



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
APLICADA

Felipe Soares Covre

**Estudo das propriedades ópticas de filmes finos e poços quânticos de
GaAsPN/GaPN**

São Carlos

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

Felipe Soares Covre

**Estudo das propriedades ópticas de filmes finos e poços quânticos de
GaAsPN/GaPN**

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

Orientação: Helder Vinícius
Avanço Galeti

São Carlos

2016

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

C873e Covre, Felipe Soares
Estudo das propriedades ópticas de filmes finos e
poços quânticos de GaAsPN/GaPN / Felipe Soares Covre.
-- São Carlos : UFSCar, 2016.
65 p.

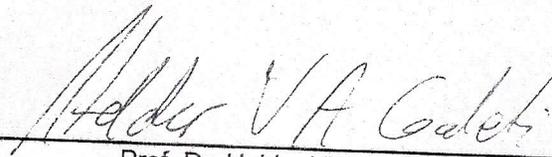
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2016.

1. GaAsPN. 2. Semicondutor III-V. 3.
Fotoluminescência. I. Título.

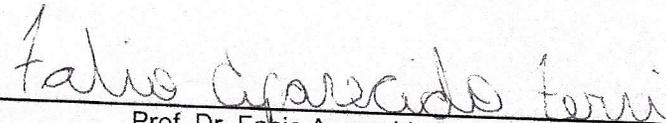


Folha de Aprovação

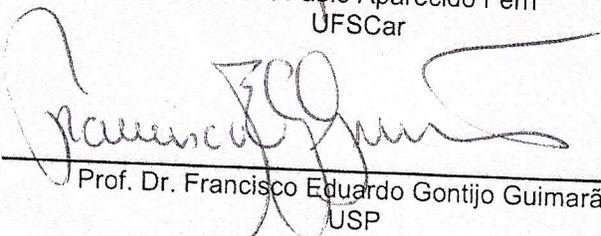
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Felipe Soares Covre, realizada em 08/09/2016:



Prof. Dr. Helder Vinicius Avanço Galeti
UFSCar



Prof. Dr. Fabio Aparecido Ferri
UFSCar



Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães
USP

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram durante essa fase. Em especial à Rosangela, Julio, Juliana e Julia. Obrigado a todos vocês.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que colaboraram para a realização dessa dissertação, em especial ao Professor Helder Vinícius Avanço Galeti pela orientação ao longo deste mestrado.

Agradeço aos professores do grupo GOMa, Yara Galvão Gobato e Márcio Peron Franco de Godoy, pelas sugestões e conselhos sobre os estudos realizados.

Agradeço também a todos os alunos do grupo GOMa que com discussões e conselhos ajudaram muito no trabalho realizado durante esse mestrado, em especial Vanessa Orsi Gordo que me ensinou muito durante esses anos de mestrado.

Agradeço a todos os membros do GPO da Unicamp onde foram realizadas algumas das medidas realizadas nessa dissertação, em especial Miguel Angel Gonzalez Balanta, que me ajudou muito quando estive em Campinas.

Agradeço aos membros do grupo Fóton no Instituto de Ciências Aplicadas de Rennes (INSA Rennes) pelo crescimento das amostras estudadas neste trabalho.

Agradeço à Julia, que me ajudou em todas as dificuldades encontradas durante a dissertação, permitindo que eu conseguisse superá-las. Sem ela essa dissertação não teria acontecido.

Por fim, agradeço a Capes pelo apoio financeiro nesse mestrado.

Resumo

Ligas semicondutoras III-V nitreto diluídas possuem propriedades físicas que as tornam interessantes para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. A possibilidade de casar liga de GaAsPN com silício faz com que esse semicondutor se torne interessante para estudos. Nesta dissertação investigamos as propriedades ópticas e magneto ópticas de nanoestruturas semicondutoras do tipo GaP(N)/GaAsPN. Foram realizadas medidas de fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE) e magneto fotoluminescência (Magneto-PL) sob altos campos magnéticos ($B \leq 15T$), em filmes finos de GaAsPN e múltiplos poços quânticos (MQW) de GaAsPN/GaPN. Estudamos efeitos de localização dos portadores através da análise do deslocamento diamagnético da PL, deslocamento Stoke e a dependência da posição do pico de fotoluminescência com a temperatura. Verificamos um deslocamento diamagnético negativo para algumas das amostras, o que é um comportamento anômalo nesse tipo de sistema. Foi verificado também um deslocamento para o vermelho do pico de PL quando realizado tratamento térmico nas amostras de MQWs. Analisando as propriedades de polarização de spin desse material, utilizando magneto-PL resolvida em polarização circular, foi observada uma polarização circular de até 30% num campo de 15 T.

Palavras Chave: GaAsPN, Semicondutor III-V, Fotoluminescência.

Abstract

Diluted nitride III-V semiconductor leagues have physical properties that make them interesting for applications on optoelectronic devices. The possibility to lattice matching GaAsPN with silicon makes this semiconductor interesting for studies. In this dissertation we investigated the optical and magneto optical properties of semiconductors nanostructures of the type GaP(N)/GaAsPN. Mesures of photoluminescence (PL), photoluminescence excitation (PLE) and magneto photoluminescence (Magneto-PL) under high fields ($B \leq 15T$) were performed in films of GaAsPN and multiple quantum wells (MQW) of GaAsPN/GaPN. We have studied localizations effects with measures of diamagnetic shift, stoke shift and the dependence of photoluminescence peak with temperature. We observed a negative diamagnetic shift for some samples, which is an anomalous effect in these systems. It was also seen a red shift of the PL peak when the MQW samples suffered a thermal treatment. Analyzing the spin polarization properties of this material, utilizing magneto photoluminescence resolved with circular polarization, we observed polarization of the samples as high as 30% on fields of 15T.

Key Words: GaAsPN, III-V Semiconductor, Photoluminescence.

Sumário

Resumo.....	7
Abstract	8
1. Introdução.....	11
2. Fundamentos Teóricos.....	13
2.1. Materiais Semicondutores III-V.....	13
2.1.1. Modelo <i>Band Anticrossing</i>	18
2.1.2. Heteroestruturas semicondutoras.....	20
2.2. Fotoluminescência	22
2.2.1. PLE	26
2.2.2. Regras de seleção para transições ópticas.....	26
2.3. Interação Com Campo Magnético	27
2.3.1. Variação no deslocamento magnético.....	28
3. Materiais e Métodos Experimentais	30
3.1. Descrição das Amostras	30
3.1.1. Poços Quânticos.....	30
3.1.2. Filmes Finos.....	31
3.2. Métodos Experimentais	31
3.2.1. Espectroscopia de Fotoluminescência	31
3.2.2. Fotoluminescência de Excitação	33
3.2.3. Magneto Fotoluminescência.....	34
4. Resultados	36
4.1. Amostras <i>As-Grown</i>	36
4.1.1. Estudos de PL em função da potência.....	36
4.1.2. Estudos de PL em função da temperatura	39
4.1.3. Medidas de PLE	44
4.1.4. Deslocamento Diamagnético	46
4.1.5. Medidas de Polarização	47
4.1.6. Conclusões.....	49
4.2. Amostras com Tratamento Térmico	49
4.2.1. Estudos de PL em função da potência.....	50
4.2.2. Estudos de PL em função da temperatura	51
4.2.3. Medidas de PLE	53
4.2.4. Deslocamento Diamagnético	54
4.2.5. Medidas de Polarização	55

	10
4.2.6. Conclusões.....	56
5. Considerações Finais	58
6. Bibliografia	60

1. Introdução

O silício é, atualmente, o material semicondutor mais utilizado em todo o mundo. Suas maiores vantagens destacam-se pelo fato deste possuir grandes reservas naturais e ser o semicondutor mais conhecido e pesquisado há décadas, o que permite reduzir seu custo de produção e a fabricação de substratos de alta qualidade cristalina. Ele não é, entretanto, um material com ótimas propriedades para a utilização em optoeletrônica e fotônica [1], devido ao fato de seu gap de banda ser do tipo indireto.

Materiais semicondutores do tipo III-V são utilizados atualmente em diversos dispositivos optoeletrônicos, como LEDs, lasers, e dispositivos para telecomunicação. Sua utilização é bastante ampla, e movimentada bilhões de dólares em todo o mundo[2]. Esses materiais possuem propriedades ópticas mais interessantes do que o silício, que é o material mais largamente aplicado em eletrônica[2]. Suas aplicações em optoeletrônica são vantajosas por possuírem gap de banda direto, o que permite transições ópticas mais eficientes. Muitos destes materiais, como o GaAs, também possuem mobilidade eletrônica substancialmente maior do que o silício. No entanto, seu custo geralmente é alto, limitando a utilidade deles em algumas áreas.

Assim, a integração de materiais III-V ao silício permitiria incorporar propriedades interessantes dos semicondutores de gap direto àquelas já intensivamente exploradas nos dispositivos baseados em Si e presentes na indústria semicondutora. O fosfeto de gálio é o material binário III-V com menor descasamento de parâmetros de rede com o silício. Portanto, o GaP é um material indicado para o crescimento de semicondutores III-V sobre silício[3].

Outro fator importante se refere à possibilidade de realizar uma engenharia de gap de banda com os materiais III-V. Na década de 90 foi observado que ao se adicionar nitrogênio a diferentes ligas semicondutoras III-V convencionais, mesmo em pequenas quantidades, ocorre uma diminuição significativa do gap de energia do material[4]. Isso permitiria a realização de engenharia do gap de energia nesses semicondutores, possibilitando dessa forma a obtenção de um material com gap específico para uma dada aplicação.

Por esses motivos, os semicondutores Ga(As)PN tem atraído atenção nos últimos anos [5], sendo sua utilização já demonstrada em vários dispositivos, como células solares de banda intermediária [6], células solares de multijunção [7] e lasers [8]. Logo o estudo das propriedades

ópticas desse material mostra-se importante, uma vez que são poucos os estudos que reportam uma análise mais dedicada aos efeitos de localização presentes nessas estruturas.

Nessa dissertação serão estudadas amostras de filmes finos de GaAsPN e de estruturas de MQW desse material, caracterizando-se suas propriedades ópticas.

O capítulo 2 introduzirá os conceitos fundamentais para a compreensão dessa dissertação. Serão discutidos conceitos de semicondutores III-V, os fundamentos físicos da PL e o efeito do campo magnético nos materiais.

No capítulo 3 é feita a descrição das amostras estudadas nesse trabalho: um filme fino de GaAsPN, e dois MQW de GaAsPN/GaPN, possuindo conjuntos com e sem tratamento térmico. Também serão descritas as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização dessas amostras.

Os resultados obtidos para os conjuntos de amostras, bem como a análise desses resultados serão introduzidos no capítulo 4. Em seguida, no capítulo 5, são recapitulados os principais resultados obtidos, e apresentam-se as conclusões finais da dissertação.

2. Fundamentos Teóricos

Neste capítulo serão apresentados os conceitos fundamentais para a compreensão do trabalho, onde será revisada a teoria relacionada à estrutura eletrônica e cristalina dos materiais semicondutores III-V. Nosso interesse é o estudo das propriedades ópticas e magneto ópticas do material semicondutor GaAsPN. Apresentaremos as principais características relacionadas à estrutura cristalina e imperfeições típicas existentes em cristais reais. Além disso, será discutido como a estrutura de bandas de energia destas ligas, no regime nitreto-diluído, podem ser analisadas a partir de suas propriedades ópticas.

2.1. Materiais Semicondutores III-V

Um material semicondutor pode ser definido como um sólido isolante a 0 K, que possui um gap de energia tal que excitações térmicas podem aumentar significativamente sua condutividade em temperaturas que sejam menores do que o ponto de fusão do material [9]. O gap de energia de um semicondutor é da ordem de poucos elétrons-volt (eV) [1], e de forma convencional este gap de energia que pode ser vencido por uma excitação óptica na faixa visível do espectro eletromagnético (< 3 eV). A Tabela 2.1 apresenta valores de gap para alguns semicondutores.

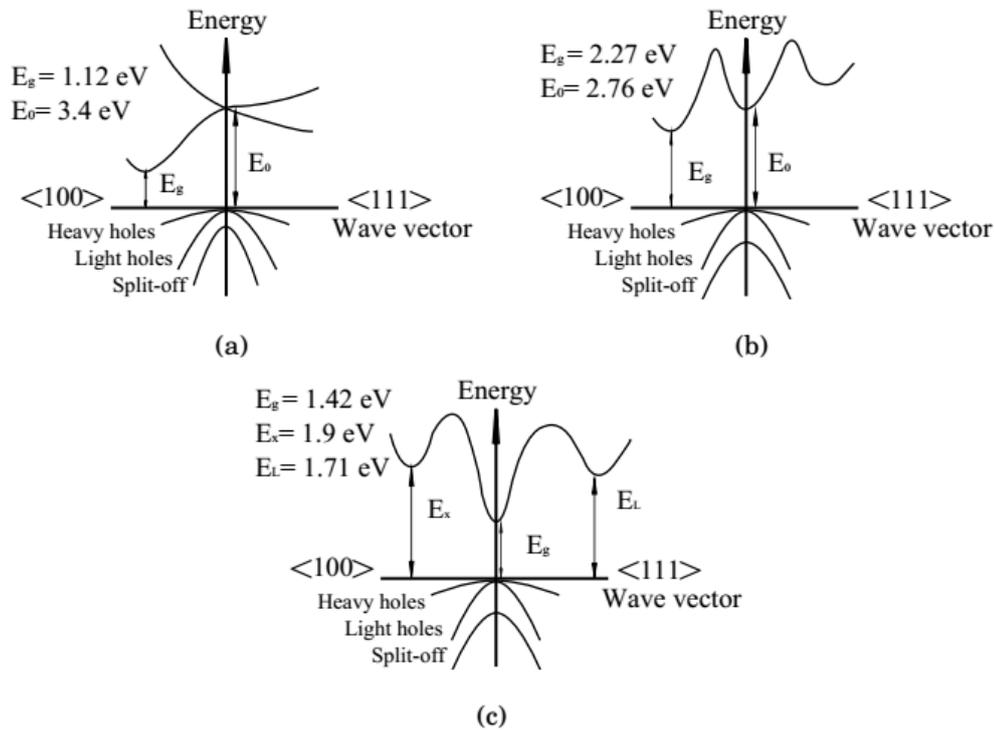
Tabela 2.1 Valores do gap de energia para semicondutores selecionados, adaptada de [10]

Semicondutor	Tipo de gap	Gap em 0K	Gap em 300K
Si	Indireto	1.17 eV	1.11 eV
Ge	Indireto	0.744 eV	0.66 eV
GaAs	Direto	1.52 eV	1.43 eV
GaP	Indireto	2.32 eV	2.25 eV

As bandas de energia de cristais semicondutores se originam da interação de átomos em um sólido, de forma que os valores de energia/vetor de onda permitidos aos portadores de carga do material satisfaçam a equação de Schrödinger independente do tempo. A estrutura de banda de energia de materiais semicondutores é geralmente desenhada para as duas bandas de energia de maior interesse: a banda de condução e a banda de valência, que são muitas vezes utilizadas para explicar as propriedades elétricas e ópticas de semicondutores. As bandas são definidas de tal forma que, à temperatura de 0 K, a banda de condução é a banda de menor energia que se encontra completamente vazia e a banda de valência é a banda de maior energia que se encontra completamente preenchida. A diferença de energia entre os dois extremos destas bandas (topo

da banda de valência e mínimo da banda de condução) é chamada de gap de energia ou gap de banda. As estruturas de banda de energia do silício, fosfeto de gálio e arsenieto de gálio são desenhadas esquematicamente na Fig. 2.1

Figura 2.1 As estruturas de banda de energia de (a) de silício, (b) fosfeto de gálio (GaP), e (c) arsenieto de gálio (GaAs) mostram diferentes energias de transição entre a banda de valência e a banda de condução. O GaP e o silício são semicondutores de gap indireto, devido à localização do mínimo banda de condução no ponto X.[11]



Na segunda coluna da tabela 2.1 encontra-se uma informação importante quando se estudam as propriedades ópticas de semicondutores, que diz respeito ao gap do material, se é direto ou indireto. Dizemos que gap do material é direto se, observando sua distribuição de energia no espaço de momentum, a posição do mínimo da banda de condução coincide com a posição do topo da banda de valência [12], de forma que uma excitação com energia igual à do gap seja suficiente para criar um par de buraco-elétron. Já um semicondutor com gap indireto se caracteriza pela não coincidência das posições do mínimo da banda e condução com o topo da banda de valência, o que leva a necessidade não apenas de um ganho de energia, mas também de momentum, para a criação do par elétron-buraco. Assim, em optoeletrônica, é mais interessante a utilização de materiais com um gap direto, uma vez que estes possuem transições ópticas mais eficientes.

Os compostos semicondutores do tipo III-V possuem, em geral, estruturas cristalinas do tipo blenda de zinco[13]. O cristal de blenda de zinco é composto por duas células cúbicas de

face centrada, com uma subrede deslocada por um quarto da diagonal em relação à outra subrede. Entretanto, os cristais reais nunca são perfeitos, pois existem sempre imperfeições na ordenação de átomos da rede que modificam as propriedades eletrônicas dos materiais e degradam o desempenho de dispositivos fabricados a partir desses cristais. As imperfeições cristalinas podem ser divididas em duas categorias: defeitos pontuais e defeitos estendidos.

Defeitos pontuais compreendem os defeitos em que as imperfeições cristalinas são locais (isto é, alguns poucos nanômetros). Defeitos pontuais típicos incluem vacâncias, intersticiais e complexos de defeitos. Em um defeito do tipo vacância, um átomo está em falta na rede cristalina, sendo que um sítio da rede fica desocupado. Num defeito intersticial, um átomo adicional se localiza numa posição que não pertencem àquela rede. Os complexos de defeitos, por outro lado, são defeitos em que se formam cristais de entre os diferentes tipos de aglomerados de vacâncias, intersticiais e impurezas. Os defeitos estendidos são outro tipo de defeitos cristalinos em que a imperfeição do cristal ocorre em um maior volume do cristal.

