens com o aumento do campo magnético e depois voltam a se deslocar para voltagens mais altas quando aumentamos ainda mais o campo.

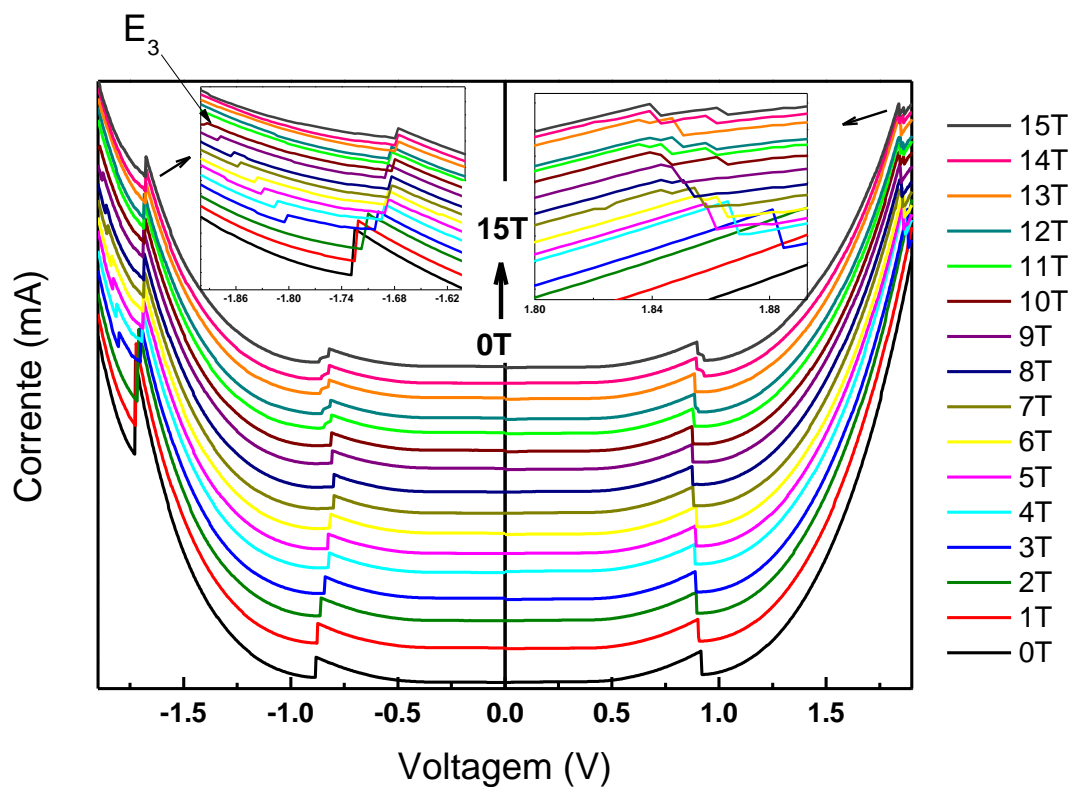


Figura 53: Curva de corrente em função da voltagem para diferentes valores de campo magnético.

Medidas Ópticas

Análise do contato (GaAs)

A Figura 54 e Figura 55 ilustra o mapas de cores de intensidade de PL do contato de GaAs resolvido em polarização circular em função da voltagem aplicada para o contato em 0 e 15 T a 2 K para duas condições de potência, 8 mW e 40 mW respectivamente. Os resultados obtidos em ambas as potências são semelhantes. Observamos um pico em $B = 0$ T que não varia em energia com a mudança de voltagem, esta emissão é atribuída à recombinação bulk-exciton (BE).

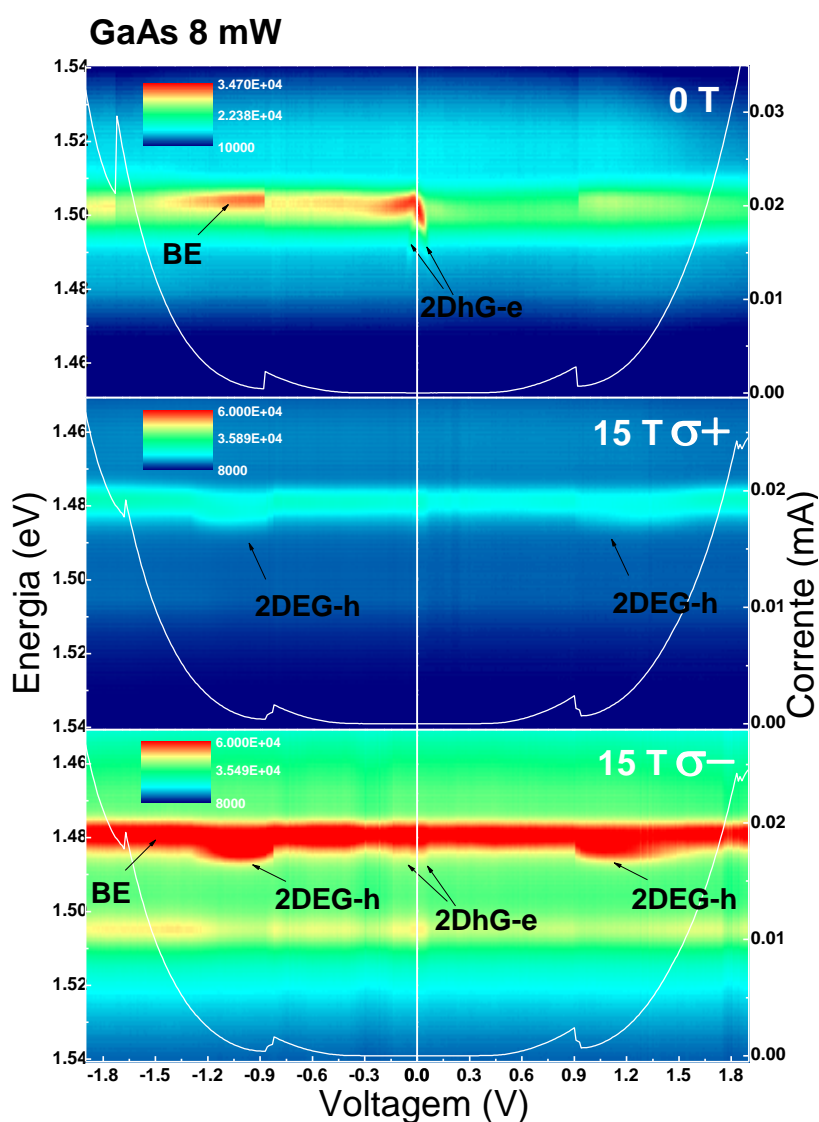


Figura 54: Mapa de intensidade de fotoluminescência resolvido em polarização em função da voltagem aplicada para o contato em 0 e 15 T a 2 K e potência de excitação de 8 mW.

