

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Física

**Efeitos de localização de portadores em poços  
quânticos de GaBiAs/GaAs**

ANNE ROSE HERMANSON CARVALHO

São Carlos/SP, Julho de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Física

**Efeitos de localização de portadores em poços  
quânticos de GaBiAs/GaAs**

ANNE ROSE HERMANSON CARVALHO

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Yara Galvão Gobato

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

São Carlos/SP, Julho de 2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C331e Carvalho, Anne Rose Hermanson  
Efeitos de localização de portadores em poços  
quânticos de GaBiAs/GaAs / Anne Rose Hermanson  
Carvalho. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
70 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2015.

1. GaBiAs. 2. GaAs. 3. Localização. 4.  
Semicondutores. 5. Fotoluminescência. I. Título.



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 Dissertação de Mestrado da candidata Anne Rose Hermanson Carvalho, realizada em 04/08/2015:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Guilherme Matos Sipahi  
USP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Helder Vinicius Avanço Galeti  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Yara Galvão Gobato  
UFSCar

*“Science has failed our world” – Tankian, S.*



*Dedico este trabalho  
à minha afilhada, Sofia.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me permitir entender um pouquinho sobre a linguagem com a qual Ele escreveu o universo. Quanto mais estudo, mais me sinto perto dEle.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Yara G. Gobato, pela oportunidade de mestrado, pela compreensão para com meu relógio biológico virado, pelas discussões sobre física, piano e tudo mais.

Aos professores Márcio Godoy e Helder Galetti, pelas discussões e ensinamentos.

Ao professor Micea Guinea, pelo fornecimento das amostras.

Aos colegas e amigos do GOMa, em especial: ao Bruno, pelas longas horas de medidas e risadas; à Mariana, pela animação e por criticar meu chá; à Vanessa, por todas as dúvidas respondidas (mesmo quando você estava super ocupada), pelas gordices e receitas compartilhadas, pelas horas divertidas de pole e pelas fofquinhas; à Polyanna, pelas conversas mais doidas, por andar pelos corredores da federal de madrugada com um martelo na mão e por salvar minha vida várias vezes, emprestando o computador para que essas mesmíssimas palavras pudessem ser digitadas.

Aos amigos engenheiros físicos, Rafael, Rodrigo, Giovanna, Afonso e Fernanda, que, além de física, me ensinaram o verdadeiro significado de amizade, companheirismo e da letra de “Total Eclipse of the Heart”.

Ao meu pai, por todo o apoio financeiro. À minha mãe, por ser simplesmente a melhor do mundo (e isso não é exagero). Ao meu irmão, com quem mais me desentendo, e que, ainda sim, é a pessoa que mais me compreende na vida.

À tia Edna, minha segunda mãe, que me socorre sempre quando mais preciso e que me ensinou inglês. À minha prima/irmã/amiga Rosângela, por desempenhar todos estes papéis e ainda fazer o melhor bolo de cenoura do mundo.

Ao Renan, por me aguentar quando eu mesma não consigo, pelo apoio e carinho sem tamanho e pelo amor que supera 8 015 km de distância.

À CAPES, CNPq e FAPESP, pelo financiamento do projeto de pesquisa e bolsa de mestrado, e à banca examinadora.

A todos que colaboraram, mesmo que de forma indireta, para a realização deste trabalho, meu muito obrigada



## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades ópticas e de spin de poços quânticos de GaBiAs/GaAs. Para isso, foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoluminescência e magneto-fotoluminescência em altos campos magnéticos ( $B \leq 15\text{T}$ ). Em particular, foram estudadas três amostras de poços quânticos de 10 nm de largura e com concentrações de 1%, 2% e 3% de Bi. O estudo de fotoluminescência foi realizado em função da concentração de Bi, da temperatura e da potência de excitação. Foi evidenciado que efeitos associados à localização de portadores por defeitos são muito significativos, em especial para a amostra de 3%. Os defeitos são incorporados à rede devido às condições de crescimento em baixas temperaturas (315 °C), necessárias para que haja incorporação de Bi na matriz de GaAs, e às diferentes propriedades entre os átomos. Nas medidas de magneto-luminescência, foi encontrado um alto *spin-splitting* (8.4 meV para 15 T) e alto fator g excitônico (9.6) para a amostra de 3%. Verificou-se também que deslocamento diamagnético é pequeno (da ordem de 3 meV) para as três amostras e, além disso, diminui com o aumento da concentração de Bi. Isso implica em uma maior localização de portadores por defeitos, corroborando os resultados anteriormente encontrados. De forma geral, os resultados obtidos mostraram que tais materiais são interessantes para possíveis aplicações, em particular na área de spintrônica.

## ABSTRACT

In order to investigate optical and spin properties of GaBiAs / GaAs quantum wells, we performed both photoluminescence and magneto-photoluminescence spectroscopy measurements in three samples: 10 nm quantum wells with Bi concentrations of 1%, 2% and 3%. The photoluminescence study was conducted as a function of Bi concentration, temperature and excitation power. The results indicate that the effects associated with carrier localization by defects are expressive, especially for the 3% sample. The defects are incorporated into the solid due to growth conditions at low temperatures (315 °C), necessary to enable Bi incorporation into the GaAs matrix. They are also due to the different properties between the atoms, such as electronegativity and size. The magneto-luminescence results exhibited high spin-splitting (8.4 meV to 15 T) and high excitonic g factor (9.6) for the 3% sample. It also showed a small diamagnetic shift (approximately 3 meV) for the three samples and moreover, it decreases with increasing Bi content. This suggests higher carrier localization by defects, confirming previous results. Overall, the results show that such materials are interesting and good candidates for spintronic applications.

# SUMÁRIO

1.	Introdução .....	11
2.	Conceitos Fundamentais.....	13
2.1	Semicondutores III-V .....	14
2.1.1	GaAs .....	16
2.2	Dopagem.....	18
2.2.1	Modelo VBAC .....	20
2.2.2	GaBiAs .....	23
2.3	Heteroestruturas semicondutoras .....	26
2.3.1	Poços Quânticos .....	27
2.4	Efeito do campo magnético .....	29
3	Técnicas Experimentais e Amostras .....	32
3.1	Fotoluminescência.....	32
3.1.1	Conceito .....	32
3.1.2	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	35
3.1.3	Magneto-fotoluminescência .....	37
3.2	Amostras .....	38
4	Resultados experimentais .....	41
4.1	Estudo de concentração .....	42
4.2	Efeito da potência.....	46

4.3	Estudo de temperatura .....	51
4.4	Efeito do Campo Magnético.....	57
4.4.1	Estudo de Polarização.....	57
4.4.2	Estudo de Deslocamento Diamagnético .....	61
5	Conclusão .....	65
6	Referências.....	68

# 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as ligas de bismutos diluídos vem atraindo a atenção de pesquisadores devido às suas propriedades peculiares. O GaBiAs é de grande interesse para aplicações em spintrônica, visto que a substituição de uma pequena quantidade de arsênio por bismuto na matriz de GaAs altera substancialmente os estados eletrônicos e de spin do material (PUUSTINEN, 2013).

É observada uma forte redução na energia de gap, permitindo assim uma variação no comprimento de onda da luminescência. Tal variação se dá entre 1,3  $\mu\text{m}$  a 1,55  $\mu\text{m}$ , intervalo útil para a área de telecomunicações. Ao mesmo tempo, a introdução de Bi aumenta o acoplamento spin-órbita, o que aumenta a separação entre a banda *split-off* e a borda superior da banda de valência. Isto reduz o efeito Auger, melhorando a eficiência óptica do material (DAGNELUND, 2014).

Outra motivação para o estudo do GaBiAs é a fabricação de células solares multijunção de alta eficiência, visto que a introdução de Bi permite a variação do comprimento de onda de absorção do material (KOPACZEK, 2015).

Um obstáculo para a utilização do GaBiAs em dispositivos atualmente é a formação de defeitos na rede cristalina durante o processo de crescimento do material. Devido à grande diferença de raio atômico entre o bismuto e o arsênio (1,55 Å e 1,19 Å, respectivamente), se faz necessário realizar o crescimento do material em temperaturas mais baixas (entre 270°C a 400 °C, em comparação com o GaAs, crescido usualmente entre 480°C a 600°C), de forma a acomodar o átomo de bismuto

na rede cristalina. Este fato favorece a formação de defeitos, os quais localizam portadores e alteram a estrutura de banda do GaBiAs (WU, 2014).

A proposta deste trabalho é investigar as propriedades ópticas e de *spin* em amostras de poços quânticos de GaBiAs/GaAs, bem como entender o efeito da localização de portadores por defeitos. Para isso, utilizam-se as técnicas de fotoluminescência e magneto-fotoluminescência, em estudos detalhados de temperatura, potência de excitação e campo magnético.

Este trabalho se encontra organizado da seguinte forma: No capítulo 2, apresentam-se os princípios teóricos e conceitos fundamentais para compreensão desse trabalho. Neste capítulo foram discutidos os materiais semicondutores, suas propriedades e usos em heteroestruturas. Além disso, é apresentada uma coletânea de resultados de pesquisas recentes envolvendo o GaBiAs. Discute-se também seu comportamento sob a ação de um campo magnético externo.

No capítulo 3, são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas (fotoluminescência e magneto-fotoluminescência), bem como as amostras estudadas: três poços quânticos GaBiAs/GaAs com diferentes concentrações de Bi. Este capítulo também descreve as montagens experimentais utilizadas para tais estudos.

No capítulo 4, os resultados experimentais obtidos são apresentados, discutidos em relação aos princípios teóricos estudados e confrontados com resultados conhecidos da literatura.

Por fim, no capítulo 5, elaboram-se as principais conclusões deste trabalho a partir dos resultados obtidos. Além disso, apresentam-se as contribuições do trabalho, bem como perspectivas futuras.

## 2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Neste capítulo serão abordados os principais conceitos fundamentais envolvendo materiais semicondutores e suas aplicações. Os materiais semicondutores são assim chamados por apresentarem condutividade intermediária entre metais e isolantes. Podem ser definidos de maneira simplória como sendo materiais que apresentam gap de energia inferior a 5 eV aproximadamente, porém existem várias exceções para tal regra (CARDONA, 2010). Apresentam as mais diversas composições químicas e estruturas cristalinas, como por exemplo, o Si (base da eletrônica moderna), o Ge e o GaAs. Os semicondutores do tipo III-V, o qual será discutido adiante, são amplamente utilizados em dispositivos.

Uma outra maneira de definir os semicondutores é através do seu perfil de bandas. Como dito anteriormente, assim como os materiais isolantes, os semicondutores possuem um gap de energia entre a banda de condução, que se encontra totalmente vazia, e a de valência, totalmente preenchida a 0 K. Porém, seus valores de gap são costumeiramente menores do que os dos isolantes (semicondutores III-V contendo boro geralmente apresentam valores de gap em torno de 6 eV). Nos metais, por sua vez, a banda de condução encontra-se parcialmente ocupada, o que os torna condutores. Na figura 1 há uma representação dos perfis de banda citados.

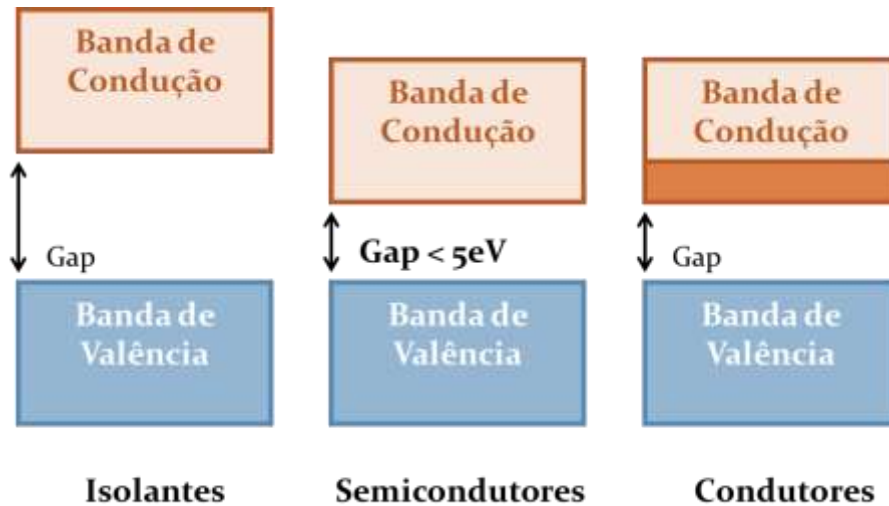


Figura 1 - Perfil de bandas de materiais isolantes, semicondutores e condutores.

Outra característica importante dos semicondutores é o aumento de sua condutividade com a temperatura, diferentemente dos metais. Isso ocorre, pois seu gap é pequeno o suficiente para que elétrons sejam excitados da banda de condução para a banda de valência apenas pela energia térmica. Desse modo, os semicondutores são completamente isolantes a 0 K, quando os elétrons se encontram todos ainda na banda de valência.

## 2.1 Semicondutores III-V

Este grupo de semicondutores é assim chamado pois são compostos por elementos das colunas 3A e 5A da tabela periódica. Frequentemente possuem estrutura cristalina do tipo blenda de zinco, que consiste em duas redes cúbicas de face centrada (FCC) interpenetradas e deslocadas de 1/4 da diagonal, de forma que os elementos da coluna três formam uma das redes FCC e os elementos da coluna



cinco, a outra rede, como visto na figura 2-A. Na figura 2-B encontram-se representados a primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria da estrutura.

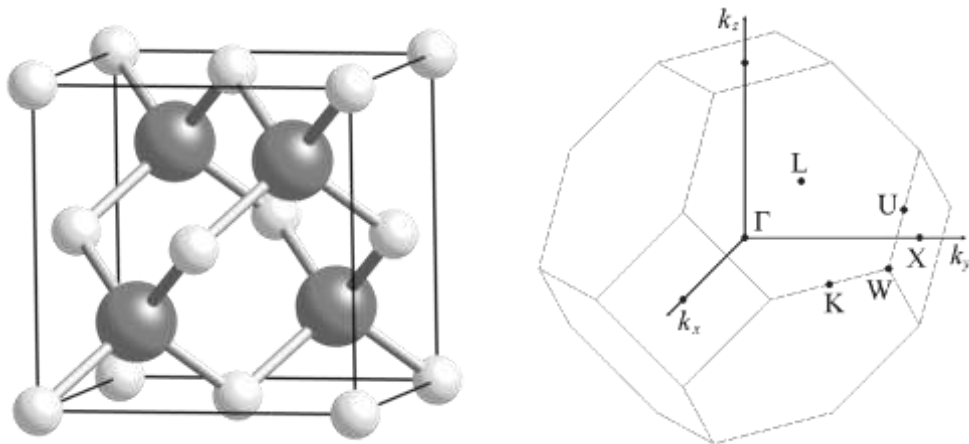


Figura 2 – A) Estrutura blenda de zinco e B) sua primeira zona de Brillouin (GIBSON, 2006).

Esses materiais, em sua maioria, apresentam gap direto, em que o mínimo da banda de condução coincide com o máximo da banda de valência no centro da primeira zona de Brillouin (ponto gama). Isso significa que suas transições radiativas são mais eficientes do que as dos materiais com gap indireto, pois não envolvem fônons. Esta propriedade faz com que semicondutores deste tipo sejam bastante indicados para aplicações ópticas, diferentemente do Si e do Ge, os quais possuem gap indireto. Uma representação da estrutura de bandas típica de tais semicondutores pode ser vista na figura 3.

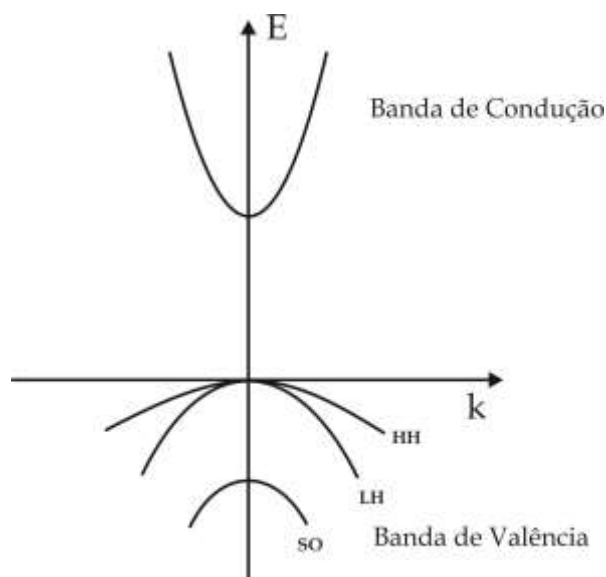


Figura 3- Estrutura de banda típica de semicondutores III-V de gap direto

A banda de valência apresenta, no ponto gama, uma degenerescência das bandas de buraco leve (*light holes* – LH) e buraco pesado (*heavy holes* – HH), devido à simetria da rede cristalina. Há também uma banda menos energética correspondente ao *split-off* devido ao acoplamento spin-órbita (SO).

