

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



POLYANNA BRUNA ALVES DE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E MAGNETO-ÓPTICA DE FILMES DE  
GaPN**

São Carlos  
2016

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

POLYANNA BRUNA ALVES DE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E MAGNETO-ÓPTICA DE FILMES DE  
GaPN**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Física, para obtenção do título de  
Mestre em Física.

Orientação: Prof.<sup>a</sup> Dra. Yara Galvão  
Gobato

São Carlos  
2016

Bruna Alves de Oliveira, Polyanna

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E MAGNETO-ÓPTICA DE FILMES DE  
GaPN / Polyanna Brunna Alves de Oliveira. -- 2016.  
103 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São  
Carlos, São Carlos

Orientador: Yara Galvão Gobato

Banca examinadora: Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez  
Bernardez, Ariano de Giovanni Rodrigues

Bibliografia

1. Nitretos Diluídos. 2. Semicondutores. 3. Fosfeto de Gálio. I.  
Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Polyanna Bruna Alves de Oliveira, realizada em 13/09/2016:

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

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Andréa Simone Stucchi de Alvarez Bernárdez  
USP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues  
UFSCar

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela curiosidade intrínseca, pela aversão ao marasmo e pelo prazer imensurável em trilhar caminhos lógicos sem me abater pelo que, por hora, vemos só em parte.

À orientadora deste trabalho, a Prof.<sup>a</sup> Dra. Yara Galvão Gobato, pelas oportunidades, pelos contatos, pela vivência e principalmente pela compreensão com os meus turnos “trocados” e as minhas panes.

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

Ao professor Charles Cornert, pelo fornecimento das amostras.

Aos professores Helder Galeti e Ariano Rodrigues por estarem sempre disponíveis para as discussões sobre física.

Ao pós-doutorando Miguel Balanta pela parceria neste trabalho, pelas medidas mais divertidas, pelas discussões físicas e pelo ninho trufado.

Aos meus pais por sempre me apoiarem tão incondicionalmente tudo em que eu resolvo me meter, fornecendo todo suporte possível, mesmo torcendo o nariz. Isso demonstra toda confiança depositada em mim e é fonte de força sempre que penso em desistir. Eu sou muito grata por isso.

À minha irmã, minha melhor metade, meu maior prazer, por quem eu faria o impossível. Meu amor por você me move todos os dias. E eu moveria o mundo por você.

Às Gobato Girls, com quem compartilhei a sala lilás, a orientação, a mesa óptica, as risadas e os pepinos. Em particular, à Anne, pela companhia nas madrugadas sinistras na Federal, pela maravilhosa referência do martelo e pelo melhor sorvete do universo. O mundo da física experimental foi muito menos assustador com vocês por perto. Aos demais colegas de laboratório, pela troca e pela construção conjunta de conhecimento.

Ao Gê, por tanto amor, por todo incentivo e por todo apoio para que a minha transição fosse o mais leve possível.

Aos Gambás, por todos os dias de maldade tão (des)necessários, por todo aprendizado, pelo refúgio e por terem se tornado a minha bolha preferida. À Ciça, pela inspiração de todos os dias e pela leveza de compartilhar um lar. É uma felicidade mística que nossos caminhos tenham insistido tanto em se cruzar. À Raysha por me

recebem em São Carlos e por serem tão encantadoramente esquisitinhos. Ao Ford, pela injeção de vida, por todas as risadas, por todas as discussões a caminho da desconstrução e por não ter arredado o pé quando as coisas ficaram realmente ruins. Amizade não é uma questão de tempo, mas de alma, afinal.

À Meia Horinha, à Gato Preto e à F\*, por que a rotina dos últimos dois anos não poderia ser comportada em apenas uma casa.

Aos amigos que ficaram distantes geograficamente e se fizeram tão próximos explodindo o espaço-tempo. Com vocês eu não tenho medo de ir mais longe.

Aos amigos físicos pela empatia. Porque mais difícil do que explicar física é explicar a rotina de ser fisicista. Sem vocês eu estaria muito solitária nessa missão.

Às Cientistas Feministas, pela chance de escrever com paixão.

Ao Garra Rugby São Carlos, pelo escape que tanto colaborou para manutenção da minha sanidade mental.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para que eu pudesse concluir este trabalho.

“Uma espada tiniu ao ser sacada.  
— Faça o que quiser; vou impedi-lo, se conseguir.  
— Impedir-me? Tu és tolo. Nenhum homem mortal pode me impedir!  
— Mas não sou um homem mortal! Você está olhando para uma mulher.”  
(Éowyn, em O Senhor dos Anéis)

## RESUMO

Este projeto de pesquisa propõe um estudo sistemático das propriedades ópticas e magneto-ópticas de filmes semicondutores de GaPN crescidos pela técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (*do inglês*, MBE). Em particular, a investigação das propriedades de tais sistemas tem interesse diretamente relacionado a aplicações em dispositivos possivelmente integráveis ao silício. As amostras estudadas possuem diferentes concentrações de nitrogênio, sendo o estudo conduzido por meio da investigação de suas propriedades ópticas e magneto-ópticas, através da aplicação de diferentes técnicas experimentais, tais como: medidas de Fotoluminescência (*do inglês*, PL), Magnetofotoluminescência, Espectroscopia de Fotoluminescência de Excitação (*do inglês*, PLE), Espectroscopia de Fotoluminescência Resolvida no Tempo (*do inglês*, TRPL) e Espectroscopia Raman. Este trabalho é fruto de uma parceria entre a Universidade Federal de São Carlos, a Universidade Estadual de Campinas e o Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Rennes, na França.

Palavras-chave: Semicondutores III-V. Nitretos Diluídos.



## **ABSTRACT**

This project proposes a systematic study of III-V semiconductors, which are promising for integration with silicon. It consists of the characterization of GaPN film samples with different nitrogen concentrations. We investigated the optical and magneto-optical properties of the samples through different experimental techniques, such as: photoluminescence measurements (PL), Magneto-Photoluminescence, Photoluminescence excitation Spectroscopy (PLE), Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy (TRPL) and Raman Spectroscopy. This study is the result of a partnership between the Federal University of São Carlos, Universidade Estadual de Campinas and the National Institute of Applied Sciences in Rennes, France.

Keywords: Gallium Phosphide. III-V Semiconductors. Dilute Nitrides.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Estruturas de banda de gap direto e indireto. ....	28
FIGURA 2 - Espectros de PL do GaP:N.....	31
FIGURA 3 - Relação entre energia do gap e o parâmetro de rede para ligas semicondutoras. ....	32
FIGURA 4 - Comparação entre o modelo BAC e experimentos.....	35
FIGURA 5 - Estruturas de banda do GaPN e GaAsN. ....	37
FIGURA 6 - Diagrama de Fotoluminescência .....	39
FIGURA 7 - Fotografias da montagem óptica e do sinal visível de fotoluminescência. .....	41
FIGURA 8 - Montagem Experimental (Fotoluminescência).....	41
FIGURA 9 - Diagrama de níveis de energia .....	44
FIGURA 10 - Representação da montagem de Magneto-PL .....	46
FIGURA 11 - Diagrama de regras de seleção .....	46
FIGURA 12 - Representação esquemática do bulk de GaPN.....	49
FIGURA 13 - Espectro de PL do GaPN a diferentes concentrações.....	51
FIGURA 14 – Posições de pico e intensidades integradas dos espectros de PL.....	51
FIGURA 15 - Espectros de PL à temperatura ambiente. ....	52
FIGURA 16 - Energias do gap calculadas com o modelo BAC.....	53
FIGURA 17 - Posições de pico à 300 K. ....	54
FIGURA 18 - Intensidades absoluta e integrada dos espectros de PL .....	55
FIGURA 19 - Espectros Raman .....	57
FIGURA 20 - Zoom dos espectros Raman.....	58
FIGURA 21 - Espectros de PL e PLE.....	60
FIGURA 22 - Espectros de PL .....	63
FIGURA 23 - Comportamento das posições de pico com a potência. ....	64
FIGURA 24 - Fitting da Lei das Potências.....	65
FIGURA 25. Espectros de PL da amostra com N=2.7% .....	67
FIGURA 26 - Espectros de PL .....	68
FIGURA 27 - Variação do gap do diamante com a temperatura.....	69
FIGURA 28 - Variação do gap do fosfeto de gálio (GaP) com a temperatura .....	69
FIGURA 29 - Curvas de variação do gap com a temperatura (GaPN).....	70

FIGURA 30 - Variação do gap com a temperatura para um poço de GaAsPN/GaPN .....	71
FIGURA 31 - Espectros de magneto-PL a altas potências .....	72
FIGURA 32 - Espectros de magneto-PL a baixas potências.....	72
FIGURA 33 - Espectros e PL resolvidos em polarização .....	73
FIGURA 34 - Espectros normalizados de magneto-PL para a amostra de 1.5%. ....	75
FIGURA 35 - Valores de polarização .....	76
FIGURA 36 - Imagens de filmes de GaPN por Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	77
FIGURA 37 - Espectros de PL à temperatura ambiente .....	78
FIGURA 38 - Razão entre intensidades integradas dos espectros de PL.....	79
FIGURA 39 - Espectros normalizados de PL a 300 K.....	80
FIGURA 40 - Espectros de PL das amostras com e sem tratamento. ....	81
FIGURA 41 - Comparação entre as intensidades integradas.....	82
FIGURA 42 - Energias por concentração .....	83
FIGURA 43 - Espectros Raman do conjunto de amostras e substrato .....	83
FIGURA 44 - Posições de pico por temperatura .....	84
FIGURA 45 - Espectros de PL e PLE.....	86
FIGURA 46 - Estimativas de Stokes Shift .....	87
FIGURA 47 - Espectros de PL e PLE das amostras com e sem tratamento.....	88
FIGURA 48 - Espectros de PLE à diferentes temperaturas. ....	89
FIGURA 49 - Espectros de Magneto-PL .....	90
FIGURA 50 - Espectros de magneto-PL a baixas potências.....	90
FIGURA 51 - Espectros de magneto-PL a baixas potências.....	91
FIGURA 52 - Espectros de magneto-PL a baixas potências.....	91
FIGURA 53 - Polarização das amostras com e sem tratamento.....	92
FIGURA 54- Comparação das polarizações por amostra .....	93
FIGURA 55 - Comparação entre polarizações em função da potência.....	93
FIGURA 56 - Medidas de TRLP .....	95

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>24</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>27</b>
<b>2.1. Semicondutores</b>	<b>27</b>
<b>2.2. Nitretos Diluídos</b>	<b>29</b>
2.2.1. O $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$	30
2.2.2. Defeitos e desordem em Nitretos Diluídos	33
<b>2.3. Modelos Teóricos</b>	<b>34</b>
2.3.2 Modelo Tight Binding	36
<b>3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E AMOSTRAS</b>	<b>37</b>
<b>3.1. Fotoluminescência</b>	<b>38</b>
3.1.1. Espectroscopia de Fotoluminescência	40
3.1.2. Espectroscopia de Excitação da Fotoluminescência	42
<b>3.2. Efeito do Campo Magnético</b>	<b>42</b>
3.2.1. Espectroscopia de Magneto-Fotoluminescência	45
<b>3.3. Espectroscopia Raman</b>	<b>47</b>
<b>3.4. Descrição das Amostras</b>	<b>48</b>
<b>4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS – CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE GAPN NO REGIME DE NITRETOS DILUIDOS</b>	<b>50</b>
<b>4.1. Estudos à Temperatura Ambiente</b>	<b>50</b>
4.1.1. Espectroscopia Raman	56
<b>4.2. Estudos à baixas temperaturas</b>	<b>59</b>
4.2.1. Espectros de Fotoluminescência de Excitação	59
4.2.2. Efeito da Potência	62

<b>4.3. Estudo dos efeitos da temperatura</b>	<b>67</b>
4.4. Estudo da influência do campo magnético	71
<b>5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS – EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO</b>	<b>77</b>
5.1. Estudos à temperatura ambiente	78
5.1.1. Espectroscopia Raman	83
<b>5.2. Estudos da influência da temperatura</b>	<b>84</b>
<b>5.3. Estudos à baixas temperaturas</b>	<b>85</b>
5.3.1. Espectros de Fotoluminescência de Excitação	85
5.4. Estudo da influência do campo magnético	89
<b>5.5. Resultados Complementares – Fotoluminescência Resolvida no Tempo</b>	<b>94</b>
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>96</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>98</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Dado o interesse científico e a sua importância tecnológica, os Nitretos Diluídos tem sido objeto de intensa pesquisa, estando relacionados à grandes avanços tecnológicos desde que foram descobertos. Desde o início dos anos 90, intenso progresso tem sido observado neste campo, dando origem à uma gama de trabalhos e novos dispositivos relacionados. Muitas propriedades físicas peculiares distinguem os nitretos diluídos das ligas de semicondutores convencionais. Além da grande redução no *gap*, esses materiais exibem uma divisão anormal dos estados da banda de condução em duas sub-bandas, uma dependência característica entre a pressão e a energia do *gap*, uma reduzida variação de *gap* com a temperatura (quando comparados ao material hospedeiro), dentre outras características que tem estimulado a comunidade científica na busca pela compreensão do exato papel da inserção do nitrogênio nas ligas.

O início de estudos nessa linha de pesquisa remete ao interesse em fabricar dispositivos emissores de luz que cobrissem todo o espectro visível. Com este intuito, Weyers [1] e colaboradores cresceram uma liga de  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  e observaram que essa liga apresentava um considerável deslocamento para o vermelho na fotoluminescência e na borda de absorção, ao invés do esperado deslocamento para o azul. As observações sobre o *gap* de banda relacionadas inicialmente ao  $\text{GaAsN}$  despertaram o interesse de pesquisas fundamentais e aplicadas em ligas do tipo III-V. Entretanto, apenas muito recentemente a importância dessa pesquisa para o conhecimento básico da estrutura eletrônica dessas ligas foi totalmente apreciado.

Semicondutores III-V em geral são, atualmente, material base para um grande número de tecnologias bem estabelecidas comercialmente, assim como para uma nova classe de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos: as características de operação destes dispositivos dependem criticamente das propriedades físicas dos materiais que os constituem [2]. Devido às diversas aplicações em potencial,  $\text{GaAs:N}$ ,  $\text{GaInAs:N}$ ,  $\text{InP:N}$  e  $\text{GaP:N}$  fortemente dopados tem sido alvo de grande interesse científico. Dentre as aplicações é possível destacar transmissão óptica de dados, sensores a gás, lasers de alta potência e as células solares [3], como a multijunção. Essa última é uma combinação de diferentes materiais que possam, em camadas sobrepostas, absorver tanto quanto possível no vasto intervalo de energias que

podem ser encontradas no espectro solar [4]. Isso aumentaria a eficiência das células solares podendo acarretar uma queda no custo e maior viabilidade de utilização. Em particular existe uma demanda importante para materiais com *gap* de energia na faixa de 0.7 a 1.4 eV [4], para o qual faz-se necessária a busca por materiais que possam cobri-lo e formar ligas casadas com uma base de silício. Os materiais disponíveis para estudo neste projeto estão intimamente relacionados a esta demanda.

Apesar da eficácia bem estabelecida do silício em dispositivos relacionados à eletrônica, o seu *gap* indireto dificulta sua aplicação a dispositivos optoeletrônicos [5]. Além disso, as recorrentes preocupações com custo e tamanho alimentam a demanda de novos materiais.

O silício, cristal mais puro já sintetizado, é um material em foco devido ao seu baixo custo e interesse em suas aplicações na microeletrônica e em dispositivos fotovoltaicos, sendo o material dominante em toda a indústria de chips semicondutores, incluindo as mais importantes tecnologias de processamento de dados, como a CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor, traduzido do inglês como Semicondutor de Metal-óxido Complementar) [4]. Apesar do baixo custo e da sua difusão absoluta na tecnologia atual, a ineficiência óptica deste material trouxe à tona a necessidade de integração entre o silício e um novo material que solucionasse os empecilhos na fabricação de dispositivos de emissão ou absorção de luz visível. Tal como o germânio (Ge), o silício é um material com *gap* indireto. Isso implica que as transições radiativas não são naturalmente eficientes. Processos de absorção também são prejudicados por esse tipo de estrutura, de modo que a combinação entre o silício e a óptica tem sido uma demanda natural de pesquisa nas últimas décadas.

Sendo assim, a transformação do *gap* de indireto para direto é desejável para aplicações em optoeletrônica. Além disso, a possibilidade de crescer camadas de GaPN sobre substratos de silício é extremamente conveniente para a fabricação de dispositivos emissores de luz eficientes e células solares multijunção compatíveis com a tecnologia do silício [6].

O forte efeito da incorporação de nitrogênio nas proximidades dos limites da banda de emissão do GaPN tem sido observado em muitos estudos ao longo dos anos. Entretanto, a origem física exata do aumento observado na eficiência da PL, bem como o mecanismo de emissão de luz na liga permanece controverso [6].

Enquanto estudados como ligas, os nitretos diluídos e seus efeitos de redução do *gap* levaram à interpretação dos mesmos como “anormalidades”. Entretanto, sob um ponto de vista de semicondutores fortemente dopados, essas anormalidades podem ser interpretadas como consequência da formação de uma banda de impurezas [7].

Desenvolver o conhecimento das propriedades não usuais dessas ligas tem sido um desafio para os métodos teóricos existentes para o cálculo de estrutura de banda eletrônica [8]. Além disso, estratégias de design que eliminem defeitos prejudiciais à performance de dispositivos são cruciais para o sucesso dos nitretos diluídos quanto a aplicações em futuros dispositivos optoeletrônicos [9]. Sendo assim, o conhecimento da física básica envolvida nesse processo pode viabilizar soluções para as lacunas que tangem às aplicações tecnológicas dos semicondutores [10].

Neste trabalho estamos interessados na caracterização de filmes de GaPN com diferentes concentrações de nitrogênio, como crescidos e após tratamento térmico, bem como na investigação das propriedades óticas e magneto-ópticas desse material através de medidas de Fotoluminescência (*do inglês*, PL), Magnetofotoluminescência e Espectroscopia de Fotoluminescência de Excitação (*do inglês*, PLE), Espectroscopia Raman e informações obtidas a partir de técnicas aplicadas por colaboradores. As amostras foram crescidas no Instituto de Ciências Aplicadas de Rennes, na França, sendo este projeto parte de uma colaboração entre este instituto e o grupo de Optoeletrônica e Magneto-Óptica do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, envolvendo também a colaboração da Universidade Estadual de Campinas.

Seguem dispostos ao longo do texto deste trabalho, no Capítulo 2, os conceitos físicos que contextualizam as análises realizadas neste trabalho e as características do material estudado. No Capítulo 3 descrevemos as técnicas experimentais e as características das amostras. Os resultados são apresentados nos Capítulos 4 e 5, em análises referentes à concentração e ao efeito do tratamento térmico, respectivamente. O último capítulo expõe às conclusões decorrentes do trabalho desenvolvido.



## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo elucida os conceitos físicos que contextualizam essa dissertação, tais como uma visão geral da física dos semicondutores, as peculiaridades do material objeto –  $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$  – e os modelos teóricos que se propõe a explicar os fenômenos observados para esta classe de materiais.

### 2.1. Semicondutores

Dentre os sólidos cristalinos, os semicondutores são uma classe de materiais cuja banda de energia proibida (*gap* de banda) é suficientemente estreita de tal modo que, por meio de excitação térmica, é possível mover elétrons da banda de valência para a banda de condução [11]. A condutividade elétrica destes materiais depende tanto dos portadores excitados quanto da densidade de impurezas dopantes [12]. Semicondutores extrínsecos<sup>1</sup> são isolantes perfeitos em  $T=0\text{K}$  (ou seja, sua condutividade é nula a esta temperatura), sua resistividade varia fortemente com a temperatura e a largura do *gap* varia de décimos de elétron-volts (eV) a valores inferiores a  $\sim 5\text{eV}$ . [13] [14].