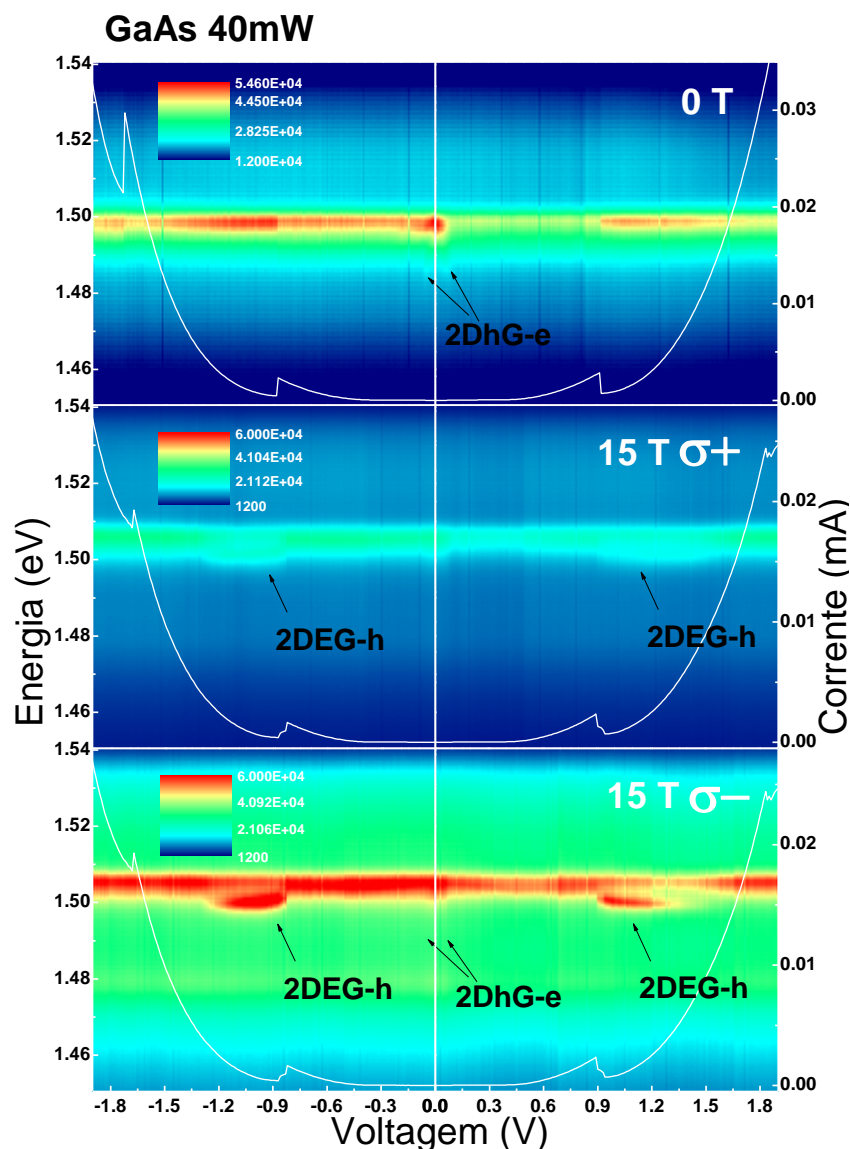


Figura 55: Mapa de intensidade de fotoluminescência resolvido em polarização em função da voltagem aplicada para o contato em 0 e 15 T a 2 K e potência de excitação de 40 mW.

Observamos também em 0 T em baixas voltagens um pico (2DhG-e) que varia com a voltagem aplicada, este pico é atribuído a emissão devido à recombinação indireta entre elétrons que tunelaram e buracos confinados na camada de acumulação, chamada 2DHG-e. Em baixas voltagens há uma maior densidade de buracos ainda confinados na camada de acumulação e com o aumento da voltagem o reservatório de buracos fotogerados, que se acumulam na camada não dopada, podem se esgotar fazendo com que este pico não seja observado em altas voltagens (Orsi Gordo, 2012; Galeti, 2005).

Em 15 T surge um novo pico que varia com a voltagem. Esta emissão é atribuída à recombinação indireta entre buracos fotogerados que tunelaram e elétrons confinados

no gás bidimensional de elétrons (2DEG) que se forma na camada de acumulação, emissão esta denominada de 2DEG-h. Observe que esta emissão aparece logo após a uma ressonância eletrônica quando ocorre um aumento de elétrons na camada de acumulação próxima ao contato emissor devido à condição agora não mais ressonante. Desta forma, haverá um excesso de elétrons na camada de acumulação formando o gás bidimensional de elétrons que pode recombinar com os buracos que tunelaram através da estrutura. (Orsi Gordo, 2012).

A Figura 58 ilustra um espectro típico de fotoluminescência (PL) para o contato de GaAs.

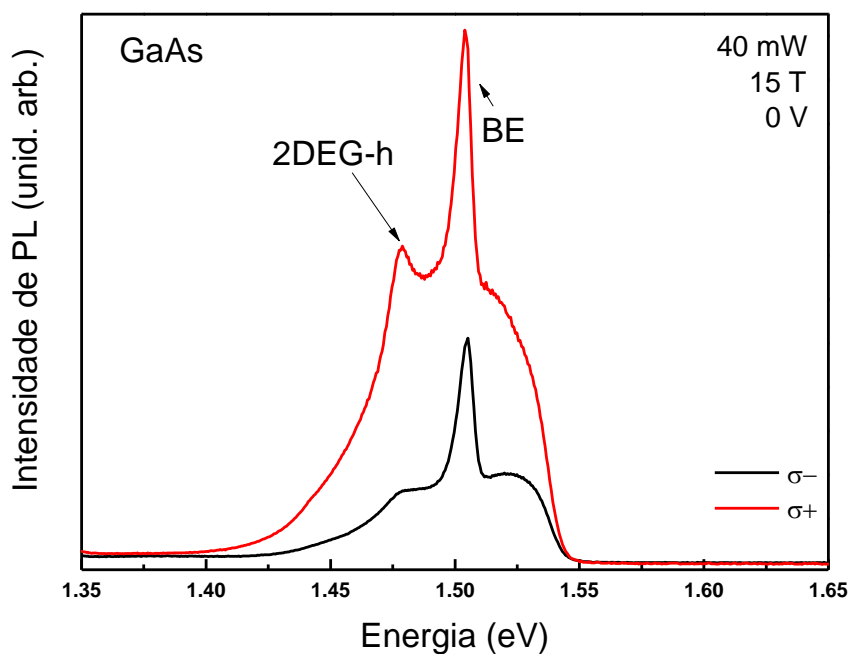


Figura 56: Espectro típico de PL para o GaAs.

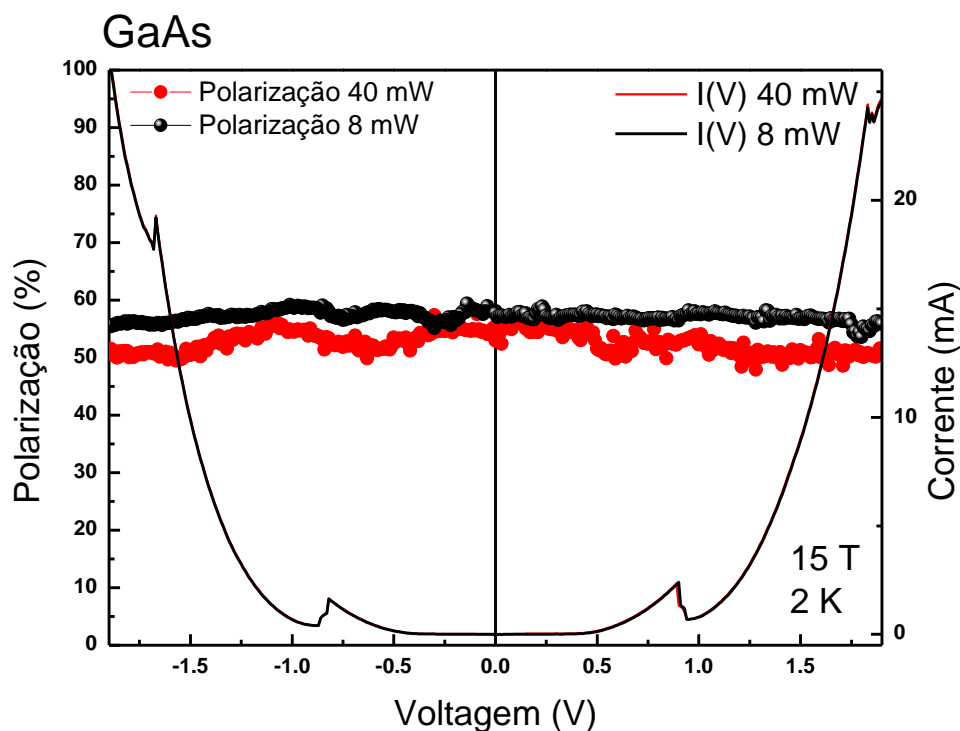


Figura 57: Polarização em função da voltagem aplicada em 40 e 8 mW.

O grau de polarização circular (Figura 57) é ligeiramente maior quando diminuimos a potência de excitação.

Como o contato é dopado tipo n (excesso de elétrons) quem define o sinal da polarização são os buracos, portadores minoritários, devido estes estados estarem pouco ocupados. Quando aumentamos a potência, aumentamos a densidade de buracos e a de elétrons também, porém como já existe um excesso de elétrons esta densidade não será muito alterada e com isso temos uma competição entre a ocupação de estados de spin na banda de condução e valência. Como os fatores g têm sinais opostos existe uma tendência de redução de polarização com o aumento da potência.

Análise da emissão do anel quântico (QR)

A Figura 58 ilustra um espectro de emissão típico para região do anel quântico em 0 T e 0 V em 8 e 40 mW.

Na literatura (Heitz, 2005) foi mostrado que em pontos quânticos de InAs, os espectros de PL apresentam várias bandas atribuídas a provável distribuição de diferentes tamanhos de pontos quânticos. No caso do estudo desta tese, as diferentes

bandas (os diferentes picos que aparecem na PL), possivelmente, podem ser associadas à distribuição multimodal dos anéis quânticos consistentes com tamanhos diferentes (Pulizzi, 2005; Walker, 2006).

Note também que a banda larga de emissão é constituída de várias bandas, isto se deve a não homogeneidade do tamanho dos anéis quânticos, pois o método de crescimento utilizado não permite o controle dessa variável.