### 2.1.1 GaAs

Um dos semicondutores III-V mais conhecidos e utilizados é o arseneto de gálio. O GaAs apresenta as características típicas citadas na seção anterior, ou seja, possui estrutura cristalina tipo blenda de zinco e gap direto. A energia de gap do arseneto de gálio é de 1,519 eV para 2 K e de 1,424 eV em 300 K. A sua estrutura de bandas está apresentada na figura 4.

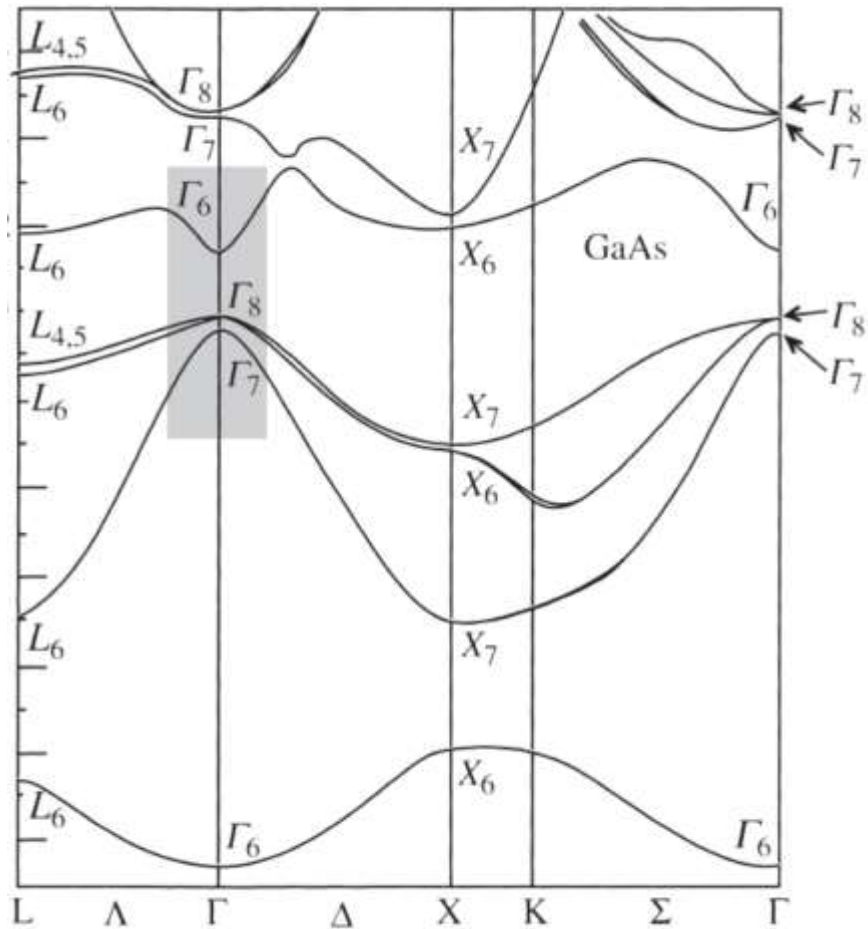


Figura 4 - Estrutura de banda do GaAs (REITH, 2006)

Na área sombreada, podemos observar o gap de energia no ponto gama e as bandas de HH, LH e SO, o que condiz com o perfil de banda descrito para semicondutores III-V. Algumas propriedades interessantes do GaAs, como parâmetro de rede e massas efetivas para portadores estão apresentadas na tabela 1. É importante lembrar que  $m_0$  é a massa de repouso do elétron livre e vale  $9,11 \times 10^{-31}$  kg. (ZEGHBROECK, 1997)

Tabela 1 - Dados do GaAs (ZEGHBROECK, 1997)

Propriedades do Arseneto de Gálio (GaAs)	
Parâmetro de rede	5.65325 Å
$m_e^*/m_0$ – Massa efetiva do elétron	0,067
$m_{LH}^*/m_0$ – Massa efetiva do buraco leve (LH)	0,082
$m_{HH}^*/m_0$ – Massa efetiva do buraco pesado (HH)	0,45
$m_{SO}^*/m_0$ – Massa efetiva do buraco <i>split-off</i> (SO)	0,154

## 2.2 Dopagem

O processo de dopagem consiste em inserir impurezas na rede cristalina de um material, de modo a alterar suas propriedades. Utiliza-se a dopagem para atribuir ao material alguma propriedade de interesse, como, por exemplo, diminuir a energia de gap para atingir determinado comprimento de onda de emissão desejado. Isso faz com que semicondutores dopados (extrínsecos) sejam preferencialmente utilizados para aplicações em dispositivos em comparação aos puros (intrínsecos).

Este processo é conveniente, pois se pode obter uma grande alteração na estrutura eletrônica do material quando uma pequena porcentagem dos átomos da rede é substituída pelo dopante. Este insere novos estados possíveis de energia na região do gap do semicondutor original, facilitando as transições eletrônicas entre as bandas.

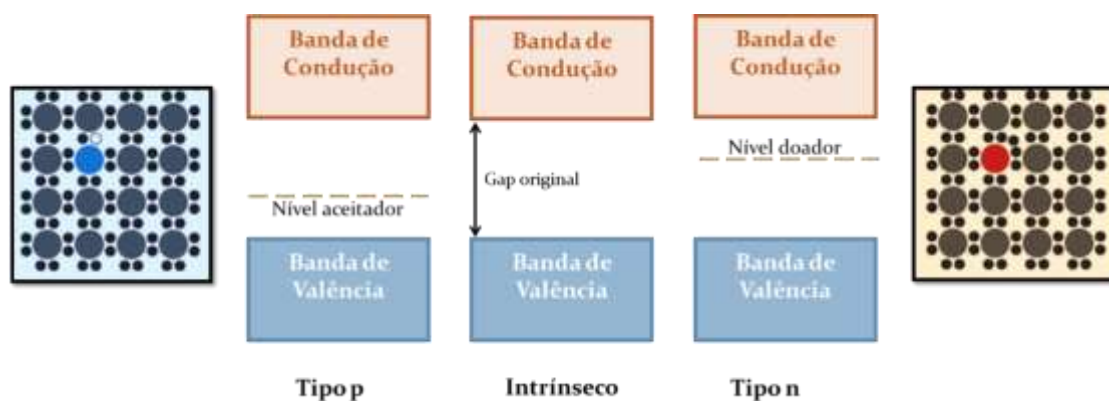


Figura 5 - Estrutura de banda de semicondutores extrínsecos.

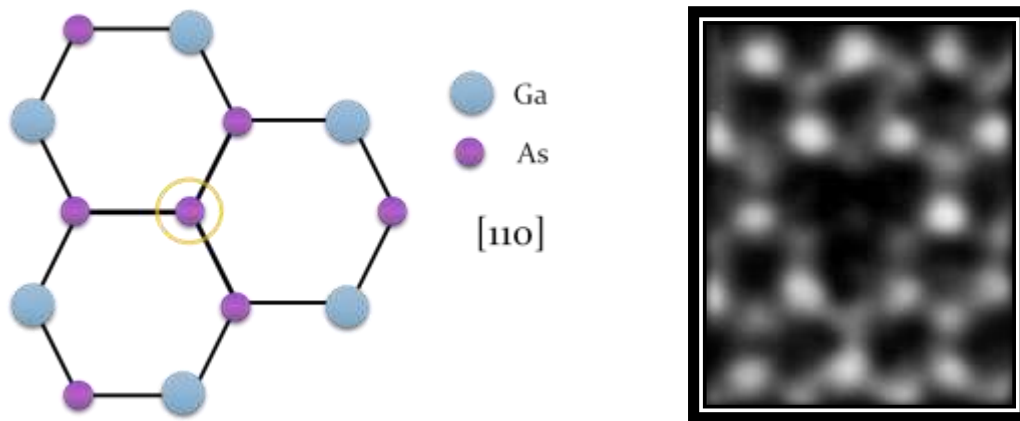
As impurezas inseridas no material podem ser do tipo **doadoras** de elétrons, ou seja, possuem mais elétrons de valência do que os formadores da rede, cedendo elétrons. Os dopantes podem também ser **aceitadores**, tomando elétrons da rede, de forma contrária ao caso anterior. Com impurezas doadoras formam-se os **semicondutores tipo n** e, com aceitadoras, os **semicondutores tipo p** (os quais são utilizados para constituir as junções pn).

É possível também utilizar impurezas isovalentes, ou seja, o dopante pertence à mesma família de um dos elementos principais do composto. Tais impurezas geram perturbações e defeitos na rede devido às diferentes características dos átomos, como tamanho, eletronegatividade, entre outras, o que pode acarretar em um aprisionamento de um portador de carga. A este efeito dá-se o nome de localização. (LOURENÇO, 2008)

Estes defeitos podem assumir diferentes configurações, das quais as mais interessantes para este trabalho são *antisites*, *clusters* e variações de concentração de dopantes ao longo da amostra. Os *antisites* ocorrem quando o átomo da coluna V ocupa o lugar do da coluna III, ou vice-versa. Já os *clusters* são aglomerados de átomos do mesmo tipo através da amostra. A figura 6 ilustra estes dois tipos de defeito

(BEAUDOIN, 1997). Por sua vez, variação de concentração pode ocorrer tanto na superfície da amostra quanto ao longo do eixo de crescimento  $z$ . (PUUSTINEN, 2013)

A)



B)

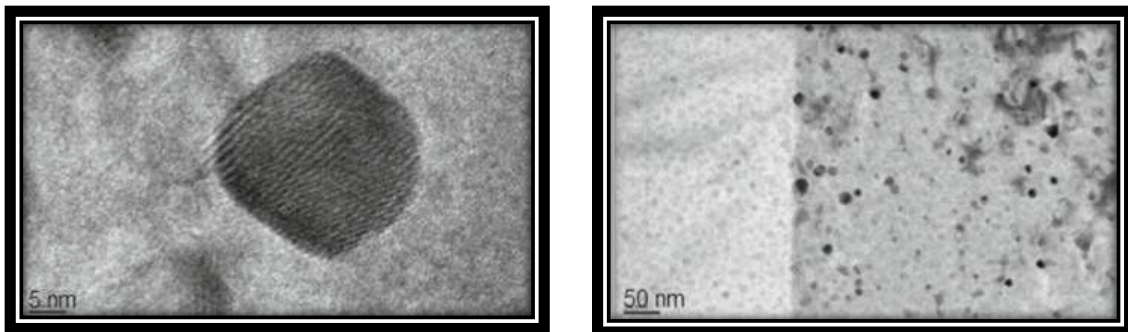


Figura 6 - Representação de antisite e imagens de TEM de antisite (A) (HONG, 2015) e clusters (B) (BUTKUTE, 2014).

### 2.2.1 Modelo VBAC

Primeiramente proposto por Shan et al, o modelo *Band Anti-Crossing* (BAC) explica a redução de gap que ocorre em nitretos diluídos, materiais nos quais uma parcela de As é substituída por N, um átomo com raio atômico e eletronegatividade

bem diferentes do primeiro (SHAN, 2004). Como o átomo de Bi também possui propriedades bem distintas das do As, Alberi et al, propôs um modelo semelhante ao BAC para explicar a redução do gap em GaBiAs, o modelo *Valence Band Anti-Crossing* (VBAC) (ALBERI, 2007; MOHMAD, 2013). Tem sido demonstrado que a estrutura de bandas das **ligas altamente descasadas** (*Highly Mismatched Alloys – HMA*) pode ser descrita em termos desta interação *anticrossing* entre os estados localizados de Bi e estados de valência do semiconductor original (KOPACZEK, 2015).

Como o próprio nome sugere, a principal diferença é que, diferentemente do N (que interage com a banda de condução, dada sua maior eletronegatividade), os níveis de bismuto interagem com a banda de valência do GaAs, já que a eletronegatividade do Bi é menor do que a do As. Essa interação acarreta em uma abertura da banda de valência em duas sub-bandas, sendo uma delas de maior energia, o que causa a diminuição do gap. As energias das novas sub-bandas  $E_{\pm}$  são dadas por:

$$E_{\pm} = \frac{E_V + E_{Bi} \pm \sqrt{(E_V - E_{Bi})^2 + 4xC_{Bi}^2}}{2} \quad 1$$

onde  $E_V$  é a energia máxima da banda de valência do GaAs,  $E_{Bi}$ , a energia do nível de Bi,  $x$ , a concentração de Bi e  $C_{Bi}$ , o acoplamento entre o nível de Bi e a banda de valência. A figura 7 representa a abertura da banda de valência devida a interação com o nível de Bi (MOHMAD, 2013).

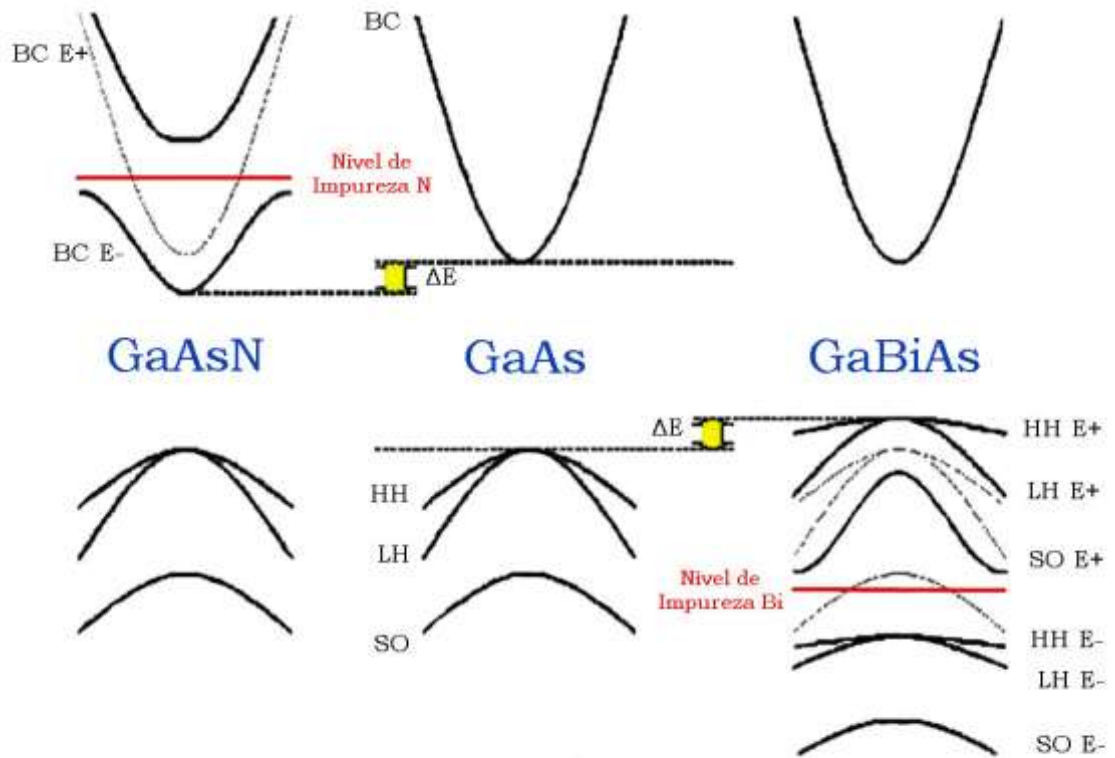


Figura 7 - Comparação das estruturas de banda de GaAsN, GaAs e GaBiAs (baseada em MOHMAD, 2013)

Embora o modelo VBAC forneça uma boa descrição de algumas das mais importantes características da estrutura de banda de ligas HMA, ele se vale de algumas hipóteses simplificadoras críticas. Assume-se, por exemplo, que em GaBiAs cada átomo de Bi introduz níveis de defeitos ressonantes com energia constante, e, então, trata o efeito deste sobre a estrutura de banda em termos da interação entre esses estados e da banda de valência da matriz hospedeira. O modelo VBAC assume, portanto, que todos os átomos de Bi estão em um ambiente idêntico. (USMAN, 2013)

Embora esta aproximação possa ser válida para concentrações muito baixas, onde a maioria dos átomos de Bi encontram-se largamente separados uns dos outros, é esperado que esta suposição se torne inválida com o aumento da concentração. Em



primeiro lugar, espera-se observar um número crescente de pares de Bi – um átomo de Ga cercado por dois átomos de Bi – e *clusters*, os quais introduzem níveis de defeitos que se encontram acima do nível do átomo de Bi isolado, e que também interagem com os estados da banda de valência (USMAN, 2013). Em segundo lugar, de acordo com o modelo, a introdução de Bi deve interferir apenas na banda de valência, mas cálculos recentes de tight-binding sugerem que a incorporação de átomos de Bi em GaAs modifica tanto a banda de valência quanto a de condução. (POLAK, 2015)

### 2.2.2 GaBiAs

O arseneto de gálio e bismuto foi primeiramente estudado em 1998 por Oe et al e vem despertando o interesse de pesquisadores desde então, pois possui um grande potencial de aplicações (OE, 1998). Além da fabricação de dispositivos ópticos na região do infra-vermelho (1.3-1.55  $\mu\text{m}$ ) (BEAUDOIN, 1997), muito importante para telecomunicações, o GaBiAs é também visado para a produção de células solares de alta eficiência, transistores bipolares e dispositivos de spintrônica (JOSHUA, 2014).