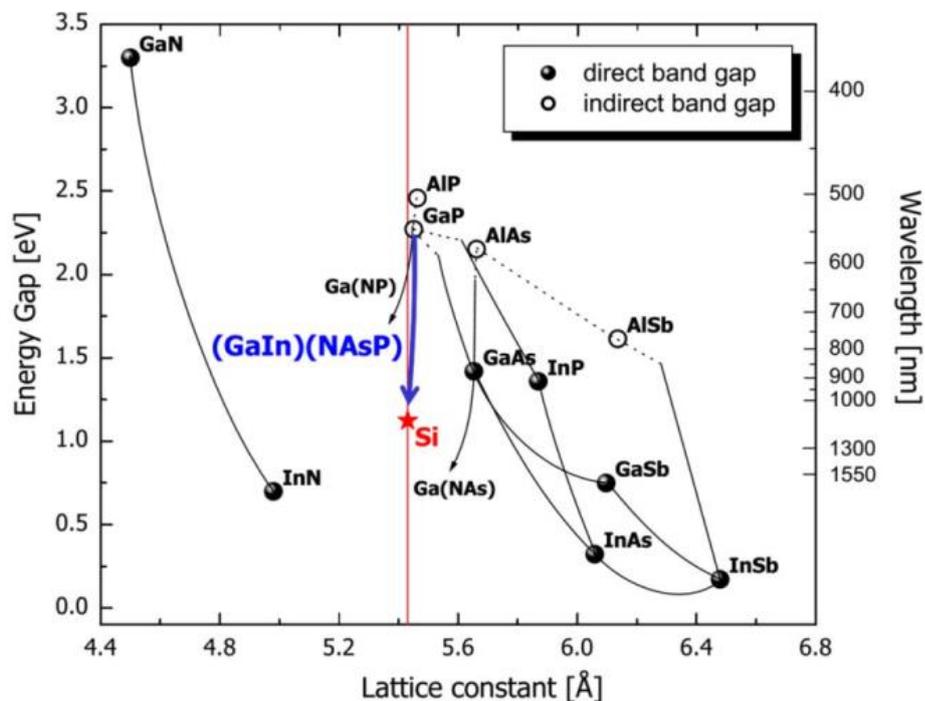
Existem muitas razões para a formação de defeitos em um cristal. Por exemplo, os semicondutores cristalinos são fabricados a temperaturas elevadas, forçando os átomos a se difundirem durante a fabricação. Como resultado da difusão, os átomos podem se alocar em posições que levam à formação de defeitos pontuais. Defeitos do tipo deslocamento podem se formar para aliviar a tensão entre dois materiais distintos, devido aos tamanhos diferentes de célula unitária (e portanto, parâmetros de rede diferentes) e podem possuir alguns centímetros de comprimento. No entanto, qualquer que seja a razão para a formação de um determinado tipo de defeito em um cristal, geralmente é importante reduzir a densidade destes defeitos. Defeitos cristalinos podem ser eletricamente carregados ou ainda conter ligações atípicas, o que pode afetar as propriedades do material. No pior dos casos, os defeitos cristalinos podem até mesmo impedir o funcionamento de dispositivos.

Ao longo das últimas décadas foi crescente o interesse no estudo de ligas III-V que incorporam N em sua composição, num regime diluído[14]. Nestes sistemas, a engenharia de gap de banda pode ser obtida através da incorporação de uma pequena quantidade de nitrogênio (poucos porcentos de N na composição). A interação *anticrossing* entre os estados localizados de N e os estados estendidos da matriz semicondutora abre uma ampla gama de possibilidades para a fabricação de lasers de comprimento de onda longos e diodos emissores de luz na faixa de 1.3-1.5 μm . Tanto a integração de circuitos optoeletrônicos monolíticos sobre substratos de Si, quanto uma alta eficiência de transições óptica podem obtidas se os seguintes aspectos forem levados em conta:

- I. As ligas baseadas em GaAs geralmente possuem uma alta eficiência em transições ópticas, mas sua fabricação sobre substratos de Si é bastante desafiadora, devido a grande diferença do parâmetro de rede existente entre o Si e estes materiais.
- II. As ligas baseadas em GaP possuem um parâmetro de rede quase igual ao do Si. Além disso, uma pequena quantidade de N altera a natureza do gap de energia do GaP, de gap indireto para gap direto[15], o que deve aumentar a intensidade das transições radiativas, tornando o material útil para utilizações em dispositivos optoeletrônicos. Infelizmente, de acordo com [16] a interação *anticrossing* entre a matriz semicondutora hospedeira e os diversos estados de clusters de N leva a um *blueshift* do mínimo de banda de condução do GaP, o que não é desejável.

A Figura 2.2 abaixo dá uma visão completa do gap de energia em função do parâmetro de rede dos semicondutores III-V mais comuns, em comparação com o silício.

Figura 2.2 Relação do gap de energia versus parâmetro de rede dos semicondutores III-V mais comuns, em comparação com o silício. As ligas semicondutoras do tipo (GaIn)(NasP) que possuem parametro de rede semelhante ao Si são muito promissoras para se obter estruturas optoeletrônicas livres de defeitos, quando crescidas sobre Si. [17]



A diferença no parâmetro de rede entre a camada epitaxial e o substrato gera um acúmulo de energia (tensão ou compressão) dentro da camada. Quando a espessura da camada

excede um valor crítico surgem deslocamentos no cristal, causados pelo desajuste das redes, que são formados para minimizar a energia acumulada. [17] Estes defeitos atuam como centros de recombinação não-radiativos na estrutura.

A liga quaternária de GaAsPN é um material importante para as finalidades citadas acima. Neste material, a transição de gap indireto para gap direto é observada para diferentes composições, a partir de valor de 0.5 % de N [18][19]. É possível ainda ajustar o gap de banda e o parâmetro de rede através da variação da composição de N e P [4]. No entanto, o preço a ser pago por este ajuste é uma desordem significativa na rede cristalina do material, devido a flutuações de composição. Além disso, quanto menor o gap de banda do material desejado, maior deve ser o teor de N em sua composição. Espera-se, portanto, que a escala de energia associada aos potenciais de desordem aumente em função do conteúdo de N. Tal efeito pode levar a uma baixa monocromaticidade das transições ópticas, ou seja, um alargamento da banda de emissão destes materiais. No entanto, alguns trabalhos demonstram que a escala de energia relacionada à desordem diminui com o aumento da quantidade de N, indicando um potencial de desordem decrescente[20]. Tal diminuição pode estar associada a uma modificação substancial na curvatura do fundo da banda de condução, em função da concentração de N, bem como a uma diminuição da massa efetiva dos portadores.

Nota-se ainda um outro aspecto interessante. Enquanto as ligas de GaAsN possuem estados localizados de N em energias correspondentes a banda de condução [21], a situação é diferente para o GaPN, onde as energias de estados localizados de N estão dentro do gap de banda, abaixo do mínimo da banda de condução [22]. Algumas medidas de fotoluminescência mostram que parte da emissão óptica no GaPN pode ser devida a átomos isolados de N bem como a clusters N-N_i, que formam pares nas vizinhanças dos átomos de N [23]. Também já foi verificada a existência de clusters N-N_i no GaAsN [24]. A estrutura eletrônica da liga GaAsPN deve ter estrutura de banda semelhante ao GaPN, mas com a hibridação melhorada, o que pode gerar uma banda intermediária entre a banda de condução e valência, que é uma característica interessante do ponto de vista da aplicação em células solares de banda intermediária [25].

Os principais defeitos encontrados nas ligas da classe do GaAsPN são descritas abaixo:

- Vacâncias de Gálio, que são formadas na amostra devido a íons energéticos de nitrogênio atingindo a amostra durante o crescimento em MBE e baixa temperatura de crescimento [26]

- Antisítios de Arsênio, a formação desse tipo de defeito é facilitada pela introdução de nitrogênio, pois durante a inserção do nitrogênio em GaAs leva a um excesso de As [26]
- Nitrogênio intersticial, um defeito encontrado no crescimento dessas estruturas [26][27]. Ele pode ser diminuído realizando tratamento térmico [26].

Para a análise das mudanças na estrutura eletrônica da liga hospedeira III-V, devido à incorporação de N, será considerado nesta dissertação um modelo que trata de forma relativamente simples a interação entre os níveis de N e a banda de condução. Este modelo, denominado *Band Anticrossing*, mostra que a incorporação de N leva a uma modificação na banda de condução do novo material de forma a exibir uma redução no gap de energia do material.

2.1.1. Modelo *Band Anticrossing*

O modelo BAC (*Band Anticrossing*) foi formulado inicialmente para explicar a diminuição do gap de energia observada em InGaAsN [4]. Posteriormente ela também foi utilizado para explicar esse tipo de comportamento em outras ligas III-V com nitrogênio, como GaAsN [28], GaPN [29] e GaAsPN [30].

O modelo descreve a interação entre níveis de energia relacionados ao nitrogênio E_n , localizados na banda de condução e com o nível da liga hospedeira E_m [31]. Tal interação é tratada como uma perturbação [4], e acaba levando ao seguinte problema de autovalor:

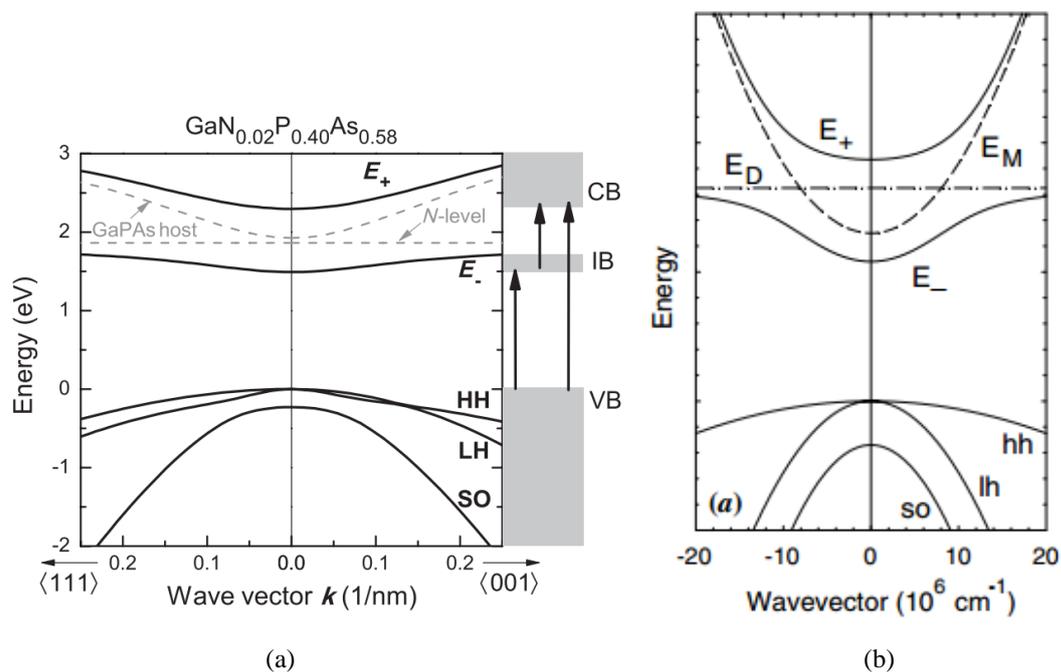
$$\begin{vmatrix} E - E_M & V_{MN} \\ V_{MN} & E - E_N \end{vmatrix} \quad (2.1)$$

Onde em 2.1 V_{MN} é um termo de interação entre os estados de nitrogênio e a liga hospedeira. A solução desse problema de autovalor dá a solução

$$E_{\pm} = \frac{E_m + E_n \pm \sqrt{4V_{mn}^2 + (E_N - E_m)^2}}{2} \quad (2.2)$$

A equação 2.2 prevê o aparecimento de dois novos níveis de energia, E_+ e E_- , que podem ser vistos experimentalmente [28], e explicam a diminuição do gap observada nessas estruturas. Na figura 2.3 (a) é apresentada a representação dos efeitos previstos pelo teorema BAC para uma liga de GaAsPN, com concentração de fósforo 40%, a partir da qual o nível de N fica abaixo do mínimo da banda de condução no GaAsP. Já a figura 2.3 (b) mostra a representação da estrutura de banda para o GaPN, onde o nível de N se encontra dentro da banda de condução do GaP.[31]

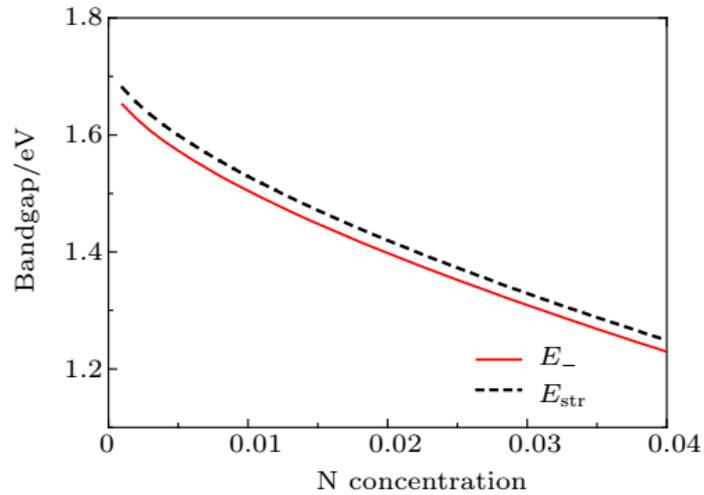
Figura 2.3 (a) Estrutura de banda da liga hospedeira de GaAsP(linha cinza), obtido pelo modelo kp, e para o GaAsPN (linhas pretas), calculado através do modelo BAC[32]. Representação da estrutura de banda do GaPN, onde o nível de N se encontra dentro da banda de condução do GaP.[31]



A figura 2.4 abaixo mostra a dependência da concentração de N sobre o gap direto de sistemas GaAsPN ricos em As (>80%), que é o caso no qual as amostras estudadas nesta dissertação se inserem. O gap direto do material bulk diminui fortemente com o aumento da concentração de N devido à forte repulsão entre os estados estendidos E_M e o nível localizado do N, o que mostra a possibilidade de novos dispositivos em comprimentos de onda maiores do que 1100 nm, permitindo transições abaixo do gap indireto do Si, em 1.124 eV.

A seguir, serão abordados os fundamentos sobre os efeitos de confinamento e campo elétrico em heteroestruturas de materiais III-V, como as estudadas nessa dissertação.

Figura 2.4 Variação do gap de banda direto E e seu valor tensionado E_{str} para $GaN_xAs_{0.8}P_{0.2-x}$ sobre GaP, em função da concentração de N [33]

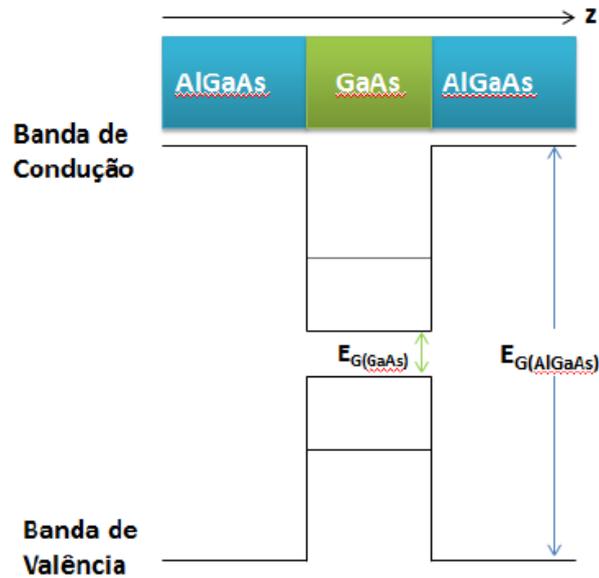


2.1.2. Heteroestruturas semicondutoras

Uma heteroestrutura semicondutora é definida como estrutura periódica, composta de finas camadas de espessura de ordem nanométrica de diferentes materiais semicondutores crescidos sob uma base cristalina[34]. Diferentes heteroestruturas semicondutoras são a base para diferentes dispositivos semicondutores.

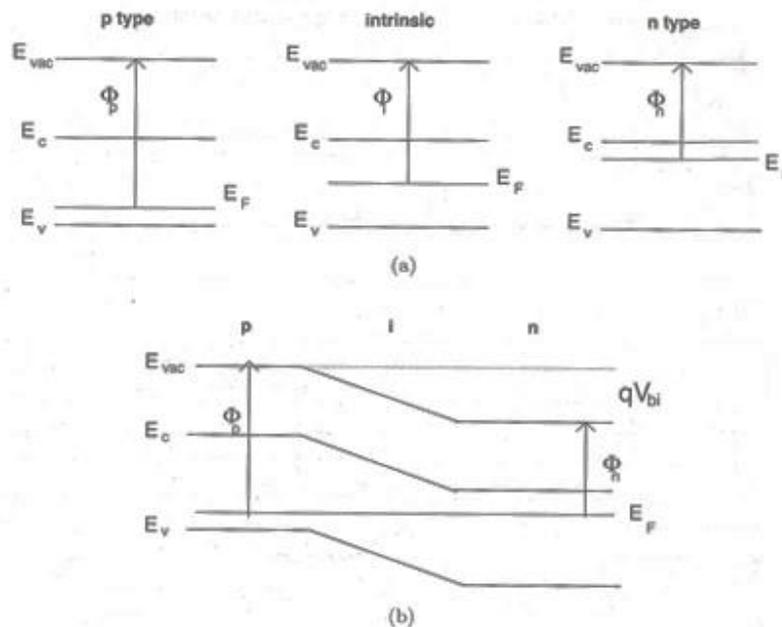
O poço quântico (QW) é uma estrutura que consiste de uma região crescida com um material com energia de *gap* menor (poço) em comparação com as camadas dos materiais adjacentes (barreiras), como representado pela figura 2.5.

Figura 2.5 Perfil de Potencial para QW de GaAs/AlGaAs [35]



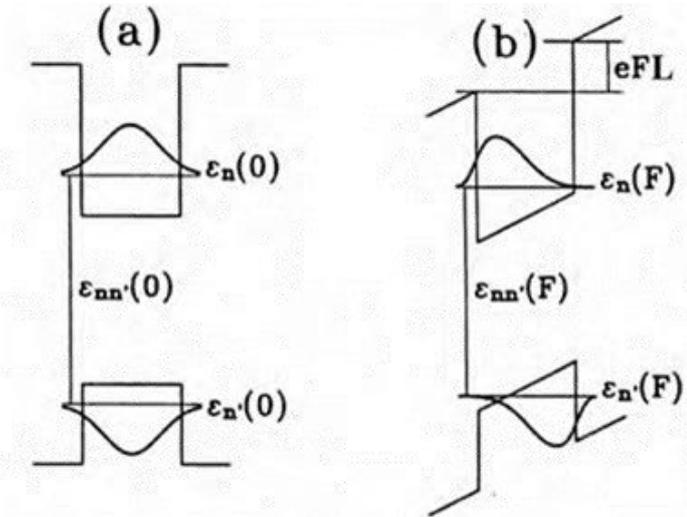
Uma junção p-i-n consiste em uma junção p-n, onde uma camada de semiconductor não dopada (intrínseca) é inserida entre as camadas dopadas p e n, como pode ser visto na figura 2.6. Com isso há a criação de um campo elétrico intrínseco nessa estrutura, que modifica os níveis de energia desse material.