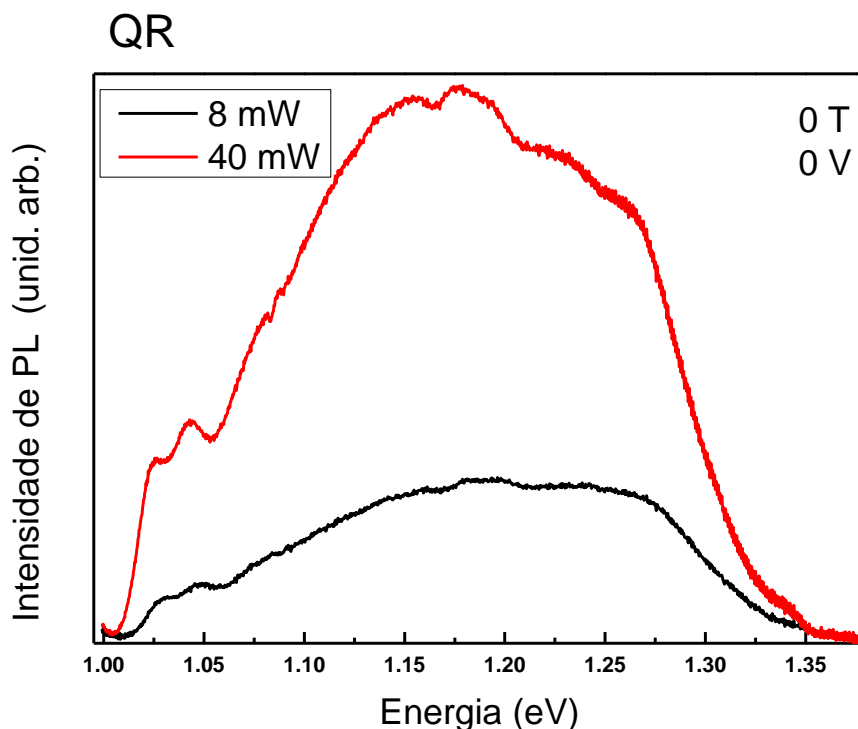


Figura 58: Espectro típico de PL para o Poço Quântico com QR em 0T e 0V para 8 e 40mW.

O tempo típico de captura de portadores por um ponto quântico é da ordem de 1 ps, que é muito menor que o tempo característico do portador (elétron e buraco) tunelar através do poço quântico (dos Santos, 2011).

A PL de QDs inseridos em um DTR é sensível a voltagem aplicada, pois durante o tunelamento a densidade de portadores que tunelam aumenta significativamente no interior do poço. Isso deve ocorrer também para o anel quântico (QR) que captura portadores que recombinam então a partir destes níveis do QR, ou seja, em canais do QR.

As diferentes emissões na PL podem ser associadas a diferentes canais de recombinação através do QR. Na literatura (Heitz, 2005) há um *blueshift* com o

aumento do tamanho do QD, desta forma associamos os anéis menores aos picos de maior energia.

Foram ilustrados espectros de emissão para a região do poço quântico sem campo magnético em diferentes voltagens e para duas condições de potência 8 e 40 mW (Figura 59). Selecionaram-se voltagens em diferentes regiões da I(V) (Figura 60).

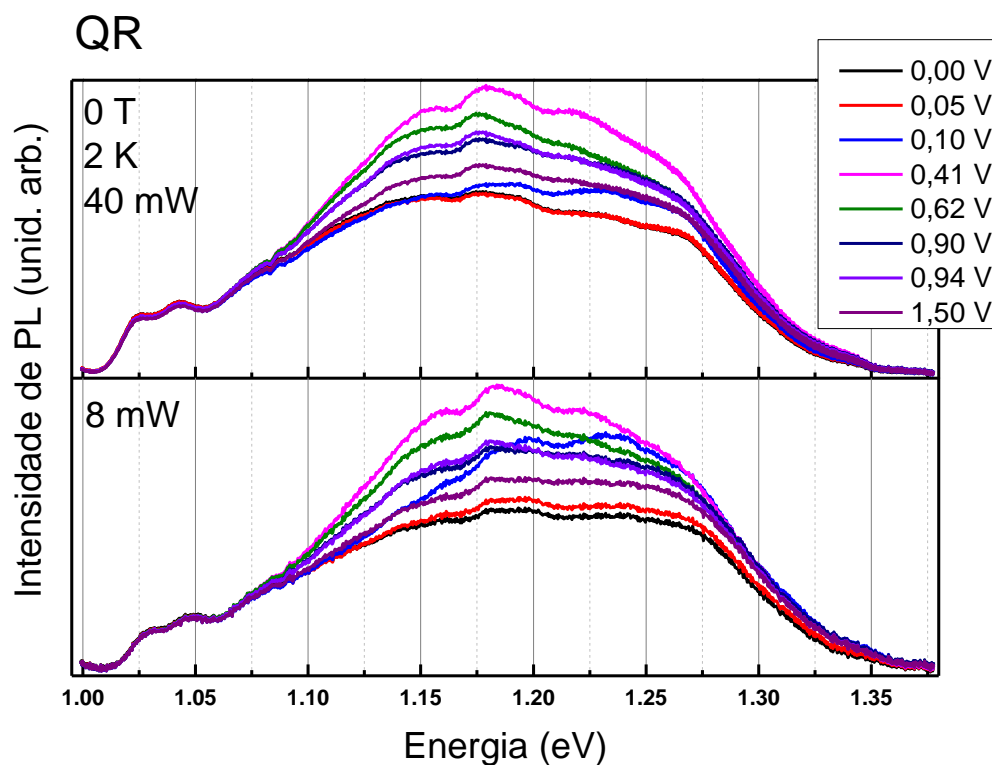


Figura 59: Espectro típico desta amostra para a região do poço quântico em 0 T para 8 e 40mW em diferentes condições de voltagem.

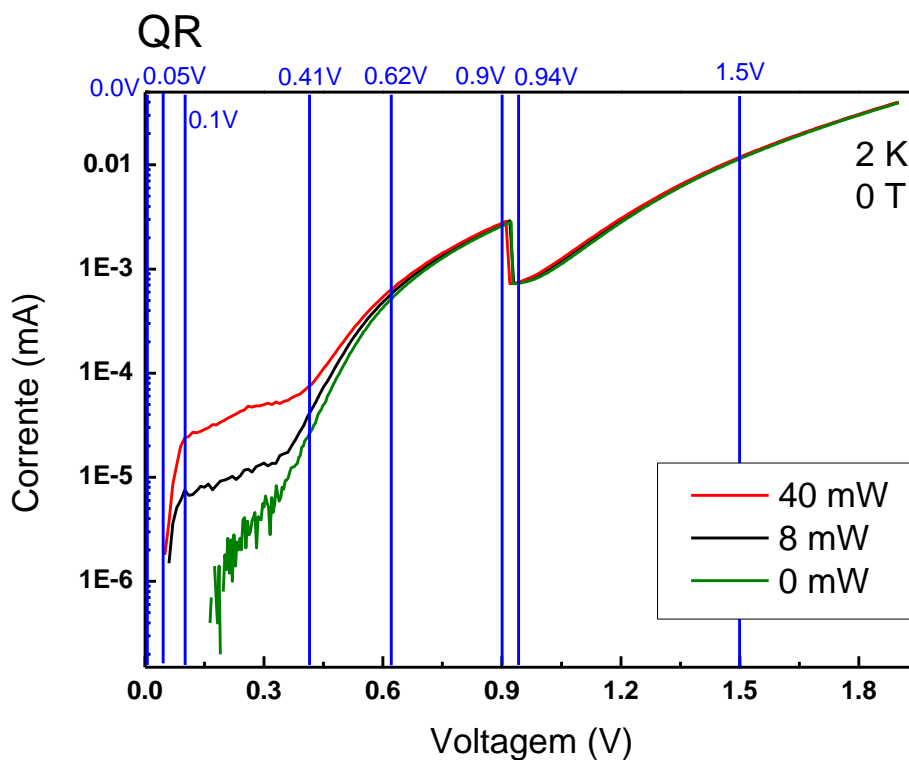


Figura 60: Curva de corrente versus tensão para diferentes potências de excitação.

Em 0,41 V, que é próximo ao começo de uma das ressonâncias na $I(V)$, há um aumento considerável da densidade de portadores no interior do poço quântico, aumentando assim significativamente o número de recombinação entre o par elétron buraco e conseqüentemente a intensidade de PL.

A intensidade integrada em função da tensão aplicada para a região do QR em 2 K, 0 T e 40 mW é ilustrada em Figura 61, observe que existe uma correlação entre a $I(V)$ e os picos de intensidade integrada.