Os estados de impurezas relacionados com Bi são originários da hibridação dos orbitais 6p dos átomos de Bi e 4p dos átomos de As (LI, 2012). Estes estados causam um grande efeito *bowing* tanto na energia de gap quanto na banda *split-off*. Em outras palavras, a incorporação de uma pequena quantidade de Bi em GaAs reduz significativamente o gap entre bandas do semiconductor. Ela também aumenta o

acoplamento spin-órbita em comparação com o material hospedeiro, o que gera um aumento de energia da banda *split-off*, propriedade interessante para spintrônica.

Por exemplo, segundo previsões teóricas, a adição de 1% de Bi resulta em uma diminuição do gap entre bandas de aproximadamente 90 meV, enquanto que a banda *split-off* aumenta de 60 meV. Estas alterações indicam que o GaBiAs pertence a uma classe de ligas altamente descasadas (HMA) (DAGNELUND, 2014). Experimentalmente, observa-se uma redução do gap em ligas de GaBiAs varia de 44-90 meV por porcentagem de Bi (BEAUDOIN, 1997; BATOOL, 2012). Este aumento da banda *split-off* em relação ao gap também é interessante pois reduz a recombinação **Auger** na faixa de comprimento de onda do infravermelho próximo (KOPACZEK, 2015), o que aumenta a eficiência óptica do material.

Broderick et al demonstrou que o fator de Landè efetivo ( $g^*$ ) aumenta fortemente com o aumento da concentração de Bi. Através de medidas em que a orientação do campo magnético aplicado é alterada, demonstrou-se também que  $g^*$  é fortemente anisotrópico. O aumento rápido em ambas as grandezas  $g^*$  e  $g^*_{\perp}$  com a concentração de Bi em GaBiAs é explicado por uma combinação da diminuição forte do gap e o aumento da energia da banda *split-off*, bem como pela hibridação dos estados estendidos da banda de valência do GaAs com os estados localizados relacionados ao Bi (BRODERICK, 2014).

Como resultado das grandes diferenças dimensionais e de propriedades químicas – em especial, a eletronegatividade – entre os átomos de bismuto e de arsênio, o Bi atua como uma impureza isovalente em GaAs, a qual perturba fortemente a estrutura de banda de valência (BRODERICK, 2014).

A diferença entre o tamanho dos átomos, no entanto, também impõe certas condições de crescimento fora de equilíbrio, a fim de alcançar a incorporação de Bi. Por exemplo, utilizam-se baixas temperaturas de crescimento – inferiores a 400 °C – as quais, em contrapartida, favorecem a formação de defeitos no material.

Dagnelund identifica o defeito paramagnético dominante como um *antisite* de arsênio isolado,  $As_{Ga}$ , com fator g eletrônico de 2,03. O defeito é incorporado preferencialmente durante o crescimento feito em menores valores de temperatura (270 °C), sendo que sua formação pode ser suprimida pelo aumento da temperatura de crescimento para 315 °C. (DAGNELUND, 2014)

Em sua pesquisa envolvendo amostras de GaBiAs não dopadas, Beaudoin encontrou um parâmetro de energia na cauda de Urbach (decaimento exponencial menos acentuado em um lado da curva, conferindo-lhe assimetria), independente da concentração, de 25 meV. Atribui-se este parâmetro à absorção pelos estados de cluster de Bi localizados nas proximidades da banda de valência, defeito comumente encontrado em GaBiAs. (BEAUDOIN, 1997)

Além disso, foi alegado por Oe e Okamoto que a dependência do gap de energia com a temperatura em bismutos diluídos é fortemente reduzida mediante incorporação Bi (OE,1998), além de apresentar significativa polarização de spin em temperatura ambiente. Essas propriedades são interessantes para aplicações em dispositivos.

## 2.3 Heteroestruturas semicondutoras

Uma heteroestrutura semicondutora é definida basicamente por junções espaciais de diferentes semicondutores crescidos adjacientemente (ANGHINONI, 2012). As camadas são planas, com espessuras bem definidas e depositadas controladamente umas sobre as outras. Devido às diferentes configurações de banda de energia e propriedades dos materiais utilizados, é possível prever o comportamento de elétrons e buracos na estrutura. Desse modo, as heteroestruturas possibilitam o estudo e a observação de fenômenos físicos interessantes, bem como o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos.

O alinhamento da estrutura de banda de uma heteroestrutura pode acontecer principalmente em duas configurações, denominadas tipo I e tipo II. No tipo I, formam-se quedas tanto para o elétron quanto para o buraco, possibilitando a formação de poços de potencial quânticos, onde pode ocorrer confinamento. Já no tipo II, há uma queda para um portador e um degrau para outro, ou seja, enquanto um poço é formado para um portador, para o outro, forma-se uma barreira. Desse modo, enquanto um portador confina, o outro é acumulado ao redor da barreira. A figura 8 ilustra as configurações citadas (PERON, 2006).

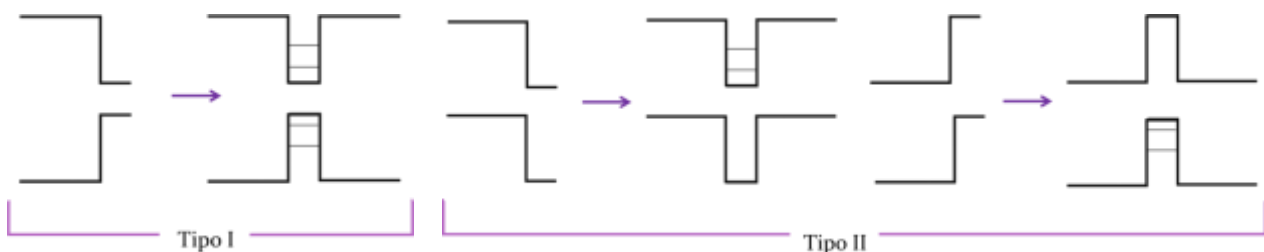


Figura 8 - Alinhamento de bandas tipo I e tipo II

Para a construção de uma heteroestrutura, é importante que os materiais utilizados, apesar de distintos, possuam parâmetros de rede similares (GALETI, 2012). Caso contrário, existirá uma tensão na interface (*strain*), que pode impossibilitar seu crescimento ou ainda alterar a estrutura de bandas. Neste trabalho, foi estudada a heteroestrutura particular denominada poço quântico.

### 2.3.1 Poços Quânticos

O poço quântico é uma heteroestrutura constituída por uma fina camada de um material acomodado entre duas camadas de um segundo material, o qual possui maior gap que o primeiro. A camada intermediária – também chamada de ativa, que constitui o poço em si – deve ser fina o suficiente para que os efeitos quânticos sejam manifestados. De mesmo modo, a espessura das camadas com maior gap – chamadas de barreiras – deve ser muito maior que o comprimento de penetração da função de onda confinada (BASTARD, 1990)

Este trabalho foi realizado utilizando as amostras de poço quântico de GaAs/GaBiAs/GaAs. O alinhamento de banda desta heteroestrutura é do tipo I (USMAN, 2013; BATOOL, 2012), a qual possibilita o confinamento tanto de elétrons quanto de buracos. A figura 9 contém uma representação do perfil de potencial do poço descrito. A descrição detalhada das amostras estudadas pode ser encontrada na seção 3.2.

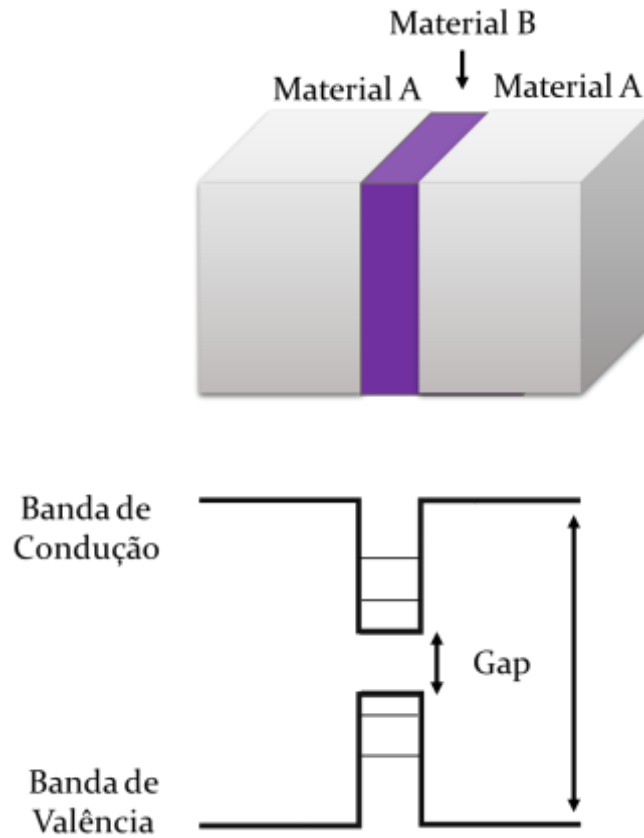


Figura 9 - Representação de poço quântico e sua estrutura de banda.

Quando a espessura da camada ativa é menor que o comprimento de onda de **de Broglie**, os portadores de carga ficam confinados entre as barreiras, ou seja, sua mobilidade na direção de crescimento **z** diminui fortemente. Além disso, ocorre a discretização dos níveis de energia para elétrons e buracos. Este fenômeno é denominado confinamento quântico.

Desse modo, os estados confinados permitidos correspondem a ondas estacionárias, com movimentação livre no plano perpendicular a **z**, formando estados quase bidimensionais. É possível determinar tais estados utilizando a aproximação da função envelope  $\chi$ , que leva em consideração apenas a envoltória das funções de Bloch  $u_{ck}$ . A função de onda  $\psi$  do elétron é, então, dada por:

$$\psi = \sum_{A,B} e^{ik_{\perp} \cdot r} u_{ck}^{A,B}(r) \chi_n(z) \quad 2$$

onde  $k$  é o vetor de onda. Sendo assim, pode-se reescrever a equação de Schrödinger em função apenas de  $\chi_n$ , tornando este caso análogo a um problema simples e bem conhecido em mecânica quântica: o poço de potencial retangular. Vale lembrar que esta aproximação é válida apenas na vizinhança dos pontos de alta simetria das zonas de Brillouin (BASTARD, 1990). A equação de Schrödinger é então dada por:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m^*(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_c(z) \right) \chi_n(z) = \varepsilon_n \chi_n \quad 3$$

onde  $m^*$  é a massa efetiva,  $V_c$  é o potencial do poço e  $\varepsilon_n$ , a autoenergia.

O confinamento quântico também gera uma quebra na degenerescência do topo da banda de valência para  $J=3/2$ , separando-a em sub-bandas de buraco leve ( $m_j=1/2$ ) e pesado ( $m_j=3/2$ ). Esta separação ocorre devido a uma redução de simetria translacional na direção de crescimento dos poços e se dá de maneira *anticrossing*, pois a banda de buraco pesado é elevada, enquanto a de buraco leve é rebaixada (BASTARD, 1990).

## 2.4 Efeito do campo magnético

Quando um material semiconductor é submetido à presença de um campo magnético externo, podem ser observados três efeitos importantes: a quantização dos níveis de energia dos portadores em **níveis de Landau**; a quebra da degenerescência

destes níveis em função do spin, chamado de **efeito Zeeman**; e um aumento na energia dos mesmos, chamado de **deslocamento diamagnético**. A figura 10 representa estes efeitos.

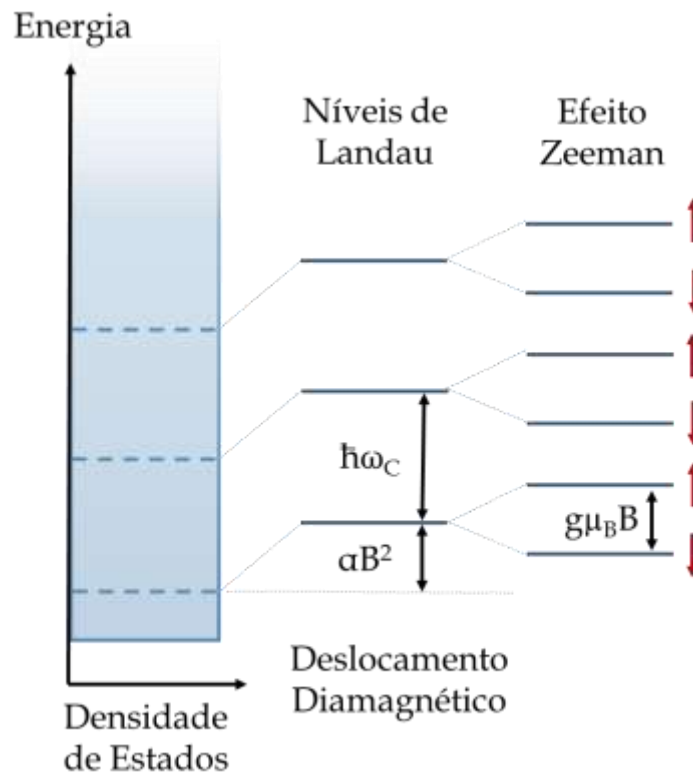


Figura 10 - Representação dos níveis de Landau, efeito Zeeman e deslocamento diamagnético.

Em relação a propriedades ópticas, sabe-se que as emissões e absorções de éxcitons são dominantes em baixas temperaturas e, como dito anteriormente, é válida a aproximação do éxciton para um átomo hidrogenóide. Sendo assim, para estudar o comportamento dos portadores, toma-se o Hamiltoniano do átomo de hidrogênio na presença de campo magnético:

$$H = H_0 + H_Z + H_D$$



onde  $H_0$ ,  $H_D$  e  $H_Z$  são dados por:

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(\mathbf{R}) \quad 5$$

$$H_Z = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \quad 6$$

$$H_D = \frac{e^2 \mathbf{B}^2}{8m_e} \mathbf{R}_\perp^2 \quad 7$$

$H_0$  corresponde ao Hamiltoniano hidrogenóide na ausência de campo magnético,  $H_Z$ , à perturbação devida ao efeito Zeeman e  $H_D$ , ao deslocamento diamagnético.  $m_e$  é a massa do elétron,  $e$ , a carga elementar e  $\mu_B$ , o magneton de Bohr. Os vetores  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{R}$  são, respectivamente, o campo magnético, o momento angular orbital e o vetor posição.

Pelas equações anteriores, vê-se que o termo Zeeman surge da interação do campo magnético aplicado com o campo interno gerado pelo acoplamento spin-órbita. Desse modo, esse efeito depende do spin da partícula, causando a quebra de degenerescência em função deste. A correção de energia causada por este efeito é, em aproximação de primeira ordem, de:

$$E_Z = -\mu_B g m_j B \quad 8$$

onde  $g$  é o fator de Landè.

Vê-se também que o deslocamento diamagnético corresponde a um aumento de energia da emissão proporcional ao quadrado do campo magnético. A correção de energia dos estados devido a este efeito é de:

$$E_D = \frac{e^2 B^2}{8m_e} \langle \rho^2 \rangle = \alpha B^2 \quad 9$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente diamagnético.

Em heteroestruturas, o coeficiente diamagnético fornece informações de confinamento e energia de ligação de éxcitons. Este efeito é altamente sensível à localização de éxcitons por defeitos (SKOLNICK, 1990), portanto, pode ser utilizado como parâmetro de comparação de qualidade de amostras. Tal propriedade foi importante para este trabalho, como será observado na seção de resultados experimentais.

## 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E AMOSTRAS

### 3.1 Fotoluminescência

#### 3.1.1 Conceito

O fenômeno físico de fotoluminescência (PL, do inglês *photoluminescence*) ocorre quando um material emite luz devida à excitação por fótons. A luz emitida carrega consigo várias informações, através das quais pode-se estudar os níveis de

impurezas e defeitos, entre outros. Em semicondutores, esse fenômeno possui quatro estágios: excitação, termalização, relaxação e recombinação.

A excitação ocorre quando um elétron passa da banda de valência para a de condução através da absorção de um fóton. Este processo ocorre apenas se o fóton possuir uma energia igual ou superior ao gap entre bandas. Quando superior, os elétrons podem ser excitados para níveis de energia superiores ao fundo da banda e, então, interagir com a rede cristalina, processo denominado termalização. Esta interação causa perda de energia, causando a relaxação do elétron, ou seja, decaimentos não-radiativos intrabanda que cedem energia para a rede cristalina em forma de fônons ou outros espalhamentos. Este processo ocorre até a recombinação do par elétron-buraco, quando o elétron volta a banda de valência através da emissão de um fóton. A figura 11 ilustra os estágios da fotoluminescência.