Figura 2.6 Perfil de banda para a) semicondutores p, n e i isolados e b) junção p-i-n em equilíbrio [12]



Esse campo afeta o nível de energia do semiconductor intrínseco graças ao efeito Stark longitudinal [36]. A figura 2.7 apresenta o perfil de potencial em um poço quântico sujeito a um campo aplicado nessa direção.

Figura 2.7 Perfil de um poço quântico a) sem campo elétrico aplicado e b) com um campo elétrico longitudinal [37].



Para QWs com barreiras finitas, resultados numéricos mostram que a variação dessas energias com o campo elétrico possui uma dependência quadrática para baixos campos e tende a ser linear para campos altos. [37]

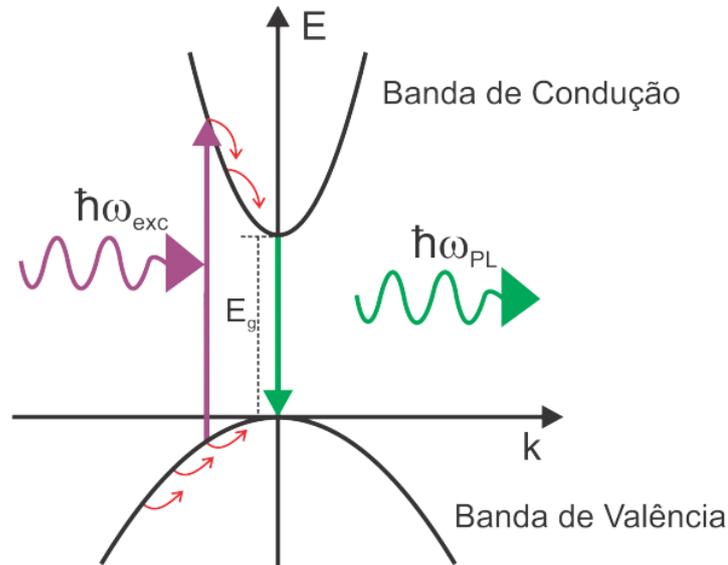
Na seção 2.2 abaixo, serão abordados os princípios de fotoluminescência, necessários para que se entenda como as propriedades ópticas dos materiais serão discutidas a partir desta técnica experimental.

2.2. Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL) é definida como a emissão espontânea de luz de um material após este ser submetido a uma excitação óptica. No caso de materiais semicondutores, tem-se a fotogeração de pares elétron-buraco, que posteriormente devem se recombinar radiativamente. Os processos gerais que contemplam a PL [34] são descritos abaixo, e representados na figura 2.8:

- **Excitação:** Pares elétron-buraco são excitados pela fonte de luz;
- **Termalização:** Estes portadores sofrem decaimento intrabanda através de transições não-radiativas, até que os buracos atinjam o topo da banda de valência e os elétrons o mínimo da banda de condução;
- **Recombinação:** Os pares elétron-buraco recombinam radiativamente, e emitem um fóton.

Figura 2.8 Representação esquemática do processo de fotoluminescência [35]



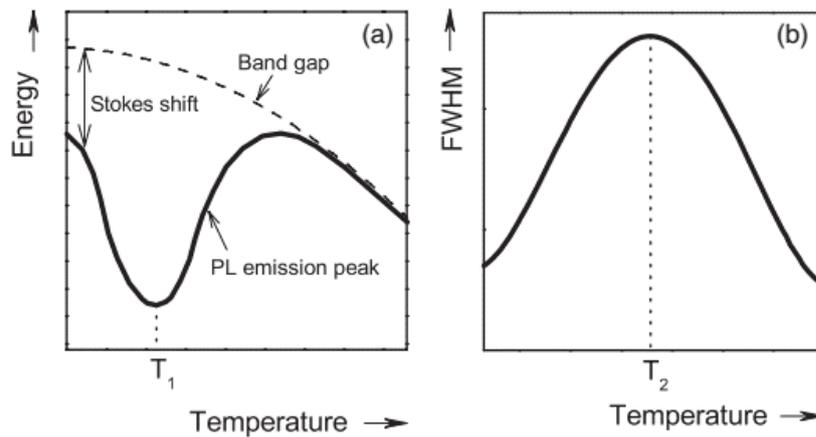
As ligas semicondutoras possuem certo grau de desordem devido à sua composição estrutural e isto deve modificar os processos de recombinação radiativa. A desordem dá origem a caudas de banda (*band tails*), compostas de estados localizados, que desempenham um papel importante na PL destes materiais, exibindo um comportamento específico em função da temperatura, como mostrado esquematicamente na Fig. 2.9. As principais características destes comportamentos são:

- i. Um significativo deslocamento para o vermelho do pico de energia da PL com relação ao seu gap de banda, denominado de *Stokes shift*;
- ii. Uma dependência não monotônica do *Stokes shift* em função da temperatura, denominado de comportamento em forma de S;
- iii. Um máximo da largura de linha da PL em uma determinada faixa de temperaturas.

Estas características podem ser atribuídas às transições tipo *hopping*, que ocorrem devido aos espalhamentos que os portadores fotoexcitados sofrem entre os estados localizados [38]. Em temperaturas muito baixas, a perda de energia dos portadores fotoexcitados só pode ocorrer através deste processo, ou seja, através de transições de tunelamento de baixa energia entre estados localizados. Esta dinâmica dá origem a um deslocamento para o vermelho da linha espectral com relação ao gap de banda, conforme mostra a figura 2.9 (a). Quando a temperatura aumenta, o processo de *hopping* passa a ocorrer em estados de maior energia. Além disso, ocorre a ativação térmica dos portadores de estados localizados para estados estendidos, acima

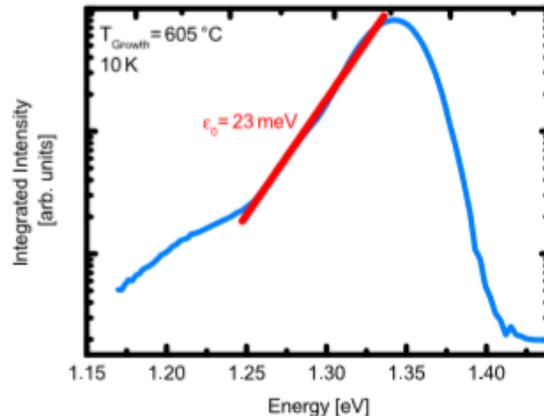
do fundo da banda[39]. Como resultado, o deslocamento Stokes e a largura de linha da PL exibem um máximo em temperaturas características, representadas nas Figs. 2.9 (a) e 2.9(b) como T_1 e T_2 , respectivamente.

Figura 2.9. Gráficos esquemáticos da (a) posição de pico da PL em função da temperatura (linha sólida) e gap de banda (linha tracejada), e (b), da largura de linha da PL levando em conta transições tipo *hopping* dos portadores de carga entre os estados localizados. [20]



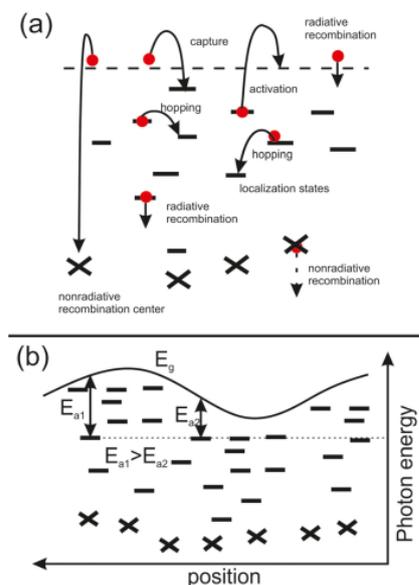
Alguns estudos vem demonstrando que o GaAsPN possui duas escalas de desordem [20][40][41] : uma desordem de longo alcance, que é provavelmente devida a flutuações de composição na liga ou tensão do material, e uma desordem de curto alcance causada por flutuações do potencial microscópico do ânion de N, relacionado a clusters de N. Para ambas as escalas de desordem, os parâmetros característicos podem ser obtidos experimentalmente. O parâmetro de desordem de curto alcance pode ser calculado a partir da temperatura crítica T_1 na Fig. 2.9 (a). Já a desordem de longo alcance é determinada pela inclinação da cauda de baixa energia da PL em baixa temperatura, retratado na Fig. 2.10. Embora o valor absoluto do deslocamento Stokes seja extremamente sensível à intensidade de excitação da PL, a temperatura crítica, que corresponde ao mínimo na curva S característica, apresenta apenas uma fraca dependência com a intensidade de excitação [42], sendo que o mesmo é válido para a inclinação da cauda de baixa energia da PL.

Figura 2.10 Espectro de PL para MQWs de GaAsPN/BGaAsP (linha azul). A linha vermelha é a curva de ajuste para se determinar o valor de β [43]



A figura 2.11 exemplifica os principais processos que ocorrem no GaAsPN, dentro do modelo de duas classes de desordem, e que determinam a dinâmica da recombinação dos portadores fotoexcitados no material. Na figura 2.11(a), o éxciton pode se recombinar radiativamente a partir dos estados estendidos na banda de condução, que pode ser ativado a partir de estados localizados rasos. Os éxcitons em estados estendidos podem ser novamente capturados por um estado localizado ou por um centro de recombinação não radiativa. Já a figura 2.11 (b) mostra o esquema de distribuição em energia dos estados localizados dentro de um material com a flutuação local do gap de banda.

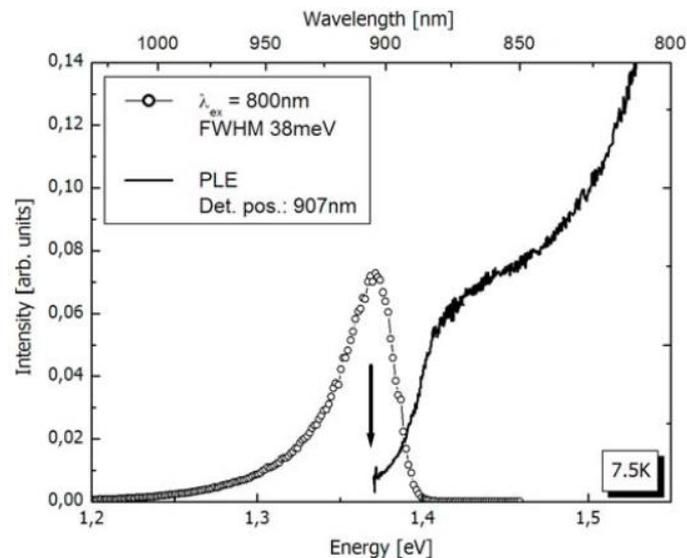
Figura 2.11 Representação esquemática dos principais processos que compõem a dinâmica de recombinação no GaAsPN: recombinação radiativa de éxcitons livres; captura de éxcitons por centros não radiativos; captura de éxcitons por estados localizados; recombinação radiativa de éxcitons localizados; excitação térmica de éxcitons localizados em estados estendidos e transições de éxcitons entre estados localizados [44]



2.2.1. PLE

A fotoluminescência permite também explorar, de forma indireta, as características de absorção óptica de um material. Na técnica de fotoluminescência de excitação (PLE) varia-se a energia de excitação de maneira contínua no espectro e mede-se a intensidade de PL da estrutura estudada em uma energia fixa, correspondente à uma dada recombinação. Esta energia de detecção é usualmente fixada a partir do pico de PL do material. Assim, é possível obter informações tanto sobre a absorção óptica do semiconductor quanto sobre a emissão. É assumido que o espectro obtido na PLE é equivalente ao espectro de absorção da amostra [34]. Geralmente é observada uma diferença entre as posições do pico de PL e o início da absorção que é observada no espectro de PLE. Essa diferença também está relacionada ao deslocamento Stoke, ou *Stoke shift*, citado anteriormente. A figura 2.12 abaixo mostra exemplos dos espectros de PL e PLE para poços quânticos múltiplos de GaAsPN/GaP.

Figura 2.12 Espectros de PL e PLE de múltiplos poços quânticos de GaAsPN/GaP pós tratamento térmico [45]



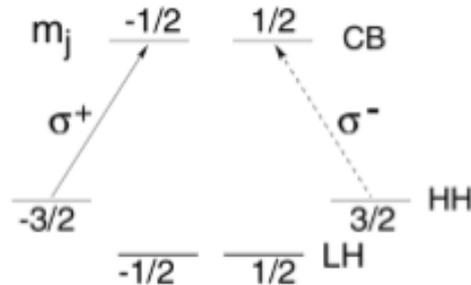
2.2.2. Regras de seleção para transições ópticas

Um processo de transição óptica irá ocorrer somente se durante a absorção ou emissão óptica o momento angular do sistema for conservado, ou seja, a transição deve obedecer:

$$m_{fóton} = m_{elétron} + m_{buraco} = \pm 1 \quad (2.3)$$

Na figura 2.13 apresentamos esquematicamente as regras de seleção da ocorrência de transições ópticas, notando que as mesmas regras de seleção para absorção são válidas para processos de recombinação.

Figura 2.13 Representação das regras de seleção para transições interbandas para luz circularmente polarizada a direita (σ_+) e a esquerda (σ_-) para um QW de GaAS [46]



Quando estudamos emissões polarizadas, é conveniente definirmos grau de polarização, que é dado por:

$$P = \frac{(I_+ - I_-)}{(I_+ + I_-)} \quad (2.4)$$

Onde I_{\pm} é a intensidade integrada da emissão circularmente polarizada a direita ou à esquerda.

Podemos descrever o grau de polarização a partir de um sistema de dois níveis de spin [47], que leva a equação:

$$P = \frac{1 - e^{\frac{\Delta E_z}{kT}}}{1 + \frac{\tau_s}{\tau} + e^{\frac{\Delta E_z}{kT}}} \quad (2.5)$$

Com ΔE_z sendo o deslocamento Zeeman, que será definido em 2.3, τ é o tempo de recombinação excitônico e τ_s o tempo relaxação de spin.

Em 2.3 abordaremos os efeitos da interação de um campo magnético com um material, necessária para se entender a técnica de magneto-PL utilizada nessa dissertação.

2.3. Interação Com Campo Magnético

Quando um átomo é colocado sob a influência de um campo magnético uniforme ocorre alteração de seus níveis de energia. Consideramos, neste caso, dois efeitos básicos: o Zeeman e o diamagnético. Trataremos da influência desse campo sobre um átomo de hidrogênio, pois o éxciton pode ser entendido como um sistema hidrogenóide.

Consideremos uma partícula com massa m e carga q , sob a presença de um campo magnético, cujo Hamiltoniano é dado por:

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + q\mathbf{A})^2 + V \quad (2.6)$$

Onde V é o potencial escalar, \mathbf{A} é o potencial vetor e \mathbf{p} é o momentum da partícula. Reescrevendo o potencial vetor em função do campo magnético:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{B} \quad (2.7)$$

Podemos então reescrever o Hamiltoniano, como [48]:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V + \frac{q^2 \mathbf{B}^2 r^2}{8m} + \frac{\mu_b}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \quad (2.8)$$

Com \mathbf{L} sendo o momentum angular, \hbar a constante de Planck e μ_B o magnéton de Bohr. Temos assim dois termos que deslocam o nível de energia da partícula, que são:

- Deslocamento diamagnético: $\frac{q^2 \mathbf{B}^2 r^2}{8m}$
- Deslocamento Zeeman: $\frac{\mu_b}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}$

2.3.1. Variação no deslocamento magnético

Quanto estudamos uma recombinação excitônica podemos utilizar o deslocamento para se determinar o raio excitônico de um material, definindo deslocamento diamagnético como

$$\Delta_d = \alpha B^2 \quad (2.9)$$

Temos que o valor do coeficiente, é dado pela equação 2.10 abaixo. Assim fazendo um ajuste nos valores medidos para o deslocamento em um sistema e encontrando o valor de α podemos calcular o valor do raio excitônico:

$$\alpha = \frac{q^2 r_{excit\tilde{on}ico}}{8m_{efetiva}} \quad (2.10)$$

Porém, essa dependência quadrática com o campo não é observada quando alguns sistemas semicondutores são submetidos a altos campos magnéticos [49] e, portanto, para esses campos é utilizado o seguinte ajuste [50]:

$$\Delta_d = -\frac{\hbar^2}{2m_{efetiva}r_{excit\hat{o}nico}^2} + \frac{q\hbar B}{2m_{efetiva}} \quad (2.11)$$

3. Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo serão descritas as amostras estudadas nessa tese, bem como os métodos experimentais utilizados.

3.1. Descrição das Amostras

Foram estudados dois diferentes conjuntos de amostras, todas crescidas por epitaxia de feixe molecular (MBE) no Instituto de Ciências Aplicadas de Rennes (INSA Rennes) pelo grupo de pesquisa do prof. Charles Cornet. Estas amostras consistem de um conjunto de múltiplos poços quânticos e um conjunto de filmes finos. Para que as amostras tivessem suas propriedades ópticas e estruturais melhoradas no pós-crescimento também foi realizado o tratamento térmico das amostras, de forma que os conjuntos eram compostos tanto por amostras como crescidas como aquelas tratadas termicamente. As descrições de cada conjunto de amostras serão apresentadas nas seções abaixo.

3.1.1. Poços Quânticos

Durante esta dissertação foram estudadas amostras de múltiplos poços quânticos de GaAsPN, nomeados como QW-1 e QW-2, com diferentes concentrações de nitrogênio. Na figura 3.1 é apresentado um desenho esquemático dessas amostras, e a tabela 3.1 apresenta as características de cada amostra. No texto, as amostras que sofreram tratamento térmico serão nomeadas QW-1Ann e QW-2Ann. A temperatura de crescimento apresentada na tabela 3.1 diz respeito tanto ao crescimento do QW quanto da barreira na amostra. As concentrações foram determinadas de maneira indireta, comparando-se medidas de difração de Raio-X e PL com simulações do material[51].