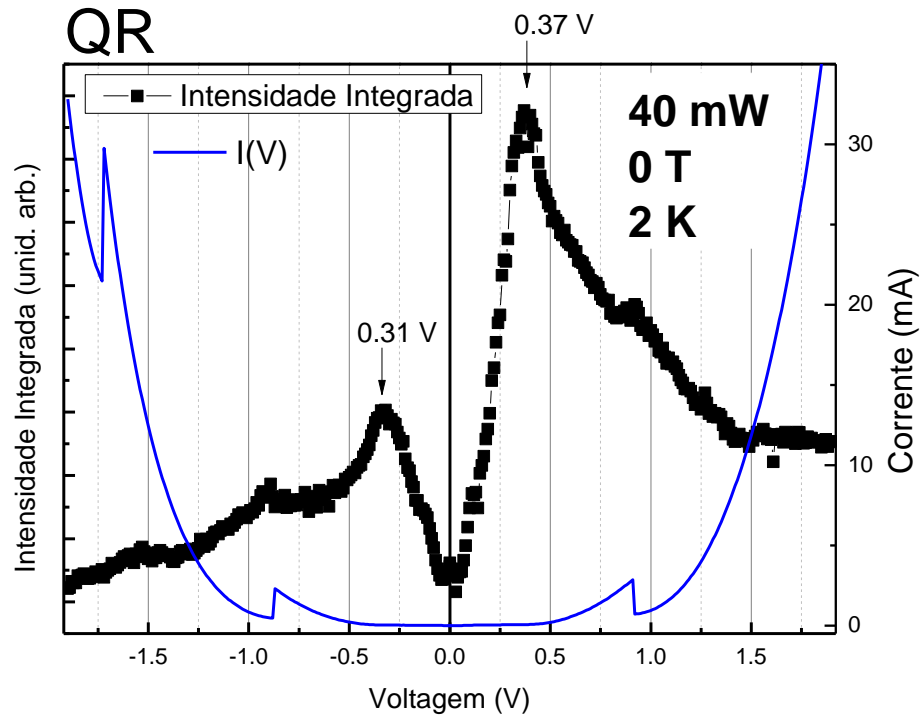


Figura 61: Intensidade Integrada em função da tensão aplicada para a região do QR em 2K, 0T e 40mW.

É apresentado um espectro de emissão típico de magneto fotoluminescência para as duas polarizações ($\sigma+$ e $\sigma-$), Figura 62.

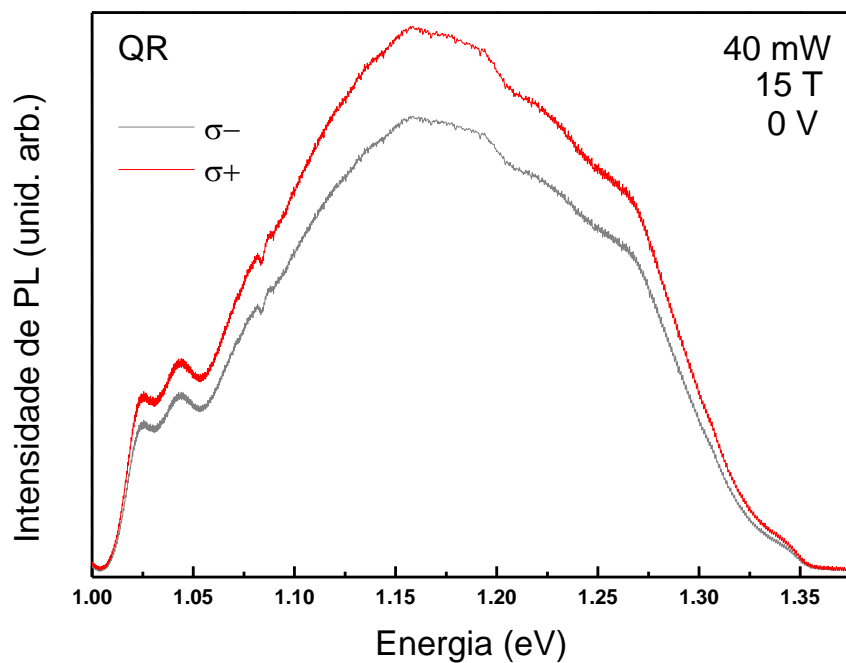


Figura 62: Espectro típico de PL para o Poço Quântico com QR em 15T e 40mW.

Essa emissão pode ser atribuída: (I) à recombinação que ocorre entre o elétron e buraco que tunelaram para o interior do poço quântico e foram capturados pelo anel quântico ou também (II) à recombinação de portadores que tunelam diretamente através de estados excitados dos anéis.

A Figura 63 ilustra o mapa de cores de intensidade de PL resolvida em polarização em função da voltagem aplicada para emissão do anel quântico em 0 e 15 T a 8 e 40 mW.

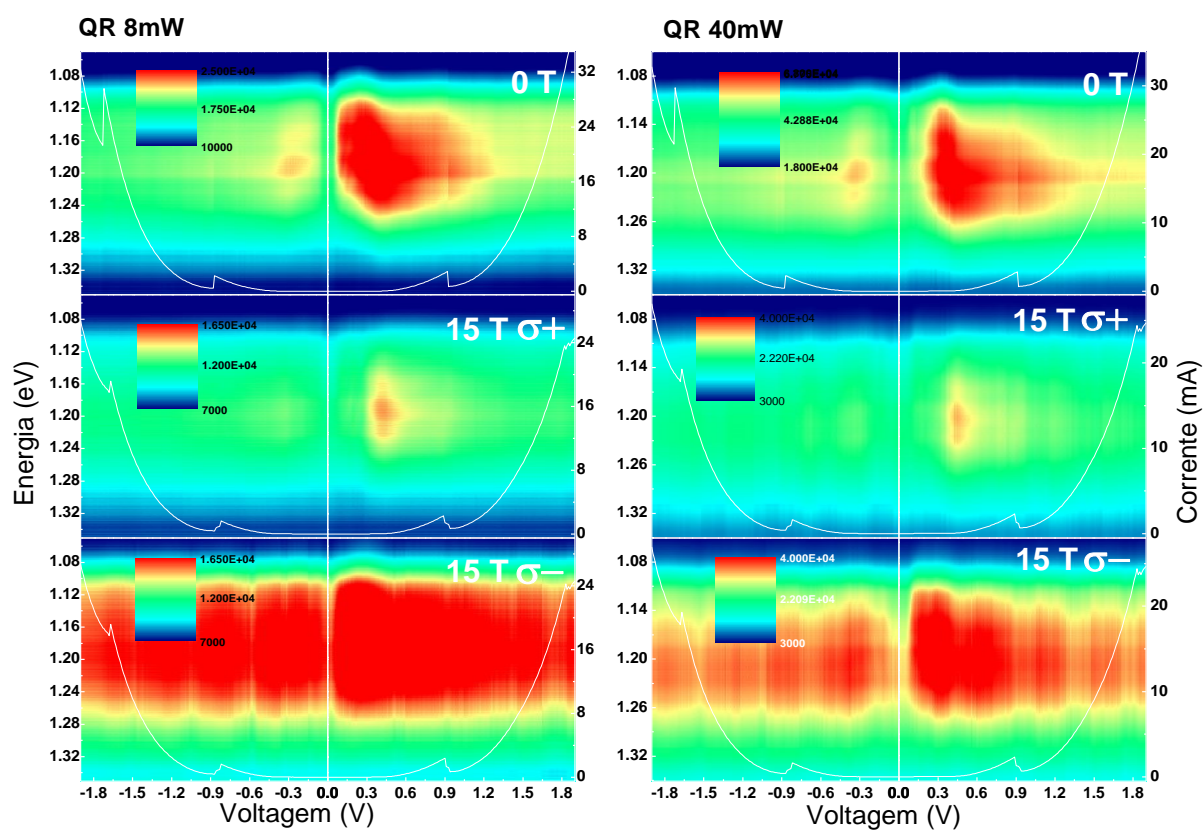


Figura 63: Mapa de cores de intensidade de PL resolvido em polarização para o QR em 0 e 15 T, 2 K, em 8 e 40 mW.

No mapa de polarização (Figura 64) a polarização varia com a mudança da voltagem aplicada ao dispositivo e a imagem é consistente com o cálculo de polarização da Figura 65.