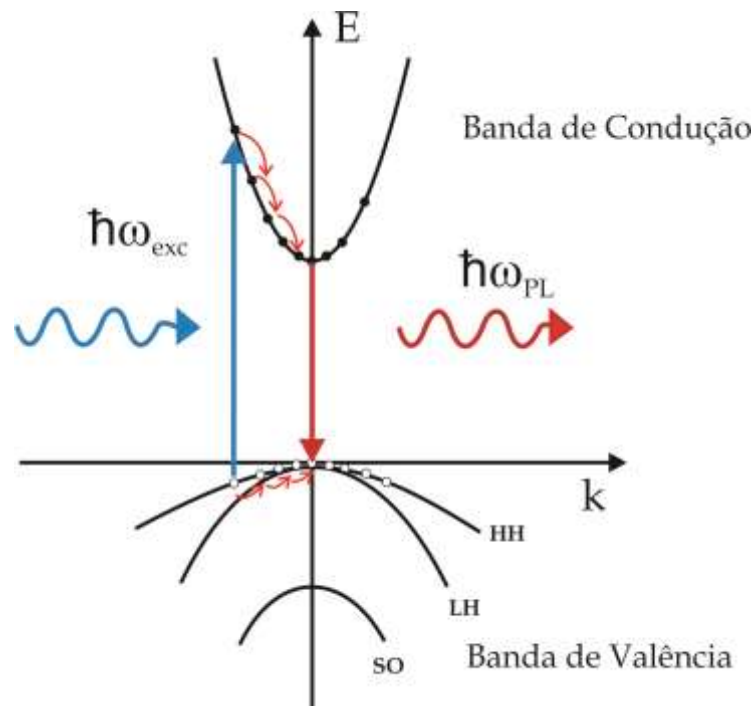


Figura 11 - Excitação, termalização, relaxação e recombinação.

Em baixas temperaturas, observa-se luminescência gerada majoritariamente do estado de menor energia a baixas temperaturas. Por outro lado, em altas temperaturas, a energia térmica é suficiente para manter portadores em estados excitados, facilitando assim a observação de luminescência proveniente dos mesmos.

Esta recombinação, no entanto, não ocorre em qualquer condição. É necessário que este processo respeite a conservação do momento angular, ou seja:

$$\Delta J = \pm 1 \rightarrow \Delta m_J = 0, \pm 1$$

10

onde  $J$  é o momento angular total,  $m_J$  é o número quântico correspondente e o valor 1 corresponde ao momento angular do fóton. Isto é chamado de regra de seleção. Apenas as recombinações que respeitam esta regra podem ocorrer. Elas estão representadas na figura 12.

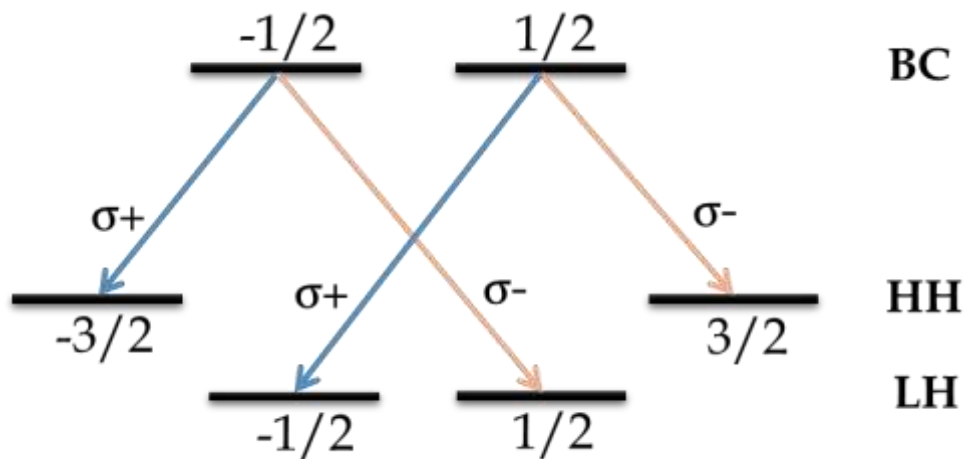


Figura 12 - Regra de seleção.

O momento angular das recombinações determina a polarização do fóton emitido. Quando  $\Delta J = 1$ , o fóton emitido será circularmente polarizado a direita ( polarização  $\sigma+$ ), enquanto que, para  $\Delta J = -1$ , o fóton será circularmente polarizado a esquerda ( polarização  $\sigma-$ ).

### 3.1.2 Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica experimental baseada na análise da luz emitida por um material excitado opticamente. É muito utilizada para caracterização de vários tipos de materiais, fornecendo informações sobre qualidade da amostra, presença de impurezas, entre outros. Dentre suas vantagens, destaca-se o fato de ser uma técnica não destrutiva, sem contato e que não requer preparação prévia das amostras analisadas.

A montagem experimental para a realização da espectroscopia de PL utilizada neste trabalho está representada na figura 13. Na figura 14, pode-se ver uma foto da montagem utilizada.

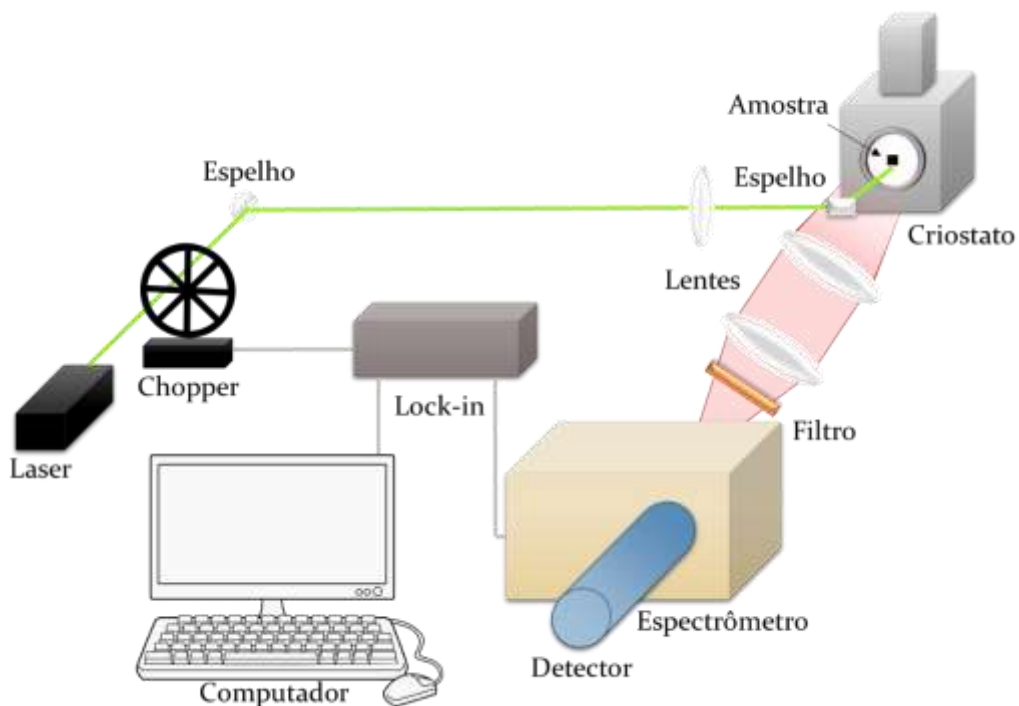


Figura 13 - Representação da montagem experimental de fotoluminescência.

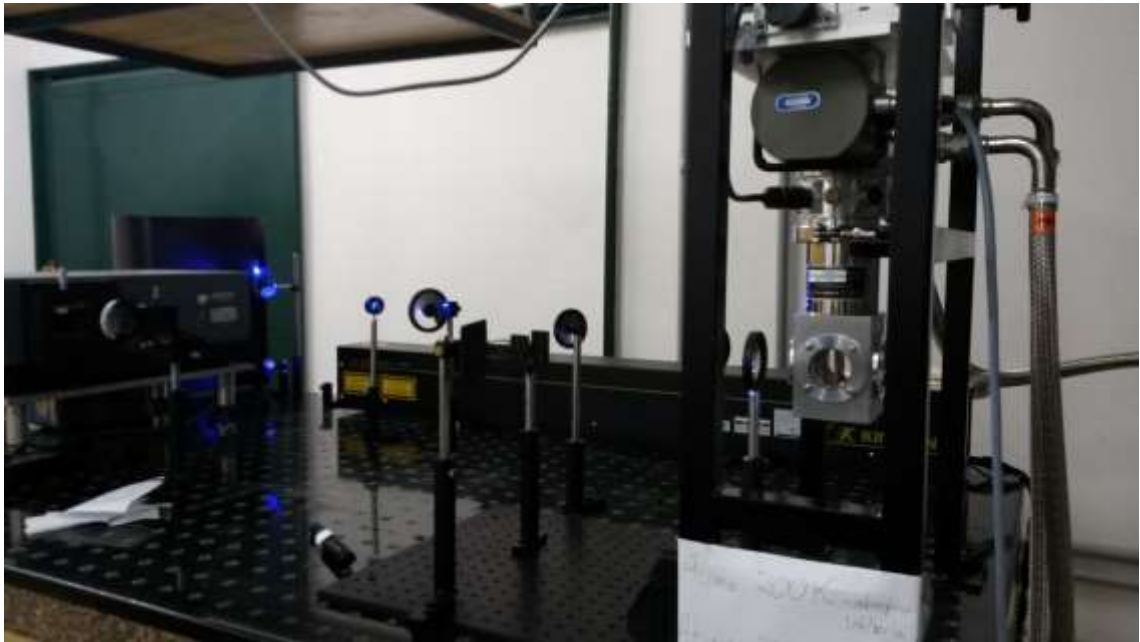


Figura 14 - Foto de montagem experimental de fotoluminescência similar à utilizada.

Um feixe de laser (Laserline 532 nm) passa por um *chopper*, o qual está conectado a um *lock-in* (SR510 Stanford Research Systems). Utilizando-se um conjunto de espelhos e lentes, o feixe é direcionado até a amostra, a qual encontra-se em um criostato (CCS-150 Janis Research), que atinge temperaturas entre 10K e 300K. A luminescência emitida pela estrutura é então coletada por outro conjunto de lentes e focalizada em um espectrômetro (TRIAX190 Jobin Yvon Horiba) acoplado a um detector de Ge (E0-817A North Coast Scientific).

### 3.1.3 Magneto-fotoluminescência

A técnica de magneto-fotoluminescência consiste em uma espectroscopia de PL em que a amostra esteja imersa em campo magnético. Neste caso, efeitos como o Zeeman e o deslocamento diamagnético podem também ser estudados.

A montagem experimental é análoga a de espectroscopia de PL e está representada na figura 15. A principal diferença é a utilização de um magneto-criostato (Oxford) de imersão de hélio líquido, o qual atinge campos de até 15 T e temperaturas entre 2 K e 300 K. Para medidas de polarização, são necessários também um polarizador e um  $\lambda/4$ , como disposto na figura 15. É importante destacar que o campo externo é aplicado paralelamente a direção de crescimento da amostra (configuração Faraday).

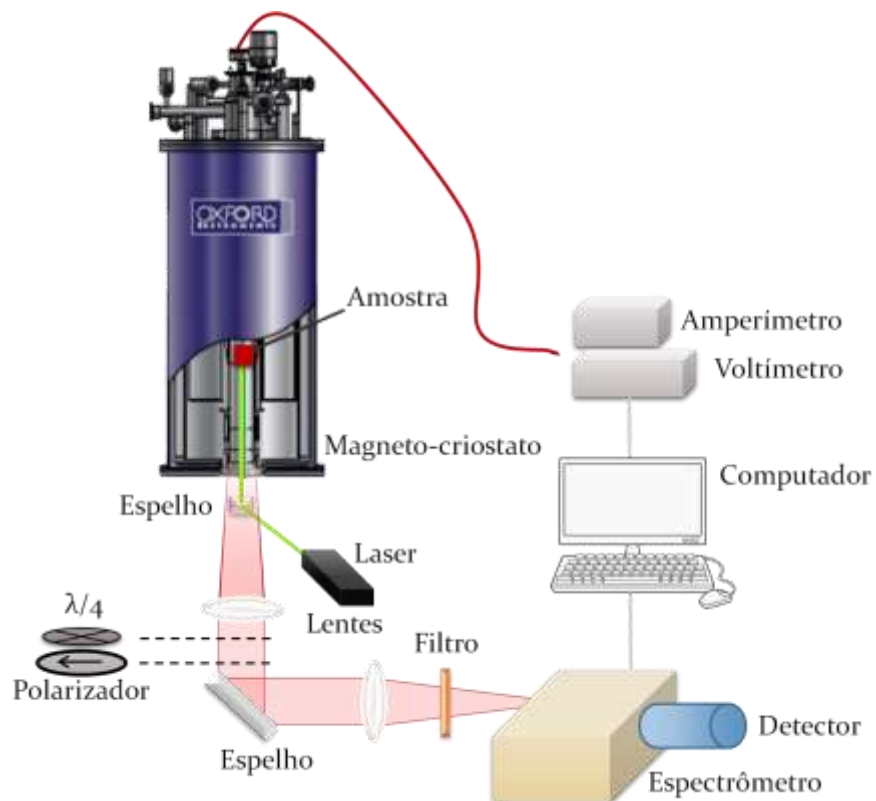


Figura 15 - Representação da montagem experimental de magneto-fotoluminescência.

### 3.2 Amostras

As amostras estudadas foram fornecidas pela equipe do professor Mircea Guina da *Tampere University of Technology*, Finlândia. Elas consistem em poços quânticos de GaBiAs, crescidos por MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) sobre um substrato de GaAs. A primeira camada de GaAs possui espessura de 300 / 500 nm. Em seguida, deposita-se a camada ativa, formada por de 10 nm de GaBiAs. Por fim, esta é coberta por uma camada de 50 nm de GaAs. A figura 16 ilustra o perfil descrito.



Figura 16 - Representação da estrutura das amostras.

Através do procedimento anterior, foram crescidas três amostras com diferentes concentrações nominais de bismuto, a saber, 1%, 2% e 3%. A tabela 1 apresenta os códigos das amostras e suas concentrações de bismuto. A temperatura de crescimento da estrutura foi de 315 °C.



Tabela 2 - Informações das amostras estudadas.

Código da amostra	Porcentagem de Bi (nominal)
4144c	1%
4145c	2%
4153c	3%

Tomou-se o cuidado de retirar todas as amostras da região central do *wafer* semicondutor. Isto foi feito, pois foi verificado em outras amostras crescidas pelo mesmo equipamento que há uma variação de concentração de Bi ao longo da superfície da amostra. Também é importante advertir que as concentrações ditas são nominais e podem não corresponder à realidade. Para determinar a real concentração de Bi nas amostras, seriam necessárias medidas de raio X de alta resolução nas amostras estudadas, não realizadas neste trabalho.

Foram realizadas medidas de raio X em outras amostras crescidas pelo mesmo equipamento. Em uma delas – amostra 4005, um poço quântico com concentração nominal de 5% de Bi e 7 nm de largura de poço – foi encontrada uma considerável variação de concentração, tanto na direção de crescimento z quanto ao longo da superfície da amostra (de 3 a 4%). A concentração de 5% não chega, inclusive, a ser atingida. Este fato mostra que as concentrações das amostras estudadas são meramente nominais. Os resultados obtidos estão dispostos na figura 17. A figura 18 é uma imagem obtida por microscopia e exibe a camada ativa do poço da amostra 4005.

## Bi% profile in x and z (growth) directions

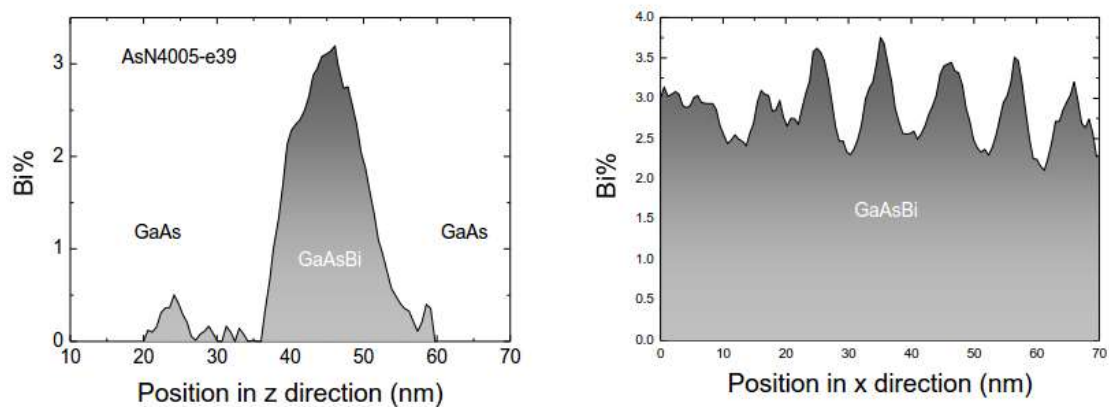


Figura 17 - Variação de concentração (dados fornecidos por comunicação privada com Dr. Puustinen, Tampere University of Tecnology).

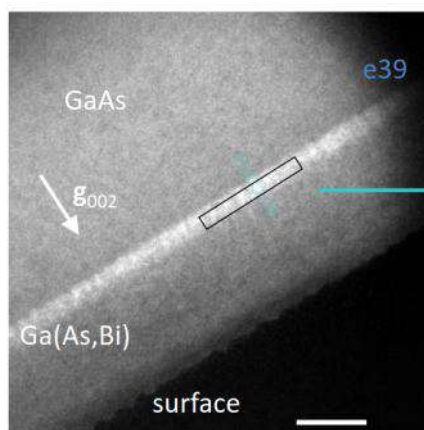


Figura 18 - Imagem TEM do poço quântico (dados fornecidos por comunicação privada com Dr. Puustinen, Tampere University of Tecnology).