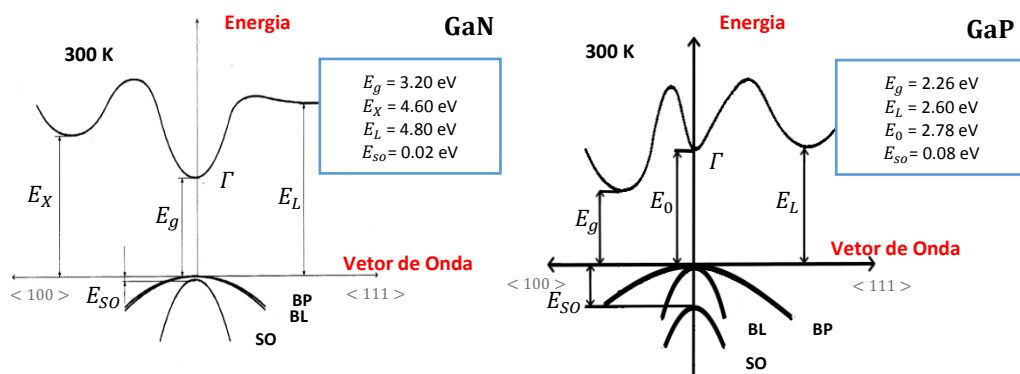
A dispersão de energia num cristal em função do vetor de onda  $\vec{k}$  é chamada estrutura de banda e sua representação gráfica é usualmente representada como na FIGURA 1, onde estão ilustradas as estruturas de banda para o arseneto e fosfeto de gálio. Para que um elétron salte da banda de valência para a banda de condução é necessário excitá-lo, minimamente, com a energia correspondente à diferença entre essas bandas (energia do *gap*). É possível classificar materiais semicondutores quanto à natureza do *gap*. Quando o mínimo da banda de condução (BC) está situado no ponto  $\Gamma$ , no centro da primeira zona de Brillouin, o processo envolve a absorção e emissão de um fóton e o *gap* é classificado como *direto*. Caso contrário, quando o fundo da BC não compartilha o mesmo momento cristalino do topo da banda de valência (BV), além do fóton, é necessário fornecer momento a este elétron para que possa ocorrer a recombinação no ponto  $\Gamma$  [4], sendo

---

<sup>1</sup> Um semicondutor é dito intrínseco se suas propriedades eletrônicas são dominadas por elétrons excitados termicamente da banda de valência para a banda de condução ou extrínsecos se essas propriedades são dominadas por transições de elétrons localizados em bandas geradas por impurezas no material [14].

necessárias também interações via fônon, a fim de conservar energia e momento envolvidos nos processos físicos. Esse tipo de *gap* é classificado como *indireto* [14] e, para esses casos, os elétrons (que tendem a estar no vale X da banda de condução) interagem com a rede através de fônons até que possam se recombinar com os buracos. Sendo assim, o processo (de recombinação) em materiais de *gap* indireto é menos eficiente, pois implica em taxas de transição óptica mais lentas e sua eficiência quântica tem como limitantes a absorção de portadores livres e a recombinação Auger [4].

FIGURA 1 – Estruturas de banda de *gap* direto e indireto.



Fonte: Adaptado de <[www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/](http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/)>. Acesso em 29 de agosto de 2016. A figura exibe valores calculados à temperatura ambiente. À esquerda, estrutura de banda do GaN, um material de *gap* direto e à direita, estrutura de *gap* indireto do GaP.

Como pode ser observado na FIGURA 1, para o nitreto de gálio (GaN) o mínimo da banda de condução coincide com o máximo da banda de valência no espaço dos momentos, enquanto a banda de condução do fosfeto de gálio (GaP) tem seu valor mínimo no ponto X. Como o caráter do *gap* de cada material tem influência direta na eficiência óptica dos processos de absorção e emissão, a escolha do material semiconductor a ser utilizado em cada dispositivo está diretamente ligada à funcionalidade desejada e sua triagem passa por uma especificidade tecnológica denominada engenharia de *gap*, como já visto no capítulo introdutório deste trabalho.

## 2.2. Nitretos Diluídos

Os Nitretos Diluídos são formados a partir de semicondutores III-V<sup>2</sup> convencionais, tais como GaAs e InP, através da inserção de nitrogênio no grupo V da sub-rede. Essa substituição tem profunda influência sobre as propriedades eletrônicas destes materiais e permite uma engenharia de estrutura de banda amplamente estendida [3]. Seu estudo data do início dos anos 90, motivado pelo sucesso do crescimento de ligas III-V de alta qualidade, visando a aplicação em dispositivos emissores de luz em todo o espectro visível [6]. No início do ano 2000 um estudo sistemático desenvolvido por Zhang *et. al.* foi publicado, apontando um novo panorama de estudo sobre dopagem de materiais III-V. Até então, eram amplamente estudadas dopagens não-isovalentes, cujos dopantes possuíam em sua última camada uma quantidade de elétrons diferente daquela presente nos elementos a serem substituídos na liga hospedeira. A dopagem com elemento isovalente apresentava então uma nova perspectiva de estudo: como se dava a alteração da estrutura de banda – e do *gap* – em ligas dopadas com elementos isovalentes?

As diferenças de raio atômico e eletronegatividade entre o átomo “original” da matriz hospedeira e o átomo dopante alteram a densidade de elétrons no entorno da região modificada do cristal. Para compreender os efeitos dessa substituição é necessário observar que a diferença entre os raios atômicos do elemento dopante e do átomo original pode ocasionar um efeito de compressão ou extensão na rede (*strain*), enquanto a diferença entre as eletronegatividades distorce a distribuição eletrônica, alterando a periodicidade da rede e gerando novos estados localizados [15].

A alta eletronegatividade do nitrogênio faz com que, quando inserido como dopante em semicondutores, ocorram profundas alterações nas propriedades ópticas e elétricas destes materiais [3]. Em particular e ao contrário de todos os outros casos em que uma redução do *gap* da banda é obtida através da inserção de um elemento que aumenta a constante de rede, o nitrogênio provoca a redução do *gap* e, ao mesmo tempo, reduz a constante de rede [3]. Assim, além da possibilidade de obter *gaps* de banda menores, o papel incomum de N na rede também permite a manipulação dos alinhamentos da banda.

---

<sup>2</sup> Semicondutores formados por elementos das colunas III e V da tabela periódica.

### 2.2.1. O $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$

O GaP é um semicondutor de *gap* indireto com fundo da banda de condução localizado 0.5 eV abaixo do ponto do *gap* direto [16]. Com estrutura cristalina semelhante à da blenda de zinco, à temperatura ambiente possui parâmetro de rede de 5.4505 Å, e massas efetivas de  $1.12m_0$ ,  $0.22m_0$ ,  $0.79m_0$  e  $0.14m_0$  para elétrons longitudinais, transversais, buracos pesados e leves, respectivamente<sup>3</sup> [17]. A inserção do nitrogênio nesse sistema afeta profundamente tanto os níveis discretos abaixo do fundo da banda de condução quanto os pontos  $X_{1C}$  e  $\Gamma_{1C}$  da banda de condução hospedeira [7] [16].

Cálculos teóricos<sup>4</sup> para o GaPN mostram que, para pequenas quantidades de nitrogênio, a estrutura de banda é a estrutura do GaP acrescida de um nível localizado (relacionado a N) logo abaixo do fundo da banda de condução. Com o aumento da porcentagem de nitrogênio, o nível relacionado a N se torna uma banda parcialmente deslocalizada, juntamente com o fundo da banda de condução no ponto  $X$ . A concentrações muito baixas (por volta de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) átomos isolados de nitrogênio introduzem níveis altamente localizados, devido ao fato de que a substituição dos átomos de fósforo por átomos muito menores e mais eletronegativos dá origem a fortes perturbações locais no potencial da rede cristalina [18]. O mesmo cálculo mostra o nível N logo acima do fundo da banda de condução do GaAs e o surgimento do novo nível com o aumento da concentração de N. A incorporação do nitrogênio ao GaP causa, sobretudo, o deslocamento no espectro da PL para energias mais baixas. No limite da dopagem, a PL é dominada por uma série de picos finos relacionados à recombinação de éxcitons ligados a centros isoeletrônicos formados por pares de N. Para compreender os efeitos de substituir um átomo de P por um N (família V-A) na rede cristalina do GaP, é preciso observar que a eletronegatividade do nitrogênio é 39% maior do que a do fósforo, ou seja, o nitrogênio tem uma maior capacidade de atrair elétrons para si. Alguns elétrons são então atraídos pelo nitrogênio e os buracos permanecem ligados pela interação Coulombiana, resultando em éxcitons ligados [13]. Para  $x > 0.4$  o  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  permanece como uma liga semicondutora de *gap*

<sup>3</sup> O GaN pode cristalizar tanto na estrutura blenda de zinco quanto na estrutura Wurzita. Com estrutura blenda de zinco, seu parâmetro de rede é de 4.52 Å e as massas efetivas são  $0.13m_0$  para o elétron e  $1.3m_0$  e  $0.19m_0$  para buracos pesados e leves, respectivamente.

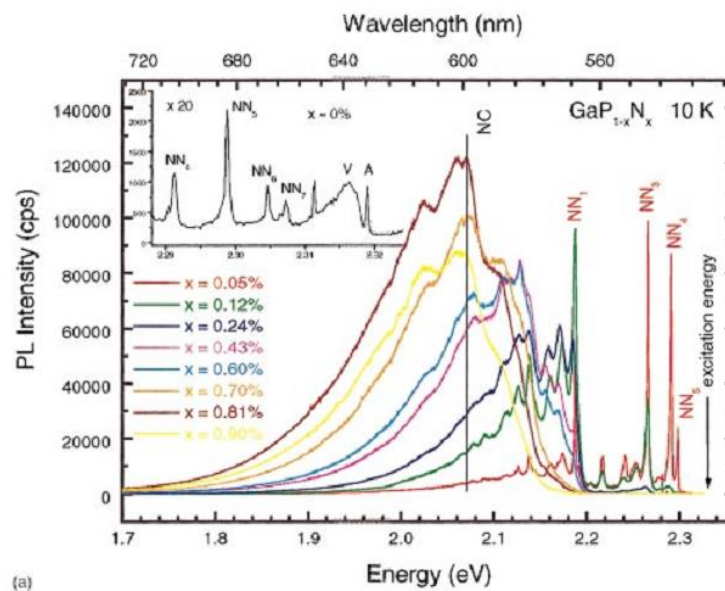
<sup>4</sup> Cálculo segundo modelo Tight Binding. Este modelo será apresentado posteriormente neste capítulo.

indireto. A essa concentração o GaP dopado com N pode ser visto como uma liga e a origem da redução do *gap* de banda é efeito do surgimento de uma banda de impureza dos centros isolados de N. Num intervalo de dopagem de 1% a 3% o GaP:N apresenta características de um semiconductor de *gap* direto [7].

A FIGURA 2 mostra os espectros de PL para concentrações de nitrogênio de até 0.9% para o GaP:N. Os picos finos observados são consequência das recombinações radiativas envolvendo os estados localizados dos níveis de N formados por átomos, pares ou clusters [7].

A substituição do fósforo pelo nitrogênio afeta também os estados da banda de valência [16]. Quanto à eficiência óptica, apesar de possuir um *gap* indireto, quando dopado com N o GaP apresenta uma eficiência relativamente alta e mesmo que as concentrações favoráveis às aplicações tecnológicas estejam fora deste regime de dopagem é possível aumentar a eficiência com o aumento de N [15].

FIGURA 2 - Espectros de PL do GaP:N



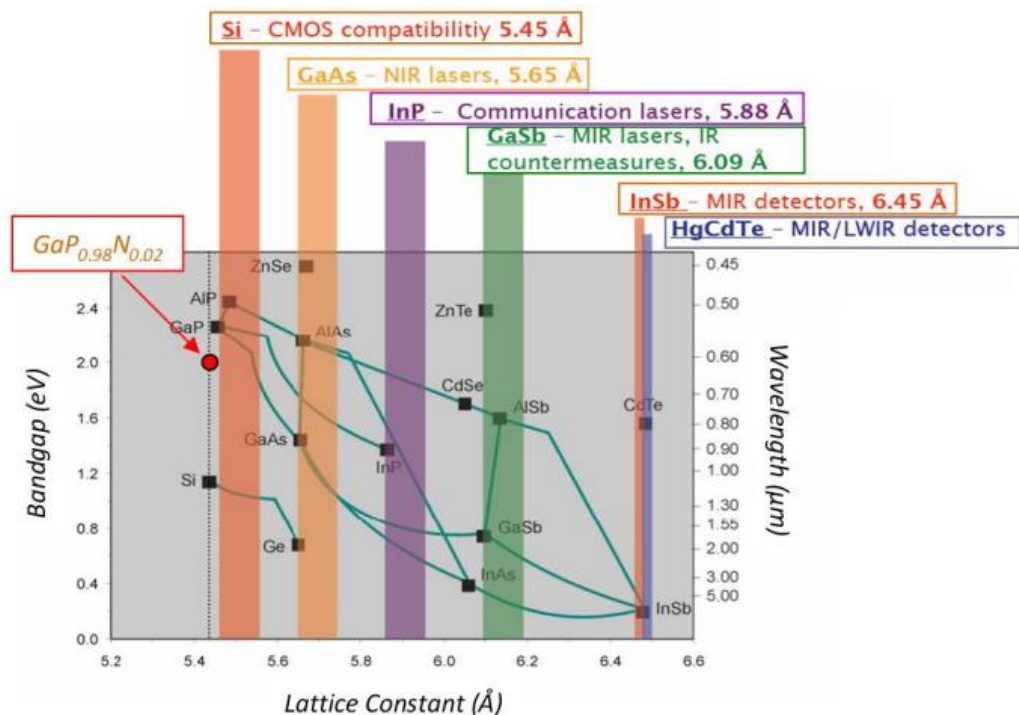
Fonte: Referência [7]. Espectro típico para GaP:N com baixas concentrações de N. Na figura é possível observar as energias relativas a clusters com 1, 3, 4 ou 5 átomos de nitrogênio.

Com o intuito de adaptar um semiconductor III-V e integra-lo ao silício para obter células fotovoltaicas ou lasers de alta eficiência, foram desenvolvidas técnicas altamente precisas para o crescimento de cristais – como a *Molecular Beam Epitaxy*

(do inglês, MBE - Epitaxia de Feixe Molecular) – que possibilitam a deposição de um semiconductor sobre outro, ainda que eles tenham constantes de rede diferentes. A adição de 2% de N ao GaP faz com que o parâmetro de rede desta liga seja muito próximo ao parâmetro do silício [4]. A FIGURA 3 mostra a relação entre o gap de banda e o parâmetro de rede para diversos materiais.

De um modo geral, a baixas temperaturas, a PL do GaPN é dominada por transições ópticas provenientes dos éxcitons localizados em flutuações relacionadas ao N. Isso resulta em uma cauda a baixas energias no espectro. Estudos dos tempos de decaimento do GaPN medidos a baixa energia são da ordem de 100 ns, sugerindo que o caráter  $\Gamma$  deste material permanece limitado em comparação ao *bulk* (In)GaAsN, o que é prejudicial para aplicações em laser, vistas as probabilidades de transição.

FIGURA 3 - Relação entre energia do gap e o parâmetro de rede para ligas semicondutoras.



Fonte: Referência [4]. Energia do gap de banda de algumas ligas semicondutoras em função do parâmetro de rede. Nos quadros acima da figura, aplicações cabíveis para cada combinação.

Ainda assim, embora o GaPN não pareça promissor enquanto material efetivo para lasers, ele pode desempenhar um excelente papel enquanto barreira, porque pode ser crescido em camadas espessas e casadas com o Si [15].

### 2.2.2. Defeitos e desordem em Nitretos Diluídos

Um sólido cristalino perfeito possui átomos arranjados em células unitárias espaçadas periodicamente na rede [13]. Um sólido real, por sua vez, possui defeitos que alteram essa periodicidade. Dentre os vários tipos de defeitos que podem ser encontrados em um cristal, podemos destacar vacâncias, interstícios e impurezas. Dado o arranjo periódico da rede, é possível que em um ponto do retículo cristalino, onde deveria haver um átomo, exista uma vacância. Em uma outra configuração possível, uma região desocupada da rede pode abrigar um átomo deslocado. É possível também haver a presença de um átomo de outro elemento ocupando lugar do átomo original do arranjo cristalino (*impurezas substitucionais*), ou ainda um novo átomo ocupando espaços vazios da cela unitária original na rede (*impurezas intersticiais*) [11].

A periodicidade do potencial em uma rede cristalina pode ser quebrada pela presença de uma impureza. Ainda que o novo átomo possua um raio atômico similar ao átomo original da rede, as distribuições eletrônicas diferem entre si, causando perturbações no entorno do átomo inserido. Suponha que essa impureza substitua, por exemplo um átomo com menor número de elétrons na última camada. No entorno de onde ocorreu a substituição haverá mais elétrons disponíveis do que no arranjo original. Essa impureza é denominada *doadora*. Se o átomo inserido, por sua vez, possui em sua última camada um menor número de elétrons do que os átomos originais da rede, ele tende a capturar elétrons e é denominado *impureza aceitadora*.

Uma melhor compreensão sobre o processo de formação de defeitos e desordem pode guiar estratégias de design que elimine defeitos e seja prejudicial ao funcionamento de dispositivos [19].

Em uma liga de GaPN, as diferenças de raio atômico e eletronegatividade entre o fósforo e o nitrogênio (menor e mais eletronegativo) alteram a densidade de elétrons no entorno da região modificada do cristal. É sabido também que a densidade de defeitos tende a aumentar com o aumento da concentração de nitrogênio [15].

Para compreender os efeitos dessa substituição é necessário observar que a diferença de raio atômico do dopante para o átomo original pode ocasionar um efeito de compressão ou extensão na rede e a diferença entre as eletronegatividades distorce a distribuição eletrônica, alterando a periodicidade da rede e gerando novos estados localizados [15].

Um estudo [20] realizado por Jussila *et. al.* reportou a diminuição de nitrogênios substitucionais conforme o aumento da concentração, num intervalo de  $x = 1.7\%$ . Além disso, foram identificados também nitrogênios intersticiais, clusters de nitrogênio e complexos de defeitos compostos por múltiplos átomos de nitrogênio. Através da aplicação da Espectroscopia de Aniquilação de Pósitrons, observou-se que as armadilhas nas camadas de GaPN não se dão apenas por vacâncias, mas também devido aos clusters de nitrogênio, enquanto análises de PL x Temperatura sugerem a ativação de níveis mais profundos de complexos de nitrogênio. O estudo também concluiu que a contribuição dominante para o desaparecimento da PL a temperaturas mais elevadas (em torno de 180 K) é a presença de vacâncias nas amostras.

Em outro trabalho [19], Buyanova *et. al.* apontam que as propriedades ópticas do GaPN podem ser severamente deterioradas a partir de uma dada porcentagem de nitrogênio e que isso se deve majoritariamente à diferença entre os parâmetros de rede entre o material e o substrato (GaP) e que, apesar dos numerosos estudos acerca deste material, pouco se sabe sobre sua estrutura eletrônica e identidade química. O conhecimento da física básica envolvida nesses processos pode viabilizar soluções para as lacunas que tangem às aplicações tecnológicas dos semicondutores [10].

## 2.3. Modelos Teóricos

Esta seção se dedica a introdução dos modelos teóricos melhor difundidos no estudo dos nitretos diluídos. São eles o modelo Band Anticrossing e o modelo Tight Binding. Modelos de Supercélula também são utilizados com alguma frequência, entretanto, manteremos o foco nos dois primeiros.

### 2.3.1. Modelo Band Anticrossing (BAC)

Este modelo simples e amplamente difundido no estudo de nitretos diluídos foi proposto por Shan *et. al.* [21] e apresenta evidências de uma forte interação entre a banda de condução e uma banda estreita ressonante formada por estados do N em ligas do tipo  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ . No trabalho, os autores mostram que a interação se deve a natureza altamente localizada das perturbações introduzidas pelos átomos de N, resultando em uma abertura na banda de condução e numa redução do *gap* de banda



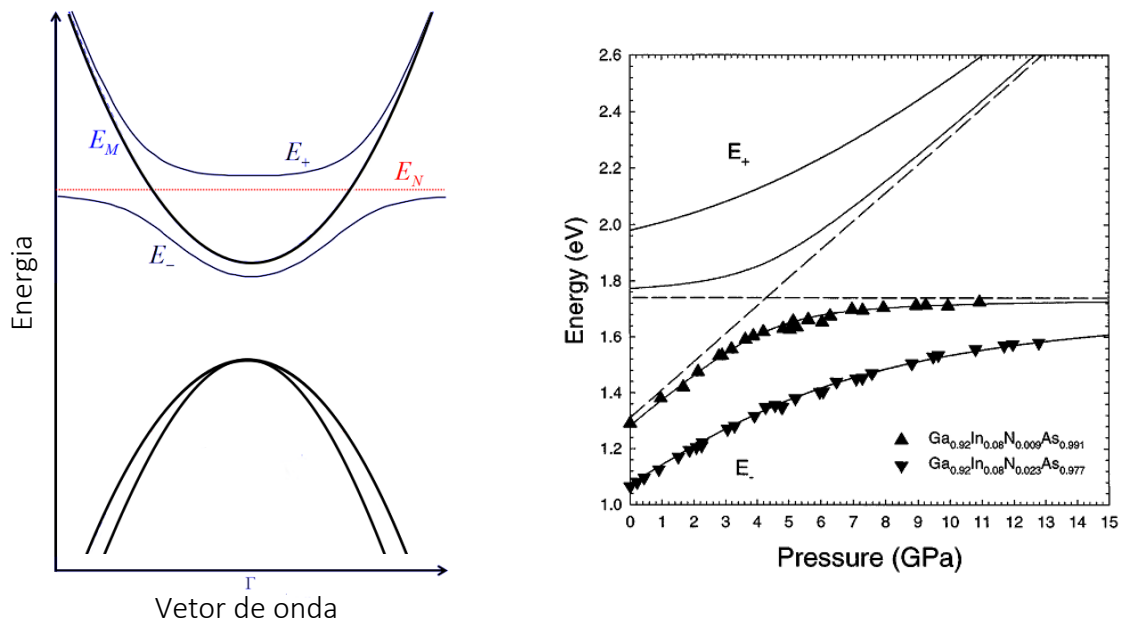
fundamental. Essa afirmação é respaldada pela observação inequívoca das transições ópticas associadas à abertura dos dois ramos na banda de condução mais baixa das amostras de  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  com diferentes concentrações de In e N [21].