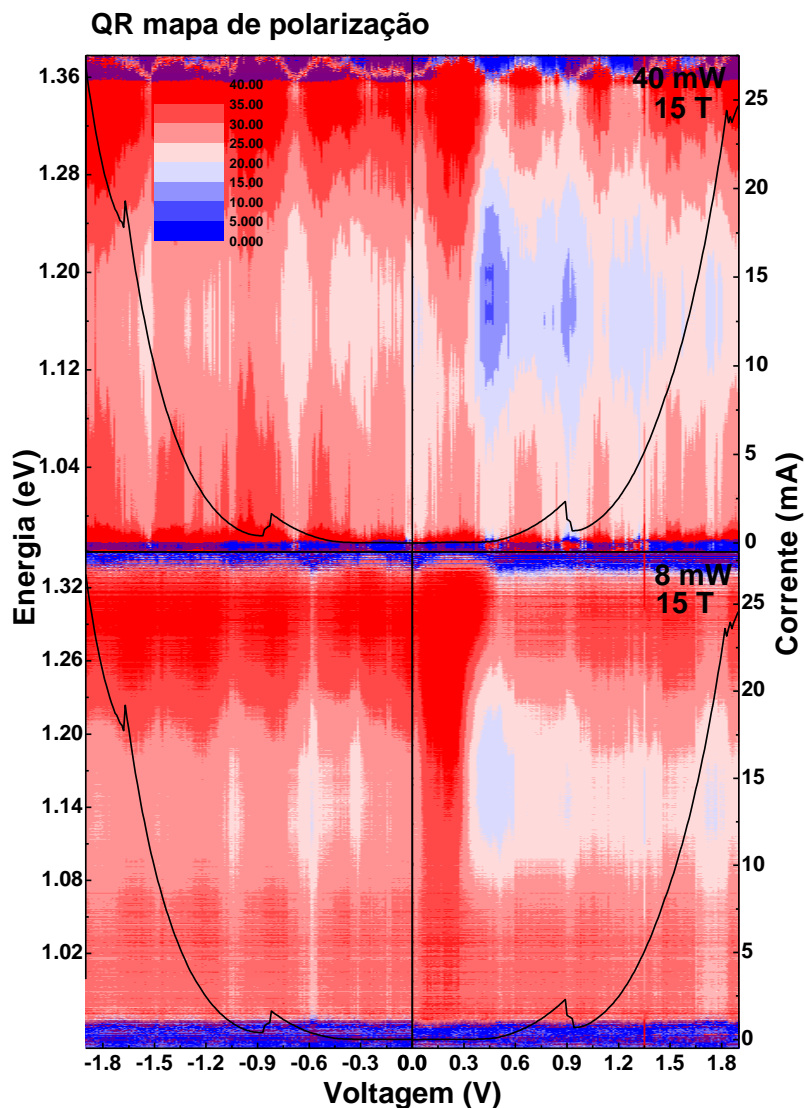


Figura 64: Mapa de polarização para o poço quântico com QR em 40 e 8 mW.

Na curva de intensidade integrada de PL em função da voltagem aplicada, (Figura 65a) na ressonância H_1 há um aumento na intensidade de PL, e também uma variação na polarização nesta região (Figura 65b), indicando uma possível correlação da polarização com a $I(V)$, porém as ressonâncias da $I(V)$ não são suficientes para explicar toda a oscilação da polarização principalmente na região de voltagem reversa. As oscilações do grau de polarização circular não têm correlação com a curva $I(V)$, a sua origem física não foi compreendida nessa tese. Uma possível explicação seriam efeitos de mudança de cargas nos anéis. De forma geral, uma análise mais detalhada desses dados é necessária para compreender a origem física das oscilações periódicas da intensidade integrada e do grau de polarização nesse sistema. Observamos também que a polarização é maior em 8 mW do que em 40 mW. Para entender melhor a polarização

foram selecionadas três voltagens (0,00; 0,20 e 0,50 V) a fim de ilustrar como a polarização está relacionada com a PL (Figura 66). Também foi plotado a curva da polarização em função da energia em 8 mW (curva cinza) e 40 mW (curva rosa).

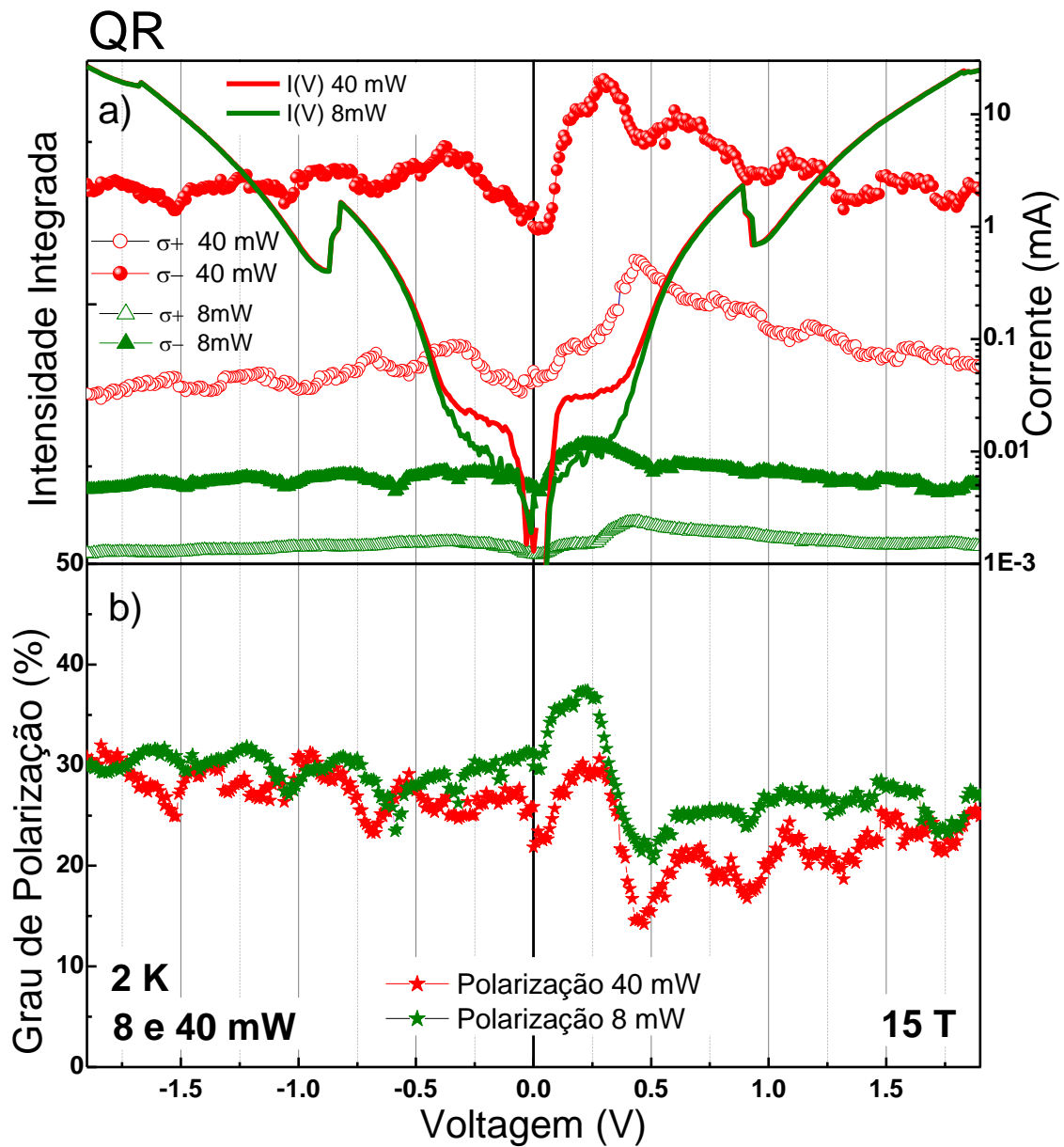
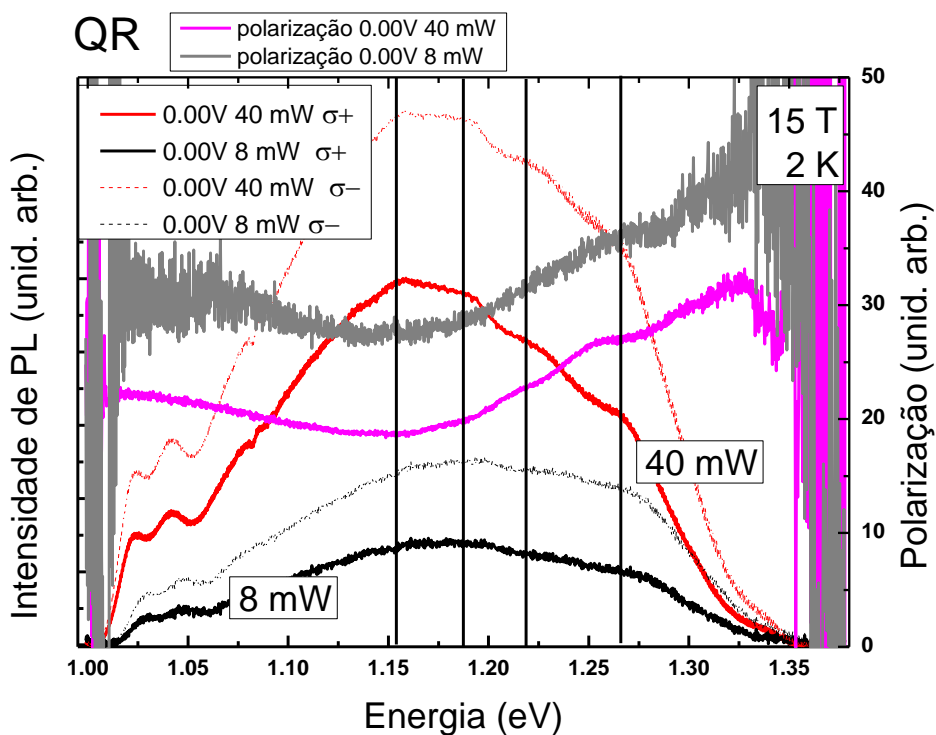


Figura 65: a) curva de intensidade integrada em função da voltagem b) curva de grau de polarização em função da voltagem para o poço quântico para 40 e 8 mW.