Também foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy – TEM*) de alta resolução em outra amostra – um filme de 240 nm de espessura com 1,5% de Bi tratado termicamente. Em tais medidas, foi constatada a presença de *clusters* (PUUSTINEN, 2013). A figura 19 é uma imagem obtida por tal microscopia e exhibe dois *clusters* próximos.

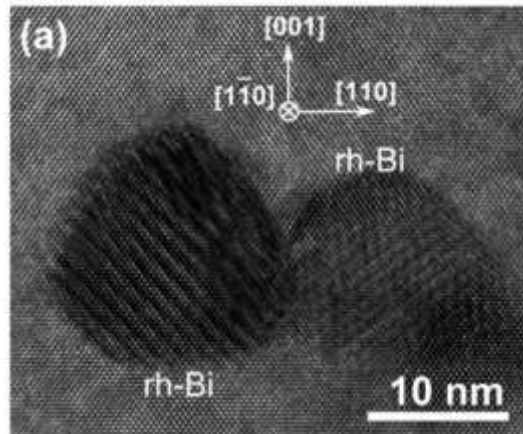


Figura 19 - Imagem TEM de cluster (WU, 2014).

Os resultados obtidos para as amostras citadas são evidências que sugerem fortemente que os defeitos de variação de concentração e *clusters* podem ser encontrados nas amostras estudadas neste trabalho. Este fato é muito provável, visto que as amostras foram crescidas pela mesma máquina de MBE, em condições semelhantes de temperatura.

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Como dito anteriormente, o objetivo deste trabalho é estudar as propriedades ópticas de poços quânticos de GaAsBi/GaAs com diferentes concentrações de Bi. Para isso, foram realizados estudos de espectroscopia de fotoluminescência em função da potência do laser de excitação e da temperatura em três amostras, com concentrações nominais de 1, 2 e 3% de Bi. Realizou-se também um estudo de magneto-fotoluminescência, no qual o *shift* diamagnético de cada amostra foi medido

em altos valores de campo magnético. Os resultados obtidos nestes estudos estão apresentados e explicados nesta seção.

#### 4.1 Estudo de concentração

A parte superior da figura 20 compara espectros de PL normalizados das amostras anteriormente citadas, em condições de baixa temperatura e potência de excitação de aproximadamente 15 mW. A parte inferior da figura, por sua vez, mostra espectros em potência de aproximadamente 0,8 mW. Foram escolhidos tais valores, pois, em baixa potência, espera-se observar predominantemente transições excitônicas localizadas, enquanto que em potências mais altas, éxcitons livres.

Os espectros vistos são assimétricos, apresentando um decaimento menos acentuado na região de menor energia, denominado cauda de Urbach. Esta cauda está relacionada com a existência de estados localizados, portanto a observação deste fenômeno nos espectros evidencia a presença de defeitos na rede e possível localização de portadores em tais defeitos (GOGINENI, 2013). Como dito anteriormente, Beaudoin et al atribuiu efeitos da cauda de Urbach à absorção pelos estados de cluster de Bi localizados nas proximidades da banda de valência (BEAUDOIN, 1997). Tal hipótese é corroborada pelo resultado da microscopia TEM do filme de GaBiAs.

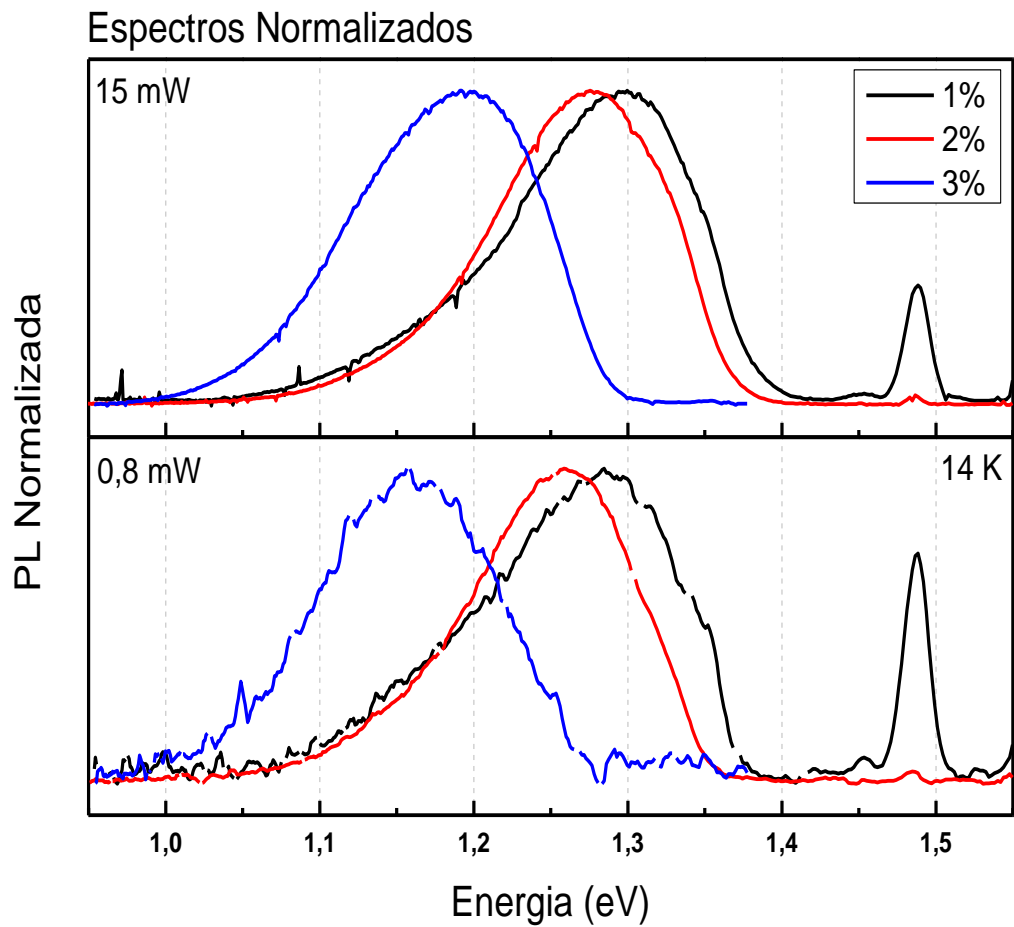


Figura 20- Espectros normalizados para amostras de 1, 2 e 3%.

É possível observar a diminuição da energia de gap através do deslocamento da posição do pico para regiões de baixa energia (*red shift*) conforme o aumento da concentração de bismuto na amostra. Os gráficos das figuras 21 e 22 expõem a diminuição da energia de gap em função da concentração de Bi para diferentes condições de potência de excitação e temperatura.

Na figura 21, observa-se uma diferença no decaimento da energia de gap para alta e baixa potência de excitação. Isso corrobora a hipótese de que, para baixas

potências, a luminescência observada é majoritariamente proveniente de éxcitons localizados, enquanto que, para potências altas, predominam recombinações de éxcitons livres. A seção 4.2 explora mais detalhadamente este resultado.

Já na figura 22, é possível observar diminuição da dependência da energia de gap com a temperatura conforme a concentração de Bi aumenta. A diferença entre as posições de pico em alta e baixa temperatura diminui por porcentagem de Bi, como foi observado por Oe e Okamoto (OE, 1998).

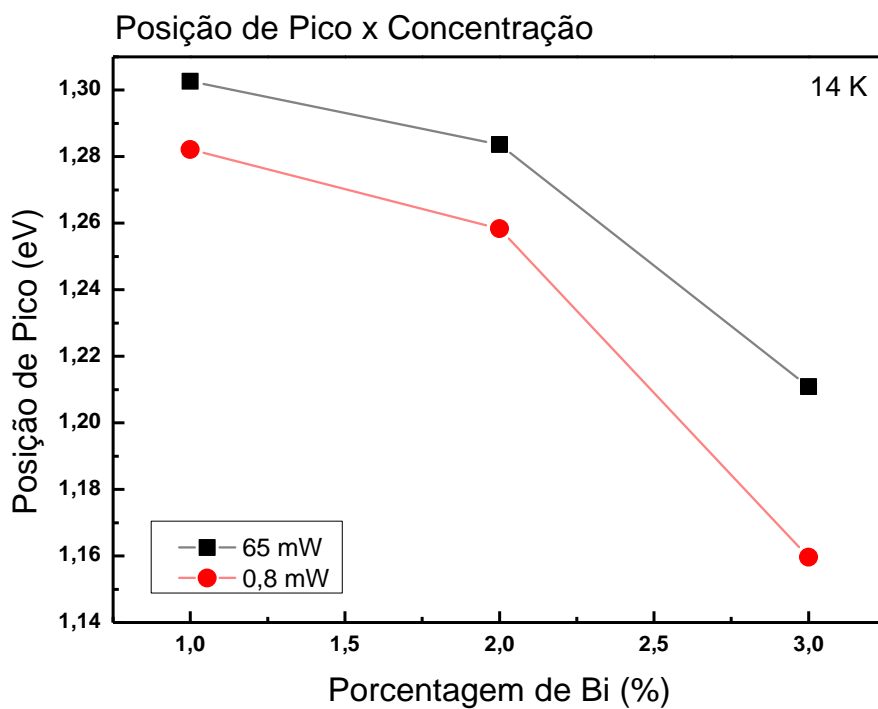


Figura 21- Posições de pico em função da concentração para diferentes potências.

Como dito anteriormente, dentre as peculiaridades expostas pelo GaBiAs, uma das mais interessantes e tecnologicamente relevantes é a diminuição forte e, de certo modo, monotônica da energia de gap com o aumento da concentração de Bi (tal

monotonicidade tende a diminuir para altas concentrações) (PETTINARI, 2015). Esta característica está sugerida nas figuras 21 e 22, porém é importante ressaltar que os valores de porcentagem de Bi das amostras são nominais. Devido a este fato (e ao pequeno número de amostras), não é possível garantir o caráter linear do efeito *bowing* observado.

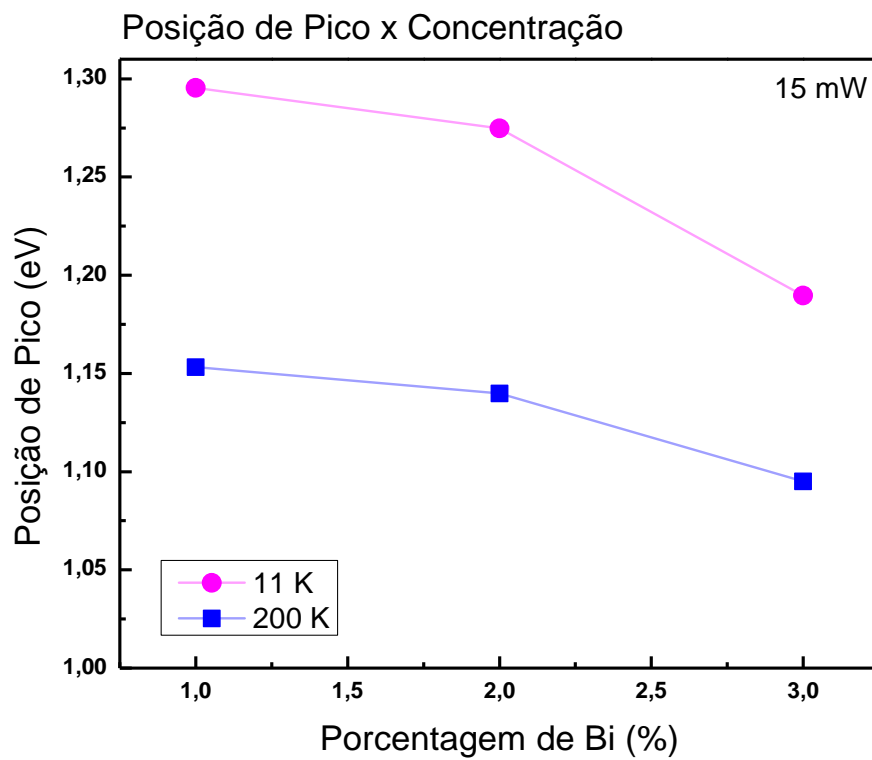


Figura 22 - Posições de pico em função da concentração para diferentes temperaturas.

## 4.2 Efeito da potência

Para determinar o efeito da potência de excitação nas amostras, obtiveram-se espectros a aproximadamente 14 K para valores entre 0,5 e 63 mW de potência. Os conjuntos dos resultados obtidos no estudo realizado em função da potência de excitação para as amostras de concentração de 1, 2 e 3% encontram-se expostos nas figuras 23, 24 e 25, respectivamente.

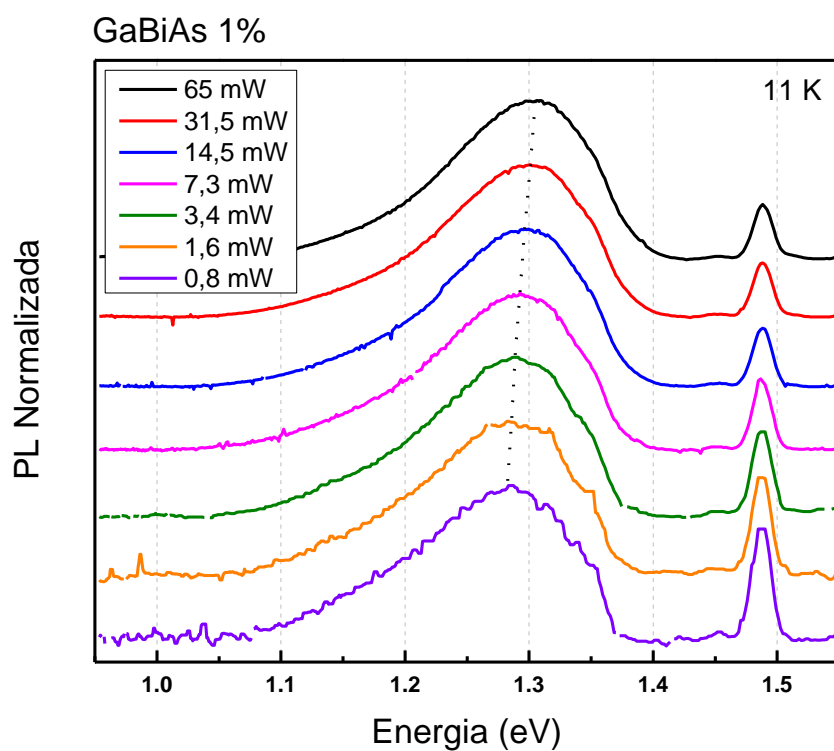


Figura 23- Espectros de fotoluminescência da amostra de 1% em diferentes potências.



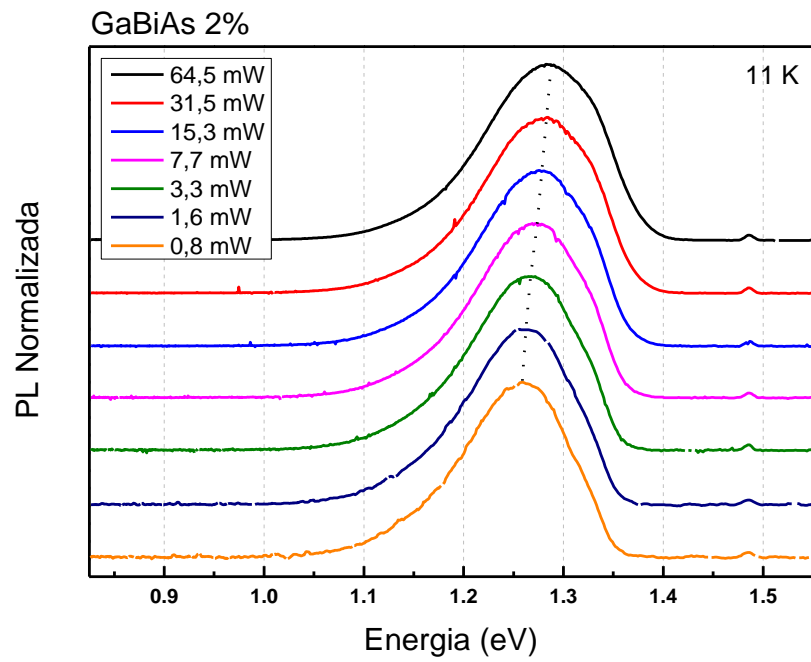


Figura 24- Espectros de fotoluminescência da amostra de 2% em diferentes potências.