Observando o comportamento não linear da energia do *gap* em função da pressão para amostras dopadas com N, os autores propõem uma explicação baseada em um sistema simples de dois níveis: um associado aos estados estendidos da banda de condução da liga semicondutora e outro aos estados localizados do nitrogênio. A interação entre os dois estados é tratada como uma perturbação através da solução do problema de autovalor em (2.1), onde  $E_M$  é a

$$\begin{bmatrix} E - E_M & V_{MN} \\ V_{MN} & E - E_M \end{bmatrix} = 0 \quad (2.1)$$

energia relativa ao fundo da banda de condução da liga,  $E_N$  é a energia relativa ao topo da banda de valência e  $V_{MN}$  descreve as interações entre os dois estados. A solução deste problema conduz a dois possíveis valores de energia -  $E_{\pm} = (E_N + E_M \pm [(E_N - E_M)^2 + 4V_{MN}^2]^{1/2})/2$  tal como ilustrado à esquerda na FIGURA 4.

FIGURA 4 - Comparação entre o modelo BAC e experimentos.



Fonte: À direita, produção da própria autora e à esquerda, retirado da referência [21]. A ilustração à esquerda mostra a abertura dos níveis de energia, aproximando o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência. À direita, uma comparação entre o modelo BAC e os dados observados na abertura da banda energia do  $\text{Ga}_{0.92}\text{In}_{0.08}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ . As linhas tracejadas são os níveis não perturbados da liga e do dopante

À direita da mesma figura, são exibidos os resultados de Shan *et. al.* [21], mostrando a concordância do modelo com os valores observados experimentalmente.

Apesar da excelente concordância com os resultados experimentais, o modelo BAC não possui uma base teórica firme. Sua descrição é limitada a uma pequena região do espaço recíproco, enquanto as evidências experimentais mostram o efeito da dopagem com nitrogênio para valores bem maiores de  $\vec{k}$ . Um outro problema é que essa aproximação considera apenas um estado localizado de N, enquanto é sabido que N introduz muitos estados isolados, em pares ou clusters mais complexos de átomos, de modo que o modelo falha ao descrever características tais como a massa efetiva, que é subestimada nos resultados [15].

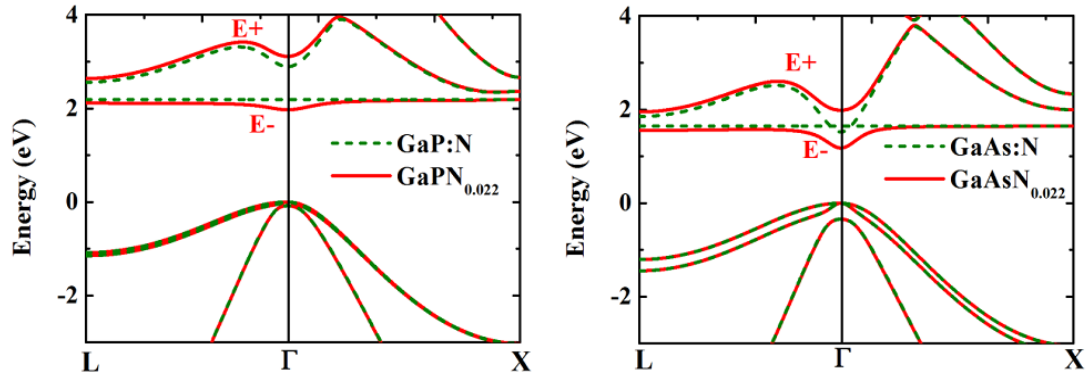
### 2.3.2 Modelo Tight Binding

Apesar de fornecer informações sobre a banda de condução, o modelo BAC não atende a todas as especificidades dos nitretos diluídos. Para obter uma maior precisão na descrição da estrutura de banda de materiais de *gap* indireto, incluindo efeitos de *strain* e modelagem das características incomuns dos nitretos diluídos o modelo *tight binding* se torna uma alternativa. A ideia geral deste modelo deriva de uma hipótese primária onde dois átomos idênticos (A e B) são descritos por orbitais atômicos. Quando os átomos estão perto o suficiente, os orbitais atômicos podem se sobrepor e formar orbitais moleculares. A derivação deste modelo adaptada para cristais periódicos foi proposta inicialmente por Bloch e formalizada matematicamente por Slater e Koster. O modelo diminui o número de parâmetros linearmente independentes levando em conta a simetria de translação do cristal e negligenciando as interações que não são relativas aos primeiros vizinhos [13] [15].

Para determinar os parâmetros necessários, o ponto de partida foi a ideia de um elétron livre em uma estrutura blenda de zinco vazia. A partir desta estrutura fictícia, alguns parâmetros podem ser determinados empiricamente fornecendo valores iniciais e o avanço para todos os semicondutores binários do tipo III-V. Para essas ligas a consideração acerca da periodicidade da rede fica comprometida, porém a estratégia simples de adicionar um orbital que representa o nível relacionado ao nitrogênio adiciona os parâmetros necessários a esta correção (energia do orbital e acoplamento) fornecendo uma boa descrição da estrutura de banda para todos os valores de  $\mathbf{k}$  [15]. A FIGURA 5 mostra os resultados calculados a partir do modelo

tight binding para o GaP:N e GaAs:N acentuando as diferenças das bandas antes e depois da incorporação de nitrogênio.

FIGURA 5 - Estruturas de banda do GaPN e GaAsN.



Fonte: Referência [15]. Estruturas de banda do GaPN e GaAs calculadas com o modelo tight binding adaptado aos nitretos diluídos. As linhas pontilhadas (verdes) são referentes a concentrações muito baixas de N enquanto a linha sólida (vermelho) representa uma concentração de 2.2%.

### 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E AMOSTRAS

Neste capítulo, descrevemos as técnicas experimentais, montagens e as amostras estudadas nessa dissertação.

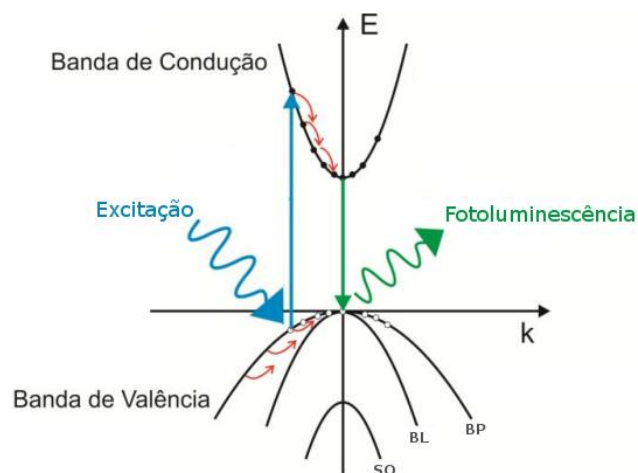
#### 3.1. Fotoluminescência

Como visto no capítulo de fundamentação teórica, os semicondutores a 0 K possuem a banda de valência completamente cheia (sem estados de energia disponíveis para ocupação) e a banda de condução completamente vazia. A incidência de luz sob um material semicondutor pode ocasionar a transferência da energia dos fótons para os elétrons, arrancando portadores da banda de valência para a banda de condução. Para que isso ocorra, é necessário que a energia do fóton seja maior ou igual do que a energia do *gap* do material em questão. Neste caso surgem buracos na banda de valência. O elétron promovido para a banda de condução relaxa rapidamente até o fundo desta banda, podendo se recombinar com buracos no topo da banda de valência – processo no qual é liberado um fóton com frequência correspondente à diferença de energia entre os estados do elétron e do buraco antes da recombinação. Chamamos de *Fotoluminescência* (PL, do inglês, *Photoluminescence*) o processo de emissão radiativa espontânea proveniente da recombinação de pares após excitação óptica [22].

A espectroscopia de PL é baseada na análise da medida de distribuição de energia dos fótons emitidos por um material após este ter sido submetido a uma excitação óptica, sendo amplamente empregada no desenvolvimento de sistemas que envolvem materiais opticamente ativos. Sua principal vantagem é a capacidade de detectar sinais muito fracos provendo uma medida direta da qualidade óptica das amostras e sua composição, bem como da homogeneidade espacial das camadas epitaxiais [23]. É útil no estudo e caracterização de materiais e dos processos dinâmicos que neles ocorrem, é não-destrutiva. Aliada à variação de parâmetros como temperatura e potência, pode ser utilizada na identificação dos vários tipos de transição ou mesmo no delineamento da qualidade estrutural do material [12] [24].

O diagrama na *FIGURA 6* representa a relação de dispersão e o processo de fotoluminescência para um semiconductor de *gap* direto, onde a energia de excitação é maior do que a energia do *gap*. Em um semiconductor, o processo de fotoluminescência envolve os processos de excitação, termalização, relaxação e recombinação [25]. Ao incidir um fóton com energia maior do que o *gap* sob a amostra, um elétron é arrancado da camada de valência e promovido à banda de condução. Os portadores gerados nessa transição passam então a interagir com a rede através de decaimentos não-radiativos dentro da própria banda, até relaxarem liberando o excesso de energia através da emissão de fônons e atingindo o fundo da banda de

FIGURA 6 - Diagrama de Fotoluminescência



Fonte: Adaptado da referência [30]. Representação esquemática do processo de fotoluminescência em um semiconductor de *gap* direto. Recombinação para energia de excitação maior do que a energia do *gap*.

condução (elétrons) ou o topo da banda de valência (buracos). Neste ponto, os pares de portadores se recombinam emitindo um fóton com energia equivalente ao *gap* do material. Ocorre também que – como descrito anteriormente – podem haver estados disponíveis entre as bandas de valência e condução do material. Esses estados podem ser decorrentes, por exemplo, da presença de defeitos na rede. Um elétron excitado pode ser aprisionado por potenciais relacionados a esses estados e, ao sofrer a recombinação, a energia do fóton liberado corresponde à diferença entre o estado localizado em questão e o topo da banda de valência. O processo físico envolvido na fotoluminescência é mais complicado do que o da absorção porque a geração de luz por luminescência está ligada à energia de mecanismos de relaxação

no sólido. O formato do espectro de emissão é afetado pela distribuição térmica de elétrons e buracos dentro das bandas [26]. São exemplos de possíveis transições radiativas a transição banda-a-banda, recombinações excitônicas (recombinação em um éxciton formado pela atração coulombiana entre o buraco e elétron) ou envolvendo níveis de impurezas [22].

A emissão radiativa não é a única forma do elétron modificar a energia do seu entorno. A partir da mudança de momento, essa partícula pode interagir com os íons, deformando a rede e seus modos vibracionais. Ele pode, por exemplo, perder sua energia em forma de calor emitindo fônons ou transferir sua energia para impurezas ou defeitos (armadilhas). Se esses processos de relaxação ocorrem numa escala de tempo mais rápida do que a transição radiativa, um número muito pequeno de fótons é emitido [26]. A dinâmica desses mecanismos define a eficiência óptica do material em questão. No caso do GaPN, a incorporação do nitrogênio transforma o *gap* de banda de indireto para pseudo-direto, melhorando significativamente as propriedades ópticas deste material [24]. Ocorre também que a redução do *gap* de banda relacionada à inserção do nitrogênio tem um efeito expressivo na intensidade da PL. A depender da concentração de N, outras contribuições tornam-se também importantes para a PL, tais como defeitos (N intersticial, vacâncias de Ga, Ga intersticial e *anti-sites* de P) que são naturalmente incorporados no crescimento desses materiais. As imperfeições do material modificam consideravelmente os espectros da PL resultando em efeitos de localização de éxcitons responsáveis pela observação de curvas do tipo “s” na dependência da posição de pico de PL com a temperatura. Tal efeito é usualmente observado em nitretos diluídos diversos<sup>5</sup> [27].

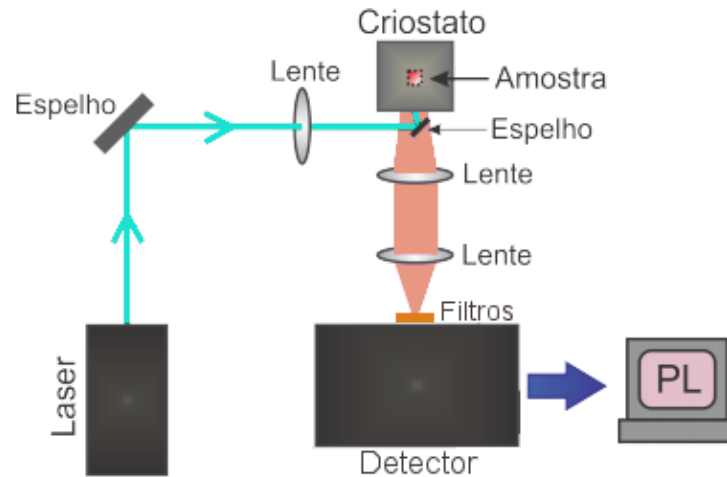
### 3.1.1. Espectroscopia de Fotoluminescência

A FIGURA 8 ilustra o sistema experimental utilizado para medidas de fotoluminescência. A amostra é inserida em um criostato no qual é possível variar a temperatura num intervalo aproximado de 10K a 300K.

---

<sup>5</sup> O comportamento das curvas tipo “s” será discutido no capítulo de apresentação dos resultados.

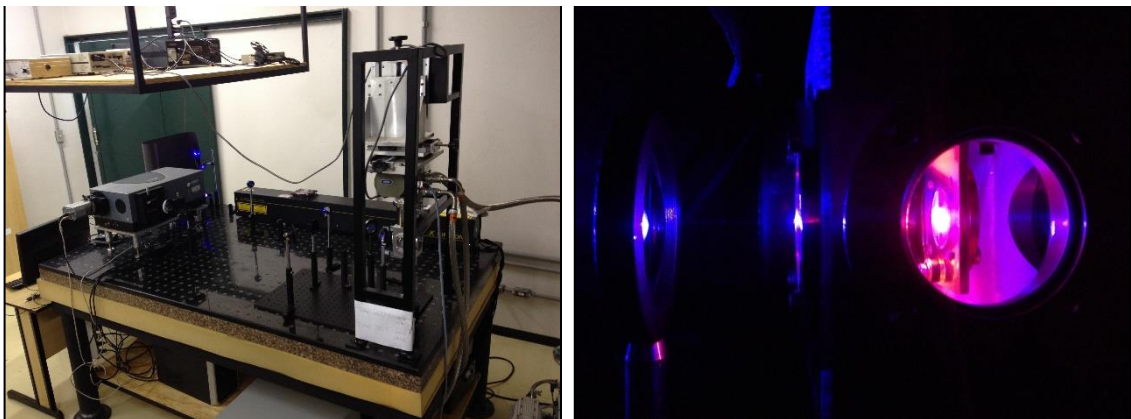
FIGURA 8 - Montagem Experimental (Fotoluminescência)



Fonte: Produção da própria autora. Representação esquemática simplificada da montagem experimental para fotoluminescência.

Para medidas em nossas amostras, foram utilizados lasers de Hélio-Cádmio (de comprimento de onda 442 nm) ou um laser de Argônio (comprimento de onda 488 nm). O feixe de laser é focalizado na amostra através de lentes e espelhos a fim de excitar os portadores. A fotoluminescência é então coletada a um espectrômetro, por sua vez acoplado a um detector, enquanto é o experimento controlado por um software de aquisição. Para garantir que o sinal observado corresponde à fotoluminescência da amostra, foram utilizados filtros passa-alta na entrada do espectrômetro, com o intuito de impedir a passagem de luz com comprimentos de

FIGURA 7 - Fotografias da montagem óptica e do sinal visível de fotoluminescência.



Fonte: Produção da própria autora. À esquerda mesa óptica utilizada nas medidas de PL. À direita, amostra luminescente no criostato, durante as medidas.

onda abaixo de um determinado valor. Foram realizadas medidas em função da potência, da temperatura e à temperatura ambiente. Acima (FIGURA 7), as fotografias que exibem, à esquerda a mesa óptica utilizada e, à direita, o forte sinal de fotoluminescência.

### 3.1.2. Espectroscopia de Excitação da Fotoluminescência

A aplicação da técnica de Espectroscopia de Excitação da Fotoluminescência (do inglês, *Photoluminescence Excitation* – PLE) consiste em variar continuamente o comprimento de onda de excitação e coletar a intensidade de luz emitida em uma frequência específica, o que torna possível o acesso a informações de emissão e absorção. É um método útil no exame da correlação entre a banda de luz absorvida e a banda de emissão de fotoluminescência, ou seja, a relação entre o processo de transferência de portadores excitados na estrutura de banda feitas a partir da variação da energia de excitação incidente na amostra a ser examinada [28].

As medidas de PLE deste trabalho foram realizadas em colaboração com o pós-doutorando Miguel Balanta em uma montagem localizada na Universidade de Campinas (UNICAMP). O dispositivo experimental é semelhante ao utilizado para medidas PL, exceto pela utilização de uma lâmpada ou laser com comprimento de onda variável como fonte de excitação ótica. Em particular, neste trabalho foi utilizada luz policromática proveniente de uma lâmpada de xenônio. Um espectrômetro seleciona comprimentos de onda específicos da lâmpada que, por sua vez, são focalizados na amostra para excitação.

Usualmente, observa-se uma diferença entre o pico da PL e o início da absorção no espectro de PLE. Essa diferença é denominada *Stokes Shift* e pode ser uma evidência da presença de desordem e defeitos na amostra, visto que estados de menor energia dominam recombinações radiativas, mas não são dominantes na absorção [29].

### 3.2. Efeito do Campo Magnético

Sob a influência de um campo magnético, os níveis de energia dos portadores em um semicondutor são modificados [29]. Neste cenário, três importantes efeitos



podem ser observados: A quantização dos níveis de energia (**Níveis de Landau**), variação da energia desses níveis conforme a variação do campo (**Deslocamento Diamagnético**) e a quebra de degenerescência dos níveis relacionada ao spin (**Efeito Zeeman**) [29] [25] [30] [31] [22].

Visto que, na presença de um campo magnético  $\vec{B}$ , um portador livre pode executar um movimento ciclotrônico [32], uma consequência importante da observação da influência de  $\vec{B}$  sob o ponto de vista da mecânica quântica é a quantização das órbitas deste portador [31]. A solução da equação de Schroedinger para um sistema desse tipo leva às soluções das órbitas possíveis – ou níveis de Landau – cujas auto-energias são do tipo [33]:

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega_c \quad (3.1)$$

onde os índices de Landau “ $n$ ” podem assumir os valores  $n = 1,2,3 \dots$  e  $\omega_c = eB/m^*$  é a frequência ciclotrônica da trajetória do portador. Visto também que o spin desses portadores pode precessionar em torno do campo magnético de diferentes formas para cada grau de spin, ocorre a quebra da degenerescência nos níveis de energia, dando origem ao efeito Zeeman [29]. Neste contexto, para estruturas excitônicas o tratamento do par elétron-buraco enquanto modelo hidrogenóide permite relacionar ao hamiltoniano do sistema as seguintes contribuições perturbativas [34] [35] [36]:

$$H_{sistema} = H_0 + H_1 + H_2 \quad (3.2)$$

cujos termos podem ser descritos como:

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} \quad (3.3)$$

$$H_1 = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \cdot \vec{L} \quad (3.4)$$

$$H_2 = \frac{e^2 \vec{B}^2}{8m_e} \vec{R}_\perp^2 \quad (3.5)$$

Dentre estes,  $H_0$  é o hamiltoniano para um modelo hidrogenóide na ausência de campo magnético e  $m_e$  é a massa do elétron. O termo perturbativo  $H_1$  é atribuído ao

efeito Zeeman. Na expressão,  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr,  $\vec{B}$  é o campo magnético e  $\vec{L}$  é o momento angular. Este termo surge da interação entre o campo magnético aplicado e o campo interno proveniente do acoplamento spin-órbita [30], que quebra a degenerescência de spin, separando os níveis por uma diferença de energia de aproximadamente:

expressão na qual observa-se o fator  $g$  de Landè. O termo  $H_2$  por sua vez é

$$E_1 = -\mu_B g m_j B \quad (3.6)$$

usualmente chamado de Deslocamento Diamagnético e está relacionado à extensão espacial dos éxcitons e com a interação coulombiana entre elétrons e buracos [29] [32] [37]. A sua contribuição de energia pode ser escrita como:

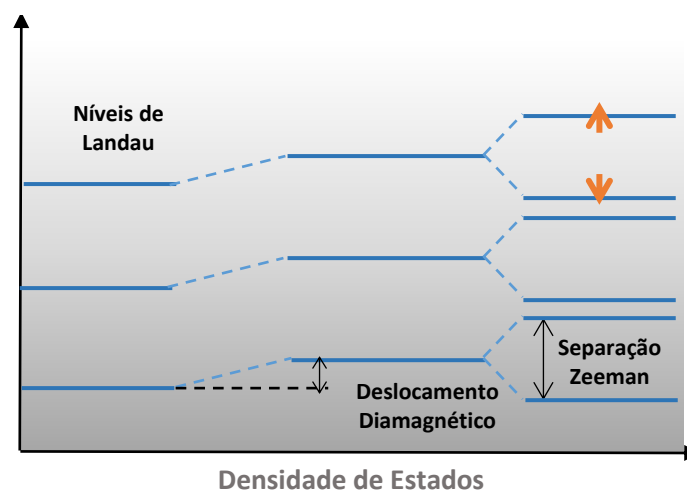
$$E_2 = \frac{e^2 B^2}{8m_e} \langle \rho^2 \rangle = \alpha B^2 \quad (3.7)$$

na qual  $\alpha$  é o chamado *coeficiente diamagnético*. Um diagrama esquemático dos níveis de energia pode ser observado na FIGURA 9.