É possível observar, Figura 66, que em 0,00 V a maior polarização ocorre em maiores energias, por isto foi associado à maior polarização o menor tamanho de anel quântico. Além disto, na voltagem selecionada 0,20 V há um aumento da polarização para energia no meio da banda de espectro, o que pode estar relacionado com um aumento da captura de portadores pelos anéis devido ao aumento da densidade de elétrons no interior do QW. Já em 0,50 V a polarização é maior nos extremos da banda.



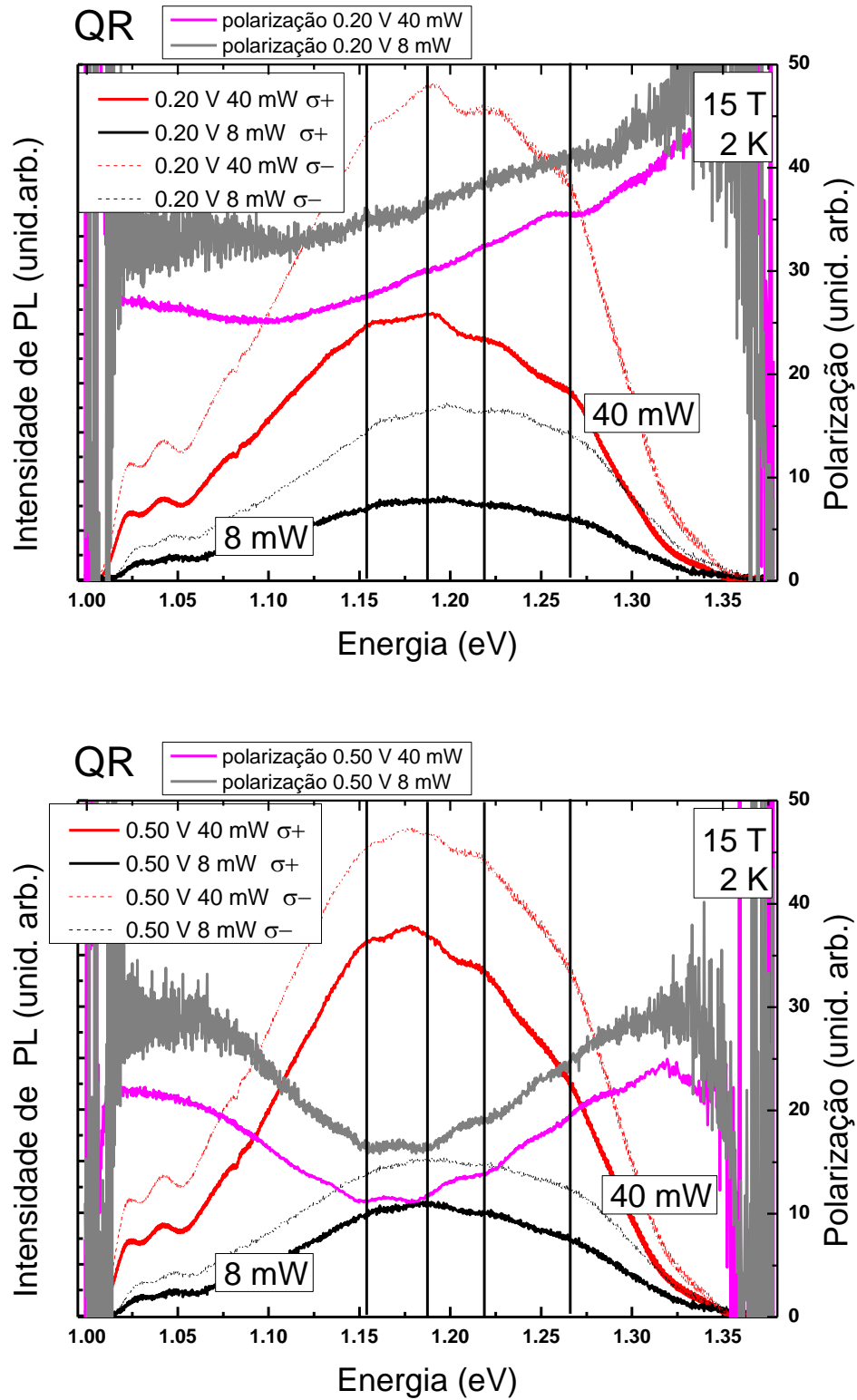


Figura 66: Espectros de Intensidade de PL para diferentes voltagens selecionadas, para duas polarizações e diferentes potências de excitação 8 e 40 mW. Também está ilustrado a polarização em função da energia para 8 mW (curva cinza) e 40 mW (curva rosa).

O grau de polarização em função do campo magnético (em: -0,35; 0,00; 0,35 e 0,40 V) (Figura 67) leva a um aumento e a leve oscilação da polarização com o aumento do campo magnético. Essas oscilações podem estar associadas a uma combinação de efeitos de mudança de cargas nos anéis de diferentes tamanhos. No entanto, uma análise mais detalhada da intensidade de PL dos anéis de diferentes tamanhos é necessária para concluir essa hipótese.

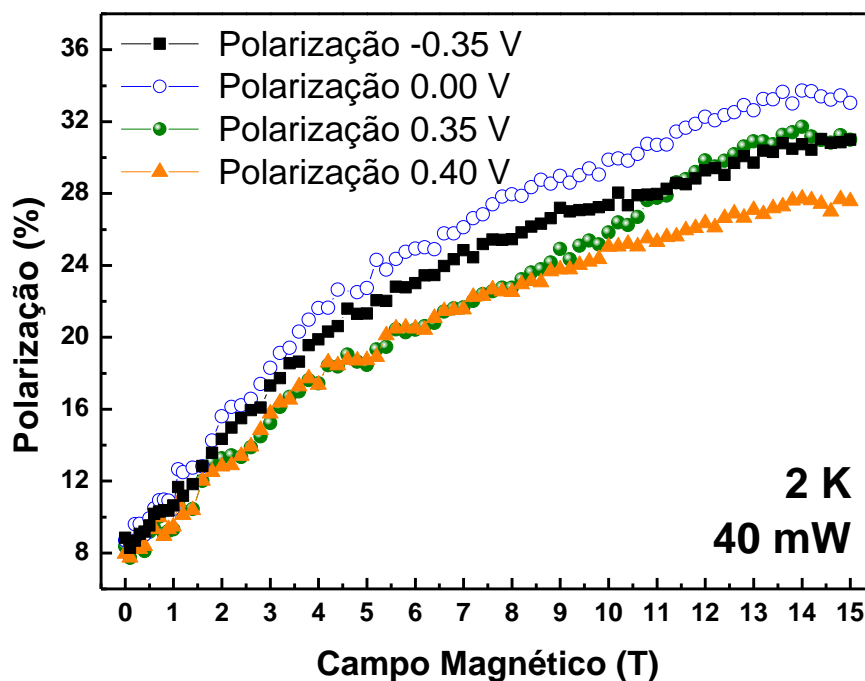


Figura 67: Polarização em função do campo magnético para 2 K, em -0,35; 0,00; 0,35 e 0,40 V e em 40 mW.

6 – CONCLUSÃO

Apresentamos ao longo desta tese os resultados de um estudo sistemático de propriedades ópticas e magneto-ópticas de ligas GaAsBi (filmes e poço quântico) e de propriedades ópticas, magneto-ópticas e de transporte de heteroestruturas semicondutoras não magnéticas de dupla barreira (GaAs-GaAlAs e GaAs-GaAlAs com anéis quânticos de InAs, ambos dispositivos com dopagens tipo n-i-n).