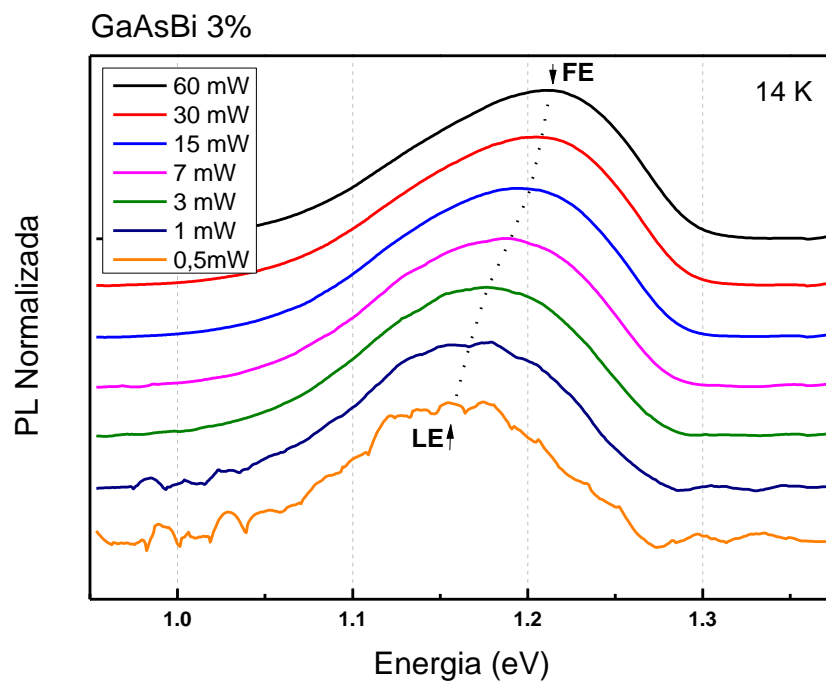


Figura 25- Espectros de fotoluminescência da amostra de 3% em diferentes potências.

É possível observar um deslocamento do posicionamento dos picos para a região de maior energia (*blue shift*) com o aumento de potência. Isso é claramente visível na amostra de 3% (figura 25), onde o pico de maior energia é atribuído majoritariamente para éxcitons livres (*free excitons* – FE) e o de menor energia, para éxcitons localizados (*localized excitons* – LE). Este deslocamento é constatado no gráfico de posição de pico em relação à potência disposto na figura 26.

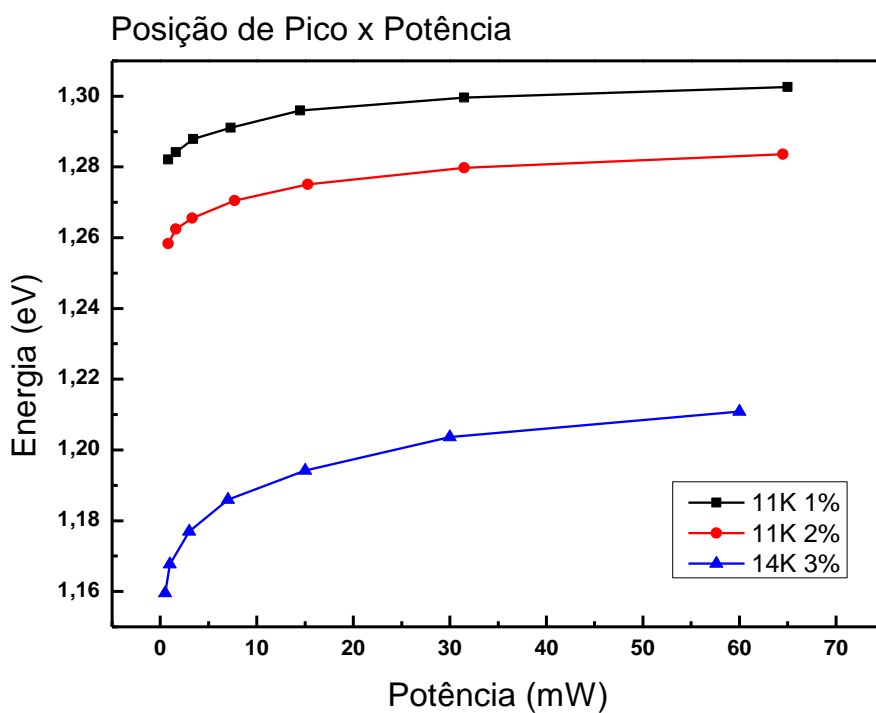


Figura 26- Curvas de posição de pico em função da potência para as três amostras.

Observa-se que a magnitude do deslocamento aumenta conforme a concentração, sendo, para as amostras de 1, 2 e 3%, respectivamente, 20,5 meV, 25,3 meV e 51,3 meV. Isso reforça a hipótese dita anteriormente, em que a quantidade

de defeitos aumenta com a concentração de Bi, já que um maior valor de *blue shift* corresponde a um número maior de estados localizados. Além disso, vê-se que a taxa de variação da posição é maior para baixos valores de potência, ou seja, com o aumento desta, a curva apresenta uma saturação.

Atribui-se esse efeito à ocupação dos estados não localizados. Como existe um número muito menor de estados devido a defeitos em relação aos estados de banda, com o aumento da potência, os estados localizados são ocupados, permitindo um maior número de recombinações livres. Como estas possuem energia fixa, observa-se o comportamento de saturação, o qual tende para a energia do éxciton livre.

As figuras 27, 28 e 29 apresentam gráficos de PL integrada em função da potência para as amostras de 1, 2 e 3%, respectivamente. Com base em Kudrawiec et al, utilizou-se a Lei das Potências (equação 11) para ajustar tais gráficos:

$$I_{PL}(P) = \beta P^k \quad 11$$

Na equação acima,  $I_{PL}$  é a intensidade de PL integrada dependente da potência de excitação,  $P$ , com  $k$  e  $\beta$ , ambos parâmetros de ajuste. O parâmetro  $k$  pode apresentar os seguintes valores:  $k = 1$ , para transições excitônicas, e  $k = 2$ , para portadores livres. Pode ocorrer também uma diminuição no valor de  $k$  para altas potências de excitação, o que é explicado pelo efeito de saturação ou pelo aquecimento local da amostra.

Foram aplicados, em cada gráfico, dois ajustes utilizando a lei das potências, o primeiro para a região de potência inferior a 15 mW e o segundo, para a região superior. Desse modo, obtém-se diferentes valores para os parâmetros  $\beta$  e  $k$  para cada região, o que condiz com Kudrawiec et al. Em baixa potência, o que mais

contribui para a PL são os éxcitons localizados. Já em alta potência, a maior contribuição é dada por éxcitons livres. (KUDRAWIEC, 2009)

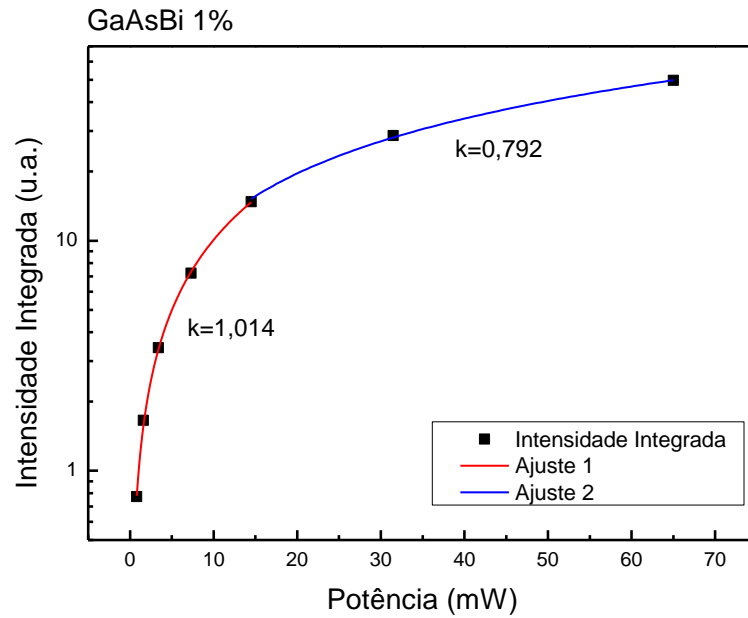


Figura 27 - Ajuste da lei das potências para a amostra de 1%.

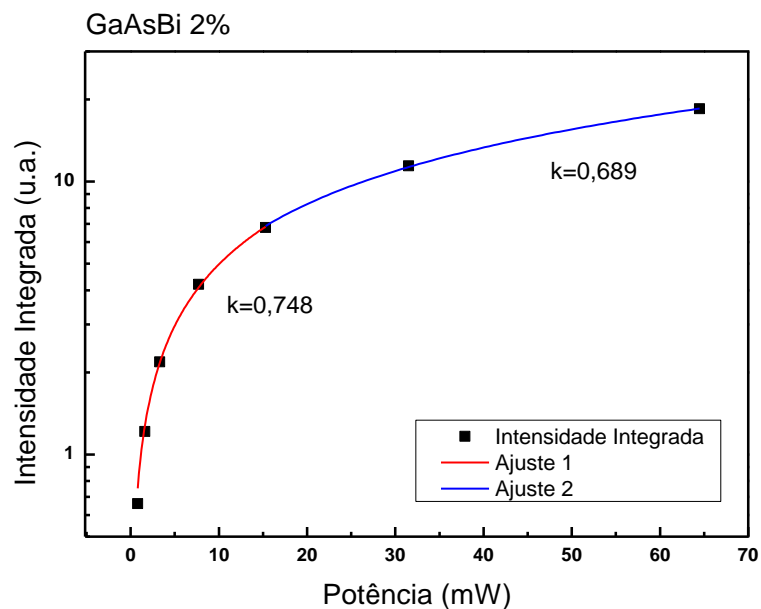


Figura 28 - Ajuste da lei das potências para a amostra de 2%.

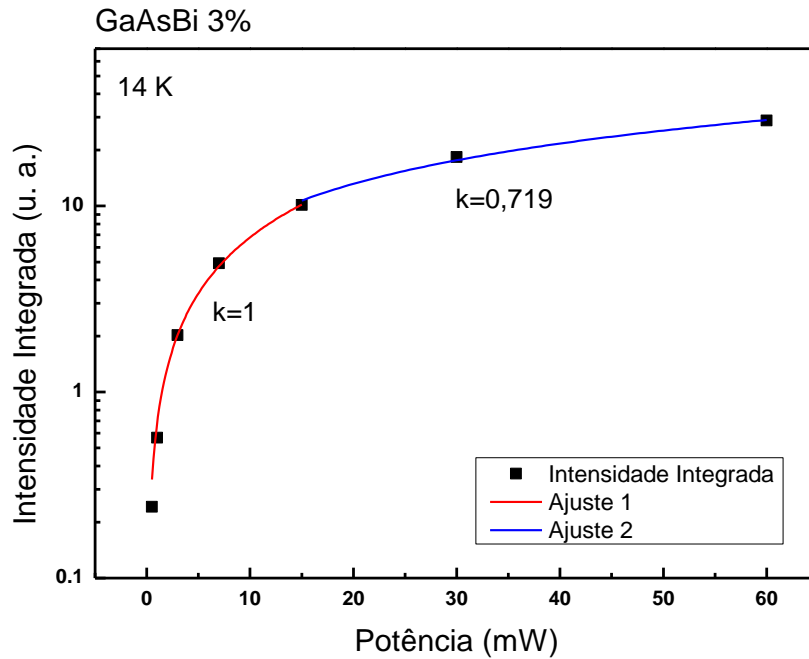


Figura 29 - Ajuste da lei das potências para a amostra de 3%.

Observa-se na figura 28 que, para a amostra de 2%, os valores de  $k$  encontrados estão diferentes do esperado, apesar da curva apresentar aspecto similar às outras. Sugere-se que estas medidas sejam refeitas futuramente e, caso os mesmos resultados sejam encontrados, que a estrutura da amostra seja mais bem estudada.

### 4.3 Estudo de temperatura

Foi realizado um estudo de PL em função da temperatura, com valores entre 12 e 300 K. Os espectros foram obtidos com potência de excitação de aproximadamente

15 mW para as amostras de 1 e 2%, e de 7 mW para a de 3%. As figuras 30, 31 e 32 apresentam os conjuntos completos dos resultados obtidos no estudo realizado em função da temperatura para as amostras de concentração de 1, 2 e 3%, respectivamente.

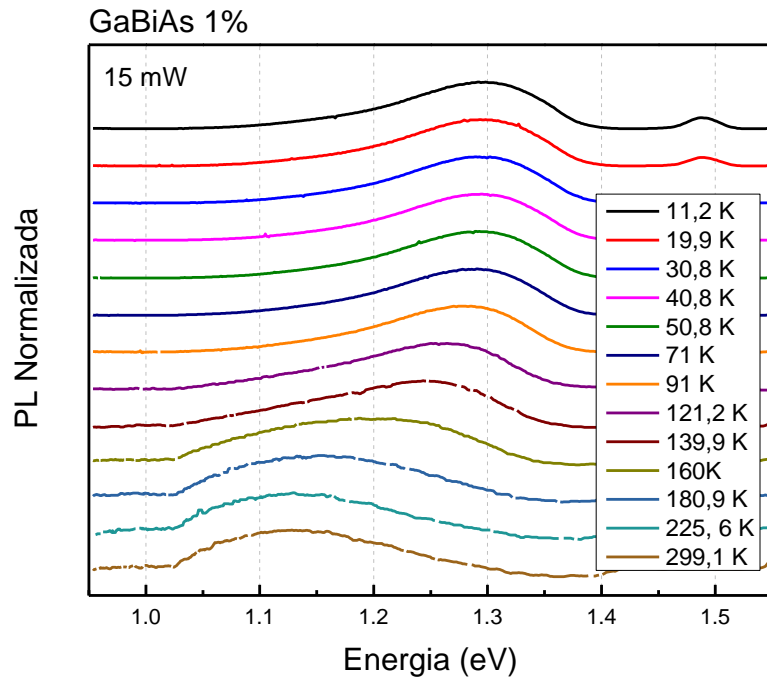


Figura 30- Espectros de fotoluminescência da amostra 1% para diferentes temperaturas.

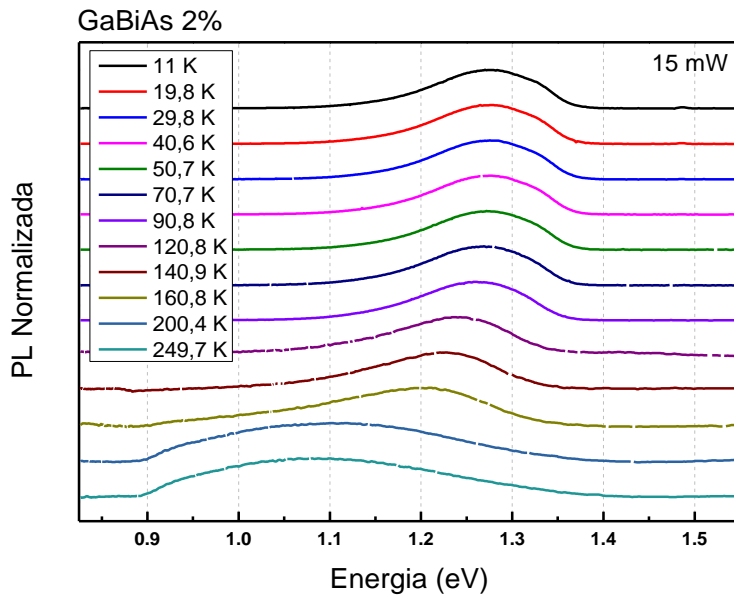


Figura 31- Espectros de fotoluminescência da amostra 2% para diferentes temperaturas.

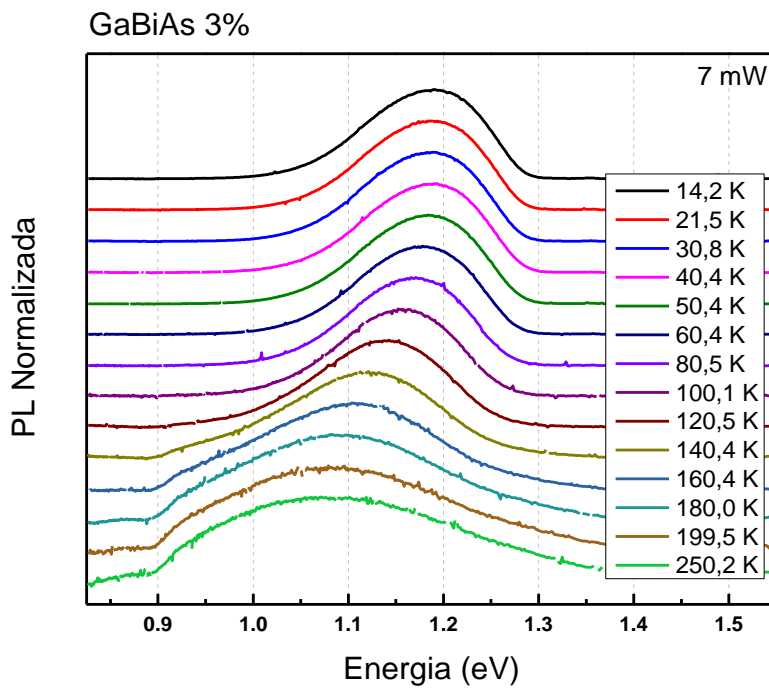


Figura 32- Espectros de fotoluminescência da amostra 3% para diferentes temperaturas.

Observa-se, um *red shift* com o aumento de temperatura, melhor evidenciado pelo gráfico da figura 33. Este é um comportamento usual de semicondutores, que ocorre tanto devido à expansão da rede cristalina quanto ao acoplamento elétron-fônon.