As transições ópticas que envolvem emissões de fótons de energia  $E = \hbar \nu$  ocorrem segundo as seguintes regras de seleção:

$$\Delta J = \pm 1 \longrightarrow \Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (3.8)$$

FIGURA 9 - Diagrama de níveis de energia



Fonte: Adaptado da referência [30]. Representação dos Níveis de Landau, Efeito Zeeman e Deslocamento Diamagnético.

as transições relacionadas a  $\Delta m = \pm 1$  correspondem à emissão de luz polarizada nas direções perpendiculares ao campo aplicado, enquanto  $\Delta m = 0$  corresponde às emissões paralelas à direção do campo. Para essas últimas, os níveis de energia podem variar com o campo devido ao termo diamagnético segundo  $B^2$ . O comportamento dos picos também reflete o grau de localização dos éxcitons no material [37].

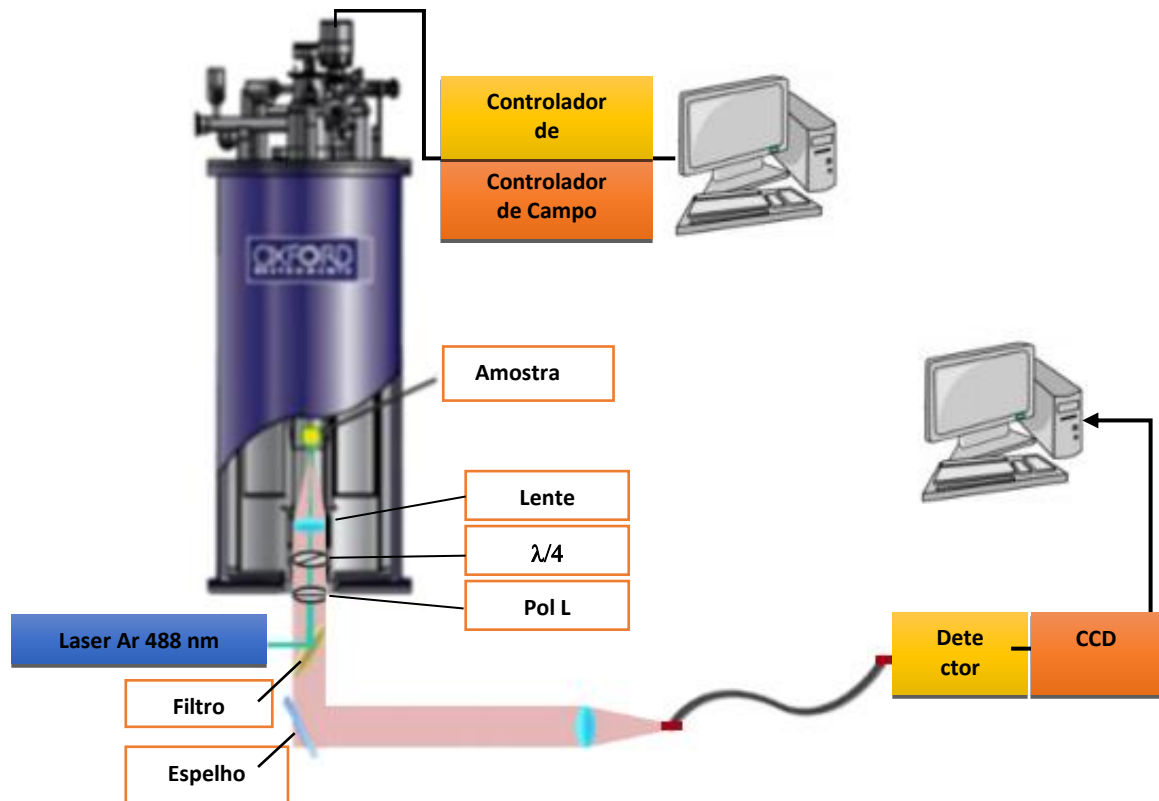
### 3.2.1. Espectroscopia de Magneto-Fotoluminescência

A Magneto-fotoluminescência é a medida de fotoluminescência sob a influência de um campo magnético. A aplicação deste campo amplia as possibilidades de caracterização do material fornecendo, por exemplo, informações relacionadas ao deslocamento diamagnético ou à quebra da degenerescência de spin.

As medidas de Magneto-PL foram realizadas em colaboração com o pós-graduando Miguel Balanta em montagem alocada na Universidade de Campinas (UNICAMP). A montagem deste experimento consiste em um magneto-criostato onde é inserida a amostra e cujo campo aplicado pode variar de 0T a 15T. A temperatura pode ser ajustada entre 2K e 300K e o comprimento de onda utilizado na excitação corresponde a 488 nm e é direcionado para a amostra via lentes e espelhos na configuração de Faraday (campo magnético perpendicular as interfaces), enquanto o sinal da fotoluminescência é direcionado ao sistema espectrômetro acoplado a detector (Andor), via fibra óptica. A FIGURA 10 exibe uma ilustração simplificada da montagem para magneto-fotoluminescência.

Para medidas de fotoluminescência resolvida em polarização, foram utilizados um polarizador linear e uma placa de quarto de onda ( $\lambda/4$ ), que consiste num cristal com dois índices de refração distintos e é responsável por introduzir uma diferença de fase, possibilitando a coleta de luz polarizada à esquerda ( $\sigma^-$ ) e à direita ( $\sigma^+$ ).

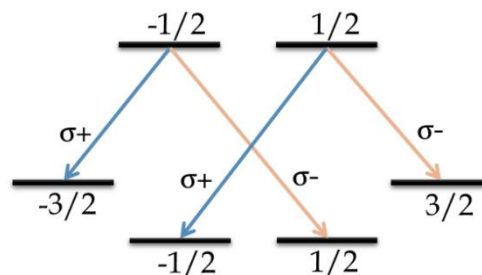
FIGURA 10 - Representação da montagem de Magneto-PL



Fonte: Produção da própria autora.

Num *bulk* semiconductor as bandas de buracos leves e pesados são degeneradas no ponto  $\Gamma$  e regras de seleção se aplicam, neste caso, a todas as direções de emissão, As transições entre os estados devem obedecer à conservação do momento, que dão origem à essas regras, como mostra o diagrama na FIGURA 11.

FIGURA 11 - Diagrama de regras de seleção para um bulk semiconductor direto



Fonte: Adaptado da referência [30]. Transições para as quais  $\Delta m_j = +1$  e  $\Delta m_j = -1$  resultam na emissão de fótons polarizados circularmente com helicidade negativa ( $\sigma^-$ ) ou positiva ( $\sigma^+$ ). As transições envolvendo buracos pesados são três vezes mais prováveis que as que envolvem buracos leves [61].

Essas regras permitem medir a polarização de spin em algumas estruturas semicondutoras do tipo III-V a partir do grau de polarização circular da luz definida por:

$$P_{circ} = \frac{I(\sigma^+) - I(\sigma^-)}{I(\sigma^+) + I(\sigma^-)} \quad ((3.9))$$

Onde  $I(\sigma^\pm)$  é a intensidade integrada de luz polarizada circularmente (à esquerda ou à direita). Isso depende da extensão de qualquer estado misturado de buracos leves e pesados [38].

### 3.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman baseia-se no espalhamento de um feixe de luz monocromático ao incidir sobre uma amostra e na posterior análise da diferença entre energia incidente e espalhada.

Num processo Raman, o feixe de fótons com energia  $\hbar\nu_{incidente}$  transfere parte dessa energia para a rede através da interação entre as ondas eletromagnéticas incidentes e os níveis de energia vibracionais da amostra. A parte doada para a rede, cria um fônon, ou seja, uma nova vibração com energia  $\hbar\omega$ . Posteriormente, o elétron se recombina radiativamente com buraco criado na excitação, emitindo um fóton de energia  $\hbar\nu_{final}$ . Pela conservação da energia em processos físicos, temos que  $\hbar\nu_{incidente} = \hbar\nu_{final} + \hbar\omega$ . Deste modo é possível obter um espectro relativo da perda de energia dos elétrons excitados para a rede.

Além disso, para um processo físico, também é necessário que haja a conservação do momento das partículas envolvidas. Visto que os fótons têm altíssima velocidade e massa muito pequena, é plausível dizer que a quantidade de movimento dessas partículas é muito baixa. Sendo assim, a conservação implica que o momento do fônon gerado também seja próximo de zero, de modo que o processo Raman envolve apenas fônons muito próximos do centro da primeira zona de Brillouin.

A luz incidente ilumina a amostra na direção perpendicular ao plano cristalográfico de modo que, segundo a regra de seleção Raman o campo elétrico da luz não excita modos transversais ópticos. Entretanto, efeitos de desordem estrutural resultam no surgimento de picos em regiões, a princípio, proibidas. Tendo como base

as informações de dispersão de um material base, bem como as frequências típicas para os modos transversais ópticos (TO) e acústicos (TA), longitudinais ópticos (LO) e acústicos (LA), é possível inferir acerca de possíveis desordens na rede observando mudanças nos picos típicos ou no surgimento de novos picos. O espalhamento Raman é um dos mais importantes métodos utilizados na obtenção de informações sobre os estados vibracionais e a presença de regiões de interface desordenadas e de stress na superfície do material influenciam sensivelmente o espalhamento Raman [39]. Sendo assim, informações sobre influência das composições no material podem ser obtidas observando o comportamento da desordem no espectro Raman.

Neste trabalho, as medidas foram obtidas em colaboração com o professor Dr. Ariano Rodrigues do Departamento de Física da UFSCar, num arranjo experimental usando um Micro-Raman Jobin-Yvon onde luz de 514,5 nm incide perpendicularmente sobre o plano de crescimento da amostra à temperatura ambiente. Com o auxílio de um software é feito o cálculo da diferença entre o comprimento de onda da luz incidente e da luz refletida, gerando o espectro composto pela frequência dos fônons próximos ao centro da primeira zona de Brillouin.

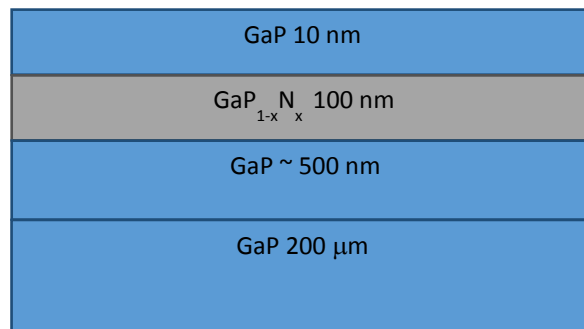
### **3.4. Descrição das Amostras**

A demanda por materiais com espessuras controladas e muito pequenas (da ordem de nanômetros) impulsionou o desenvolvimento de técnicas de crescimento sofisticadas, como a Epitaxia por Feixe Molecular (do inglês, MBE – *Molecular Beam Epitaxy*), onde os materiais são crescidos em uma câmara de ultravácuo com controles diferentes de temperatura para cada elemento inserido, bem como sua taxa de evaporação, o que permite um controle preciso da quantidade de material depositado em finas camadas [22].

Nas amostras deste trabalho, camadas de GaPN/GaP foram crescidas por Solid Source Molecular Beam Epitaxy (SSMBE). Dentre as diferentes possibilidades de crescimento deste material, a fim de estudar os efeitos da concentração no *bulk*, uma camada de 100 nm de espessura é crescida a 580°C seguida por uma camada de 100 nm de GaPN a 480°C. Por fim, uma camada selante de GaP é crescida em cima das anteriores. O nitrogênio no GaPN é controlado pela temperatura de crescimento, taxa de crescimento pressão equivalente do feixe de fósforos e pelos parâmetros da célula de plasma do nitrogênio (fluxo de N<sub>2</sub>, potência RF e a abertura

da válvula) [15]. As amostras são provenientes de uma colaboração entre a Universidade Federal de São Carlos e o Instituto de Ciências Aplicadas de Rennes, na França. Neste trabalho encontram-se os resultados obtidos para quatro amostras com concentrações nominais de nitrogênio equivalentes a 1%, 1.4%, 2.1% e 2.7% e outros quatro exemplares do mesmo grupo após tratamento térmico, totalizando oito amostras. Uma representação das camadas encontra-se abaixo. Os filmes de  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  foram crescidos a 480 °C a uma taxa de crescimento de 0.5 ML/s e pressão do feixe molecular da célula igual a 10 para  $x=1$  e 26 para as demais amostras. As amostras com tratamento térmico foram levadas a 800 °C por 5 minutos.

FIGURA 12 - Representação esquemática do bulk de GaPN.



Fonte: Produção da própria autora.

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS – CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE GaPN NO REGIME DE NITRETOS DILUIDOS

Neste trabalho realizamos um estudo sistemático das propriedades óticas de filmes epitaxiais de GaPN com diferentes concentrações de N. Em particular, realizamos medidas de fotoluminescência, espectroscopia de excitação da fotoluminescência, espectroscopia Raman e magneto-fotoluminescência em altos campos magnéticos. Foi também investigado o efeito do tratamento térmico nessas amostras. A seguir apresentamos os principais resultados obtidos.

Como visto em capítulos anteriores, o GaPN é um material de interessante aplicação, vistas as possibilidades de integração com o silício. A fim de compreender as propriedades óticas deste material, foram realizados estudos em função da concentração de nitrogênio, potência de excitação e temperatura. Como exposto anteriormente, a partir de uma dada concentração, a incorporação do nitrogênio ao GaP caracteriza esta liga como um nitreto diluído<sup>6</sup> e nas discussões a seguir, estão expostas algumas características intrínsecas deste material. Neste trabalho, foram estudadas amostras sob este regime com concentrações de nitrogênio iguais a 1.0%, 1.4%, 2.1% e 2.7%, crescidas e fornecidas por colaboradores da Universidade de Rennes, na França.

### 4.1. Estudos à Temperatura Ambiente

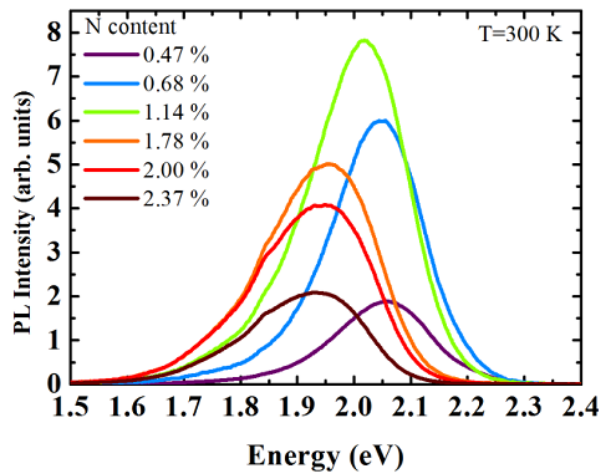
Com respeito às propriedades óticas e eletrônicas do GaPN a inserção do nitrogênio no regime de nitretos diluídos tem duas principais consequências: o surgimento de estados fortemente localizados e a modificação do *gap* de banda do material hospedeiro [4]. As primeiras figuras desta seção são parte de um estudo preliminar realizado pelos crescedores das amostras [15] e estão aqui expostas a fim de dar início às discussões desta dissertação. A FIGURA 14 apresenta os espectros de PL de filmes de GaPN com concentrações de nitrogênio variando de 0.47% a 2.37% tomados à temperatura ambiente (300 K), onde possível observar que o aumento da concentração de nitrogênio promove um *red shift* nas posições de pico. Há também uma diferença na intensidade da emissão, que aumenta até uma dada concentração – aproximadamente 1.14% – e volta a cair para concentrações maiores.

---

<sup>6</sup> Como visto no capítulo teórico.



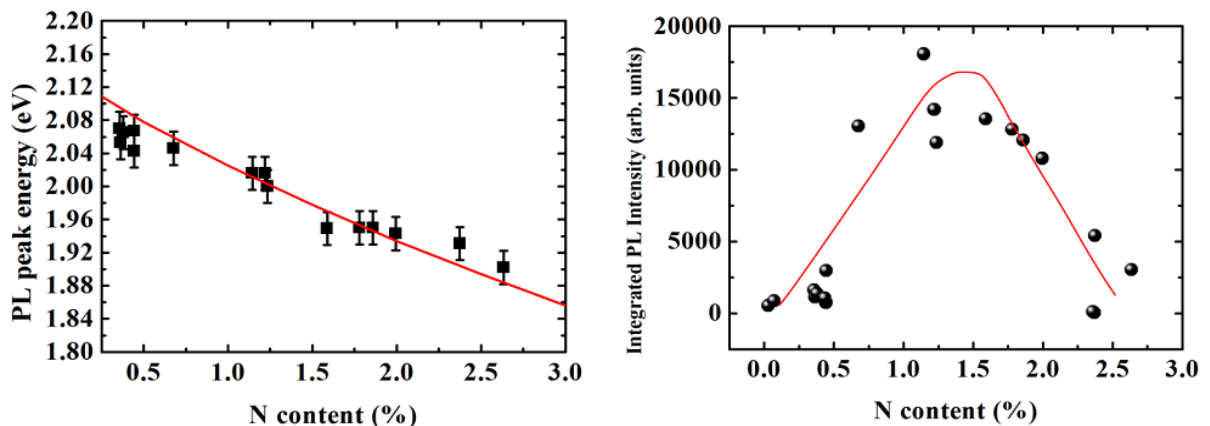
FIGURA 13 - Espectro de PL do GaPN a diferentes concentrações.



Fonte: Referência [15]. Espectros de Fotoluminescência para amostras de GaPN à temperatura ambiente obtidos com densidade de excitação de aproximadamente  $80 \text{ W/cm}^2$ .

O comportamento resultante da variação da concentração de nitrogênio – tanto em termos de posições de pico, quanto em intensidade da emissão da PL – estão expostos na FIGURA 14 e reafirmam as tendências levantadas pelos estudos teóricos relacionados aos nitretos diluídos.

FIGURA 14 – Posições de pico e intensidades integradas dos espectros de PL

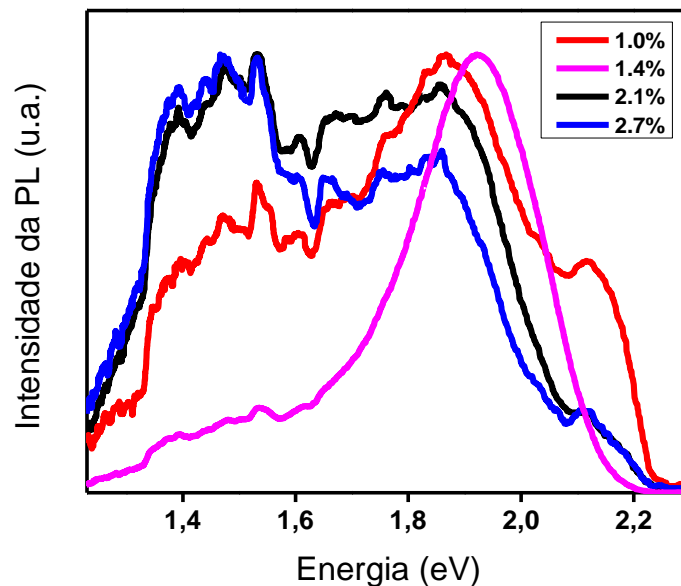


Fonte: Referência [15] À esquerda posições de pico em função da concentração de N. À direita, Intensidade da emissão em função da concentração de N. Dados da referência provenientes dos espectros exibidos na FIGURA 13.

Com o intuito de analisar mais profundamente os efeitos da inserção de nitrogênio em ligas de GaP, iniciamos o estudo aqui apresentado analisando o

comportamento dos espectros de fotoluminescência em função da concentração à temperatura ambiente para amostras de GaPN com concentrações de nitrogênio iguais a 1.0%, 1.4%, 2.1% e 2.7%. A FIGURA 15 mostra os espectros normalizados de fotoluminescência obtidos com uma fonte de excitação (laser de hélio-cádmio de comprimento de onda igual a 442 nm) com potência de aproximadamente 50 mW a temperatura ambiente.

FIGURA 15 - Espectros de PL à temperatura ambiente.



Fonte: Produção da própria autora. Espectros de Fotoluminescência das amostras com diferentes concentrações de N à temperatura ambiente (300K) e potência de excitação de aproximadamente 50 mW.