O estudo da liga GaAsBi evidenciou que o grau de polarização de spin do elétron obtido para o filme de GaBiAs é maior para amostra com tratamento térmico atingindo até 41% a 14 T e 2 K, em comparação com amostra sem tratamento térmico. Além disto, o grau de polarização é muito maior para amostras GaAsBi com tratamento térmico do que os normalmente observado na literatura em filmes de GaAs, nas mesmas condições experimentais. Consistente com a literatura que mostra que o Fator-g para o Bulk 2.2% Bi é aproximadamente duas vezes o valor do GaAs atingindo de -0,81 a -0,68 de 100 a 300K (Mazzucato, 2013). Esse aumento de polarização de spin em comparação com o GaAs portanto é atribuído a alterações relacionadas com o Bi na estrutura de banda GaAsBi.

Observamos também um aumento da polarização de spin após realizarmos tratamento térmico LTA que foi associado à redução da densidade de defeitos, que devem resultar em um aumento no tempo de relaxação de spin. A redução da densidade de defeitos foi evidenciada através do ligeiro aumento no deslocamento diamagnético da amostra com tratamento térmico, em relação à sem tratamento térmico que apresentou um menor deslocamento diamagnético.

O estudo óptico e magneto óptico de poços quânticos GaAsBi/GaAs mostram que o efeito da localização é tão significativo que o deslocamento diamagnético é muito baixo em comparação com ligas de GaAs . Não observamos a curva tipo S (típica de ligas GaAsN e, GaAsBi) no gráfico de posição de pico de emissão em função da temperatura. Não foi possível notar esse efeito em sua totalidade, pois possivelmente o mínimo da curva S é observado em altas temperaturas (em torno da temperatura ambiente), sendo necessárias mais altas temperaturas para observação deste efeito. Além disto, o tratamento térmico leva a um pequeno aumento na eficiência da emissão óptica, porém não é tão notável quanto no filme estudado.

De forma geral, o estudo de PL em altos campos magnéticos em filmes de GaAsBi e poços quânticos de GaAsBi/GaAs evidenciam que a presença de defeitos

resulta em uma localização importante de portadores, tendo influência significativa nas propriedades ópticas e de spin do material. De acordo com a literatura (Bastiman, 2011; Mohmad, 2012; Mazur, 2013) os defeitos mais prováveis nesses sistemas são formações de clusters e variações de composição de Bi nas amostras.

No estudo de transporte, estudo óptico e magneto óptico do dispositivo GaAs/AlGaAs foi concluído que o grau de polarização circular da emissão do QW e do contato é fortemente sensível à voltagem aplicada. Para baixas voltagens, a polarização QW exhibe oscilações atingindo valores de até 50% em 15 T e 2 K.

Concluimos que em baixas voltagens, antes da ressonância de elétrons, há um aumento significativo no grau de polarização de spin na região do poço quântico o qual pode ser atribuído a injeção spin polarizada de portadores para dentro do poço quântico que, por meio do gás bidimensional de elétrons (2DEG), possui um alto grau de polarização de spin. Para maiores voltagens o grau de polarização do 2DEG-h é mais alto que o grau de polarização no QW, indicando uma perda significativa de polarização de spin no processo de tunelamento, provavelmente devido a efeitos de espalhamento que usualmente predominam nessa região de voltagem, além da formação de trions negativo.

No estudo do diodo de tunelamento ressonante GaAs/AlGaAs com anéis quântico (QR) de InAs é interessante observar que há uma dependência da polarização com a tensão aplicada, além da eficiente captura de portadores no QR de InAs. Notamos pouca correlação entre os estados de ressonância da $I(V)$ com as oscilações presente na curva de polarização.

Finalmente concluimos que, apesar da importante presença de defeitos, as ligas de GaAsBi possuem um potencial enorme na aplicação em laser de grande comprimento de onda (região infravermelho próximo e médio), células solares, optoeletrônica, spintrônica e entre outros. Porém são necessários mais estudos para compreensão da física fundamental envolvida em tais ligas. Além disto, dispositivos baseados em estruturas semicondutoras não-magnéticas de dupla barreira têm um grande potencial a ser explorado como base no desenvolvimento de dispositivos que necessitam injeção spin polarizada.

Em continuidade desta tese seria interessante investigar outras ligas semicondutoras de GaAsBi, explorar o efeito da localização nestes sistemas e entender melhor os tipos de defeitos que podem causar esta localização. Além de ser interessante

o estudo de outras orientações de plano cristalográfico o que já vem sendo desenvolvido para poços quânticos de GaAsBi (311).

E para os dispositivos de dupla barreira com anéis quânticos, seria relevante um estudo detalhado em outros campos magnéticos a fim de compreender melhor a física envolvida nestes sistemas. Com isso poderíamos verificar se as oscilações periódicas de intensidade e polarização de spin com voltagem e campo magnético podem ser associadas a efeitos de mudança de cargas ou a outros efeitos.

REFERÊNCIAS

Alberi, K.; et al. *Appl. Phys. Lett.* 91, 051909 (2007)a.

Alberi, K.; et al. *Phys. Rev. B*, 75, 045203(2007)b.

Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Física do Estado Sólido*. 1ª ed. Cengage Learning (2011).

Bastiman, F.; Qiu, Y.; Walther, T. *J. of Phys. Conference Series* 326, 012060 (2011).

Broderick, C. A. *Phys. Rev. B*, 90, 195301(2014).

Butkutė, R.; et al. *Phys. Status Solidi C*. 9, 7, 1614–1616 (2012).

Carvalho, A. R. H; et. al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, 075103 (2014).

Carvalho, H. B.; et. al. *Phys. Rev. B*, 73, 155317 (2006).

Carvalho, H. B.; et. al. *Phys. Rev. B*, 74, 041305 (2006).

Cao, H., et al. *Phys. Rev Lett* 75, 1146 (1995).

Cédric, R. Study of III-V nanostructure on GaP for lasing emission on Si. Insa Rennes (2013).

Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. *Quantum Mechanics*, v.1, 2ª ed., Wiley (1977).

Dietl, T.; Awschalom, D. D.; Kaminska, M.; Ohno, H. *Spintronics*. 1ª ed., Elsevier Inc (2008).

Eisberg, R; Resnick, R. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*. 2ª ed., Wiley, (1985).

Galvão Gobato, Y. *Appl. Phys. Lett.* 99, 233507 (2011).

Galeti, H. V. A. Efeitos de spin em diodos de tunelamento ressonante tipo-p. Tese UFSCar (2012).

Galeti, H. V. A.; et al. *Semicond. Sci. Technol.* 27, 015018(2012).

Gogineni, C; et al. *Appl. Phys. Lett.* 103, 041110 (2013).

Grant, et. al. *J. Vac. Sci. Technol B.* 32, 02C119 (2014)

Griffiths, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. 3^a ed, PrenticeHall, Upper Saddle River (1995).

Havu, P., et al. *Phys.Rev. B.*71, 235301 (2005).

Heitz, R., et al. *Phys.Rev. B.*71, 045325 (2005).

Henini, M., et al. *Appl. Phys. Lett.* 91, 251909 (2007).

Itskevich, I.E.; et al. *Appl. Phys. Lett.* 70, 505 (1997).

Kikkawa, J. M.; Awschalom D. D. *Phys. Rev. Lett.* 80, 4313 (1998).

Koga, T.; et al. *Phys. Rev. Lett.* 88, 126601 (2002).

Kudrawiec, R.; et al. *J. Appl. Phys.* 106, 023518 (2009).

Kudrawiec, R.; et al. *Phys. Rev. Applied.* 1, 034007 (2014).

Levander, A. X.; et. al. *Appl. Phys. Lett.* 97, 141919 (2010).

Lemine, O. M.; et al. *Superlattices and Microstructures* 65, 48-45 (2014).