Usualmente, a dependência da posição de pico com a temperatura segue a equação de Varshni, na qual há um decaimento constante de energia. (VARSHNI, 1967), Vê-se na figura 33, no entanto, que a posição de pico tende a estabilizar para temperaturas acima de 200 K, diferentemente do esperado. Além disso, apesar de muitos outros indícios de localização nessas amostras, não se observa o comportamento S característico, esperado até aproximadamente 100 K (BRODERICK, 2013).



### Posição de Pico e Largura de Linha x Temperatura

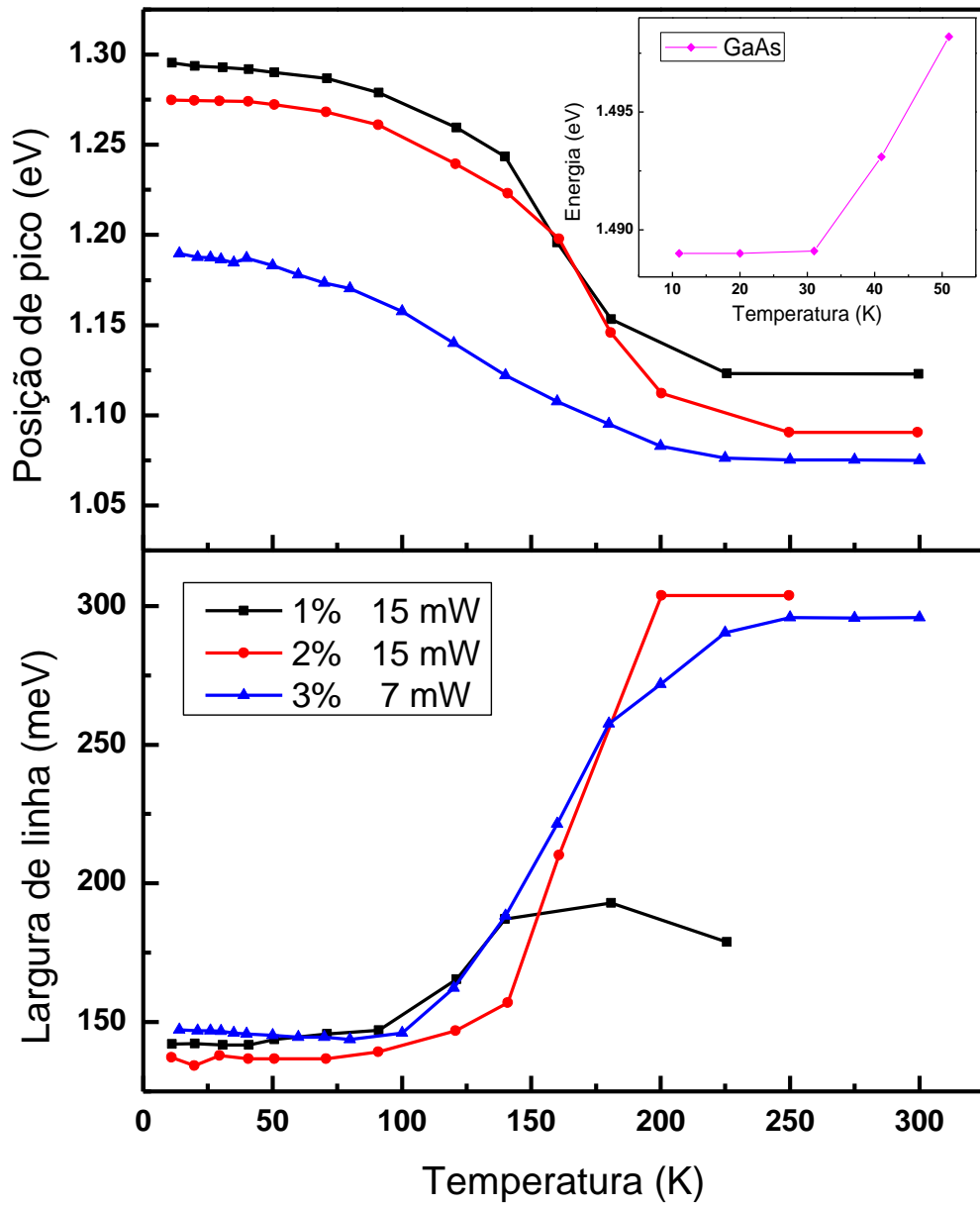


Figura 33- Curvas de posição de pico em função da temperatura.

Uma possível explicação é que, para tais amostras, a região de alta temperatura (acima de 200 K) é onde se visualizaria o comportamento S da curva (CEDRIC, 2013). Esta hipótese é corroborada pela análise da largura do pico a meia altura (*Full Width at Half Maximum – FWHM*), onde a temperatura na qual a relação FWHM x T apresenta um pico está relacionada com a depressão na curva S. (RUBEL, 2005)

É possível notar pela parte inferior da figura 33 que nenhum pico foi observado, assim como não se observou o comportamento S na parte superior da figura. Porém, há indícios de que tal pico poderia ser visualizado em altas temperaturas, o que suporta a hipótese de que a aparente saturação vista no gráfico de posição de pico poderia corresponder ao comportamento S esperado.

Nota-se também pela figura 33 que a dependência com a temperatura das energias de gap se torna mais fraca com a incorporação de Bi. Isto é consistente com vários resultados encontrados na literatura. (PETTINARI, 2015; JOSHYA, 2014; FITOURI, 2015 ). Fitouri et al sugere uma explicação, na qual a densidade de estados em torno da borda da banda do GaBiAs é diferente em relação ao GaAs, devido aos estados localizados originados a partir de clusters de bismuto. (FITOURI, 2015)

Algumas posições de pico do substrato de GaAs da amostra de 1% foram determinadas e apresentadas no *inset* da figura 33. A curva apresenta aspecto crescente, o que mostra que o substrato também apresenta defeitos, originados possivelmente pela baixa temperatura de crescimento.

## 4.4 Efeito do Campo Magnético

Além do estudo de PL, também foi realizado um estudo de magneto-fotoluminescência nas amostras. Em colaboração com a Universidade de Campinas (UNICAMP), foram obtidos espectros de PL resolvidos em polarização a 2 K e com potência de excitação de 20 mW, com campo magnético aplicado variando de zero a 15 T. Também foi medido o deslocamento diamagnético para as três amostras.

### 4.4.1 Estudo de Polarização

Como dito anteriormente, o estudo de polarização da PL em função do campo magnético aplicado fornece informações acerca do spin de portadores. Estão apresentados, na figura 34, espectros para zero, 8 e 15 T da amostra de 2%, nos quais é possível observar a diferença de intensidade entre diferentes polarizações. A figura 35 exhibe espectros da amostra de 3% em zero e 15 T. O grau de polarização obtido para cada amostra em função do campo está disposto na figura 36.

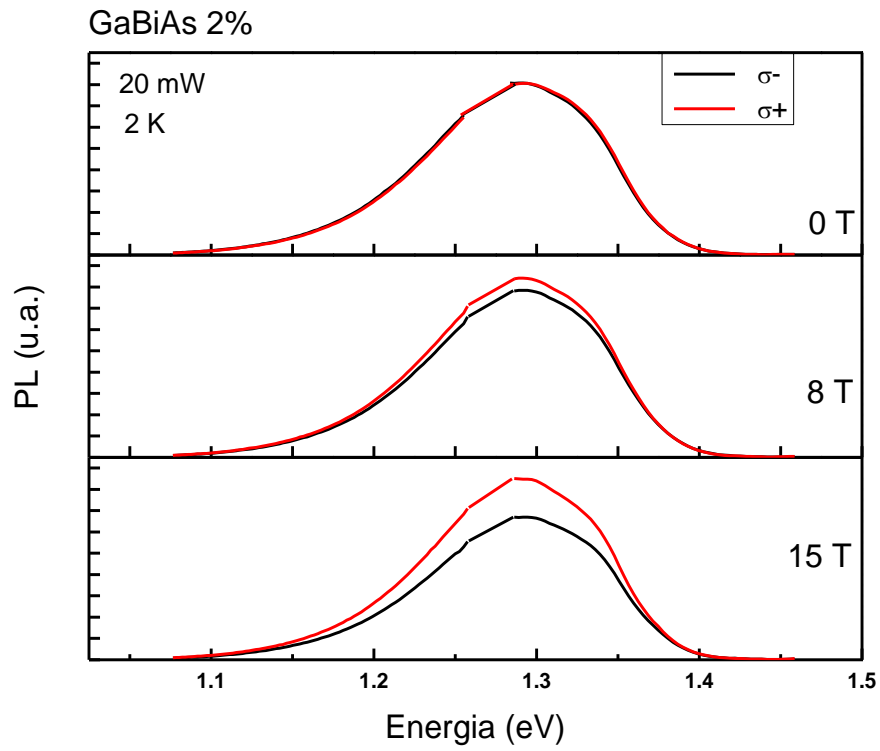


Figura 34 - Espectros de fotoluminescência resolvidos em polarização para a amostra de 2%.

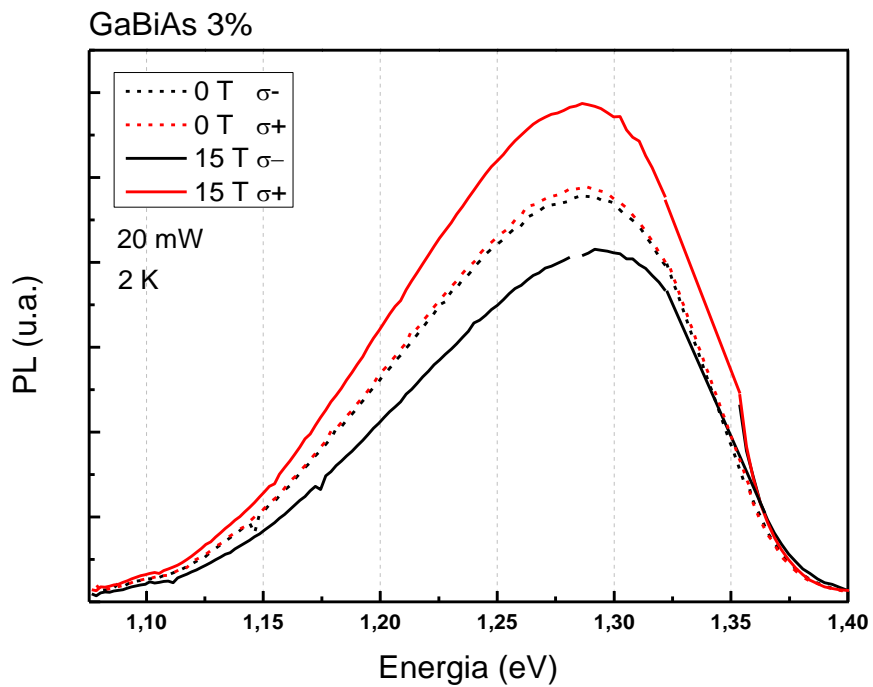


Figura 35 - Espectros de fotoluminescência resolvidos em polarização para a amostra de 3%.

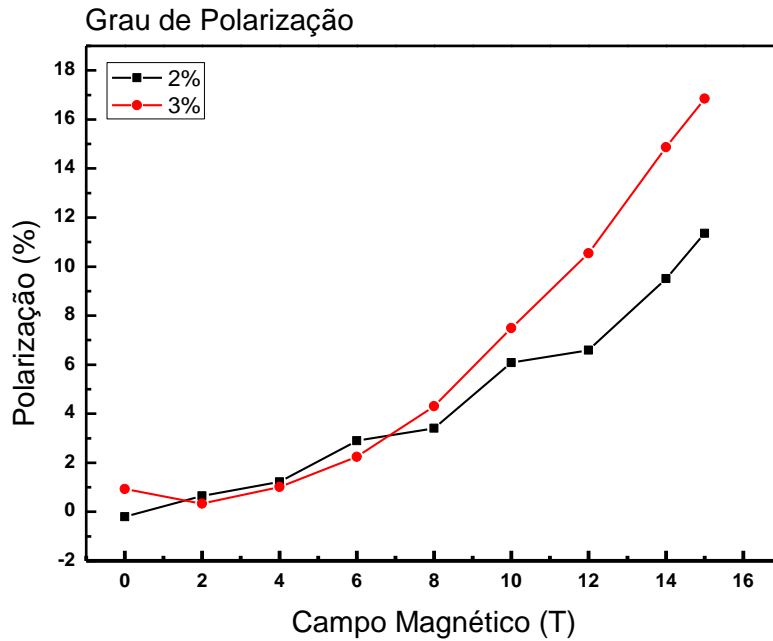


Figura 36 - Grau de polarização para as amostras de 2% e 3%.

Através das medidas de polarização, também é possível obter o *spin-splitting*, ou seja, a separação entre os níveis de spin pelo efeito Zeeman. Foram determinados os valores de *spin-splitting* para a amostra de 3% de Bi. Os resultados obtidos estão dispostos na figura 37. Em 15 T, para a amostra de 2%, houve um *spin-splitting* de 3,3 meV, menor que o valor apresentado para a amostra de 3%, a saber, 8,4 meV. Este fato é consistente com o aumento no grau de polarização em função da concentração, visualizado na figura 36.

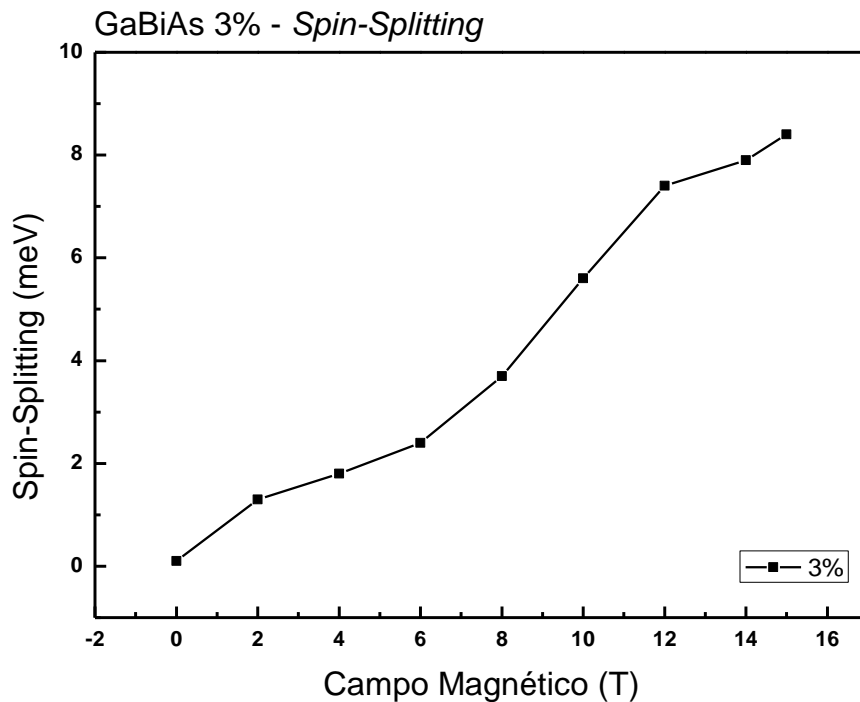


Figura 37 - *Spin-splitting* para a amostra de 3%.

Através do *spin-splitting* e da equação 8 (energia Zeeman), pode-se calcular o fator g excitônico. Os valores obtidos neste trabalho foram de 3,8 para a amostra de 2% e de 9,6 para a de 3%. Um estudo recente de polarização de PL determinou o fator g excitônico em um poço quântico de GaAsBi com concentração de 4% e 4 nm de largura de poço, obtendo o valor de -1,81 (MAZUR, 2013). Tal valor é comparável ao esperado para poços convencionais GaAs/AlGaAs, como mostra a figura 38 (SNELLING, 1992). Por sua vez, os resultados obtidos nesta dissertação, mostram que as amostras estudadas são interessantes para aplicações em spintrônica, por apresentarem valores de fator g excitônico elevados (MAZZUCATO, 2013).

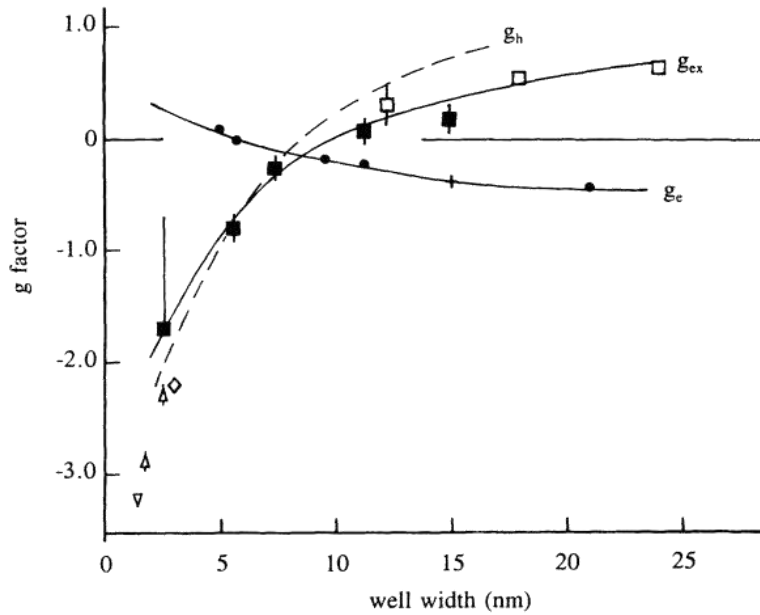


Figura 38 - Fator g para elétron, buraco e éxciton para poços quânticos de GaAs/ AlGaAs com aproximadamente 36% de Al (SNELLING, 1992)

O aumento observado para o fator g excitônico é consistente com os resultados obtidos por Broderick et al, onde foi medido o fator g do elétron em função da concentração de Bi para amostras *bulk* de GaBiAs. Foi encontrado que o fator g eletrônico dobra de valor – aproximadamente, de 0,4 para 0,8 – quando se compara o GaAs (0% de Bi) com uma amostra de GaBiAs com 3% de Bi (BRODERICK, 2014). Desse modo, o aumento do fator g excitônico observado no presente trabalho é suportado pela literatura.