Figura 3.1 Representação esquemática da estrutura das amostras QW-1 e QW-2

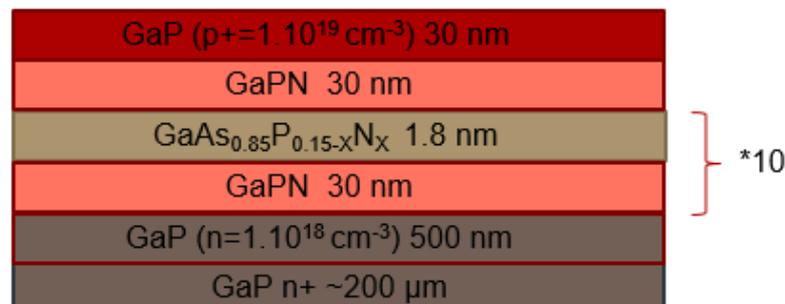


Tabela 3.1: Concentração de elementos dos QW e características de crescimento

Amostra	Concentração de Nitrogênio	Concentração de Arsênio	Temperatura de Crescimento	Temperatura de Annealing	Tempo de Annealing
QW-1	1%	85%	580 °C	900 °C	30''
QW-2	2.5%	85%	480 °C	900 °C	30''

3.1.2. Filmes Finos

Também foi estudado um conjunto de amostras de filmes finos de GaAsPN, nomeado como B-1. Na figura 3.2 é apresentado um desenho esquemático dessas amostras e a tabela 3.2 apresenta as características de cada amostra. No texto o filme que sofreu tratamento térmico será nomeado B-1Ann.

Figura 3.2 Representação esquemática da estrutura da amostra B-1



Tabela 3.2: Concentração dos elementos de B-1 e características de crescimento

Amostra	Concentração de Nitrogênio	Espessura do Filme	Temperatura de Crescimento	Temperatura de Annealing	Tempo de Annealing
B-1	1%	1 μ m	480 °C	800 °C	5'

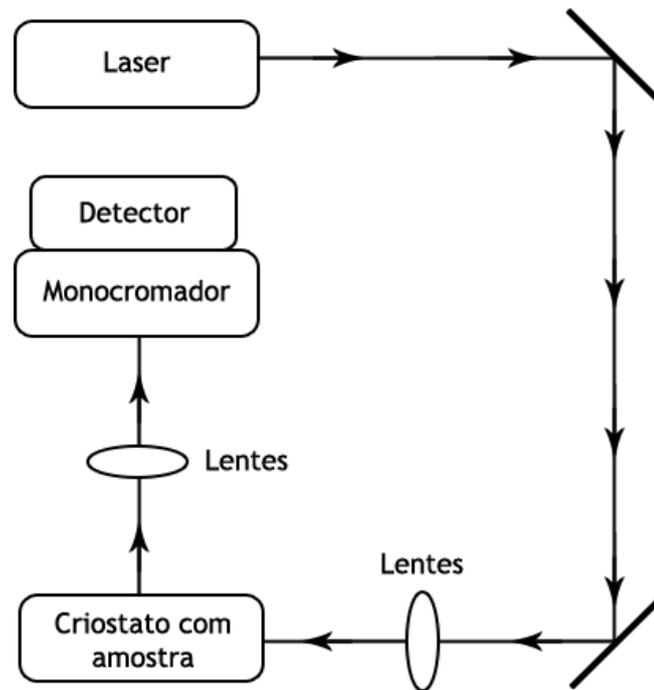
3.2. Métodos Experimentais

Nesta seção serão descritas as técnicas experimentais utilizadas para obtenção dos resultados.

3.2.1. Espectroscopia de Fotoluminescência

Na figura 3.3 é ilustrado um desenho esquemático da montagem experimental para a realização das medidas de fotoluminescência (PL).

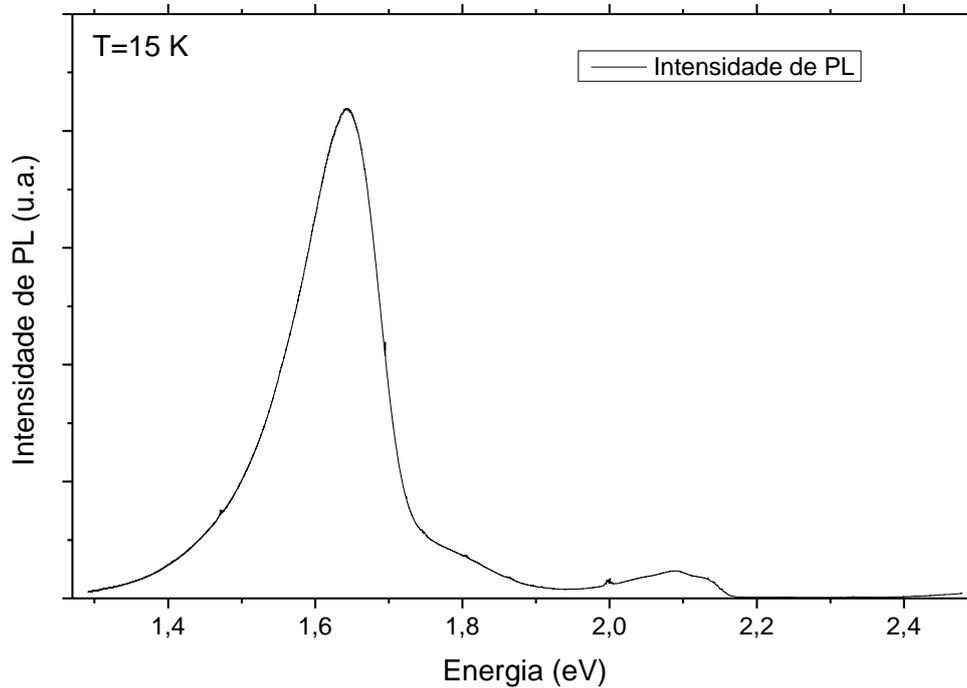
Figura 3.3 Desenho Esquemático - Montagem PL



Durante as medidas a amostra é introduzida em um criostato de circuito fechado que opera em temperaturas que variam entre 10 a 300 K.

Um feixe de luz laser incide sobre a amostra, que absorve parte dessa radiação e emite luz advinda das recombinações dos portadores na amostra, dentro do processo de fotoluminescência. Para estas medidas utilizou-se um laser com comprimento de onda de 488 nm. Essa luz foi analisada com a utilização de um monocromador, de 1200 linhas/mm acoplado a uma câmera CCD de silício da marca Andor. Foi usado um filtro óptico passa-alta CGA-495, da marca Newport para se evitar que reflexões do laser fossem coletadas pelo monocromador, de modo a não interferir a medida. Obtém-se a partir daí um espectro de PL, que traz a intensidade de PL versus o comprimento de onda de emissão, como mostra a figura 3.4.

Figura 3.4 Espectro de PL para amostra QW-1Ann



3.2.2. Fotoluminescência de Excitação

Uma medida de fotoluminescência de excitação (PLE) é similar a uma medida de PL, porém agora ao invés de se utilizar uma fonte com energia de excitação fixa, como o laser, utiliza-se de uma lâmpada para se variar a energia de excitação sobre a amostra e detecta-se a intensidade da emissão do pico de PL em uma energia fixa. Assim, a montagem é similar a PL, porém devemos agora utilizar dois monocromadores e uma lâmpada na montagem, como mostrado na figura 3.5. Como fonte de luz nestas medidas utilizou-se uma lâmpada de xenônio. Os monocromadores utilizados possuem grades de 1200 linhas/mm. Obtém-se a partir daí um espectro de PLE, que traz a intensidade da PL versus o comprimento de onda de excitação, como mostra a figura 3.6. As medidas de PLE foram realizadas na Universidade Estadual de Campinas, no grupo de propriedades ópticas (GPO).

Figura 3.5 Desenho Esquemático - Montagem PLE

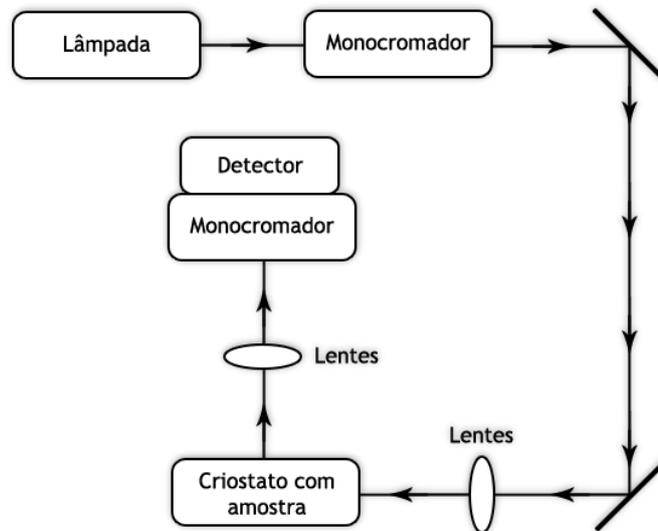
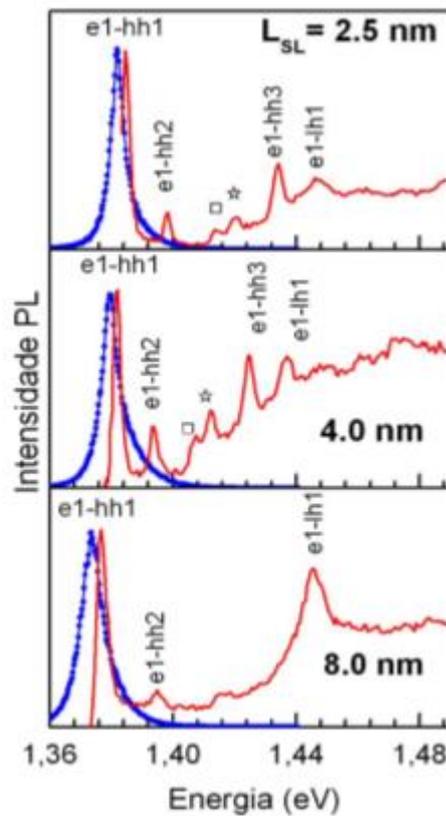


Figura 3.6 Espectro de PLE (linha vermelha) e espectro de PL (linhas azuis), para amostras de QW de InGaAS/GaAS dopados com Mn [52]

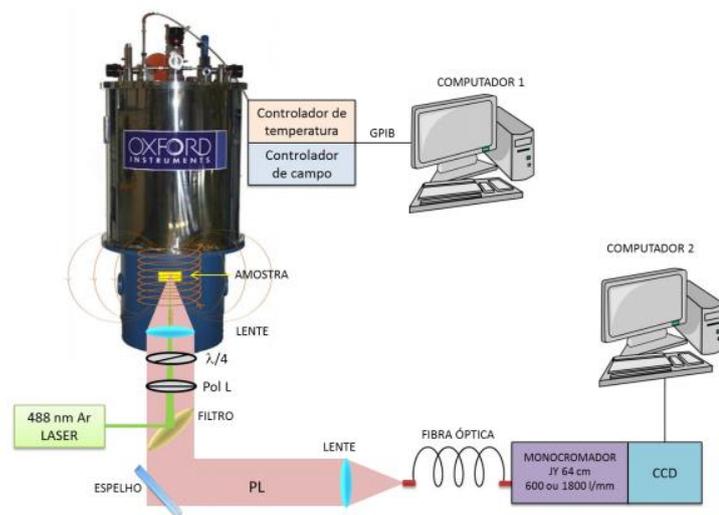


3.2.3. Magneto Fotoluminescência

Na figura 3.7 é esquematizada a montagem experimental para a medida de magneto fotoluminescência (Magneto-PL). Nesse experimento, a amostra é introduzida em um magneto, com capacidade de produzir campos até 15 T. A amostra é posicionada na configuração Faraday

(plano da amostra ortogonal ao campo magnético aplicado). Para realizar as medidas de polarização circular da PL, a luz coletada pelo conjunto de lentes passa através de um cristal birrefringente $\frac{\lambda}{4}$, que seleciona a passagem de emissão circularmente polarizada à direita ou à esquerda. Um polarizador é ajustado de forma que uma das componentes incida no eixo de transmissão do polarizador linear, selecionando assim a direção de polarização que será analisada. As medidas de Magneto-PL foram realizadas na Universidade Estadual de Campinas, no grupo de propriedades ópticas (GPO).

Figura 3.7 Desenho Esquemático - Montagem Magneto-PL [35]



4. Resultados

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos para as amostras estudadas. Primeiramente, na seção 4.1, faremos a comparação entre as propriedades das amostras *as-grown*, estudando o efeito da concentração de nitrogênio incorporado nos filmes finos e QWs, bem como os efeitos de confinamento nas propriedades ópticas dos QWs. Seguiremos na seção 4.2, apresentando os resultados das amostras em que foi realizado tratamento térmico para entendermos seu efeito em suas propriedades.

4.1. Amostras *As-Grown*

Como discutido nos capítulos anteriores dessa dissertação, a incorporação de nitrogênio em estruturas como GaAsP leva a modificações na estrutura de banda do material, ocasionando efeitos como a redução do valor de gap do semiconductor [30]. Com isso esperamos mudança da posição do pico de PL entre as amostras com diferentes concentrações de nitrogênio e variações devido aos efeitos de confinamento presentes nos QWs, além de analisarmos as possíveis alterações nas propriedades ópticas entre o filme e os poços.

4.1.1. Estudos de PL em função da potência

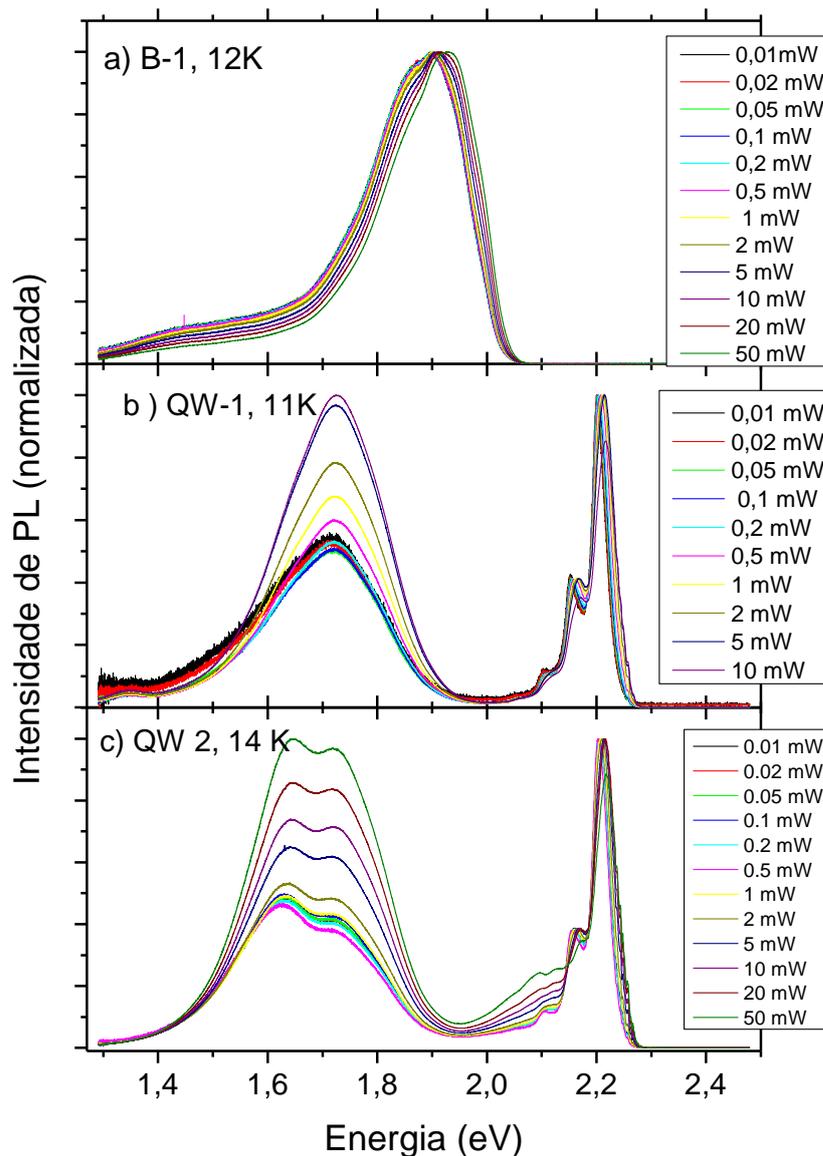
Na figura 4.1 apresentamos os espectros de PL normalizados obtidos para diferentes potências de excitação e medidos em baixa temperatura, para B-1, QW-1 e QW-2. Podemos observar que o formato dos espectros não apresenta mudanças significativas para a mesma amostra quando se varia a potência de excitação. Constatamos diferenças nas posições de picos entre as amostras, (em 1 mW temos os picos nas seguintes energias: B-1 em 1,902 eV, QW-1 em 1,723 eV e QW-2 em 1,634 eV). Tais diferenças, como será discutido na seção seguinte, se originam pelos efeitos de confinamento nas estruturas de QW, e também pela diferença de concentração de nitrogênio entre os poços. A banda observada para QW-1 e QW-2 em torno de 2,2 eV é associada às barreiras de GaPN, que não serão o foco dos estudos dessa dissertação.

Podemos observar que QW-2 possui duas bandas distintas na região de emissão do QW, em que a intensidade relativa dessa banda quando comparada à de menor energia diminui para menores potências de excitação. Na figura 4.4, em que mostraremos os espectros de PL das amostras em função da temperatura, pode-se notar que essa segunda banda desaparece com o

aumento da temperatura, sugerindo que sua origem é de estados de defeitos que passam a ser ocupados por excitações térmicas em temperaturas maiores.

Na figura 4.1 pode-se observar que o filme possui uma cauda alargada em baixa energia, quando comparado com as amostras QW-1 e QW-2, indicando que essa emissão deve ser resultante de uma maior variação do potencial de confinamento nessa estrutura [53].

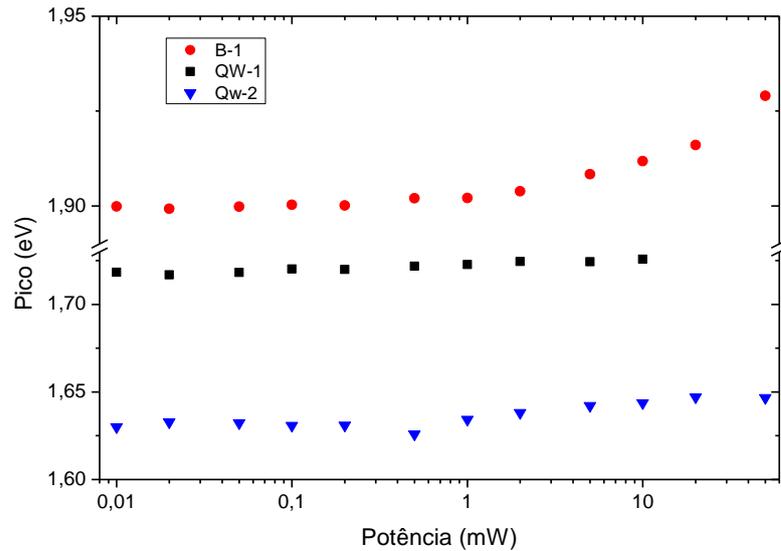
Figura 4.1 Espectro de PL para diferentes potências de excitação para as amostras (a) B-1 (b) QW-1 e (c) QW-2



Na figura 4.2 são apresentadas as posições de pico de PL em função da potência de excitação para as amostras B-1, QW-1 e QW-2. Nota-se um *blueshift* na posição de pico com o aumento de potência (deslocamento de aproximadamente 12 meV para B-1, 7 meV para QW-1 e 14 meV para QW-2, entre 0,01 mW e 10 mW). Tal comportamento, já observado para

estruturas de GaAsPN [40] é associado a efeitos de ocupação e de localização, pois em potências de excitação baixas os portadores não ocupam todos os estados localizados, e com o aumento da potência da excitação esses estados passam a ser ocupados. Outra razão para essa mudança é que o aumento da potência de excitação pode também provocar o preenchimento de estados na banda de condução, ocasionando também um aumento na posição do pico de PL[54].