- Lopes-Oliveira, V.; et al. *Journ. Appl. Phys.* 116, 233703 (2014).
- Lourenço, S.A.; et al. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, 10, 1 (2008).
- Margapoti, E. *Phys. Rev. B.* 82, 205318 (2010).
- Mazur, Yu I; et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 065306 (2013).
- Mazzucato, S; et al. *Appl. Phys. Lett.* 102, 252107 (2013).
- Mazzucato, S; et al. *Semicond. Sci. Technol.* 28, 02200 (2013).
- Mazzucato, S; et al. *Nanoscale Res. Lett.* 919 (2014).
- Misiewicz, J; et al. *J Phys.: Condens. Matter.* 16, S3071–S3094 (2004).
- Miura, N. et al. *Phys. E.* 13, 263-268 (2002).
- Mizuta, H.; Tanoue, T. *The Physics and Applications of Resonant Tunneling Diodes*, Cambridge University Press (1995).
- Mohmad, A. R.; et al. *Appl. Phys Lett.* 101, 012106 (2012).
- Morgan, T. N.; et al. *Phys. Rev.* 139, A343 (1965).
- Moussa, I.; et al. *Semicond. Sci. Technol.* 23, 125034 (2008).
- Nash, K. J. *Phys. Rev B.* 39, 15 (1989).
- Oe K.; Okamoto H. *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L1283, 1998.
- Patane, A.; et al. *Phys. B.* 272, 21 (1999).
- Puustinen, J.; et al. *J. Appl. Phys.* 114, 243504 (2013).

- Rubel, O.; et al. *J. Appl. Phys.* 98, 063518 (2005).
- Shakfa, M. K.; et al. *J. Appl. Phys.* 114, 164306 (2013).
- Shan, W.; et al. *J. Phys.: Condens. Matter.* 16, S3355–S3372(2004).
- Skolnick, M.S.; et al. *Phys. Rev. B.* 42, 3069 (1990).
- Slobodskyy, A; et al. *Phys. Rev. Lett.* 90, 246601 (2003).
- Sugiyama, H; et al. *NTT Tech. Rev.* 9, 10(2011).
- Teissier, R.; et al. *Phys Rev B.* 50, 4885 (1994).
- Teissier, R.; et al. *Phys Rev B.* 54, R8329 (1996).
- Usman, M.; et al. *Phys Rev B.* 87, 115104 (2013).
- Varshni, Y. P. *Phys.* 34, 149-154, (1967).
- Vercik, A; et al. *J. Appl. Phys.* 93, 5830 (2003).
- Walker, D.; et al. *Phys.E.* 32, 57-60 (2006).
- Wang, X. J.; et al. *Appl. Phys. Lett.* 95, 241904(2009).
- Wójcik, P; et al. *Appl. Phys. Lett.* 102, 242411(2013).
- Wu, J.; et al. *Semicond. Sci. Technol.* 17, 860 (2002).
- Wu, M.; et al. *Nanotech.* 25, 205605 (2014).
- Yoshimoto, M.; et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L1235-37 (2003).

Yoshimoto, M.; et al. *J. Cryst. Growth*, 378, 73-76 (2013).

Yu, P.; Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. 4^a ed. Springer (2010).

Zhongying, X. *Solid State Commun.* 61, 707 (1987).

Zutic, I. ; Fabian, J. ; Das Sarma, S. *Rev. Mod. Phys.* 76, 323 (2004).

PRODUÇÃO INTELECTUAL

Artigos publicados

Galeti, H. V. A.; Gobato, Y. G.; Gordo, V. O.; dos Santos, L. F.; Brasil, M. J. S. P.; López- Richard, V.; Marques, G. E.; Orlita, M.; Kunc, J.; Maude, D. K.; Henini, M.; Airey, R. J. “Magneto-optical investigation of two-dimensional gases in n-type resonant tunneling diodes”. **Semiconductor Science and Technology** (Print), v. 27, p. 015018, (2012).

Orsi Gordo, V.; Herval, L. K. S.; Galeti, H. V. A.; Galvão Gobato, Y.; Brasil, M.J.S.P.; Marques, G.E.; Henini, M.; Airey, R.J. “Spin injection in n-type resonant tunneling diodes”. **Nanoscale Research Letters**, v.7, p.592 (2012).

Lemine, O. M.; Alkaoud, A.; Avanço Galeti, H. V.; Orsi Gordo, V.; Galvão Gobato, Y.; Bouzid, H. ; Hajry, A.; Henini, M. “Thermal Annealing Effects on the Optical and Structural Properties of (100) GaAs_{1-x}Bi_x Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy”. **Superlattices and Microstructures**, v. 65, p. 48-55 (2014).

Carvalho, A. H.; Orsi Gordo, V.; Galeti, H. V. A.; Galvão Gobato, Y.; de Godoy, M. P. F.; Kudrawiec, R.; Lemine O.; Henini, M. Magneto-optical properties of GaBiAs layers. **Journal of Physics. D: Applied Physics**, 47, 075103 (2014).

V. Lopes-Oliveira; L. K. S. Herval; V. Orsi Gordo; D. F. Cesar; M. P. F. de Godoy; Y. Galvão Gobato; M. Henini; A. Khatab; M. Sadeghi; S. Wang; M. Schmidbauer. “Strain and localization effects in InGaAs(N) quantum wells: tuning the magnetic response” **Journal of Applied Physics**. 116, 233703 (2014).

Orsi Gordo, V.; Tuncer Arslanli, Y.; Canimoglu, A.; Ayvacikli, M.; Galvão Gobato, Y.; Henini, M.; Can, N. “Visible to infrared low temperature luminescence of Er³⁺, Nd³⁺ and Sm³⁺ in CaSnO₃ phosphors”. **Applied Radiation and Isotopes**, (2015). v. 99, p. 69-76, (2015).

Trabalhos apresentados em eventos

Apresentação de pôsteres:

International School of Physics “Enrico Fermi - Quantum Spintronics and related phenomena”, Varenna June 19-29, 2012:

V. O. Gordo, L. K. S. Herval, A. Khatab, M. P. F. de Godoy, Y. Galvão Gobato, M. J. S. P. Brasil, G. E. Marques, M. Henini; **“Polarized resolved photoluminescence in InGaAsN/GaAsN/GaAs quantum wells grown on(100) and (311)A GaAs substrates”**, International School of Physics “Enrico Fermi” 2012 – Varenna – Italy.

International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices 2012 – Dresden – Alemanha July 22-27, 2012 (ICSNN-2012):

V. O. Gordo, L. K. S. Herval, A. Khatab, M. P. F. de Godoy, Y. Galvão Gobato, M. J. S. P. Brasil, G. E. Marques, M. Henini; **“Localization effects in InGaAsN/GaAsN/GaAs quantum wells grown on (100) and (311)A GaAs substrates”**, ICSNN 2012 – Dresden – Alemanha.

L. K. S. Herval, V. Orsi Gordo, V. Lopes-Oliveira, A. Khatab, M.P.F. de Godoy, Y. Galvão Gobato, G.E.Marques, M.J.S.P. Brasil, M. Henini, M. Sadeghi, S. Wang; **“Polarization-resolved magneto-photoluminescence of InGaAs(N)/GaAs quantum wells”**, ICSNN 2012 – Dresden – Alemanha.

J.A. Nóbrega, V. O. Gordo, H. V. A. Galeti, M. D. Teodoro, Y. Galvão Gobato, G. E. Marques, M. Orlita, D.K. Maude, M. Henini, D. Taylor; **“Spin polarization in double barrier diodes incorporating InAs self-assembled quantum dots”**, ICSNN 2012 – Dresden – Alemanha.

L. Kiyoshi Sato de Herval, V. O. Gordo, Y. Galvão Gobato, G. E. Marques, D. Taylor, M. Henini; “**Spin polarization of carriers in Si delta-doped structures**”, ICSNN 2012 – Dresden – Alemanha.

16th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics 2013 – Itirapina – Brazil, May 05-10, 2013 (BWSP-2013):

V. Lopes-Oliveira; L. K. S. Herval; V. Orsi Gordo; A. Khatib; V. Lopez-Richard; M.P.F. de Godoy; Y. Galvão Gobato; G.E.Marques; M.J.S.P. Brasil; M. Henini; M. Sadeghi; S. Wang. **Strain effects in InGaAs(N)/GaAs quantum wells along [001]**, BWSP 2013 – Itirapina – Brasil.

Apresentação oral:

16th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics 2013 – Itirapina – Brazil, May 05-10, 2013 (BWSP-2013):

V. O. Gordo, L. K. S. Herval, H. V. A. Galeti, Y. Galvão Gobato, M. J. S. P. Brasil, M. Henini; “**Spin injection in n-type GaAs/AlGaAs double barrier diodes**”, BWSP 2013 – Itirapina – Brazil.

Prêmio:

Paper premiado como melhor trabalho e convidado para publicação estendida na revista “Journal of Integrated Circuits and Systems (JICS)”.

29th Symposium on Microelectronics Technology and Devices– Aracaju – Sergipe – Brazil, September, 1-5, 2014 (SBMICRO 2014).

L. K. S. Herval, H. V. A. Galeti, V. Orsi Gordo, Y. Galvão Gobato, M.J.S.P. Brasil and M. Henini. “**Circular polarization in n-type resonant tunneling diodes with Si delta-doping in the quantum well**”. SBMIcro 2014 Aracaju – Sergipe – Brazil.