#### 4.4.2 Estudo de Deslocamento Diamagnético

Nas figuras 39, 40 e 41 estão presentes dois espectros normalizados de cada amostra, um em zero e outro em 14 T. Observa-se um shift muito pequeno com o

aumento de campo magnético, o que corrobora a hipótese da existência de alta localização nas amostras. Tal shift pode ser melhor visualizado na figura 42. Esta contém um gráfico do shift diamagnético, que diminui com o aumento da concentração, outra evidência da presença de defeitos quanto maior for a concentração de Bi.

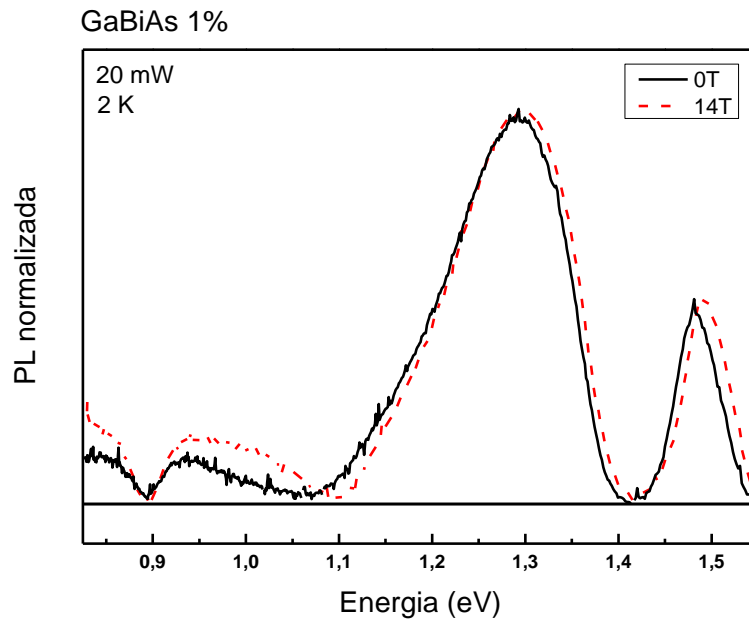


Figura 39 - Espectros de 0 e 14T para a amostra de 1%.

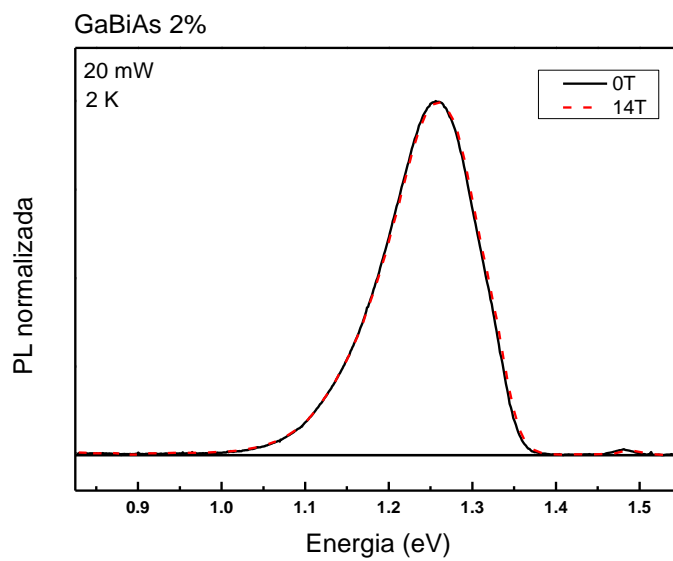


Figura 40 - Espectros de 0 e 14T para a amostra de 2%.



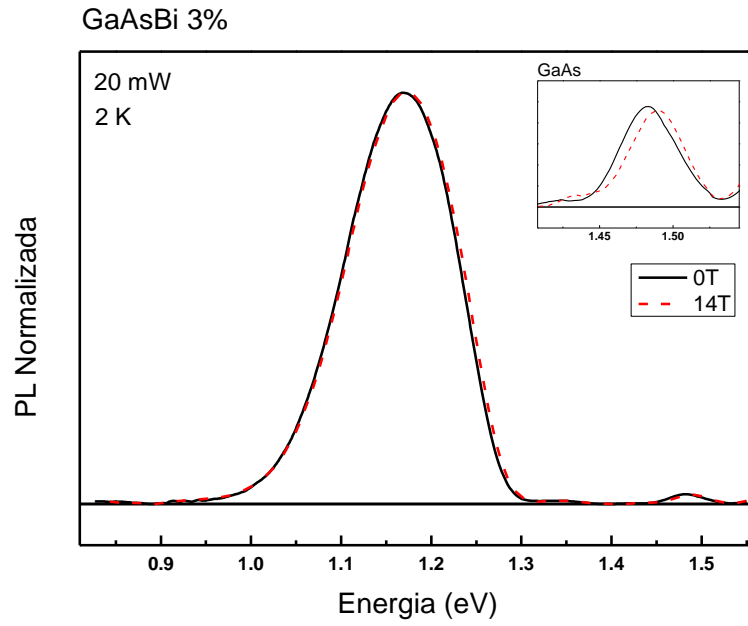


Figura 41 - Espectros de 0 e 14T para a amostra de 3%.

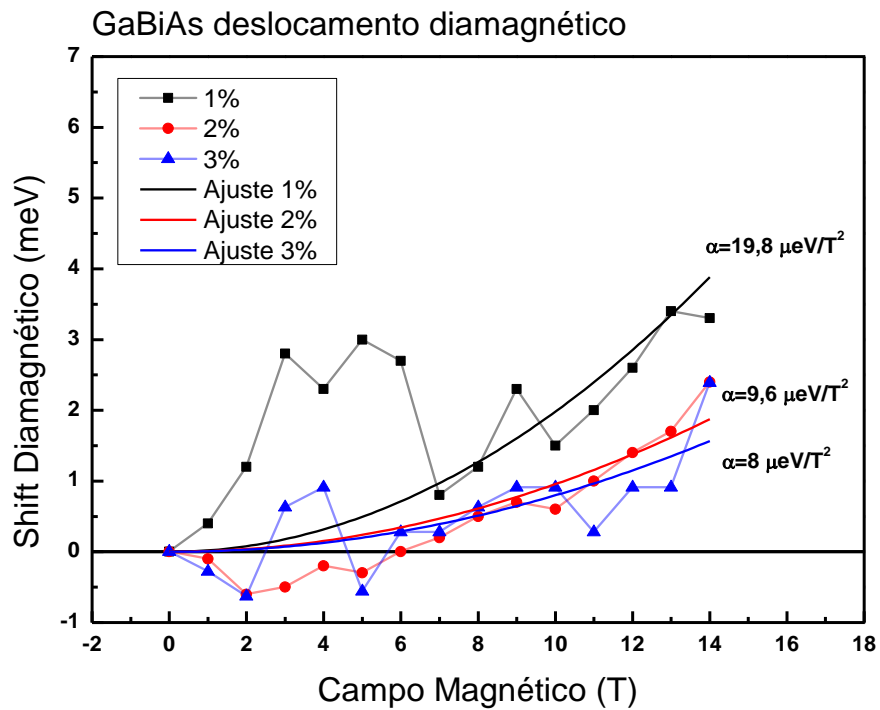


Figura 42 - Deslocamento diamagnético para as três amostras.

Para ajustar as curvas de deslocamento diamagnético medidas, utilizou-se a equação 9, a qual supõe uma dependência quadrática do deslocamento com o campo magnético. Desse modo, foram encontrados os valores do parâmetro  $\alpha$ , presentes também na figura 42. Tais valores estão de acordo com o esperado, de forma que  $\alpha$  diminui com o aumento da concentração de Bi. Este fato evidencia a presença de localização de portadores por defeitos.

A curva de deslocamento diamagnético da amostra de 1%, vista na figura 42, não ajusta satisfatoriamente à curva para campos mais baixos, apresentando valores maiores. Isto pode ser devido a competição das emissões de éxciton livre e localizado (pois presume-se que esta amostra possua menos defeitos, devido a menor concentração), que não permite que a posição dos picos seja devidamente determinada.

Em contrapartida, as curvas de 2 e 3% apresentam valores de deslocamento negativo para menores campos. Segundo Miura e Lopes-Oliveira, uma possível explicação é que a massa efetiva do buraco pode ser negativa devido ao confinamento e às possíveis tensões existentes na rede cristalina (MIURA, 2002; LOPES-OLIVEIRA, 2014; MARGAPOTI, 2010).

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho consiste em um estudo experimental sistemático das propriedades ópticas e magneto-ópticas de poços quânticos de GaBiAs/GaAs. Foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoluminescência e magneto-fotoluminescência em três amostras com diferentes porcentagens de bismuto, com o objetivo de investigar o efeito da concentração de Bi nas propriedades do material.

Os estudos óptico e magneto-óptico revelam que o efeito da localização de portadores por defeitos é muito expressivo. Isto pode ser observado na cauda de Urbach (GOGINENI, 2013) vista nos espectros. O efeito de localização de portadores fica mais evidente para maiores concentrações de bismuto.

No estudo detalhado em relação a potência de excitação, observou-se um *blue shift* na energia dos espectros com o aumento da potência. Este fenômeno ocorre, pois, em altas potências, as emissões de éxcitons livres são mais evidentes. Já em baixas potências, dominam as emissões de éxcitons localizados. Na dependência de posição de pico com a potência, nota-se um comportamento de saturação. Isto se dá pela excitação de elétrons, o que permite que ocupem os níveis de impureza, seguindo para estados mais energéticos, os quais possuem energia definida.

Os estudos de temperatura revelam que a dependência térmica da energia de gap é diminuída com o aumento da concentração de Bi, como observado por Oe e Okamoto (OE, 1998). Não foi possível observar o comportamento S na curva de posição de pico *versus* temperatura, esperado para até 100 K (BRODERICK, 2013). Uma possível explicação para este fato é que tal comportamento seria observado em

altas temperaturas, as quais não foram estudadas neste trabalho. Isto é corroborado pelo comportamento da largura de linha com a temperatura.

O estudo de magneto-fotoluminescência aponta um aumento na polarização em função da concentração de Bi. O grau de polarização obtido para a amostra de 2% foi de 11,4%, enquanto que, para amostra de 3%, obteve-se o valor de 16,8%, ambos para 15 T.

O fator g excitônico obtido também apresentou um aumento em função da concentração de Bi. Os valores obtidos foram de 3,8 para amostra de 2% e 9,6 para a amostra de 3%. De acordo com o trabalho de Broderick et al, foi encontrado que, em amostras *bulk*, o fator g eletrônico dobra de valor – aproximadamente, de 0,4 para 0,8 – quando se compara o GaAs com GaBiAs com 3% de Bi. Desse modo, o aumento observado no presente trabalho é consistente com os resultados obtidos por Broderick et al (BRODERICK, 2014; MAZZUCATO, 2013).

Ainda assim, tais valores destacam-se em relação aos encontrados na literatura por serem bastante altos. Para poços de GaAs/AlGaAs de mesma espessura, o valor esperado para o fator g excitônico é muito próximo de zero (SNELLING, 1992). Foi encontrada uma única referência que estima tal valor para um poço de GaBiAs/GaAs de espessura de 4 nm, obtendo o resultado de -1,81 (MAZUR, 2013). Este valor é comparável ao esperado para um poço de mesma largura de GaAs/AlGaAs. Os resultados obtidos nesta dissertação, por sua vez, mostram que as amostras estudadas são mais interessantes para aplicações em spintronica.

Observamos também que o deslocamento diamagnético é muito baixo, mesmo para campo aplicado de 15 T, e diminui com a porcentagem de Bi. As amostras de 1, 2

e 3% apresentaram deslocamento de 3,3 meV, 2,4 meV e 2,3 meV, respectivamente – para uma banda de largura de linha de aproximadamente 140 meV. Isto é mais uma evidência do grande efeito da localização de portadores por defeitos em baixas temperaturas.

De forma geral, ainda são necessários estudos complementares para uma melhor compreensão da física fundamental envolvida no GaBiAs. Entretanto, apesar da presença acentuada de defeitos, este material possui um grande potencial de aplicação nas áreas de optoeletrônica, células solares, spintrônica, entre outros.

Este trabalho apresenta um ponto de partida para futuras pesquisas relacionadas. Medidas em mais altas temperaturas poderiam ser interessantes, bem como o estudo de amostras com concentrações superiores de Bi. Sugere-se a utilização de outras técnicas, tais como TEM de alta resolução, micro-PL e PL resolvida no tempo para maior compreensão da origem dos defeitos. Também seria interessante investigar outras orientações de plano cristalográfico (por exemplo, orientação (311)).

## 6 REFERÊNCIAS

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

**Anghinoni, B.:** "Estudo teórico da resistividade longitudinal de um poço quântico duplo com a presença do efeito Rashba". Tese, Universidade de São Paulo (2012)

**Bastard, G.:** "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures", 1ª ed, Les Éditions de Physique (1990)

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

**Batool, Z. J. Appl. Phys. 111 , 113108 (2012);** doi: 10.1063/1.4728028

**Beaudoin, M;** et al, Appl. Phys. Lett. 70, 3540 (1997); doi: 10.1063/1.119226

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

**Broderick, C. A Phys. Status Solidi B 250, No. 4, 773–778 (2013)**

**Cardona, M;** Yu, P.: "Fundamentals of Semiconductors", 4ª ed, Springer (2010)

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

**Galeti, H.:** "Efeitos de spin em diodos de tunelamento ressonante tipo-p". Tese UFSCar (2012).

**Gibson, M.:** "Implementation and application of advanced density functionals". Tese, University of Durham (2006)

**Gogineni, C. et al, Appl. Phys. Lett.;** Vol. 103 Issue 4, p041110 (2013)

**Dagnelund, D.** et al, Appl. Phys. Lett. 104, 052110 (2014)

**Fitouri, H.** et al./Optical Materials 42 (2015) 67–71

**Hong, J.** et al, 10.1038/ncomms7293 (2015)

**Joshya, R** et al, Phys. Rev. B 90, 165203 (2014)

**Kopaczek, J.** et al, Semicond. Sci. Technol. 30 (2015) 094005 (7pp)

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

**Li, D.** Optics Express Vol. 20, Issue 10, pp. 11574-11580 (2012)

**Lopes-Oliveira, V.;** et al. Journ. Appl. Phys.116, 233703 (2014).

**Margapoti, E.** Phys. Rev. B. 82, 205318 (2010).

**Mazur, Yu I;** et al. J. Phys. D: Appl. Phys.46, 065306 (2013).

**Mazzucato** et al. Appl. Phys. Lett. 102, 252107 (2013)

**Miura, N.** et al. Phys. E. 13, 263-268 (2002).

**Mohmad, A. R.;** et al. Appl. Phys Lett. 101, 012106 (2012).

**Mohmad, A. R.:** “Growth and Characterization of GaAsBi”. Tese, University of Sheffield (2013).

**Oe, K.** Japan J. Appl. Phys. 37 L1283 (1998)

**Peron, M.:** “Propriedades de pontos quânticos de InP/GaAs”. Tese, UNICAMP (2006)

**Pettinari, G.** et al, Semicond. Sci. Technol. 30 (2015) 094002 (9pp)

**Polak, M.** et al, Semicond. Sci. Technol. 30 (2015) 094001 (9pp)

**Puustinen, J.;** et al. J. Appl. Phys.114, 243504 (2013).

**Reith, C.** : “Spin Relaxation and Carrier Recombination in GaInNAs Multiple Quantum Wells”. Tese, University of St Andrews (2006).

**Shan, W.;** et al. J. Phys.: Condens. Matter. 16, S3355–S3372(2004)

**Skolnick, M.S.;** et al. Phys. Rev. B. 42, 3069 (1990).

**Snelling, M.** et al, 10.1103/PhysRevB.45.3922 (1992)

**Usman, M.;** et al. Phys Rev B. 87, 115104 (2013)

**Varshni, Y. P.** Phys. 34, 149-154, (1967).

**Zeghbroeck, B.** (1997) Site: <http://ecee.colorado.edu/~bart/book/effmass.htm>. Acesso em julho de 2015.

**Wu, M.** et al Nanotechnology 25 (2014) 205605 (10pp)