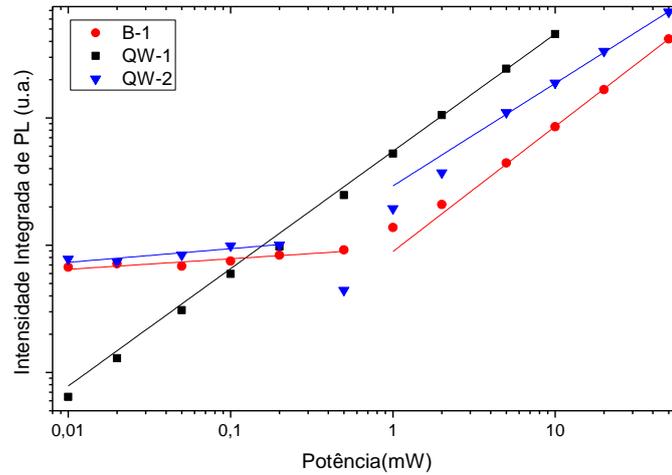
Figura 4.2 Posição de Pico em função da potência de excitação para as amostras B-1, QW-1 e QW-2



A seguir, mostramos na figura 4.3 o gráfico com a intensidade de PL integrada em função da potência de excitação. Utilizaremos o ajuste proposto por Fouquet [55], em que a equação 4.1 descreve o *fitting* utilizado. O expoente K pode assumir os valores $K = 1$ para recombinações excitônicas e $K = 2$ para recombinações de portadores livres. [56].

$$I = bP^K \quad (4.1)$$

Figura 4.3 Intensidade integrada de PL em função da potência de excitação para as amostras B-1, QW-1 e QW-2



A tabela 4.1 apresenta os valores obtidos para o expoente nesse ajuste. Vemos que as amostras possuem predominância de recombinações excitônicas. Porém, as amostras B-1 e QW-2 possuem uma região em que o expoente é muito próximo de zero. Uma explicação possível para esse comportamento é que nessa região existe uma prevalência de captura de portadores por estados de defeitos[57], devido ao fato da baixa potência não ser suficiente para retirar esses portadores de armadilhas em que estão localizados, condicionando os portadores a recombinações não radiativas, afetando assim a intensidade da PL.

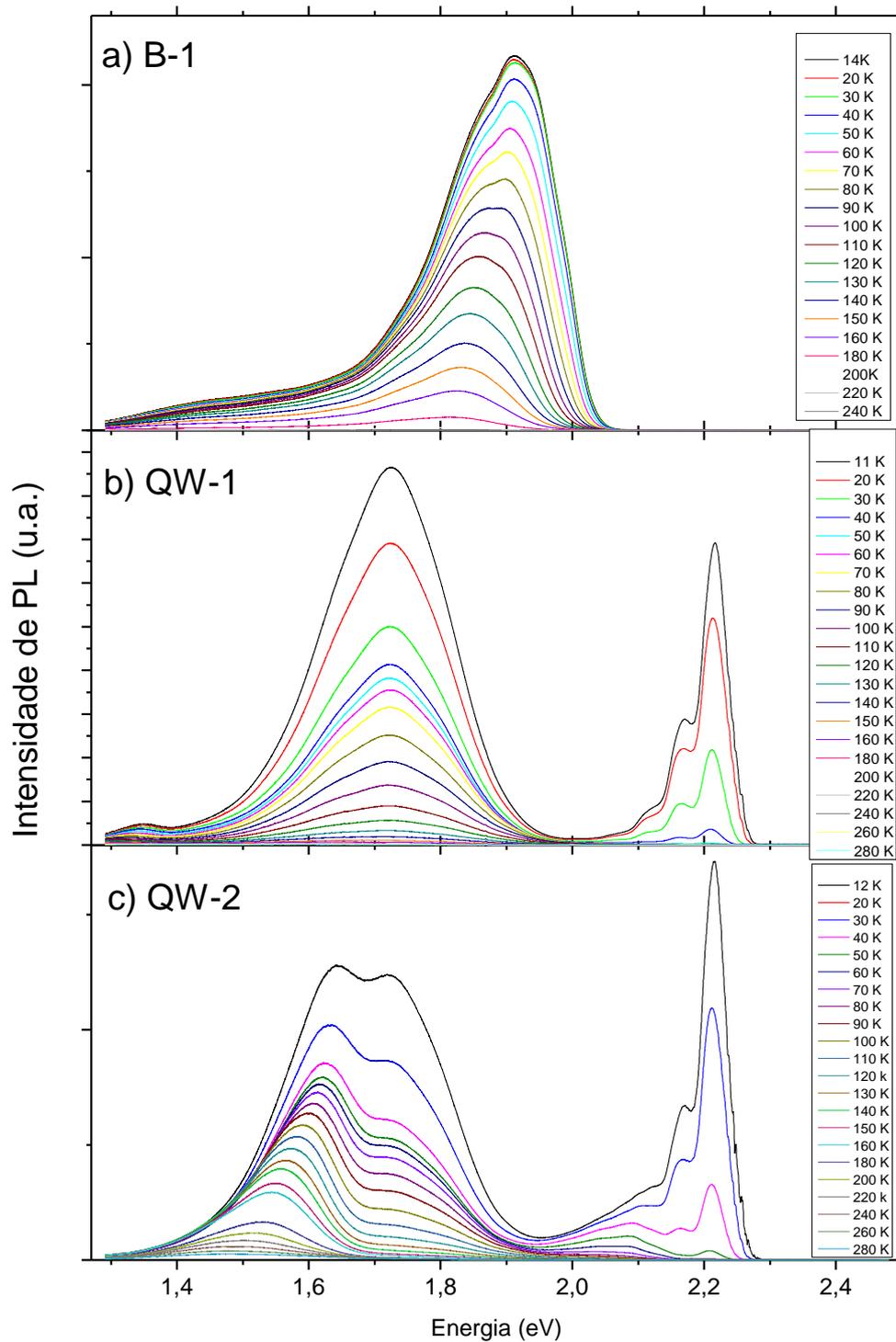
Tabela 4.1 Valores do expoente K calculados para as amostras B-1, QW-1 e QW-2

	QW-1	QW-2	B-1
K	0,92	0,80 > 1 mW 0,1 < 1 mW	0,98 > 1 mW 0,08 < 1 mW

4.1.2. Estudos de PL em função da temperatura

Na figura 4.4 apresentamos espectros típicos de PL para as amostras estudadas em diferentes temperaturas. As medidas foram tomadas em potência de excitação de 10 mW, pois como mostrado na seção anterior, temos recombinação excitônica ocorrendo nessa potência para todas as amostras. Como esperado, observamos uma diminuição da intensidade de PL com o aumento da temperatura para B-1, QW-1 e QW-2.

Figura 4.4 Espectro de PL para diferentes temperaturas para as amostras (a) B-1 (b) QW-1 e (c) QW-2

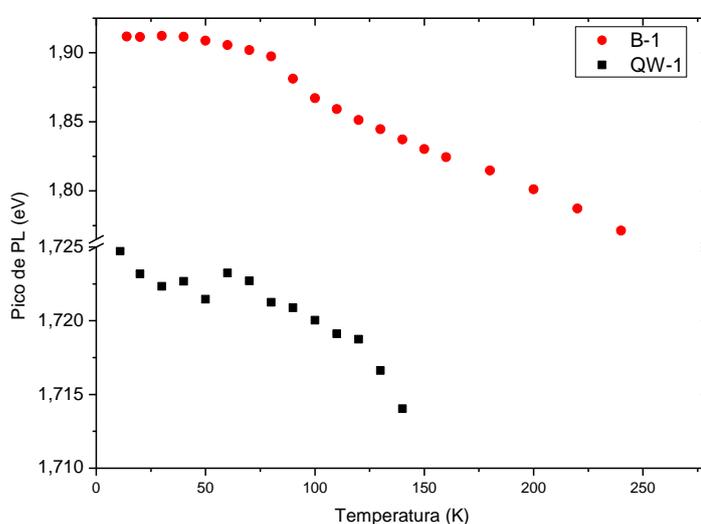


Na figura 4.5 abaixo são apresentadas as posições do pico de PL em função de temperatura para as amostras QW-1 e B-1, que possuem a mesma quantidade nominal de N na sua composição. Podemos observar um decréscimo na posição do pico para a amostra QW-1 (188 meV em 20 K) em relação à amostra B1 quando estas são submetidas às mesmas condições experimentais. Associamos tal diferença no valor da PL das amostras ao campo elétrico (efeito

Stark longitudinal) intrínseco do QW, criado pela junção PIN da estrutura desta amostra, como visto no capítulo 2. Ambas as amostras não apresentam uma curva da posição de pico versus temperatura que siga o comportamento de Varshini[58]. As curvas de posição de pico, nestas temperaturas, aparentam seguir o comportamento em formato S, o que normalmente é observado nesse tipo de material [40] onde os estados localizados gerados pela incorporação de N devem influenciar fortemente a ocupação dos portadores em baixas temperaturas.

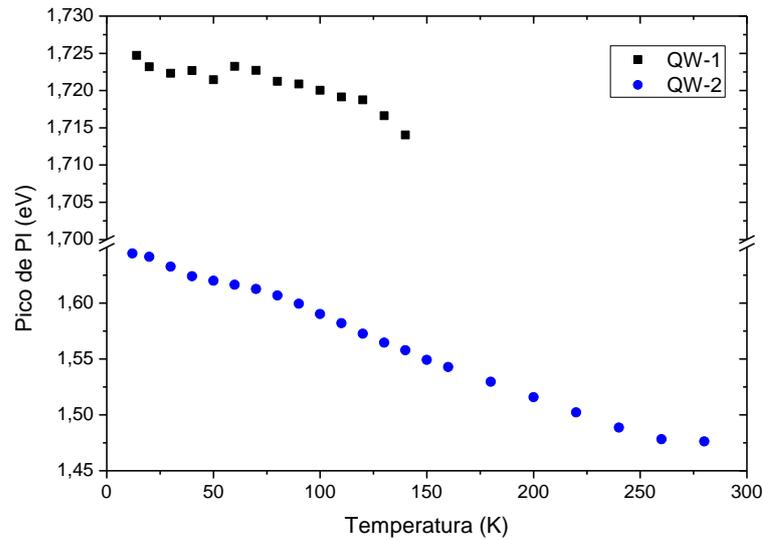
Nos gráficos da figura 4.4 não notamos claramente esse comportamento tipo S, uma vez que a localização dos portadores devido aos estados dos defeitos resulta em um potencial de localização que não parece ser vencido nesse *range* de temperaturas. O mínimo dessa curva está aparentemente localizado em torno de 300 K para as amostras B-1. Não se determinou o mínimo da curva da amostra QW-1, pois só foi possível determinar a posição de pico dessa amostra até 140K. As medidas de PL em temperaturas maiores do que 300K seriam necessárias para confirmar que as amostras realmente seguem o formato de curva S, de forma similar ao que já foi realizado em estudos anteriores [59].

Figura 4.5 Posições de Pico de PL em função da Temperatura, para as amostras QW-1 e B-1



A figura 4.6 abaixo apresenta as posições do pico de PL em função de temperatura para as amostras QW-1 e QW-2. Vemos que QW-2 também não apresenta uma curva que siga o comportamento de Varshini, indicando possuir uma curva em formato S. Para a amostra QW-2, como em B-1, o mínimo da curva aparenta estar em torno de 300K. Novamente, medidas em temperaturas maiores seriam necessárias para confirmar que as amostras realmente seguem o formato de curva S, de forma similar ao que já foi realizado em estudos anteriores.

Figura 4.6 Posições de Pico de PL em função da Temperatura, para as amostras QW-1 e QW-2



Observamos também uma diminuição na posição de pico de PL da amostra QW-2 quando comparada com a amostra QW-1, que associamos à diferença das concentrações de nitrogênio entre os dois QWs. Essa diferença é de 82 meV em 20 K, consistente com o que é observado para esse tipo de material, como o GaPN [29], que apresenta uma diminuição do gap de energia de 100 meV por porcentagem de nitrogênio.

Outro ponto a ser analisado a desordem nesses sistemas, caracterizada nesse tipo de semiconductor por duas energias, uma de curta e outra de longo alcance [43]. Essas energias podem ser determinadas através dos espectros de PL[20], segundo as seguintes equações:

$$E_{short} = \frac{k_b T_1}{0.9375} \quad (4.1)$$

$$E_{long} = \beta^{-1} \quad (4.2)$$

Onde β é a inclinação logarítmica da curva de PL e T_1 é temperatura do mínimo da curva de PL. Na figura 4.7 abaixo mostramos as curvas de PL onde foi feito o ajuste para se achar o valor de β . Na tabela 4.2 apresenta-se os valores calculados para E_{short} e E_{long} . Vale notar, que os valores de E_{short} são determinados de maneira aproximada para QW-2 e B-1, pois como dito acima nessa faixa de temperaturas não observamos a totalidade do comportamento em formato S.

Figura 4.7 Espectro de PL para a) B-1 b) QW-1 e c) QW-2 com ajuste linear na calda em baixa energia

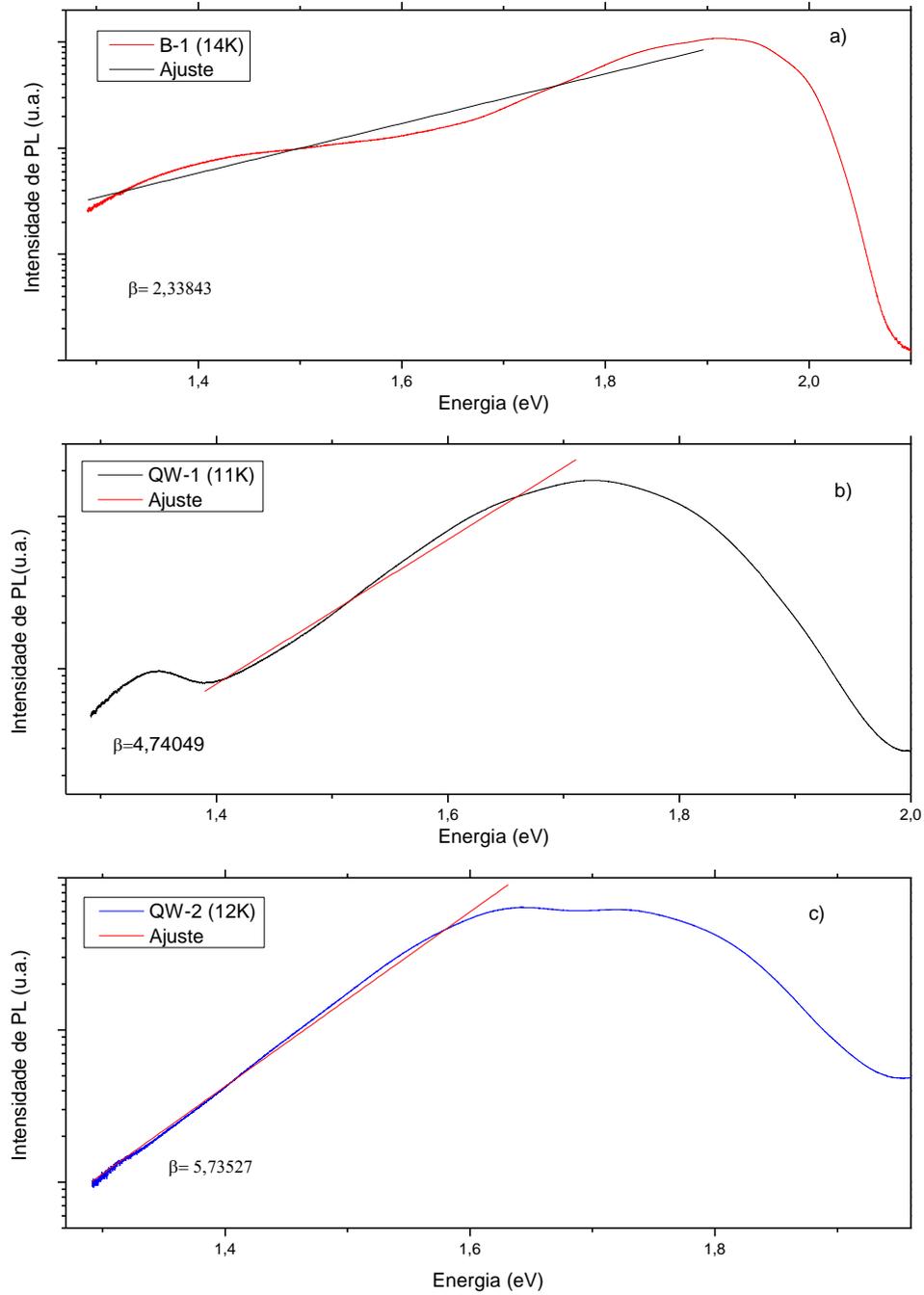


Tabela 4.2 Energias de desordem para B-1, QW-1 e QW-2

Amostra	E_{short}	E_{long}
B-1	≈ 27 meV	428 meV
QW-1	-	211 meV
QW-2	≈ 27 meV	174 meV

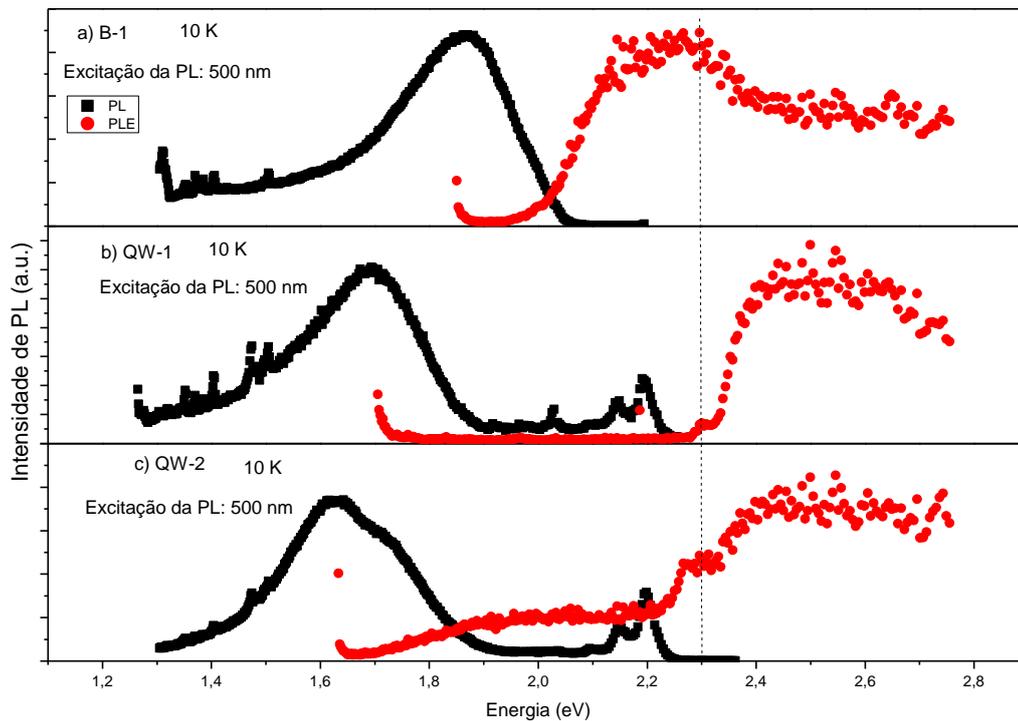
Observando a tabela 4.2, pode-se notar que QW-1, QW-2 e B-1 possuem altos valores para E_{long} [43], indicando assim uma presença significativa de efeitos de tensão, bem como

variações na espessura do QW, que são as causas dessa desordem. Vale notar que, como reportado em [43], uma temperatura de crescimento mais baixa leva a um menor valor de E_{long} , o que observamos em nossas medidas.