Uma primeira característica a ser observada é a região onde se encontram os picos de energia. A emissão máxima dos espectros da figura (em torno de 1.8 eV) exibe um valor consideravelmente abaixo do *gap* de banda da liga hospedeira – o GaP – que é de 2.26 eV à temperatura ambiente<sup>7</sup> [40]. É sabido que o máximo da emissão usualmente não coincide com o *gap* de banda do material, mas seus valores estão próximos e, mesmo em materiais cujo o *Stokes Shift* é grande (da ordem de 200 meV, como para os nitretos em questão), é possível interpretar este resultado como um

<sup>7</sup> O *gap* de 2.26 eV se refere ao *gap* de caráter indireto do material. Seu *gap* direto é de 2.78 eV, que ainda é superior ao *gap* do ponto L da banda de condução, que é de 2.60 eV.

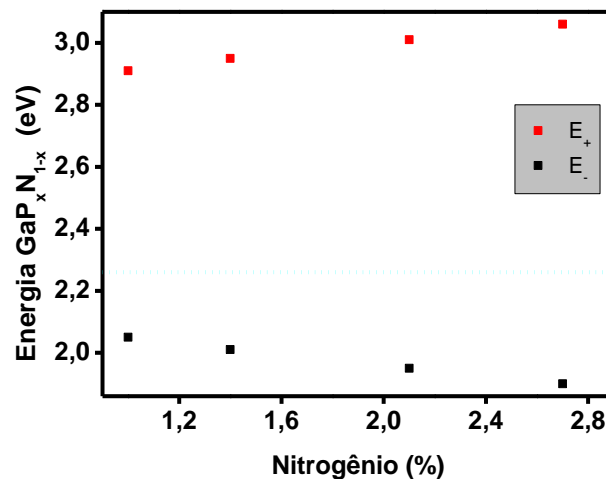
primeiro indício da redução do *gap* de banda devido à inserção do nitrogênio. Isso é esperado visto que, segundo os modelos teóricos apresentados, a interação entre os estados localizados originados pelo nitrogênio e a banda de condução gera uma abertura nos níveis de energia desta banda, e causa a diminuição do *gap*<sup>8</sup>.

A partir do modelo BAC [21] apresentado na fundamentação teórica deste trabalho, foram calculados os *gaps* de banda para as amostras estudadas a partir da equação (0.1)

$$E_{\pm} = E_N + E_M \pm [(E_M - E_N)^2 + 4C^2x]^{1/2} \quad [4.1]$$

onde,  $E_M = 2.78$  eV,  $E_N = 2.18$  eV e  $C = 3,05$  eV são valores extraídos das referências [41] e [8] e  $x$  é a concentração de nitrogênio na amostra. Os valores obtidos para as energias dos *gaps*  $E_{\pm}$  estão expostas na FIGURA 16 e, conforme previsto, as energias  $E_-$  assumem valores menores para maiores concentrações de nitrogênio, diminuindo o *gap* de banda no material.

FIGURA 16 - Energias do *gap* calculadas com o modelo BAC.



Fonte: Produção da própria autora. Valores do *gap* das amostras estudadas calculados a partir do modelo BAC. A linha azul indica o nível de energia introduzido pelo nitrogênio.

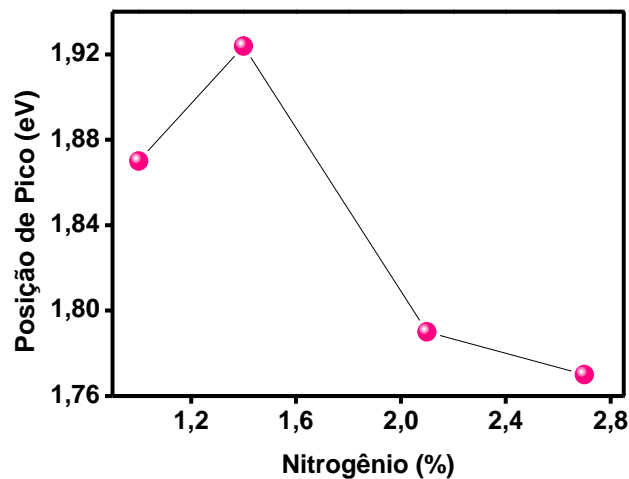
A quantidade de nitrogênio não pode, entretanto, crescer indefinidamente. A incorporação é um desafio para o crescimento e a partir de certo ponto, pode ocorrer

<sup>8</sup> Como visto no capítulo de Fundamentação Teórica desta dissertação.

a separação de fase no material. A fim de submeter a teste a previsão teórica de que este material passaria a ser um semimetal para N=16% o estudo de Bi e Tu [42] afirma que é possível obter esta concentração sem separação de fase<sup>9</sup>, entretanto a qualidade óptica permanece sensível à porcentagem de nitrogênio, atingindo um máximo de eficiência a uma dada concentração.

Recorrente nos resultados deste trabalho, um comportamento fortemente relacionado à composição da liga é o deslocamento dos picos para menores energias (*red shift*) com o aumento da concentração de nitrogênio. Nos espectros da FIGURA 15, bem como nas posições de pico expostas na FIGURA 17 podemos observar que esta característica é majoritariamente reproduzida.

FIGURA 17 - Posições de pico à 300 K.



Fonte: Produção da própria autora. Posições de pico à temperatura ambiente em função da concentração para as amostras estudadas.

Este resultado decorre do efeito de redução do *gap* de banda [15] relacionado ao forte acoplamento entre os estados N-localizados e a banda de condução [43] – um efeito característico dos nitretos diluídos. Ao passo que a concentração de nitrogênio aumenta, aumenta também a perturbação nos estados de condução da liga hospedeira e estes se deslocam para menores energias.

Nos espectros de fotoluminescência observados, os picos correspondem a sinais relativos a mais de um tipo de emissão. Essa composição do espectro pode ser

<sup>9</sup> O estudo também mostra que o material permanece como um semicondutor.

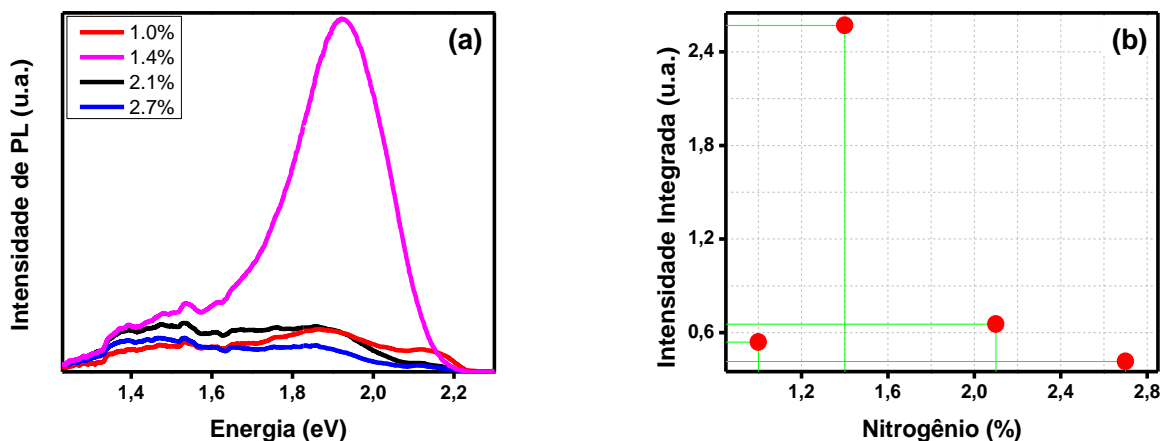
a causa do comportamento inesperado da amostra com N=1.4%. Estudos mais detalhados sobre o *gap* de banda deste material serão expostos em seções posteriores.

A diferença na intensidade também foi observada nas medidas à temperatura ambiente realizadas neste trabalho, como mostra a

FIGURA 18. Como visto anteriormente, a intensidade da emissão aumenta até uma dada concentração de nitrogênio e passa a cair a partir daí. A intensidade da emissão da PL está diretamente ligada à qualidade óptica da amostra que, por sua vez, está relacionada às condições de crescimento [4]. Visto que cada concentração a ser obtida exige diferentes condições de crescimento é natural que as amostras apresentem qualidades ópticas distintas, entretanto o estudo em conjunto dessas amostras fornece indícios da física a ser compreendida neste material. A

FIGURA 18 mostra a relação entre a intensidade da PL e a concentração de nitrogênio.

FIGURA 18 - Intensidades absoluta e integrada dos espectros de PL



Fonte: Produção da própria autora. Em (a), espectros de fotoluminescência não normalizados à temperatura ambiente, nos quais é possível observar os diferentes formatos, banda e intensidade. Em (b) Intensidades integradas dos espectros de (a) em função da concentração.

Os valores das intensidades integradas dos espectros de fotoluminescência em função da concentração também exibem um comportamento que segue a tendência da forte correlação entre a concentração de nitrogênio e intensidade integrada da PL, estando de acordo com o encontrado na literatura [15] e é provável que o mesmo esteja relacionado à qualidade estrutural da amostra e às condições de

crescimento necessárias à incorporação do nitrogênio. Isso por que, com o aumento da concentração os níveis de energia do nitrogênio se acoplam mais fortemente ao fundo da banda de condução do GaP, aumentando a eficiência da recombinação. Essa eficiência diminui a partir de 1.5% [15]. Isso ocorre por que a incorporação do N também incorpora defeitos não-radiativos à camada [19] [15]. Um outro fator que contribui amplamente para a diminuição da eficiência são os deslocamentos que ocorrem para aliviar o stress nas camadas de GaPN devido ao “descasamento” com o substrato de GaP [19]. A partir de uma dada concentração, as propriedades ópticas da camada de GaPN podem ser severamente deterioradas.

Ao longo dos estudos desta dissertação a amostra com N=1.4% apresentou características que indicam menor presença de defeitos e, portanto, melhor qualidade óptica sendo o seu espectro consideravelmente mais intenso do que os das demais amostras. É possível também observar que mesmo os espectros menos ruidosos apresentam picos assimétricos com caudas que se estendem pelas regiões de menor energia. Apesar de não ser inerente dos nitretos diluídos, essa característica é mais pronunciada nessa classe de materiais, dada a forte dependência com a composição da liga [15]. A assimetria é mais evidente a baixas temperaturas e será discutida em detalhes na apresentação de estudos subsequentes, em condições mais adequadas à sua observação.

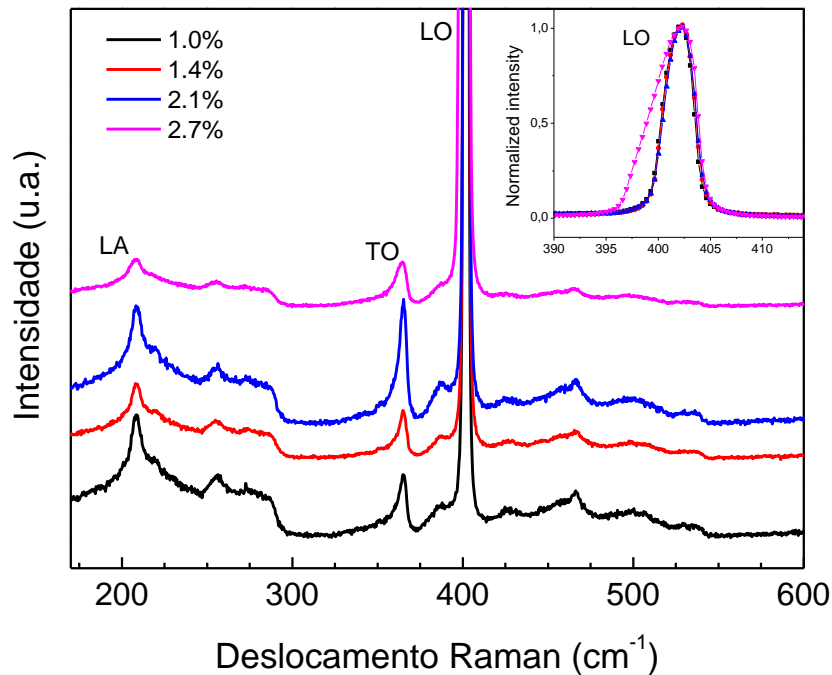
#### 4.1.1. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman fornece informações estruturais sobre o material analisado. Em uma colaboração com o Prof. Dr. Ariano Rodrigues do Departamento de Física da UFSCar, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman para as amostras com N=1.0%,1.4% ,2.1% e 2.7%. No processo de espalhamento Raman de primeira ordem, a criação ou destruição de um único fônon não é tão forte e não obscurece o espectro de dois fônons. O processo estabelece as energias dos ramos longitudinais e transversais ópticos no centro da primeira zona de Brillouin [44]. Diferentes larguras de linha no espectro Raman que fônons longitudinais ópticos descrevem diferentes comprimentos de localização [45].

Nos espectros da FIGURA 19 é possível observar os picos referentes aos modos transversais ópticos (TO) e longitudinais ópticos (LO) em  $365\text{ cm}^{-1}$  e  $402\text{ cm}^{-1}$

respectivamente, além das contribuições do ramo acústico (LA) e do pico largo de densidade de estados. Em frequências mais altas, nota-se também a contribuição dos fônons de segunda ordem (por volta de 700 e 800  $\text{cm}^{-1}$ ), bem como contribuições de composições distintas.

FIGURA 19 - Espectros Raman

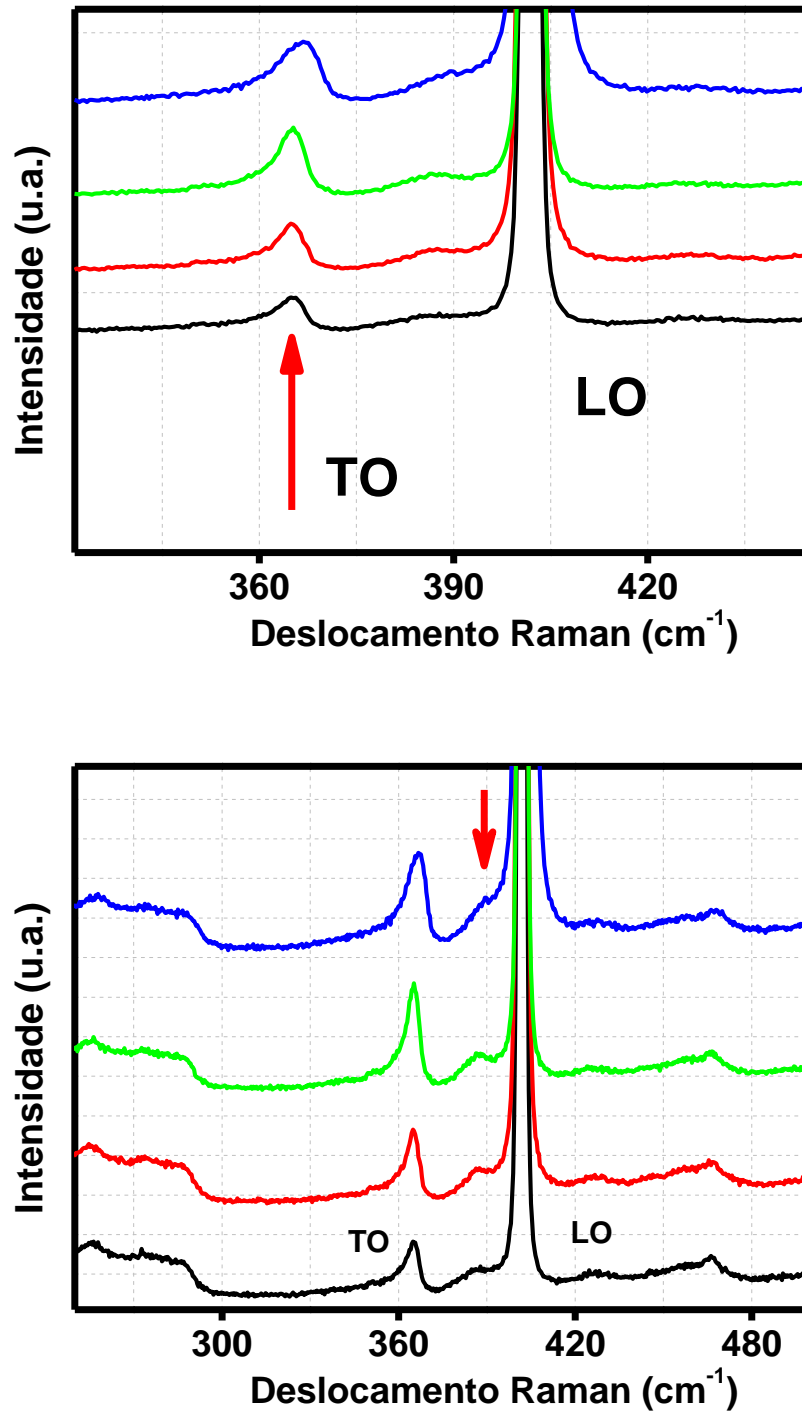


Fonte: Gráfico cedido pelo Prof. Dr. Ariano Rodrigues, DF – UFSCar, plotado a partir dos espectros obtidos em colaboração entre o Prof. E o grupo de pesquisa da própria autora. A linha rosa mostra o espectro do substrato e as demais linhas mostram os espectros para as diferentes concentrações em ordem crescente, de baixo para cima.

Não foram observados deslocamentos significativos dos picos ou alargamento dos mesmos com a mudança de concentração. Essa característica é um indício de que, para essa variação de concentrações, não ocorrem mudanças estruturais na amostra. Em 386  $\text{cm}^{-1}$  é possível observar o surgimento de uma estrutura, evidenciado com o aumento da concentração. Esse modo é reportado na literatura [46] como uma oscilação relativa ao fósforo, ativada por desordem que, por sua vez, pode ser originada pela presença de clusters de N ou distorções locais de posicionamentos de átomos na rede. A partir de 650  $\text{cm}^{-1}$  são observadas também as contribuições de segunda ordem e composições, cujas intensidades não aparentam sofrer variação com a concentração. Tanto para o pico TO quanto para o LO houve um aumento na intensidade com o aumento da concentração, o que é compatível com

o pressuposto de que o grau de desordem aumenta no sistema conforme aumenta a densidade de átomos de nitrogênio.

FIGURA 20 - Zoom dos espectros Raman.



Fonte: Produção da própria autora, a partir dos espectros obtidos em colaboração com o Prof. Dr. Ariano Rodrigues, DF – UFScar. Acima, a seta indica o aumento da intensidade dos sinais relacionados ao modo TO com o aumento da concentração. Abaixo, a definição do pico em 386 cm<sup>-1</sup>.



## 4.2. Estudos à baixas temperaturas

### 4.2.1. Espectros de Fotoluminescência de Excitação

As medidas de Fotoluminescência de Excitação foram realizadas em colaboração com pós-doutorando Miguel Balanta e o Prof. Fernando Iikawa da Unicamp (Universidade Estadual de Campinas).

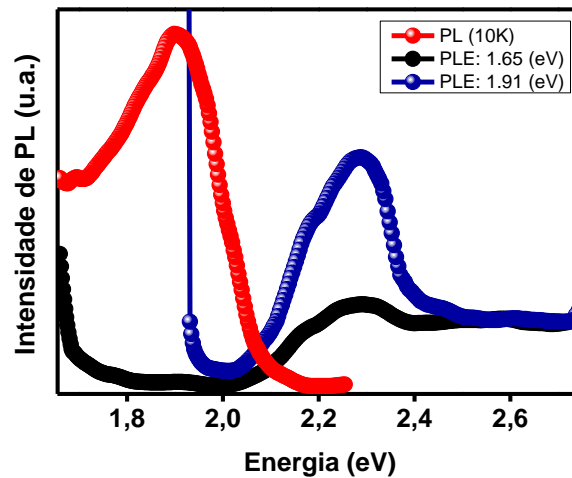
Nas medidas de Fotoluminescência de Excitação (do inglês, *Photoluminescence Excitation* – PLE), as amostras como crescidas não apresentaram sinal intenso o suficiente para obtenção do espectro, exceto a de concentração  $N=1.4\%$ , tomado à temperatura de 10K com energia de excitação sintonizada em 2.01 eV, que segue exposto na FIGURA 21.

Espectros de PLE representam a intensidade da emissão no entorno do pico da PL atribuído ao filme em função da energia do laser, ou seja, a energia de excitação é variada continuamente e observa-se a intensidade de luz emitida pela estrutura correspondente a uma energia fixa, que por sua vez corresponde a uma dada combinação. A diferença entre a energia desse pico e a energia do início da absorção no espectro de PLE é chamada de *Stoke Shift* [29]. A energia do *gap* de banda pode ser ligeiramente mais alta do que a posição do pico da PL tomado à baixas temperaturas.

O espectro de PLE é determinado principalmente por transições ópticas banda-banda entre estados estendidos, considerando que as transições radiativas ocorrem no interior dos estados localizados de N. Os portadores foto-criados capturados pelos estados localizados de N podem ser transferidos tanto para N-estados mais profundos quanto para canais não-radiativos. A transferência de energia é conhecida como mais eficiente em N-níveis superficiais, resultando na supressão dos componentes da PL a altas energias e, conseqüentemente, num *Stokes Shift* substancial entre a PL e a PLE [47].