4.1.3. Medidas de PLE

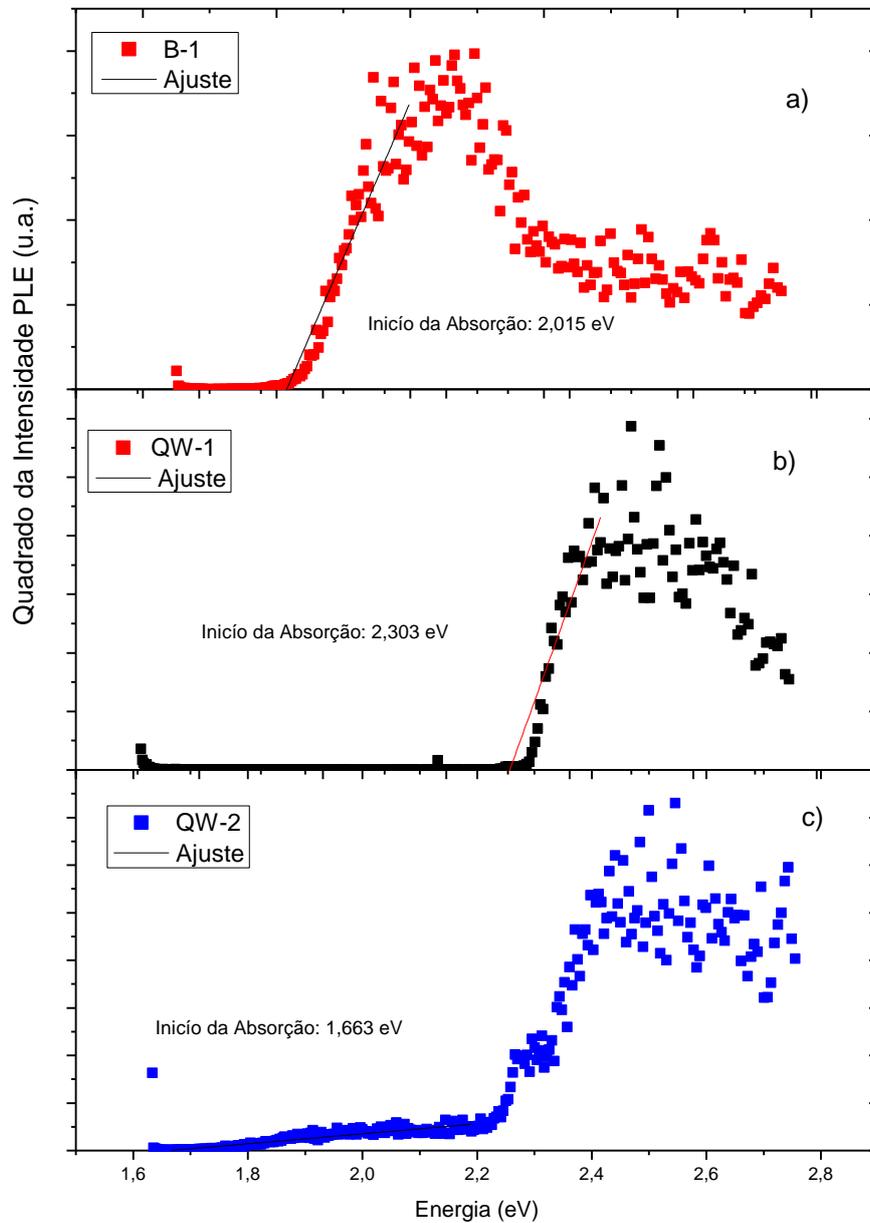
Como mostrado no capítulo 3, em geral a posição do pico de PL e o início da absorção observado no espectro de PLE apresenta uma diferença, que é denominada de *Stoke shift*. Essa diferença pode ser devido a diferentes origens (que geralmente estão associados a dissipação de energia dos portadores por processos não radiativos) e em nossas amostras devem estar fortemente associadas a efeitos de localização. Assim, com as medidas de PLE, esperamos obter uma medida da influência dos efeitos de localização nas amostras estudadas. Na figura 4.8, apresentamos as medidas de PLE realizadas nas amostras B-1, QW-1 e QW-2.

Figura 4.8 Espectro de PLE (pontos vermelhos) e espectro de PL (pontos pretos), para a) B-1 b) QW-1 e c) QW-2. A linha vertical tracejada indica a posição do gap do GaP



Para determinar o início do espectro de absorção, faremos um ajuste linear sobre o gráfico do quadrado da intensidade da medida de PLE, como proposto por [60]. A figura 4.9 apresenta tal ajuste, e assim nos permite calcular os valores de *Stoke shift* para as amostras.

Figura 4.9 Quadrado do espectro de PLE para a) B-1 b) QW-1 e c) QW-2, com ajuste linear para determinar o início da absorção



Percebemos (tabela 4.3) valores razoavelmente altos de *Stoke shift*, porém comparáveis a valores de semicondutores similares, como GaPN [61]. Vemos que a amostra QW-1 possui valores de deslocamento Stoke substancialmente maiores que as de B-1 e QW-2. Isso aponta para a presença de maiores efeitos de localização (como número de defeitos) presentes em sua estrutura. Como existem diferenças nos parâmetros de crescimento das amostras, isso pode indicar que as condições usadas para B-1 e QW-2 levam a uma diminuição da presença de defeitos estruturais. Vale ressaltar que para QW-2, como observado na figura 4.1, há a presença

de duas bandas distintas, o que não ocorre em QW-1, o que pode ser uma razão para a diferença entre os valores do deslocamento Stoke para essas amostras.

Tabela 4.3 Valores do Stoke Shift para amostras B-1, QW-1 e QW-2

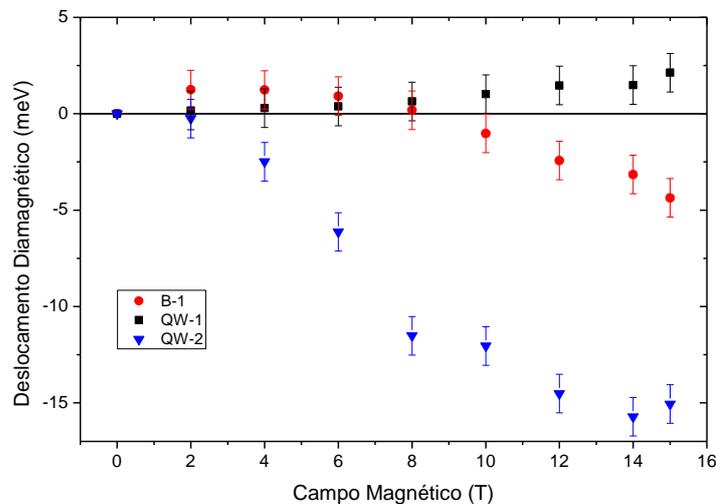
	QW-1	QW-2	B-1
<i>Stoke Shift</i>	597 meV	40 meV	178 meV

É importante notar que existe a possibilidade de parte do espectro da PLE ser devido à absorção do GaP, que possui um gap de aproximadamente 2,3 eV a 10K [62], pois durante o crescimento pode acontecer das amostras se formarem em regiões onde há apenas Ga e P, criando um cluster de GaP. Também devemos lembrar que nas amostras QW-1 e QW-2 existem camadas compostas pelo GaP.

4.1.4. Deslocamento Diamagnético

Na Figura 4.10 apresentamos as medidas de deslocamento diamagnético das amostras QW-1, QW-2 e B-1. Verificamos que as amostras QW-2 e B-1 apresentam um deslocamento negativo. Observando a equação 2.11, vemos que para obter esse comportamento a variável que pode assumir valores negativos é a massa efetiva. Portanto, é possível que a incorporação de N esteja modificando a estrutura de banda do material de forma a apresentar uma massa efetiva negativa para os éxcitons nessas amostras.

Figura 4.10 Medida do deslocamento diamagnético para as amostras B-1, QW-1 e QW-2



Em B-1 ocorre um comportamento diferente das outras amostras, aparentando uma inversão do sinal de sua massa efetiva, em torno de 8 T. Tal comportamento já foi reportado na

literatura [63] e pode ser atribuído a uma modificação da massa efetiva do buraco pelo campo magnético, causado por efeitos de tensão na amostra.

Na tabela 4.4 temos os valores calculados para o raio excitônico nessas amostras. Um raio excitônico maior é indicativo de um éxciton menos localizado na amostra, portanto podemos obter um indicativo dos efeitos de localização em cada amostra. Observa-se que B-1 e QW-1, ambas com mesma concentração de nitrogênio, possuem valores calculados de raios excitônicos similares, enquanto a amostra QW-2 possui um valor calculado de raio excitônico substancialmente maior.

Tabela 4.4 Valores de raio excitônico para as amostras B-1, QW-1 e QW-2

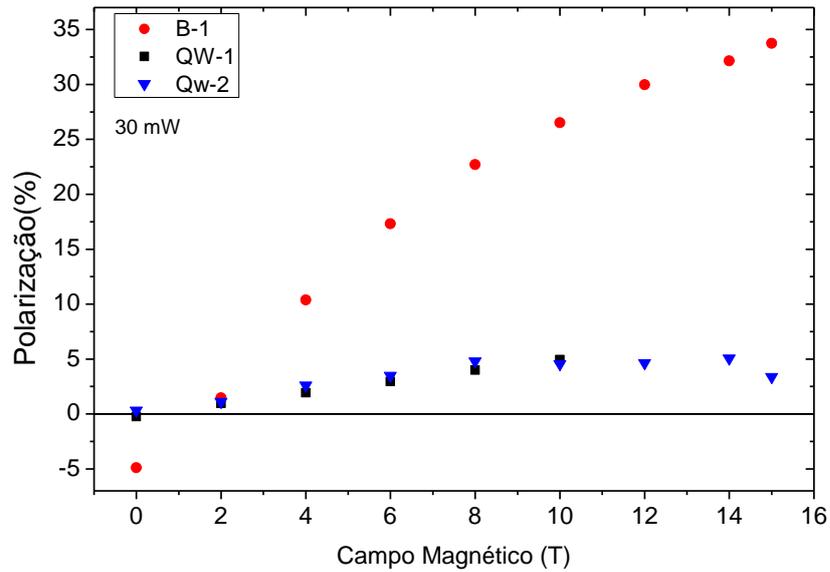
Amostra	Raio Excitônico
B-1	9 nm
QW-1	12 nm
QW-2	72nm

4.1.5. Medidas de Polarização

As medidas de polarização da PL devem traduzir a recombinação de portadores via as regras de seleção apresentadas anteriormente. A ocupação dos estados de defeitos pode levar a uma orientação de spin com tempo de relaxação maior do que de estados livres, como mostrado para o InGaAsN [64]. Tendo em vista a presença de efeitos substanciais de polarização em materiais similares ao estudado nessa dissertação, estudaremos os efeitos de polarização presentes nessas amostras.

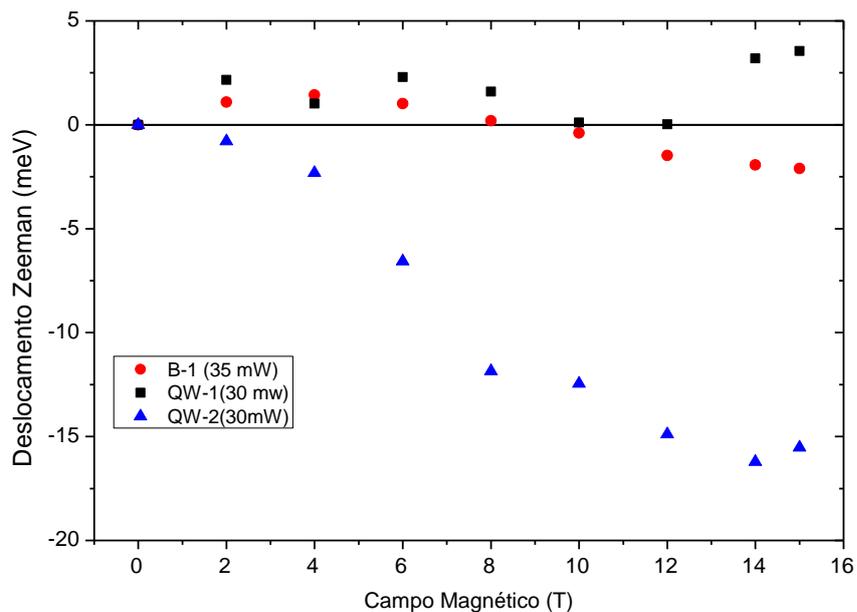
Os valores de polarização medidos para as amostras sem tratamento térmico estão apresentados na figura 4.11. Observamos que os valores obtidos de polarização para QW-1 e QW-2 são muito similares e razoavelmente menores que os valores obtidos para B-1.

Figura 4.11 Medida do grau de polarização para as amostras B-1, QW-1 e QW-2



Como visto no capítulo 2 o grau de polarização é descrito pela equação 2.5, em que as variáveis que podem afetar o grau de polarização são o deslocamento Zeeman (ΔE_z), e a razão entre os tempos de recombinação excitônico (τ), e o tempo de relaxação de spin (τ_s). Na figura 4.12 nota-se que os valores de ΔE_z não possuem valores muito diferentes entre as amostras, assim o motivo das diferenças de grau de polarização é atribuído as razões entre os tempos de recombinação e relaxação.

Figura 4.12 Medida de deslocamento Zeeman para as amostras B-1, QW-1 e QW-2



Pela figura 4.11, vemos que essa razão deve ser similar entre QW-1 e QW-2, e no filme essa razão possui um valor menor do que nas outras amostras. Como o tempo de recombinação excitônico é dependente do confinamento [65], esperamos que ele aumente quando comparamos materiais bulk e QW, o que é coerente com o que observamos nessas medidas.

4.1.6. Conclusões

Nesta seção foi possível observar que a amostra QW-2, a qual possui uma concentração de nitrogênio maior que a de QW-1, apresenta uma posição de pico de PL em mais baixa energia. Podemos também inferir que a concentração de nitrogênio, dentro dos valores estudados, não afeta o grau de polarização do material.

Comparando B-1 e QW-1, que possuem mesma concentração de nitrogênio, percebemos um grau de polarização substancialmente maior para o material *bulk*, indicando essa estrutura como de interesse para mais estudos sobre polarização.

Com as medidas de PLE, obtivemos valor de *Stoke shift* substancialmente maior para QW-1, quando comparada com QW-2 e B-1, indicando uma maior presença de defeitos estruturais na primeira amostra.

Os valores obtidos para o deslocamento diamagnético permitiram calcular os raios excitônicos para as amostras QW-1 e B-1, ambas contendo 1% de nitrogênio, apontando localização similar para os éxcitons de ambas as amostras. Já para a amostra QW-2, os efeitos de localização aparentam ser menos significativos de acordo com a medida do deslocamento diamagnético. Tais medidas de deslocamento também sugerem uma massa efetiva negativa para duas das amostras, QW-2 e B-1.

Uma possível razão para o aparecimento de diferenças nos espectros de PL entre QW-1 e QW-2 podem ser as diferentes condições de crescimento dessas amostras.

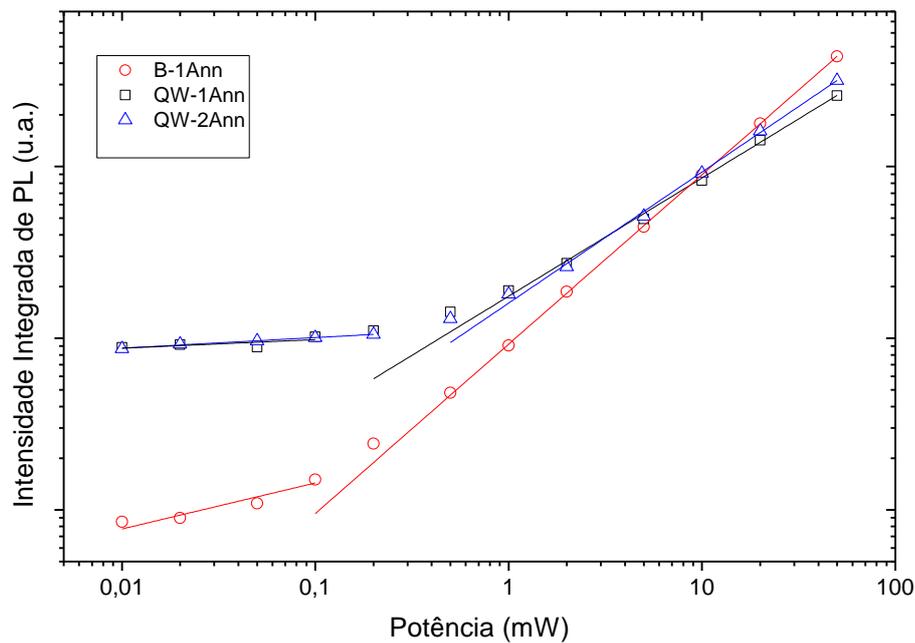
4.2. Amostras com Tratamento Térmico

Quando realizamos tratamento térmico é esperada uma diminuição dos efeitos de localização devido à redução da presença de defeitos estruturais no material. Nessa seção estudaremos os efeitos que o tratamento térmico tem nas propriedades ópticas dos materiais estudados.

4.2.1. Estudos de PL em função da potência

Os valores para a intensidade integrada de PL em função da potência de excitação estão apresentados na figura 4.13. Nota-se que o tratamento térmico não afeta a preponderância de recombinações excitônicas.

Figura 4.13 Intensidade Integrada de PL em função da potência de excitação para as amostras B-1Ann, QW-1Ann e QW-2Ann



Percebe-se que as amostras *annealed* continuam com comportamento similar as *as-grown*, com mudanças no valor do expoente não sendo significativas, excetuando-se QW-1Ann. A mudança ocorrida é que, após sofrer tratamento térmico, QW-1Ann passa a ter dois regimes em sua curva de intensidade integrada. Como dito na análise para as amostras *as-grown*, esse comportamento está relacionado a prevalência de estados aprisionados, pois potências baixas de excitação não seriam suficientes para retirar os portadores desses estados.

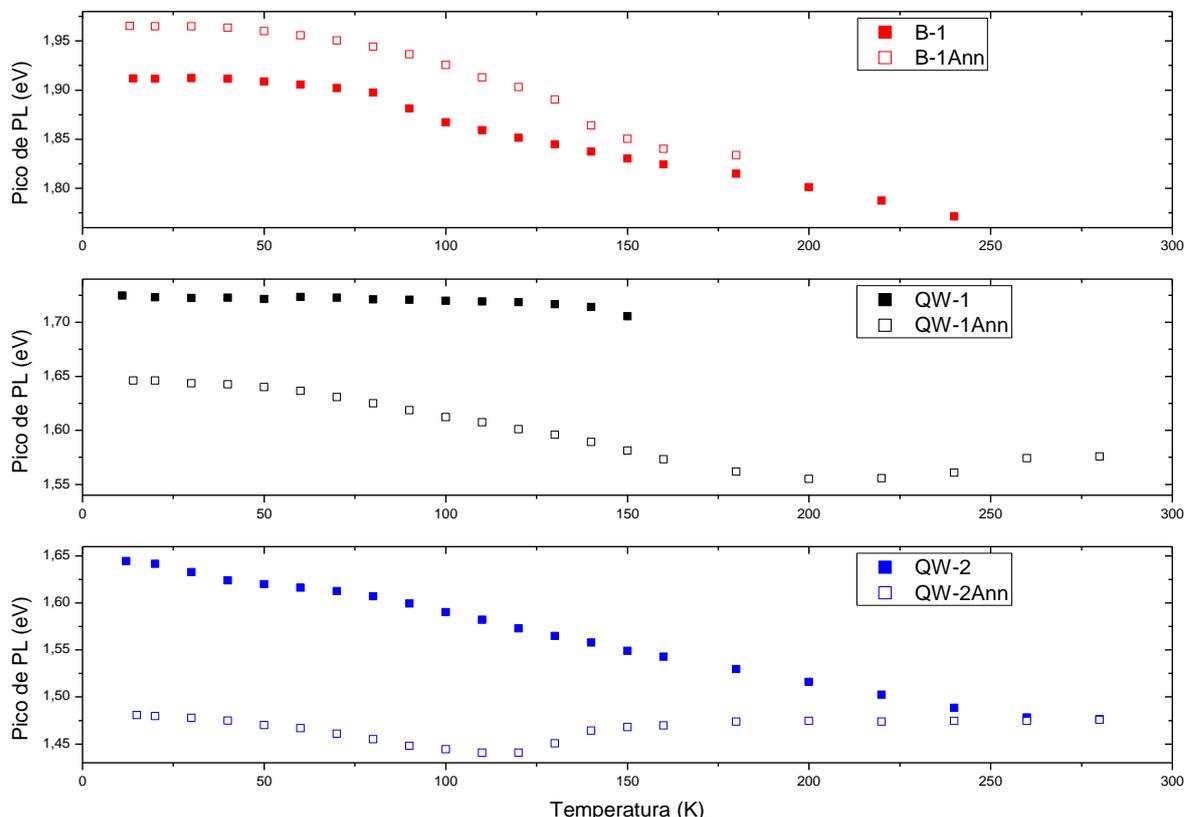
Tabela 4.5 Valores do expoente K calculados para as amostras B-1, QW-1 e QW-2

	QW-1Ann	QW-2Ann	B-1Ann
K	0,69 > 0,1 mW	0,76 > 0,5 mW	0,98 > 0,1 mW
	0,05 < 0,1 mW	0,06 < 0,5 mW	0,27 < 0,1 mW

4.2.2. Estudos de PL em função da temperatura

As medidas nessa sessão foram feitas com potência de excitação de 10 mW, pois como mostrado na sessão anterior temos recombinação excitônica para todas as amostras nessa potência. Nas figuras 4.14 apresentamos as posições de pico de PL das amostras *as-grown* comparadas às amostras com tratamento térmico. Encontramos um comportamento em formato S muito mais pronunciado nas amostras com tratamento térmico. Os mínimos da posição de pico das amostras *annealed* aparentam estar em temperaturas menores quando comparadas às amostras sem tratamento térmico, com os mínimos estando nas seguintes temperaturas: B-1Ann em 180K, QW-1Ann em 200K e QW-2Ann em 120 K. Essa diminuição no mínimo da curva aponta para a presença de menos efeitos de armadilhamento de portadores nas amostras *annealed*. Como a temperatura em que é necessária para que os portadores escapem dos estados aprisionados é mais baixa, necessita-se de uma menor energia térmica para que isso ocorra, indicando assim uma redução na presença de defeitos nas estruturas com tratamento térmico. Outra possibilidade é de privilegiar a presença de certo tipo de defeito com o tratamento térmico em detrimento de outros, como nitrogênio intersticial, modificando-se assim o potencial de localização.

Figura 4.14 Posições de Pico de PL em função da Temperatura- Comparação entre amostras annealed e as-grown



Nos poços quânticos observamos um *redshift* nas posições de pico quando feito o tratamento térmico nas amostras, enquanto no filme observamos um *blueshift*. O deslocamento para o azul é um comportamento comumente observado [51] e é associado ao rearranjo dos átomos no material, modificando os primeiros vizinhos dos átomos de nitrogênio [66]. Isso deve-se ao fato que durante o crescimento se formaria um ambiente propício a ligações Ga-N, aumentando a tensão na amostra[67], e o processo de *annealing* criaria um ambiente propício a outras ligações, diminuindo essa tensão. Essa configuração aumentaria o gap de energia, ocasionando o deslocamento para o azul.

O deslocamento para o vermelho observado em ambos os poços é um comportamento raramente visto. Uma explicação possível é um aumento na incorporação de nitrogênio no material, causado pelo tratamento térmico [68]. Essa incorporação seria devido ao nitrogênio intersticial ser agora incorporado como substitucional, bem como a absorção de nitrogênio de clusters que existiriam na amostra.

Na figura 4.15 são apresentados os espectros de PL onde foi feito um ajuste linear na calda presente em baixas energias, de modo a se determinar uma das energias características de desordem nesse sistema. Na tabela 4.6 apresenta-se os valores calculados para E_{short} e E_{long} .

Figura 4.15 Espectro de PL para a) B-1Ann b) QW-1Ann e c) QW-2Ann com ajuste linear na calda em baixa energia

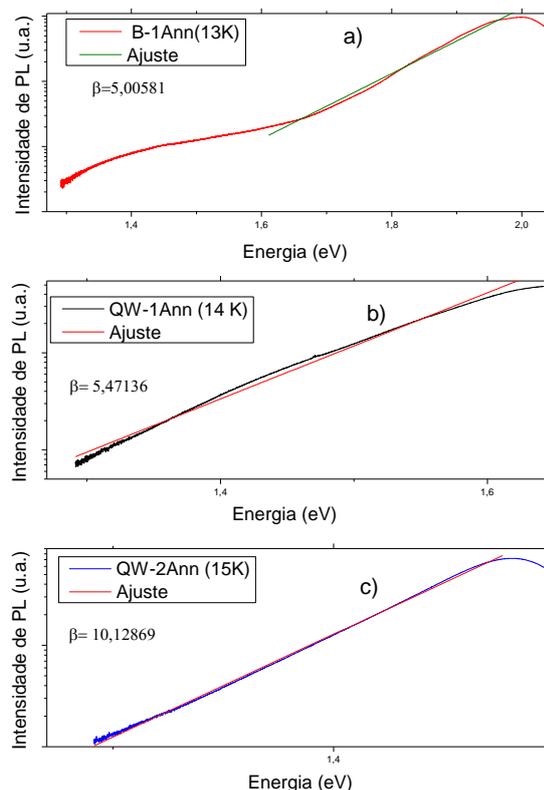


Tabela 4.6 Energias de desordem para B-1Ann, QW-1Ann e QW-2Ann

Amostra	E_{short}	E_{long}
B-1Ann	16 meV	200 meV
QW-1Ann	18 meV	182 meV
QW-2Ann	11 meV	99 meV

Comparando os valores mostrados na tabela 4.6 com a tabela 4.2, podemos notar uma diminuição nos valores de E_{short} para as amostras, indicando assim uma menor presença de *clusters* de nitrogênio, bem como diminuição de E_{long} . Assim, podemos observar que o tratamento térmico diminui os efeitos de desordem nas amostras estudadas.

4.2.3. Medidas de PLE

Nas figuras 4.16 são apresentadas as medidas de PLE realizadas nas amostras que sofreram tratamento térmico. Em seguida, na figura 4.17 são apresentados os gráficos do quadrado da intensidade da medida de PLE, nos permitindo identificar o início da absorção nas amostras estudadas.

Figura 4.16 Espectro de PLE (pontos vermelhos) e espectro de PL (pontos pretos), para a) B-1Ann b) QW-1Ann e c) QW-2Ann. A linha vertical tracejada indica a posição do gap do GaP

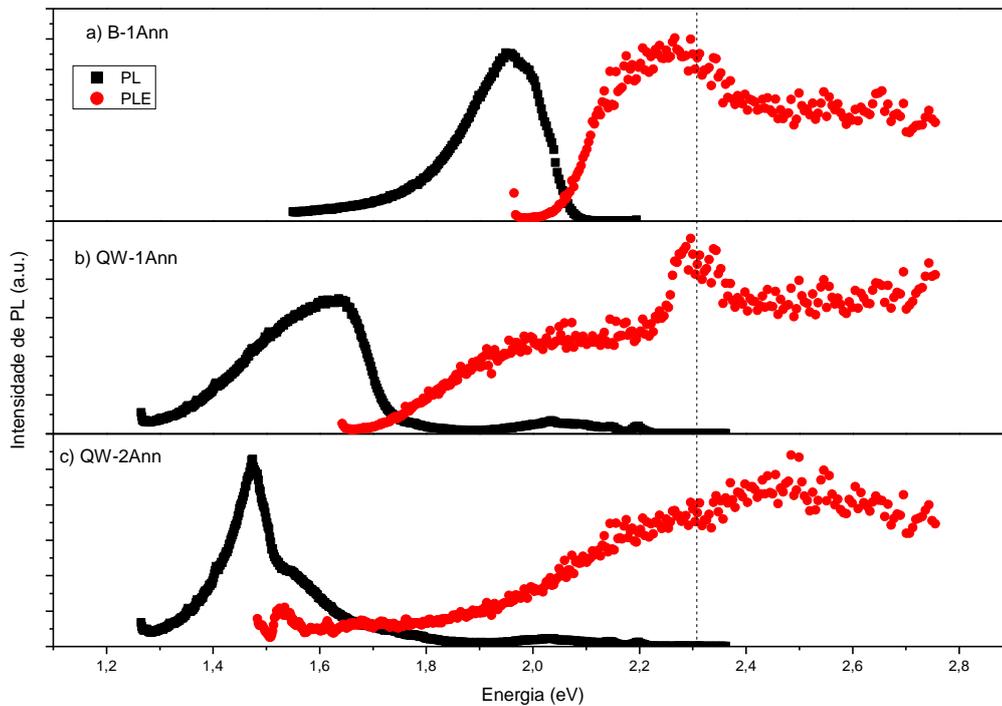
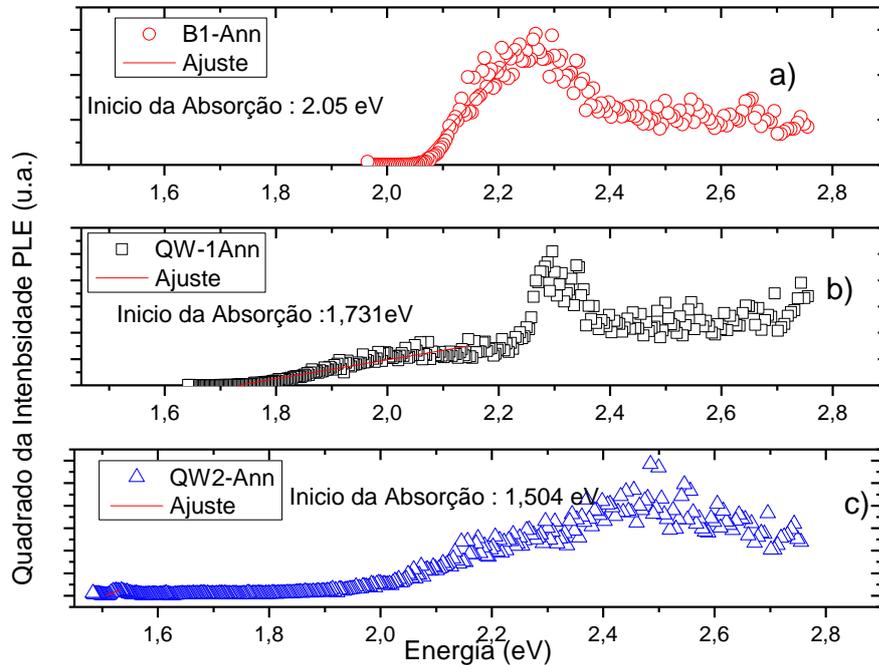


Figura 4.17 Quadrado do espectro de PLE para a) B-1Ann b) QW-1Ann e c) QW-2Ann, com ajuste linear para determinar o início da absorção



Os valores obtidos para o *Stoke Shift* para todas as amostras podem ser vistos na tabela 4.7. Verificamos que as amostras *annealed* apresentam valores menores que as amostras *as-grown* devido ao tratamento térmico reduzir a presença de defeitos estruturais na amostra, levando assim a menores efeitos de localização. Gies et al. [69], realizou medidas de PLE em MQWs de GaAsPN tratados termicamente, e observou um deslocamento Stoke para essas amostras de ordem similar as observadas para QW-2Ann. Vale ressaltar, que nesse artigo foi foram observados dois picos distintos, associados a recombinações de diferentes níveis de energia, porém em nossa resolução não foi possível visualizar múltiplos picos.

Tabela 4.7 Valores de Stoke Shift para as amostras B-1Ann, QW-1Ann e Qw-2Ann

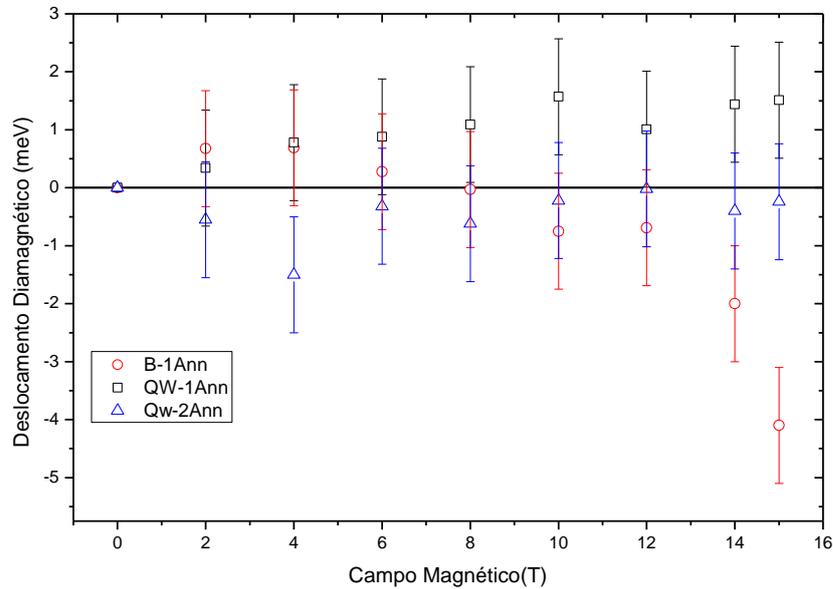
	QW-1Ann	QW-2Ann	B-1Ann
<i>Stoke Shift</i>	99 meV	32 meV	100 meV

4.2.4. Deslocamento Diamagnético

Os valores obtidos do deslocamento diamagnético para o conjunto de amostras *annealed* podem ser vistos na figura 4.18. Constata-se que o tratamento térmico parece não afetar o comportamento das amostras nem seus valores de deslocamento, excetuando-se a amostra QW-

2Ann que apresenta valores de deslocamento diamagnético muito baixos e menores que o erro das medidas.

Figura 4.18 Medida do deslocamento diamagnético para as amostras B-1Ann, QW-1Ann e QW-2Ann



Os valores calculados para o deslocamento magnético para todas as amostras *annealed* são apresentados na tabela 4.8. Comparando com os valores encontrados na tabela 4.4 vemos que o tratamento térmico não afeta os valores de raio excitônico.