Em uma primeira estimativa, o *Stokes Shift* foi atribuído à diferença de energia entre os máximos dos picos da PL e da PLE. Para os espectros apresentados na FIGURA 21, por exemplo, o valor do *Stokes Shift* é de aproximadamente 388,4 meV, com pico da absorção em, aproximadamente, 2.28 eV.

FIGURA 21 - Espectros de PL e PLE



Fonte: Produção da própria autora, a partir dos espectros obtidos em colaboração com o pós-doutorando Miguel Balanta, obtidos na Unicamp. Espectros de PL e PLE para a amostra com  $N=1.4\%$  tomados à 10K.

Para a amostra de  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  com ( $x = 1.4\%$ ) podem ser observados um alargamento do pico em torno de 2.05 eV no espectro da PL e um pico largo em torno de 2.32 eV no pico da PLE. No espectro de PL é possível observar uma cauda de densidade de estados que tem energia menor do que o pico de absorção [48]. Isso é consistente com o *Stokes Shift* observado na figura. Este valor é compatível com a ordem de grandeza observada na literatura para materiais relacionados – 198 (meV) para as medidas realizadas pela referência [47]. Apesar de muito alto quando comparado a amostras consideradas “de boa qualidade óptica”, é necessário considerar que as condições de crescimento dos nitretos diluídos são atípicas em função da incorporação do nitrogênio. Enquanto o crescimento de um *bulk* de GaP com boa qualidade é realizado a 600 °C, a incorporação do nitrogênio a este material crescido por MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) requer temperaturas em torno de 480 °C. A uma temperatura tão baixa ocorre degradação da qualidade do material como um todo e a fotoluminescência é afetada.

São observados também ombros devido à  $\text{NN}_1$  (2.19 eV) e um pico devido a  $\text{NN}_3$  (2.26 eV). A distância média entre os átomos de nitrogênio com ( $x = 1.4\%$ ) é de aproximadamente 7 Å, o que é muito próximo da distância entre os átomos em  $\text{NN}_3$ , que é de 6.67 Å. Isso está em concordância com o fato de que a absorção devido a  $\text{NN}_1$  e  $\text{NN}_3$  são claramente observadas.

Nas proximidades do zero absoluto, a energia do *gap* do fosfeto de gálio corresponde a aproximadamente 2.33 eV [49]. Visto que o pico da PLE nos dá informações sobre a absorção, podemos atribuir grosseiramente o valor da energia do pico – 2.28 eV – ao *gap* de banda da amostra, valor 12% maior que o *gap* calculado teoricamente no início deste capítulo (2.01 eV). Um estudo realizado por Yaguchi *et al.* [50] procurou identificar a origem da formação da banda em uma liga de GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> através da análise de espectros de PL e PLE para diferentes concentrações. O estudo concluiu que a banda surge do alargamento do pico relacionado à absorção de átomos isolados de nitrogênio. Os níveis dos átomos isolados, a partir de uma concentração, formam uma banda que interage com os estados em X<sub>1c</sub> e formam estados híbridos que compõem a nova banda de condução.

Para baixas concentrações de nitrogênio, é possível observar na PLE linhas devido a armadilhas isoeletrônicas formadas por pares ou átomos isolados de nitrogênio [51] [7]. No espectro de PL, a concentrações muito baixas, é possível observar linhas finas devido à linha A<sup>10</sup> e à clusters de nitrogênio, além das réplicas de fônons. Por outro lado, a linha A é dominante no espectro de PLE, o que mostra que os átomos de nitrogênio estão quase isolados uns dos outros a esta concentração. A esta concentração a distância média entre os átomos de N é de 30 Å. A diferença entre os espectros de PL e PLE reflete o fato de que a luminescência acontece depois que os portadores foto-excitados relaxam para estados de menor energia [50].

O surgimento de um platô no espectro de PLE entre os pontos X e  $\Gamma$  da banda do GaP pode ser contabilizado se forem consideradas mudanças induzidas pela inserção do nitrogênio na banda de valência, logo abaixo do seu máximo [16].

Visto que os estados localizados do nitrogênio formam uma banda de impureza no material estudado, e que a absorção deve ocorrer em uma banda com densidade de estados suficientemente grande para absorver fótons e excitar portadores, é possível que a absorção tenha início em um ponto anterior do espectro de PLE (e não em seu máximo, como suposto até aqui. Estudos mais aprofundados dos espectros de PLE das amostras estão sendo realizados pelo grupo de pesquisa envolvido neste trabalho.

---

<sup>10</sup> O termo “linha A” se refere ao sinal proveniente dos átomos isolados de nitrogênio.

#### 4.2.2. Efeito da Potência

A assimetria nos picos dos espectros de fotoluminescência fornece informações sobre o grau de localização nas amostras. A fim de investigar essa característica, foram tomados espectros de fotoluminescência à temperatura de aproximadamente 15K, à diferentes potências de excitação, com uma fonte de comprimento de onda igual a 488 (nm) para as amostras de GaPN com N=1.0% e 1.4% e de 442 (nm) para as amostras com N=2.1% e 2.7%, como crescidas. Alguns dos resultados obtidos estão normalizados e são exibidos na FIGURA 22.

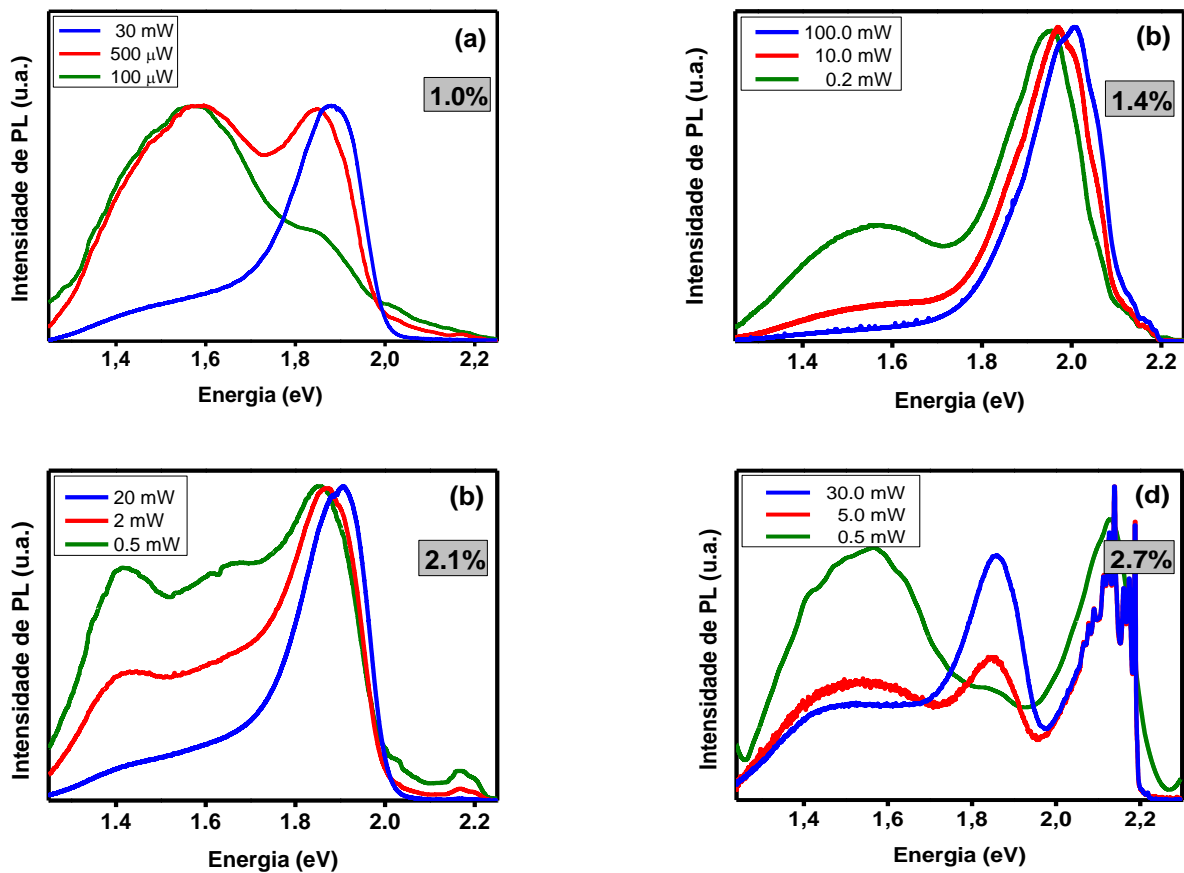
Para todas as amostras, o aumento da potência gera um deslocamento do pico para o azul (blueshift), o que pode ser atribuído à efeitos de desordem, tais como flutuações na composição da liga [15].

A baixas temperaturas, a PL é dominada por transições ópticas relacionadas a éxcitons localizados em flutuações resultantes da inserção do nitrogênio na liga, o que altera a forma do espectro<sup>11</sup>. É possível observar que, a potências mais altas, a cauda do pico principal se estende mais para a região de menor energia do que para a região de maior energia (linhas azuis, FIGURA 22). À potências mais baixas, bandas de menor energia tornam-se expressivas, indicando transições envolvendo estados localizados. Sob essas condições, a dominância deste tipo de transição se dá pelo fato de que uma potência de excitação mais baixa favorece transições de menor energia. Com o aumento da potência, uma maior quantidade de portadores é excitada, os estados de menor energia (localizados) são preenchidos preferencialmente e, depois que estes estados estão ocupados, os portadores passam a ocupar estados de maior energia (bandas) [52] [25]. Nota-se também que as concentrações de 1% (FIGURA 22, a) e 2.7% (FIGURA 22, d) apresentam espectros mais assimétricos e uma maior dependência com a potência de excitação, o que reafirma a hipótese de que essas amostras possuem mais defeitos do que as demais. Também conforme esperado, a amostra com N=1.4% (FIGURA 22, b) exibe um espectro mais simétrico e uma menor variação em sua forma com a diminuição da potência. Os picos finos presentes no espectro da amostra com N=2.7% (FIGURA 22, d) não apresentam deslocamento significativo com a variação da potência.

---

<sup>11</sup> Apesar dessa dominância, o éxciton pode também estar localizado devido a outros tipos de defeitos.

FIGURA 22 - Espectros de PL

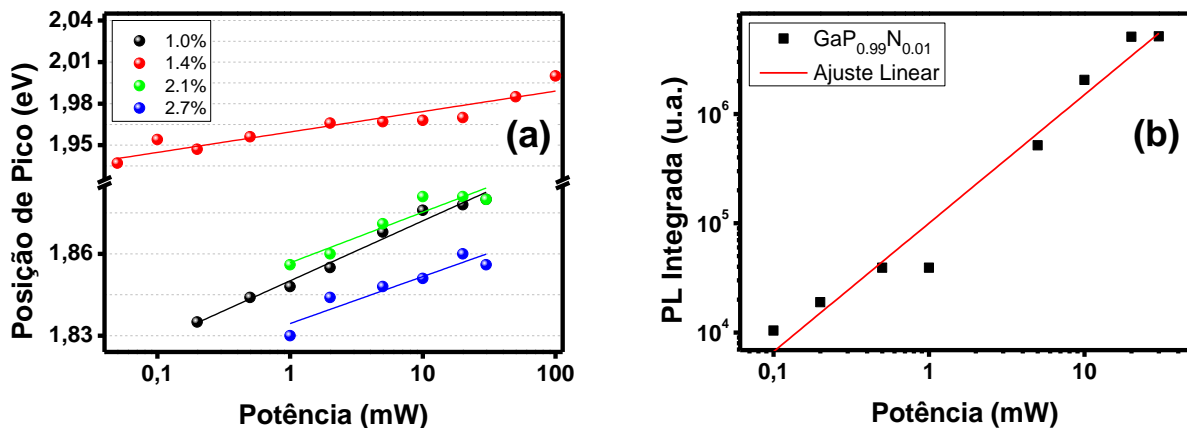


Fonte: Produção da própria autora, Espectros de Fotoluminescência para amostras de GaP com diferentes concentrações e potências de excitação. Em (a)  $N=1\%$ , em (b)  $N=1.4\%$  em (c)  $N=2.1\%$  e em (d)  $N=2.7\%$

A FIGURA 23 (a) exibe de um modo mais sistemático o deslocamento dos picos com o aumento da potência para as amostras, evidenciando blueshift para todos os pontos obtidos. A FIGURA 22 (b) mostra um ajuste linear para as intensidades integradas dos espectros de PL para a amostra  $\text{GaP}_{0.99}\text{N}_{0.01}$ , revelando também o caráter logarítmico da variação com a potência. Estes comportamentos deste estão relacionados à competição das recombinações excitônicas através de canais radiativos e não radiativos ou ainda pela localização de portadores. À baixas temperaturas, os éxcitons tendem a ser localizados e não podem alcançar centros de recombinação não radiativa [53]. Com o preenchimento gradual dos estados de menor energia, resultantes de centros localizados. Espera-se que recombinações radiativas sejam o mecanismo dominante responsável pela PL em todo o intervalo de potências [15]. De fato, a saturação dos estados localizados leva a recombinações adicionais

entre as inflexões das bandas e as recombinações passam a ser predominantemente radiativas, enquanto a intensidade integrada da PL se torna função linear da potência [53].

FIGURA 23 - Comportamento das posições de pico com a potência.



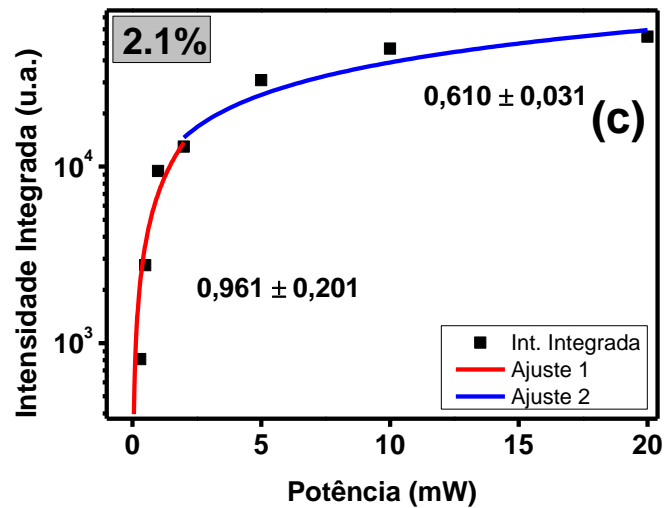
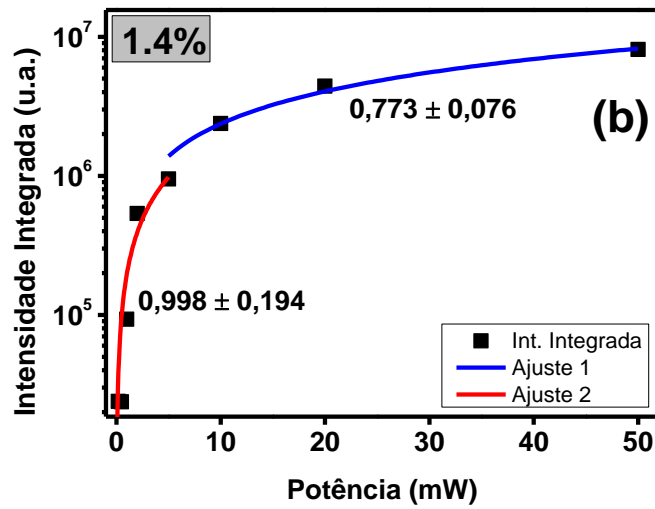
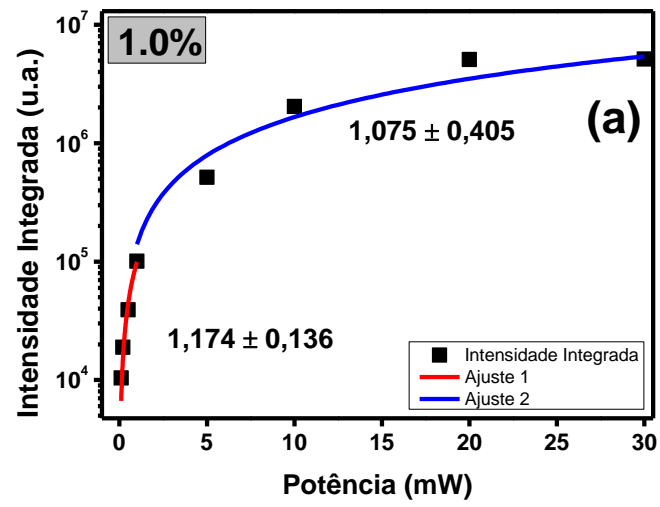
Fonte: Produção da própria autora, Em (a), posições de Pico das amostras de GaPN como crescida à diferentes potências de excitação e fitting do comportamento logarítmico do blueshift com o aumento da potência. Em (b), comportamento logarítmico das intensidades integradas de PL para a amostra com N=1%.

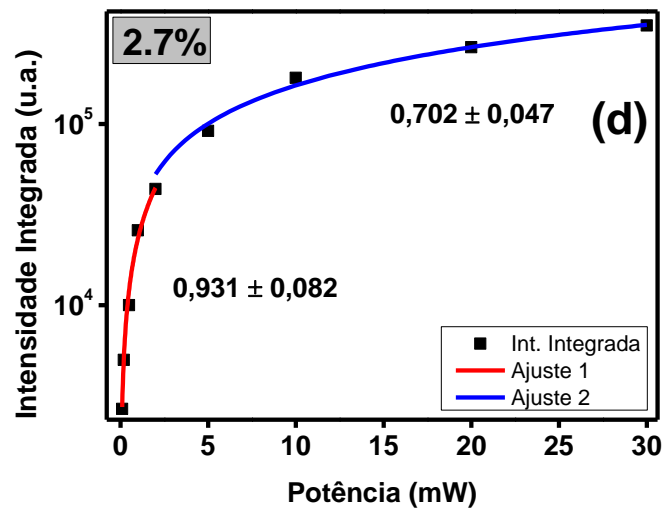
As imagens na FIGURA 23 exibem os gráficos de PL integrada versus potência para as amostras como crescidas. Foram realizados ajustes baseados no trabalho da referência [54], a fim de inferir sobre a origem das transições nos espectros. O “fitting” realizado utiliza a Lei das Potências, conforme a equação [4.2]:

$$I_{PL}(P) = \beta P^k \quad [4.2]$$

Na expressão,  $I_{PL}$  é a intensidade da PL integrada,  $P$  é a potência de excitação,  $\beta$  e  $k$  são parâmetros de ajuste. Segundo o modelo utilizado, o parâmetro  $k$  pode apresentar valores:  $k = 1$  para transições excitônicas,  $k = 2$  para portadores livres e  $k < 1$  em casos de saturação ou aquecimento local da amostra.

FIGURA 24 - Ajuste da Lei das Potências





Fonte: Produção da própria autora, Ajuste da Lei das Potências para a amostra com N=1.0% em (a), N=1.4% em (b), N=2.1% em (c) e N=2.7% em (d). Os valores das intensidades integradas foram obtidos através dos dados experimentais.

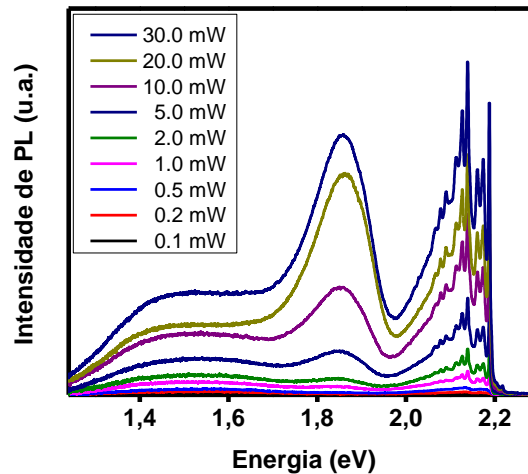
Foram realizados ajustes separados para as potências mais baixas e para as subsequentes, obtendo valores de  $k$  em torno de 1 para o primeiro grupo e valores majoritariamente inferiores a 1 para as potências mais altas. De acordo com os resultados obtidos nos ajustes, as transições observadas nos espectros têm caráter excitônico.

Com o aumento da concentração de nitrogênio ocorre também um aumento da densidade de defeitos na amostra [15] e, conseqüentemente, um aumento na densidade de estados localizados. A FIGURA 25 mostra os espectros obtidos a 15K a partir de várias potências de excitação para a amostra de GaPN com N=2.7% onde é possível observar, em energias mais altas, um padrão de picos finos. Esses picos estão relacionados emissões de recombinações radiativas envolvendo clusters de nitrogênio e respostas do fônon [7].

Como é possível observar, esses picos não aparecem no espectro da mesma amostra tomado à temperatura ambiente. Isso ocorre por que, a esta temperatura, os picos observados correspondem grosseiramente às transições banda-banda, enquanto a baixas temperaturas, ocorre uma maior influência das transições envolvendo estados localizados.



FIGURA 25. Espectros de PL da amostra com N=2.7%



Fonte: Produção da própria autora Espectros de Fotoluminescência obtidos com diferentes potências de excitação da amostra de GaPN com N=2.7% à 15K. O comprimento de onda do laser utilizado na excitação foi 442 nm.

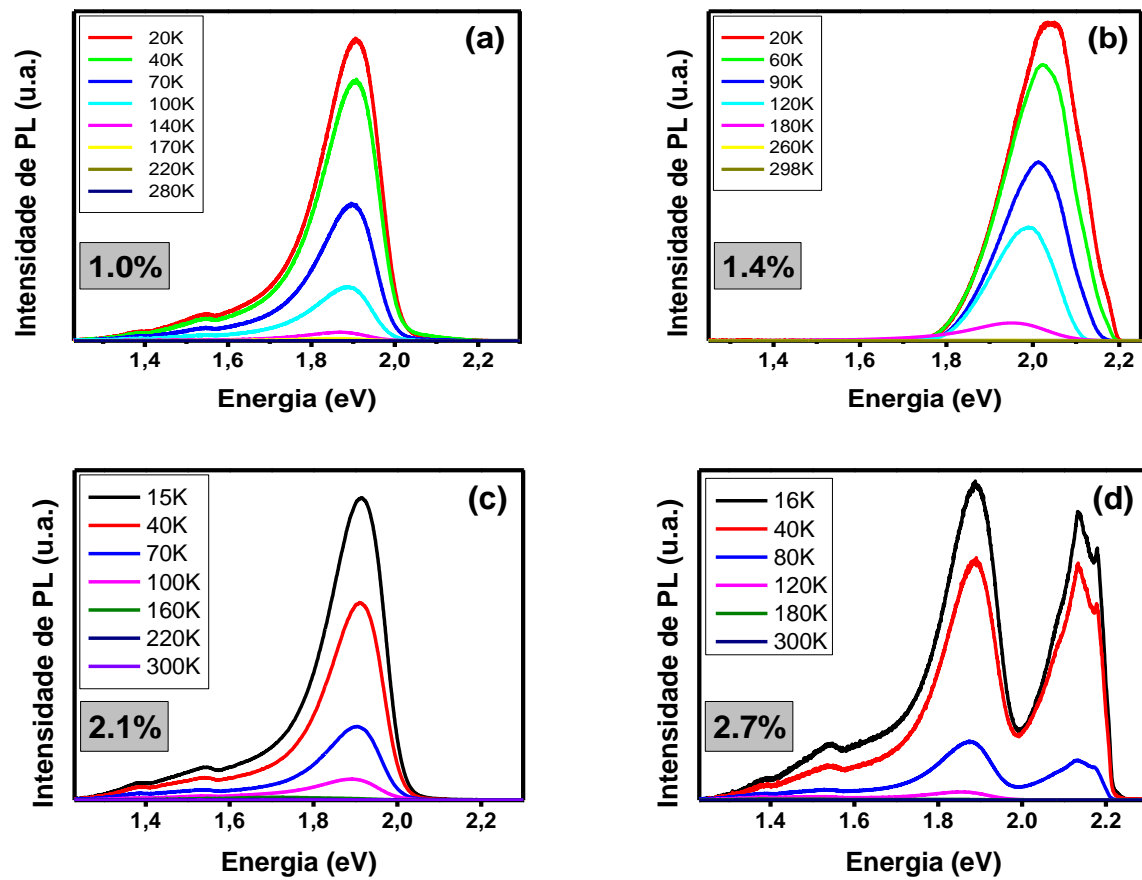
### 4.3. Estudo dos efeitos da temperatura

Tal qual o estudo dos espectros de PL a diferentes potências, um estudo similar, relativo a variação de temperatura, fornece informações sobre a ocupação dos estados disponíveis no sistema observado.

Para o grupo de amostras estudado, foram tomados os espectros de PL a várias temperaturas inicialmente com um laser de argônio cujo comprimento de onda equivale a 488 (nm) e, posteriormente, um laser de Hélio-Cádmio, com comprimento de onda de 442 (nm). As amostras se encontravam em um criostato e a temperatura foi variada com o auxílio de um heater da mais baixa possível (por volta de 10K) até a temperatura ambiente (ou enquanto houvesse sinal observável). Foram tomados grupos de espectros à diferentes potências e alguns dos resultados obtidos estão discutidos a seguir.

A FIGURA 26 mostra os espectros para o grupo de amostras como crescidas, tomados a uma potência de 30mW. A intensidade da PL cai substancialmente com o aumento da temperatura. Na amostra  $\text{GaP}_{0.979}\text{N}_{0.021}$  (quadro (c) da figura) a emissão principal deixa de ser observada à 120K.

FIGURA 26 - Espectros de PL



Fonte: Produção da própria autora Espectros de Fotoluminescência das amostras de GaPN como crescidas à diferentes temperaturas e potência de excitação igual a 30(mW). As concentrações de N são: 1% em (a), 1.4% em (b), 2.1% em (c) e 2.7% em (d).

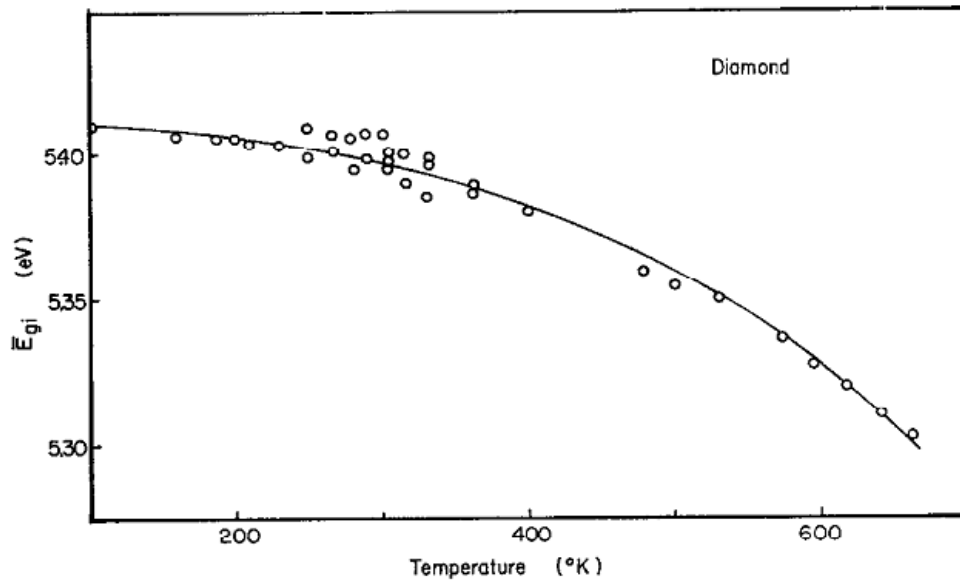
Espera-se de um material semiconductor que a variação da posição de pico em função da temperatura obedeça à equação abaixo, conforme referência [55] :

$$E_g = E_0 - \alpha T^2 / (T + \beta) \quad [4.3]$$

onde,  $E_g$  é a energia do gap,  $E_0$  é o gap à 0 K, T é a temperatura e  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes.

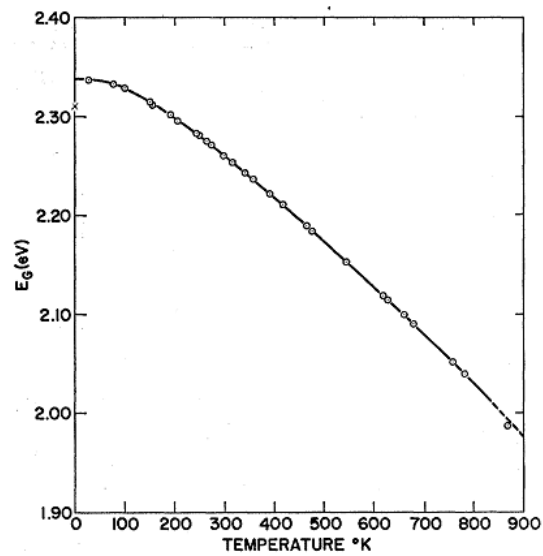
O comportamento esperado é semelhante ao das FIGURA 28 e FIGURA 27:

FIGURA 28 - Variação do gap do diamante com a temperatura



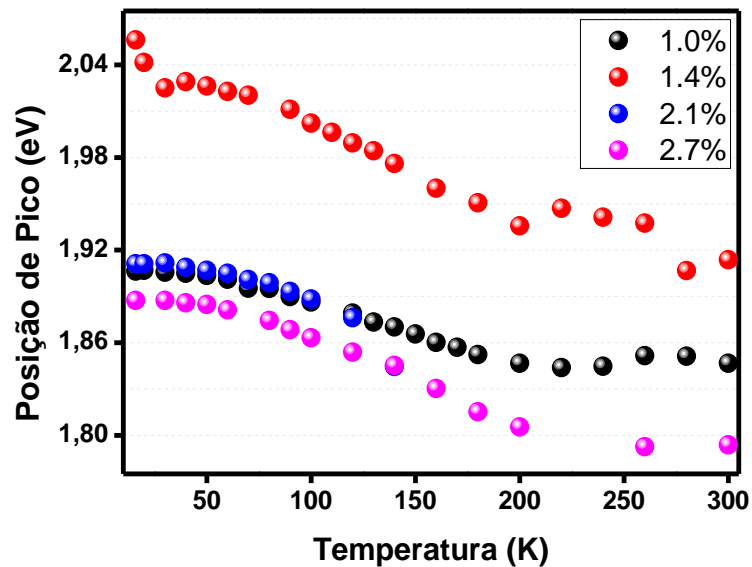
Fonte: Referência [55] . - Comportamento típico da variação do gap com a temperatura para um semicondutor.

FIGURA 27 - Variação do gap do fosfeto de gálio (GaP) com a temperatura



As posições de pico em função da temperatura foram medidas e estão dispostas graficamente na FIGURA 29

FIGURA 29 - Curvas de variação do gap com a temperatura (GaPN)



Fonte: Produção da própria autora. Posições de Pico das amostras de GaPN como crescidas a diferentes temperaturas e potência de excitação de 30(mW) exibindo o típico comportamento de curva “s” dos nitretos diluídos.

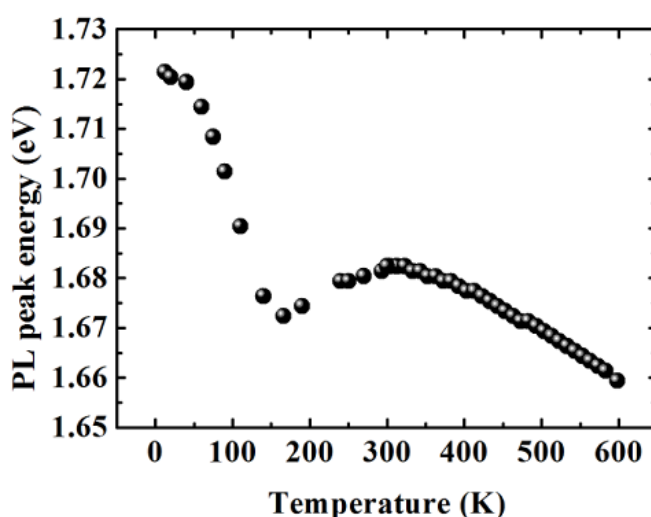
Até temperaturas próximas aos 200K, é possível observar um deslocamento dos picos para menores energias (red shift). A partir desta temperatura, os picos passam a se deslocar para energias maiores, descrevendo um blueshift.

Para a curva da amostra com N=1%, é possível observar que os valores de energia voltam a cair após os 250 K. Esse comportamento é advindo de efeitos de desordem e é típico dos semicondutores III-V (principalmente para os nitretos diluídos), sendo que a curva descrita pelas posições de pico chamada tipo “S” é bem discutida na literatura, dada sua recorrência, e não é compatível com a previsão para os semicondutores de um modo geral.

Ocorre que, a uma dada temperatura, os portadores ganham energia térmica suficiente para escapar para estados não-localizados. À temperaturas muito baixas, os portadores foto-gerados são aprisionados em um potencial local mínimo próximo à região onde foram excitados. Com o aumento da temperatura, os portadores ganham

mobilidade e termalizam com os estados localizados mais baixos. Esse processo é responsável pelo red shift observado no primeiro intervalo de temperaturas. Por volta dos 200 K, os portadores adquirem energia térmica suficiente para se desprender dos estados localizados e passam a recombinar nos estados estendidos, que estão a uma energia mais alta. Isso resulta na inflexão da curva formada pelas posições de pico (neste caso, um blue shift. A FIGURA 30 mostra as posições de pico em função da temperatura para um poço de GaAsPN/GaPN com temperaturas entre 0 K e 600 K obtidas pela referência [15]. Na figura, é possível observar uma nova queda na posição de pico com o aumento da temperatura, um comportamento compatível com o previsto pela referência [55].

FIGURA 30 - Variação do gap com a temperatura para um poço de GaAsPN/GaPN



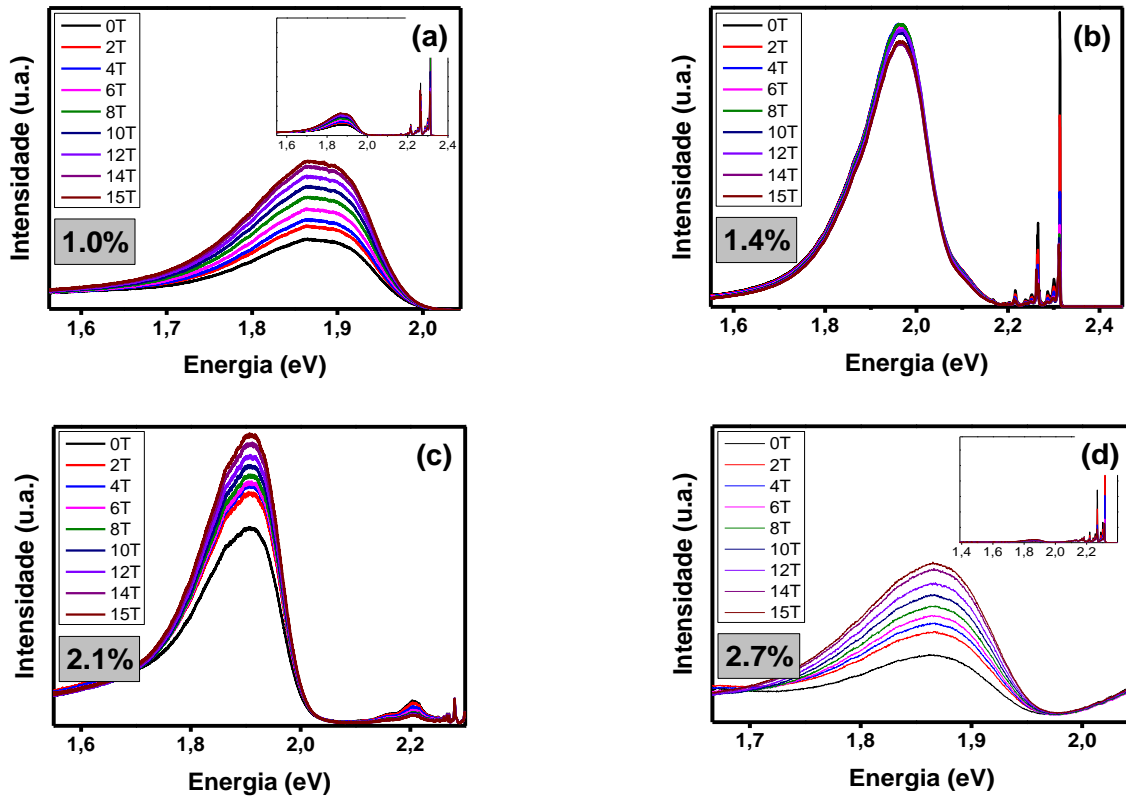
Fonte: Referência [15]. Posição de pico da PL para um poço de GaAsPN/GaPN em função da temperatura de 0 a 600 K, confirmando a tendência de comportamento sugerida pelos dados obtidos de 0 a 300 K em material semelhante.

#### 4.4. Estudo da influência do campo magnético

Foram realizados também estudos de magneto-fotoluminescência (magneto-PL) nas amostras. As medidas foram feitas em colaboração com pós-doutorando Miguel Balanta e Prof Fernando Iikawa da Unicamp (Universidade Estadual de Campinas). O estudo consistiu em submeter as amostras a campos de até 15 T a uma temperatura de 2K com variações sistemáticas de campo e potência, além de medições resolvidas em polarização.

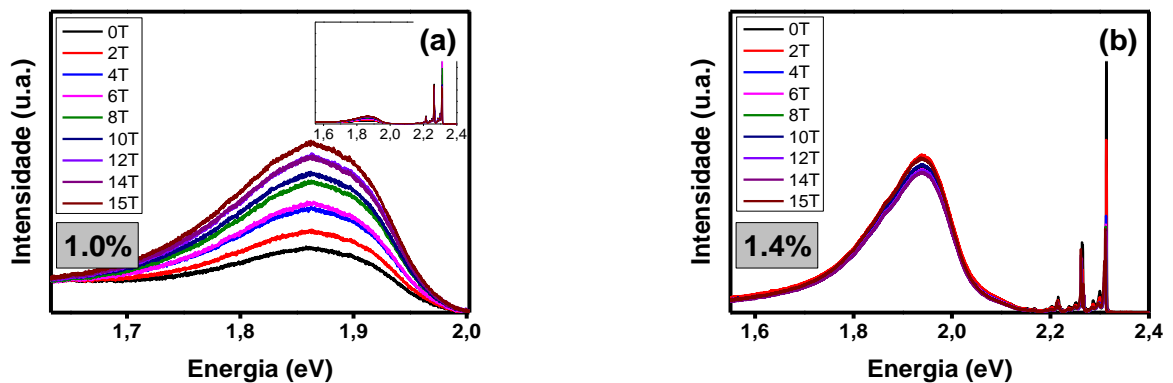
As FIGURA 31 e 32 exibem as medidas de intensidade da magneto-PL em função da energia, desde a ausência do campo magnético até um campo de 15 T, com potências de excitação alta (30 mW) e baixa (0.5 ou 5 mW), respectivamente.

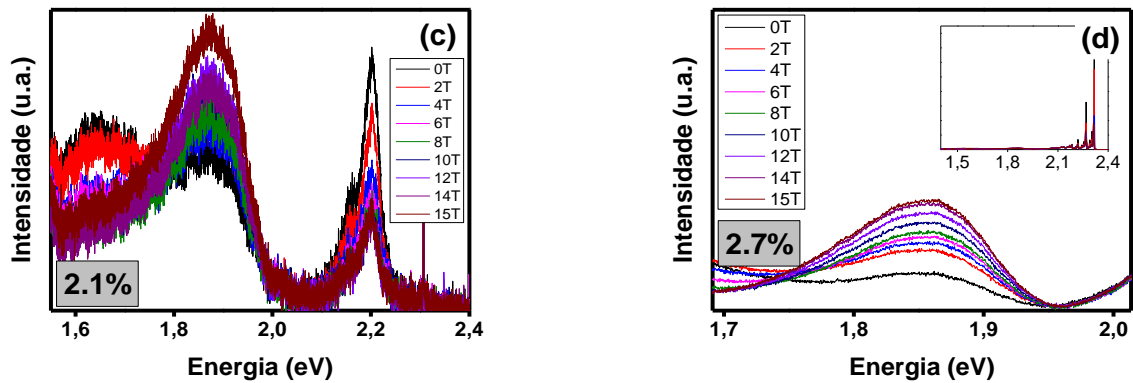
FIGURA 31 - Espectros de magneto-PL a alta potência



Fonte: Produção da própria autora. Espectros de Magneto-fotoluminescência a 2K e excitação de 30 mW (laser de 488 nm). Em torno de 2.26 eV é possível também observar sinais relativos ao substrato.

FIGURA 32 - Espectros de magneto-PL a baixa potência.