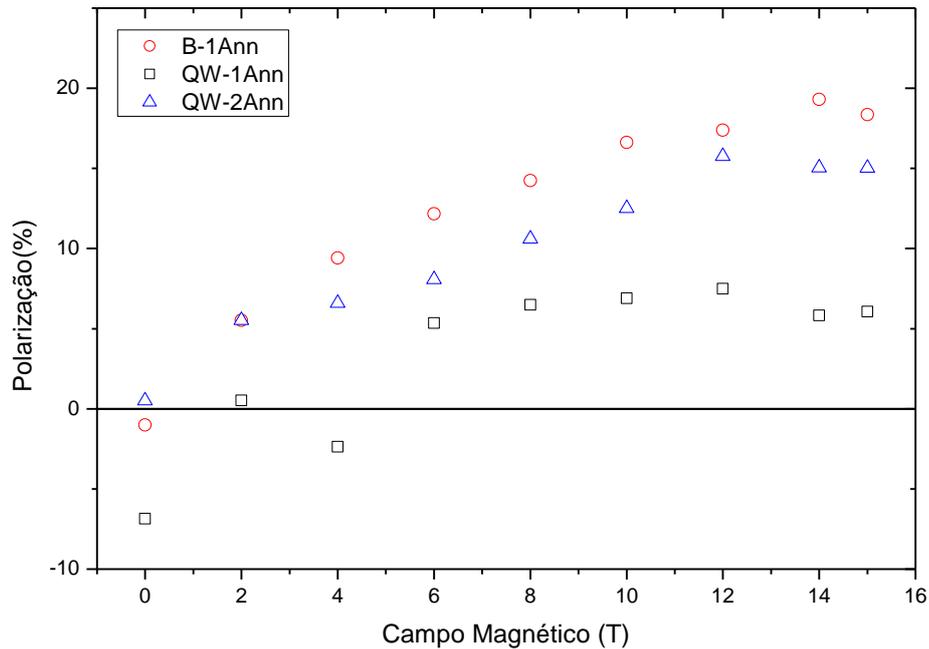
Tabela 4.8 Valores de Raio Excitônico

Amostra	Raio excitônico
B-1Ann	13 nm
QW-1Ann	9 nm

4.2.5. Medidas de Polarização

As medidas de polarização para as amostras com tratamento térmico estão exibidas na figura 4.19. Comparando os valores obtidos para as amostras *annealed* e *as-grown*, notamos uma diminuição da porcentagem de polarização para o filme com tratamento térmico, percebendo um aumento da razão entre o tempo de relaxação de spin e o tempo de recombinação excitônica. Já nos poços com tratamento térmico constata-se um aumento da porcentagem de polarização com o tratamento térmico.

Figura 4.19 Medida do grau de polarização para as amostras B-1Ann, QW-1Ann e QW-2Ann



O aumento da polarização observado nos QW pode ser associado à diminuição da densidade de defeitos nas amostras com tratamento térmico, o que ocasionaria uma diminuição no tempo de relaxação de spin.

4.2.6. Conclusões

Nesta seção pudemos observar que o tratamento térmico não altera a origem de emissão da PL, sendo esta excitônica em todas as amostras, bem como nas amostras *as-grown*. Verificamos também um comportamento em formato S para a curva do pico de PL mais nítido, com as posições dos mínimos das curvas de cada amostra aparecendo em temperaturas mais baixas para as amostras *annealed*, apontando provavelmente para uma diminuição dos efeitos dos defeitos na PL da amostra.

Nas medidas em função da temperatura percebemos, para ambos os conjuntos de QWs, um deslocamento para o vermelho nas posições de pico quando é feito o tratamento térmico. Um resultado incomum, que pode indicar redução de nitrogênio intersticial nas amostras, modificando assim a porcentagem de nitrogênio incorporado nesses poços.

As medidas de PLE mostram uma diminuição dos valores de *Stoke shift* das amostras *annealed* quando comparadas às que não sofreram tratamento térmico, aparentando um decréscimo dos efeitos de defeitos estruturais nessas amostras.

Observamos também um menor efeito de desordem em todas as amostras que sofreram tratamento térmico, quando comparadas a QW-1, B-1 e QW-2. A diminuição de E_{short} indica também uma presença menor de clusters de nitrogênio nas estruturas estudadas nessa seção.

O raio excitônico calculado para as amostras QW-1Ann e B-1Ann possui valores similares a QW-1 e B-1, o que poderia indicar localização parecida para os éxcitons desses conjuntos. Porém, vale notar que o erro dessas medidas é razoavelmente próximo dos valores médios para o deslocamento diamagnético.

O tratamento térmico aumentou o grau de polarização dos QWs estudados provavelmente devido à redução do tempo de relaxação de spin, causada pela menor densidade de defeitos na estrutura das amostras.

5. Considerações Finais

Durante essa dissertação apresentamos os resultados do estudo realizados sobre filmes de GaAsPN e MQWs de GaAsPN/GaPN. Pudermos observamos que as posições de pico de PL aparentam ter um comportamento em formato S, coerente com o que esperamos obter para esse tipo de material. Foi visto o efeito que a concentração de nitrogênio nessa estrutura tem na PL, explicado pela variação do gap de energia com o aumento da porcentagem de nitrogênio na amostra.

Medidas de deslocamento magnético mostraram um efeito incomum, com QW-2 e B-1 possuindo um comportamento que sugere que tenham uma massa efetiva negativa. Essas medidas também permitiram calcular os raios excitônicos para esses materiais.

Os valores de *Stoke shift* obtidos através da técnica de PLE foram razoavelmente elevados, porém coerentes com o que foi reportado na literatura para materiais desse tipo. QW-1 possui um deslocamento razoavelmente maior que QW-2 e B-1, sugerindo que uma maior quantidade de defeitos estruturais presentes nesse QW.

Foi possível observar polarização em todas as amostras estudadas, com o filme possuindo atingindo um grau de polarização maior do que ambos os QWs, chegando a valores superiores a 30 % em 15 T.

A investigação dos efeitos do tratamento térmico mostrou resultados interessantes. Enquanto B-1 sofre um *blue shift* na posição de pico de PL, o que é comumente observado, os MQWs apresentaram um deslocamento para o vermelho em seus picos. Tal resultado sugere uma maior incorporação de nitrogênio substitucional nessas duas amostras.

Foi visto uma redução dos valores de *Stoke shift* para as amostras *annealed* quando comparadas com as *as-grown*, sugerindo uma redução da quantidade de defeitos estruturais presentes nessas estruturas após o tratamento térmico.

O grau de polarização observado para QW-1ann e QW-2Ann foi maior do que medido para QW-1 e QW-2, provavelmente devido a mudança no tempo de relaxação de spin para esses materiais.

Para a continuidade dos estudos realizados nessa dissertação, seria interessante realizar medidas de PL acima de 300K, pare se verificar se as amostras realmente seguem um comportamento em curva S. Outra sugestão, é a investigação de diferentes condições para o

tratamento térmico, a fim de se evitar que ocorra uma maior incorporação de nitrogênio durante esse processo.

6. Bibliografia

- [1] Rezende, S.M.; **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 4^a Edição, São Paulo, Livraria da Física, 2015
- [2] Li, T., Mastro, M., Dadgar, A.; **III-V Compound Semiconductors: Integration with Silicon-Based Microelectronics**. Boca Ratón: CRC Press, 2011.
- [3] Tilli, J. M.; **Composition determination of quaternary GaAsPN**. 2014, Dissertação (Mestrado em Eletrônica and Engenharia Elétrica), Aalto University, Espoo, Finlândia.
- [4] Shan, W. et al.; Band Anticrossing in GaInNAs Alloys. **Physical Review Letters**, 82, 1221, 1999.
- [5] Fujimoto, Y. et al.; Dislocation-free GaAs_yP_{1-x-y}N_x/GaP_{0.98}N_{0.02} quantum-well structure lattice-matched to a Si substrate. **Applied Physics Letters**, 79, 1306, 2001.
- [6] Jussila, H. et al; Two-Photon absorption in GaAs_{1-x-y}P_yN_x Intermediate Band Solar Cells. **Physical Review Applied**, 3, 054007, 2015.
- [7] Ilahi, S. et al; Optical absorption and thermal conductivity of GaAsPN absorbers grown on GaP in view of their use in multijunction solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 141, 291-298, 2015.
- [8] Liebich, S. et al.; Laser operation of Ga(NAsP) lattice-matched to (001) silicon substrate. *Applied Physics Letters*, 99, 071109, 2011.
- [9] Ashcroft, N.W.; Mermim, N.D.; **Solid State Physics**. Estados Unidos: Thomson Learning, 1975.
- [10] Kittel, C.; **Introduction to Solid State Physics**. 7^a Edição, Estados Unidos, John Wiley and Sons, Inc., 1996.
- [11] Jussila, H.; **Integration of GaAsP based I II-V compound semiconductors to silicon technology**. 2004, Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica), Aalto University, Espoo, Finlândia.
- [12] Nelson, J.; **The Physics of Solar Cells**. Singapura, Imperial College Press, 2005.
- [13] Adachi, S.; **Properties of Semiconductors Alloys: Group -IV, III-V and II-VI Semiconductors**. Reino Unido, John Wiley & Sons Ltda, 2009.

- [14] Henini, M.; **Dilute Nitride Semiconductors**. Reino Unido, Elsevier, 2005.
- [15] Buyanova, I.A. et al.; Time-resolved studies of photoluminescence in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys: Evidence for indirect-direct band gap crossover. **Applied Physics Letters**, 92, 52, 2001.
- [16] Gunderich, M. et al.; Experimental and theoretical investigation of the conduction band edge of $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$, **Physical Review B**, 74, 241202, 2006.
- [17] Nguyen, T. T.; **Silicon photonics based on monolithic integration of III-V nanostructures on silicone**. 2014, Tese (Doutorado em Física-Optoeletrônica), Insa-Rennes, Rennes, França.
- [18] Jandieri, K. et al.; Compositional dependence in of the band gap in $\text{Ga}(\text{NAsP})$ quantum well heterostructure. **Journal of Applied Physics**, 118, 065701, 2015.
- [19] Kudrawiec, R.; Parametrization of the band energy for $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x-z}\text{P}_z$ alloys. **Journal of Applied Physics**, 101 (11), 116101, 2011.
- [20] Jandieri, K. et al.; Energy scaling of compositional disorder in $\text{Ga}(\text{N, P, As})/\text{GaP}$ quantum well structures, **Physical Review B**, 86, 125318, 2012.
- [21] Kent, P. R. C. Zunger, A.; Nitrogen pairs, triplets, and clusters in GaAs and GaP . **Applied Physics Letters**, 79, 2339, 2002.
- [22] Robert, C. et al.; Room temperature operation of $\text{GaAsP}(\text{N})/\text{GaP}(\text{N})$ quantum well based light-emitting diodes: Effect of the incorporation of nitrogen. **Applied Physics Letters**, 98, 251110, 2011.
- [23] Xin, H.P. et al.; Effects of nitrogen on the band structure of $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys. **Applied Physics Letters**, 76, 1267, 2000.
- [24] Ivanova, L. et al.; Direct measurement and analysis of the conduction band density of states in diluted $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ alloys. **Physical Review B**, 82, 161201(R), 2010.
- [25] Robert, C. et al; Atomistic calculations of $\text{Ga}(\text{NAsP})/\text{GaP}(\text{N})$ quantum wells on silicon substrate: Band structure and optical gain. **Applied Physics Letters**, 100, 111901, 2012.
- [26] Buyanova, I.A., Chen, W. M., Tu, C. W.; Defects in diluted Nitrides, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 16, 2004.

[27] Jussila, H. et al.; Substitutionality of nitrogen atoms and formation of nitrogen complexes and point defects in GaPN alloys; **Journal of Physics D: Applied Physics**, 47, 2014.

[28] Klar, P.J. et al.; From N isoelectronic impurities to N-induced bands in the GaN_xAs_{1-x} alloy. **Applied Physics Letters**, 74, 3439, 2000.

[29] Shan, W. et al.; Nature of the fundamental band gap in GaN_xP_{1-x} alloys, **Applied Physics Letters**, 76, 3251, 2000.

[30] Yu, K.M. et al.; Multiband GaAsPN quaternary alloy, **Applied Physics Letters**, 99, 092110, 2006.

[31] Shan, W. et al; Band anticrossing in diluted nitrides, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 16, 2004.

[32] Kudrawiec, R. et al.; Electronic Band Structure of GaN_xP_yAs_{1-x-y} Highly Mismatched Alloys: Suitability for Intermediate-Band Solar Cells. **Physical Review Applied**, 1, 034007, 2014.

[33] Ünsal, Ö.L., Gönül, B., Temiz, M.; A theoretical investigation of the band alignment of type-I direct band gap dilute nitride phosphide alloy of GaN_xAs_yP_{1-x-y}/GaP quantum wells on GaP substrates. **China Review B**, 23, 077104, 2014.

[34] Yu, P. Y., Cardona, M.; Fundamentals of Semiconductors: **Physics and Materials Properties**, 4^a Edição, Springer, 2010.

[35] Gordo, V.O., **Estudo experimental de efeitos de spin em heteroestruturas semicondutoras**, 2015, Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

[36] Bastard, G.; **Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures**, EDP Sciences, 1994.

[37] Lavenère-Wanderley, L.A.B.; **Anéis Quânticos: Efeitos topológicos e de campos elétricos**, 1999, Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal Fluminense, Niterói.

[38] Baranovskii, S.D., Eichmann, R., Thomas P.; Temperature-dependent exciton luminescence in quantum wells by computer simulation. **Physical Review B**, 58, 13081, 1998.

[39] Rubel, O. et al; Model of temperature quenching of photoluminescence in disordered semiconductors and comparison to experiment. **Physical Review B**, 73, 233201, 2006.

[40] Karcher, C. et al.; Peculiarities of the photoluminescence of metastable Ga(NAsP)/GaP quantum well structures, **Physical Review B**, 82, 245309, 2010.

[41] Karcher, C. et al.; Doubled scaled disorder in Ga(N, As, P)/GaP multiquantum wells. **Journal of Luminescence**, 133, 125-128, 2013.

[42] Mazur, Y.I. et al.; Effects of spatial confinement and layer disorder in photoluminescence of GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs heterostructures. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 46, 065306, 2013.

[43] Woschloski, R. et al; Influence of growth temperature and disorder on spectral and temporal properties of Ga(NAsP) heterostructures. **Journal of Applied Physics**, 119, 145707, 2016.

[44] Baranowski, M. et al.; Temperature evolution of carrier dynamics in GaN_xP_yAs_{1-y-x} alloys. **Journal of Applied Physics**, 117, 175702, 2015.

[45] Kunert, B., Volz, K., Stolz, W.; Dilute nitride Ga(NAsP)/GaP-heterostructures: toward a material development for novel optoelectronic functionality on Si-substrate. **Physica Status Solidi b**, 244, 2730-2739, 2007.

[46] Zutic, I., Fabian, J., Das Sarma, S.; Spintronics: Fundamentals and Applications, **Review of Modern Physics**, 76, 323, 2004.

[47] Mazur, Y.I. et al.; Low temperature magneto-photoluminescence of GaAsBi /GaAs quantum well heterostructures, **Journal of Applied Physics**, 114, 123518, 2014.

[48] de Carvalho, H.B., **Filtros de Spin não magnéticos controlados por voltagem**, 2015, Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

[49] Nuytten, T.; Charge separation and temperature induced carrier migration in Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y} multiple quantum wells, **Physical Review B**, 84, 045302, 2011.

[50] Hayne, M.; Pulsed Magnetic Fields as a probe of self-assembled semiconductor nanostructures, **Physica B**, 421, 346, 2004.

[51] Almosni, S.; **Growth, structural and electrooptical properties of GaP/Si and GaAsPN/ GaP single junctions for lattice-matched tandem solar cells on silicon** 2015, Tese (Doutorado em Física-Optoeletrônica) INSA Rennes, França.

[52] Balanta, M.A.G., **Interação entre portadores e íons magnéticos em poços quânticos de InGaAs/GaAs:Mn**, 2014, Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

[53] Laureto, E. et al; A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. **Semina: Ciências Exatas e Tecnologia**, **26**, 23-38, 2005

[54] Steele, J.A. et al.; Surface effects of vapour-liquid-solid driven Bi surface droplets formed during molecular-beam epitaxy of GaAsBi. **Scientific Reports**, **6**, 28860, 2016.

[55] Fouquet, J. E., Siegman, A. E.; Room-temperature photoluminescence times in a GaAs/Al_xGa_{1-x}As molecular beam epitaxy multiple quantum well structure, **Applied Physics Letters**, **46**, 280, 1985.

[56] Kudrawiec, R. et al., Carrier localization in GaBiAs probed by photomodulated transmittance and photoluminescence, **Journal of Applied Physics**, **106**, 023518, 2009.

[57] Shakfa, M.A. et al.; Quantitative study of localization effects and recombination dynamics in GaAsBi/GaAs single quantum well. **Journal of Applied Physics**, **114**, 164306, 2013.

[58] Varshini, Y.P.; Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, **Physica**, **34**, 149-154, 1967.

[59] Róbert, C.; **Study of III-V nanostructures on GaP for lasing emission on Si**, 2013, Tese (Doutorado em Física-Optoeletrônica) INSA Rennes, França.

[60] Dudily, V.S. et al.; Nitrogen-induced perturbation of the valence band states in GaP_{1-x}N_x alloys. **Physical Review B**, **74**, 155303, 2006.

[61] Izadifard, M. et al.; Evaluation of optical quality and defect properties of GaN_xP_{1-x} alloys lattice matched to Si. **Applied Physics Letters**, **85**, 6347, 2004.

[62] O'Donnell, K.P., Chen, X.; Temperature dependence of semiconductor band gaps. **Applied Physics Letters**, **58**, 2924, 1991.

- [63] Lopes-Oliveira, V. et al; Strain and localization effects in InGaAs(N) quantum wells: Tuning the magnetic response. **Journal of Applied Physics**, 116, 233703, 2014.
- [64] Wang, X. J, et a.; Room-Temperature defect-engineered spin filter based on a non-magnetic semiconductor. **Nature Matererials**, 8, 198-202, 2009.
- [65] Haug, G., Koch, S.W.; Quantun Theory of the optical and Electronic Properties of Semiconductors. 4^a Edição, Sngapura, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004.
- [66] Kudrawiec, R. et al. Explanation of annealing-induced blueshift of the optical transitions in GaInAsN/GaAs quantum wells. **Applied Physics Letters**, 83, 2772, 2003.
- [67] Bellaiche, L., Zunger, A.; Effects of atomic short-range order on the electronic and optical properties of GaAsN, GaInN, and GaInAs alloys. **Physical Review B**, 57, 4425, 1998.
- [68] Francouer, S. et al.; Luminescence of as-grown and thermally annealed GaAsN/GaAs. **Applied Physics Letters**, 72, 1857,1998.
- [69] Gies, S. et al; Annealing effects on the composition and disorder of Ga(N,As,P) quantum wells on silicon substrates for laser application. **Journal of Crystal Growth**, 402, 169-174, 2014.