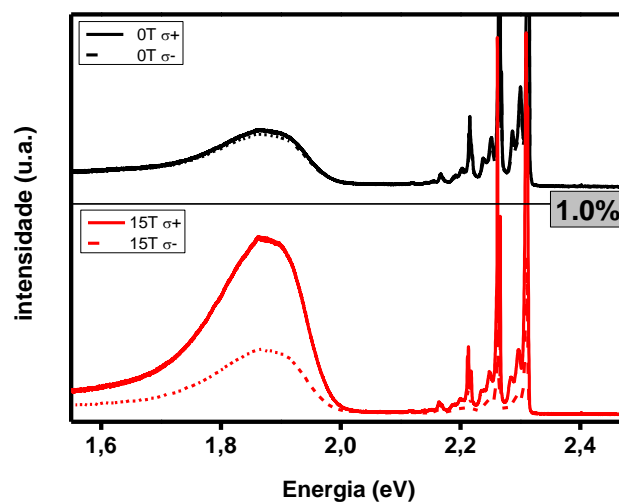


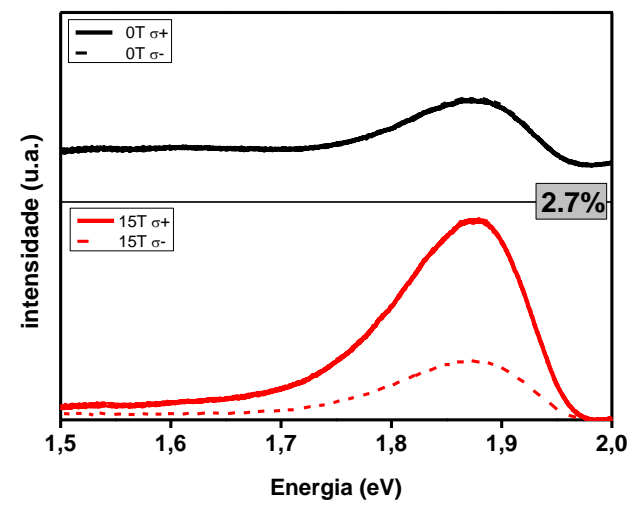
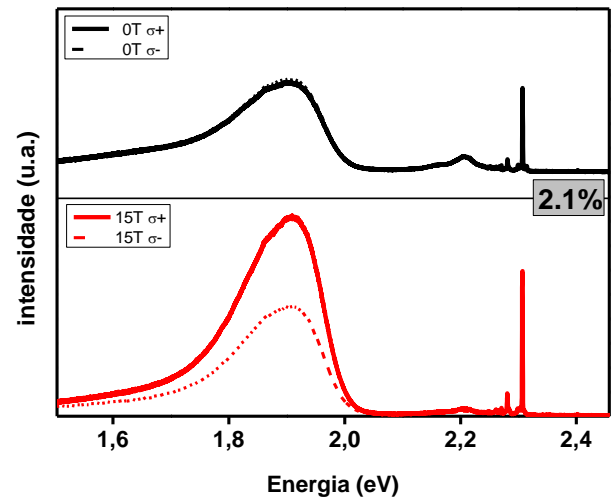
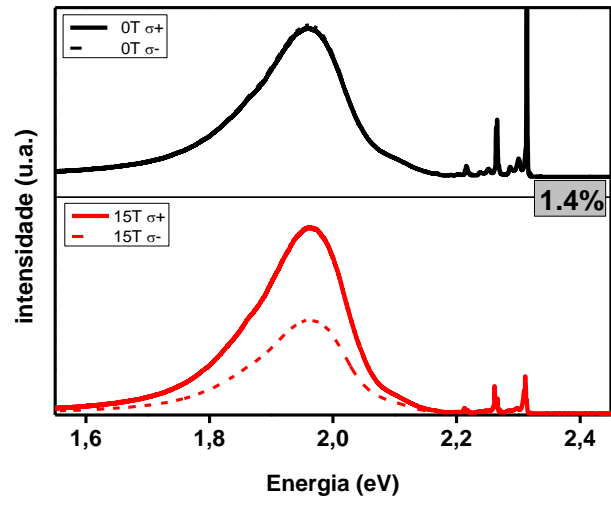
Fonte: Produção da própria autora. Espectros de Magneto-fotoluminescência a 2K e excitação de 5 mW (laser de 488 nm). Em torno de 2.26 eV é possível também observar sinais relativos ao substrato e a inversão da relação de pico quando comparados aos espectros de alta potência.

Espera-se que, para uma amostra semicondutora sob um campo magnético  $B$ , ocorra um deslocamento diamagnético proporcional a  $B^2$ . Entretanto, como exposto nas figuras, não é possível observar um deslocamento significativo na posição dos picos, o que é um forte indício da alta localização dos portadores dessas amostras [30] [37].

Estudos de polarização da PL em função do campo magnético aplicado fornecem informações acerca do spin dos portadores. A apresenta os espectros para 0 e 15 T das amostras estudadas nos quais é possível observar a abertura da polarização (circular à esquerda em  $\sigma+$  e à direita em  $\sigma-$ ).

FIGURA 33 - Espectros e PL resolvidos em polarização

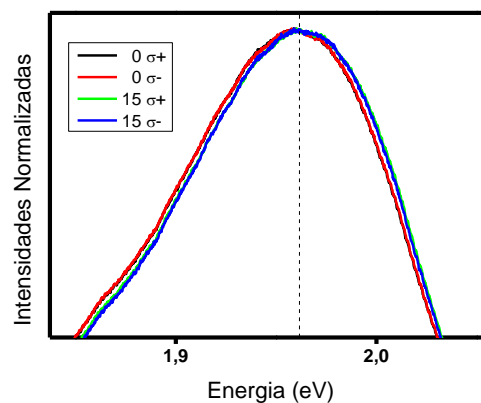






Os trabalhos de Mazur *et. al.* [53] e Carvalho *et. al.* [56] em heteroestruturas compostas por material semelhante, o GaBiAs<sup>12</sup> apontam um deslocamento dos picos para maiores energias com a aplicação do campo magnético. Entretanto, para os espectros acima, não foi possível observar deslocamentos significativos, como pode ser visto na FIGURA 34.

FIGURA 34 - Espectros normalizados de magneto-PL para a amostra de 1.5%.



Fonte: Produção da própria autora. Espectros normalizados resolvidos em polarização para a amostra com 1.4% de nitrogênio a 0 e 15 T. Não foi possível observar diferença significativa nas posições de pico.

Contudo, foi realizada uma estimativa do fator g excitônico para as amostras, na qual foram obtidos os valores expressos na Tabela 1.

Tabela 1. Valores obtidos para o fator g das amostras.

Nitrogênio (%)	Fator g
1.0%	1
1.4%	2
2.1%	2
2.7%	7

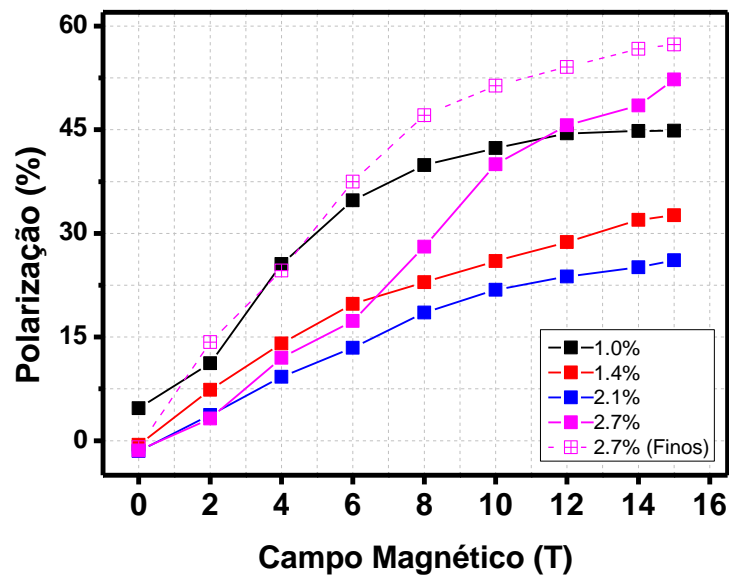
Fonte: Produção da própria autora.

<sup>12</sup> O GaBiAs é um semicondutor III-V. A inserção de bismuto em sistemas de GaAs reduz o gap de banda e altera as propriedades ópticas e magneto-ópticas do material [56].

O fator g excitônico está relacionado à mobilidade dos portadores na rede, sendo a soma dos fatores do elétron e do buraco [31]. Entretanto, a diferença entre os valores da energia tomados para o cálculo é da ordem de grandeza do erro da medida (1 meV), o que torna as estimativas muito grosseiras para discussões mais profundas.

Os graus de polarização medidos em função do campo magnético estão dispostos na FIGURA 35, sendo a maior polarização referente a amostra com N=2.7%, cuja curva de polarização apresentou aspecto menos suave do que as demais. Também foi observado que os picos finos do espectro desta mesma amostra também foram polarizados, mas a análise deste efeito foge do escopo deste trabalho.

FIGURA 35 - Valores de polarização



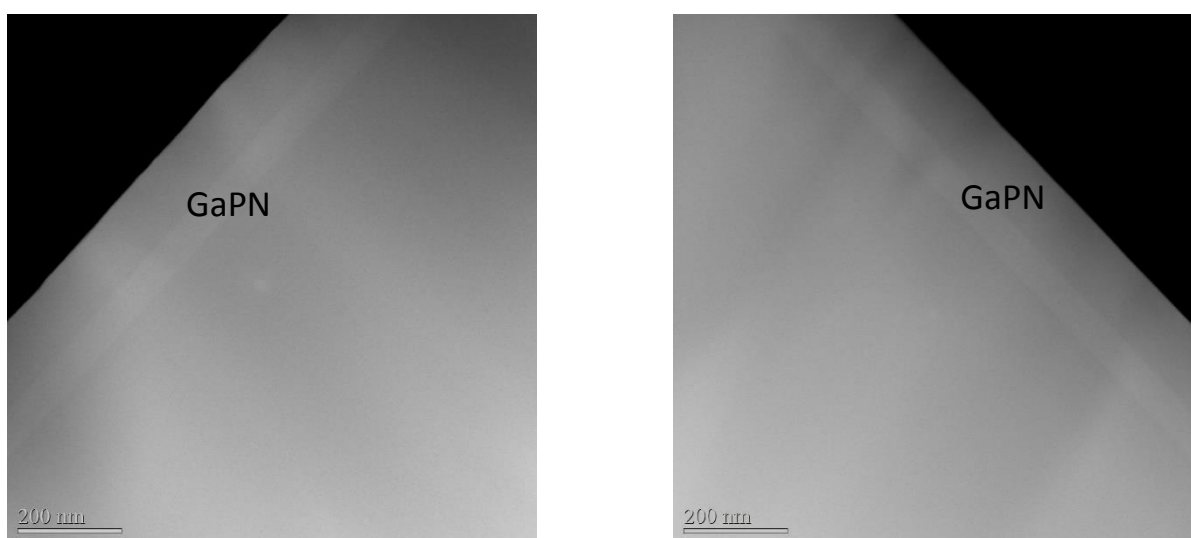
Fonte: Produção da própria autora. Polarização das amostras estudadas com a variação do campo magnético.

## 5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS – EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO

Como visto anteriormente, é característico do grupo de materiais chamados nitretos diluídos a presença de desordem e defeitos nas amostras, dadas as suas condições especiais de crescimento. O tratamento térmico<sup>13</sup> aplicado a essas amostras melhora consideravelmente a cristalinidade destes materiais e, usualmente, causa um *blue shift* no espectro de PL. Isso ocorre, em grande parte, por que o tratamento térmico elimina centros não-radiativos das amostras [57]. Entre os nitretos diluídos, os efeitos do Rápido Tratamento Térmico (*do inglês*) tem sido estudado principalmente para ligas de Ga(In)NAs, mostrando um aumento na eficiência radiativa para estruturas que passaram pelo tratamento [9]. Dois principais efeitos são atribuídos ao aumento da qualidade óptica das amostras após o tratamento térmico: a redistribuição dos átomos de nitrogênio, melhorando a uniformidade da amostra e a significativa redução de centros não-radiativos [58]. Em ligas de GaPN os efeitos do tratamento térmico são muito menos compreendidos. Nas seções a seguir, analisaremos a tendência da melhoria da qualidade óptica das amostras bem como seus possíveis efeitos na estrutura de banda do material.

As imagens abaixo são de filmes de GaPN feitas por meio de Microscopia

FIGURA 36 - Imagens de filmes de GaPN por Microscopia Eletrônica de Transmissão.



Fonte: Colaboração do Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Rennes, França. Imagens das amostras como crescidas (esquerda) e após tratamento térmico (direita).

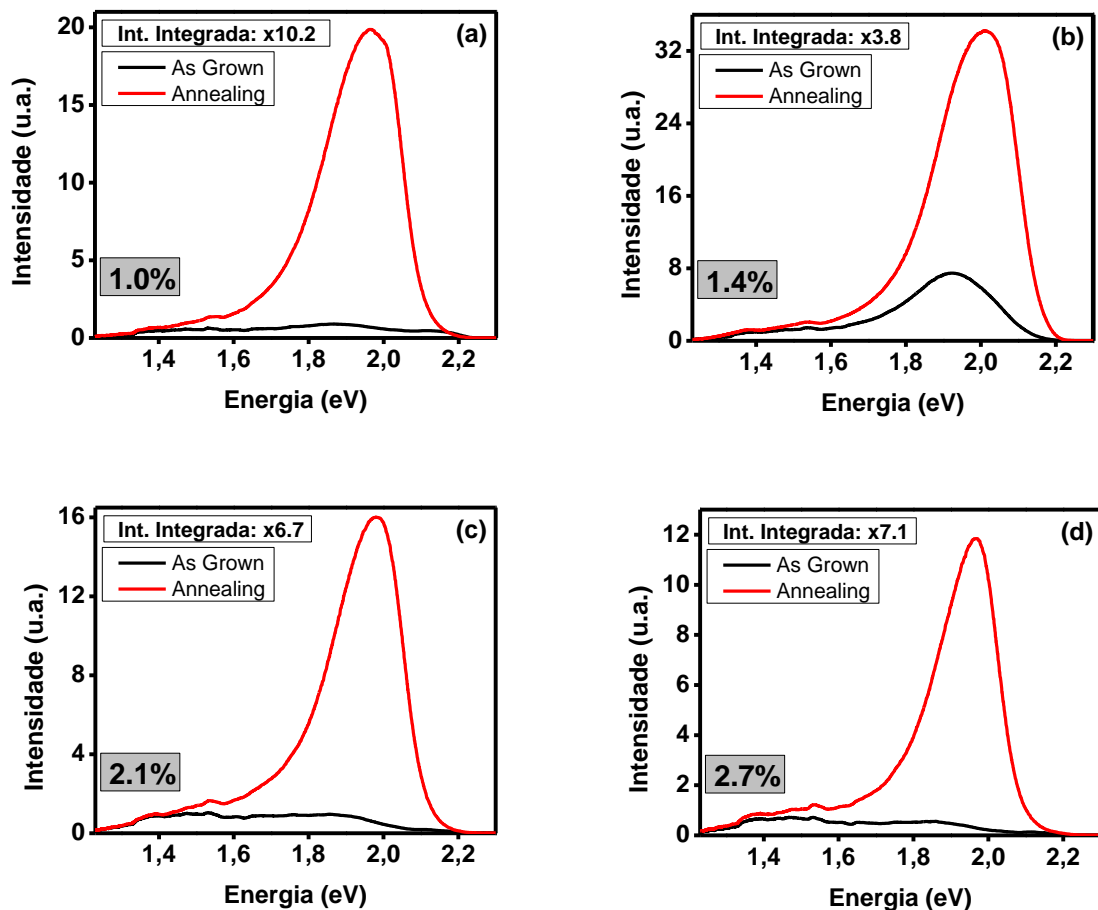
<sup>13</sup> Uma explanação acerca do tratamento térmico encontra-se no capítulo de descrição das amostras.

Eletrônica de Transmissão (*do inglês*, TEM) e mostram que após o tratamento térmico não há exodifusão do nitrogênio, o que pode ser observado a partir das diferenças de contraste na imagem e pela uniformidade em cada camada.

### 5.1. Estudos à temperatura ambiente

A FIGURA 37 mostra os espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente para as amostras de GaPN com concentrações nominais de nitrogênio iguais a 1.0%, 1.4%, 2.1% e 2.7% em (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

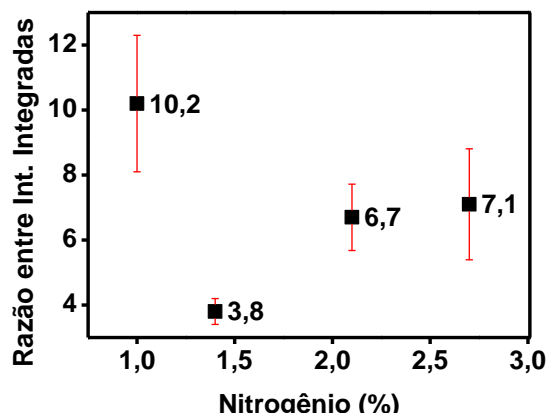
FIGURA 37 - Espectros de PL à temperatura ambiente



Fonte: Espectros de Fotoluminescência obtidos com excitação de 488nm e potência de aproximadamente 40mW à temperatura ambiente para amostras com e sem tratamento térmico e diferentes concentrações: N=1% (a), N=1.4%(b), N=2.1% (c) e N2.7% em (d). As linhas vermelhas representam os espectros de amostras com tratamento térmico, enquanto as linhas pretas se referem às amostras como crescidas

As medidas foram realizadas sob as mesmas condições de alinhamento e os espectros obtidos através de uma excitação com laser de 442 nm a uma potência de aproximadamente 50 mW. Para todas as concentrações as amostras com tratamento térmico apresentaram significativo aumento na intensidade da PL quando comparadas às amostras com mesma concentração como crescidas, sendo a maior diferença observada na amostra com N=1.0%, cuja intensidade integrada mostrou-se mais de 10 vezes superior em relação à mesma concentração sem o tratamento térmico. O menor aumento foi o da amostra com N=1.4%, menos de 4 vezes, sugerindo que esta amostra apresenta menos defeitos do que as demais. É possível também observar um deslocamento das bandas, provavelmente associado à remoção de nitrogênio após o tratamento térmico, tendo por consequência uma menor densidade de estados localizados. É possível notar que o aumento da emissão ocorre majoritariamente em energias mais altas. A relação entre as intensidades integradas dos espectros com e sem tratamento térmico em função das concentrações podem ser observadas na FIGURA 38.

FIGURA 38 - Razão entre intensidades integradas dos espectros de PL.

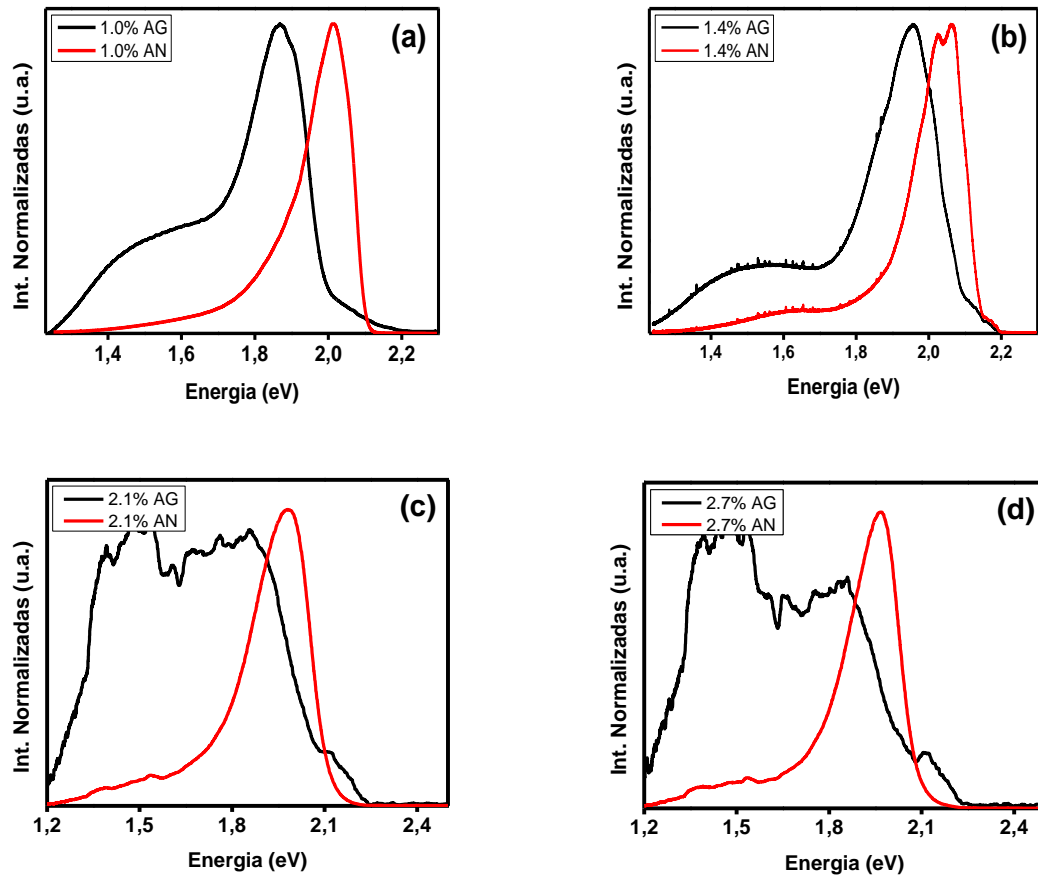


Fonte: Produção da própria autora. *Razão entre intensidades integradas dos espectros de fotoluminescência das amostras com e sem tratamento térmico (valor da Intensidade integrada do espectro da amostra com tratamento térmico dividido pela intensidade integrada do espectro da amostra como crescida).*

após o tratamento térmico. Essa mudança pode ocorrer devido à remoção de defeitos como clusters ou intersticiais. Os espectros antes largos e aparentemente compostos por várias bandas tornam-se mais estreitos e simétricos, o que sugere a eliminação

de defeitos. Corroborar para esta sugestão o desaparecimento de bandas em energias menores, atribuídas à éxcitons localizados por defeitos. Abaixo, os espectros normalizados à temperatura ambiente.

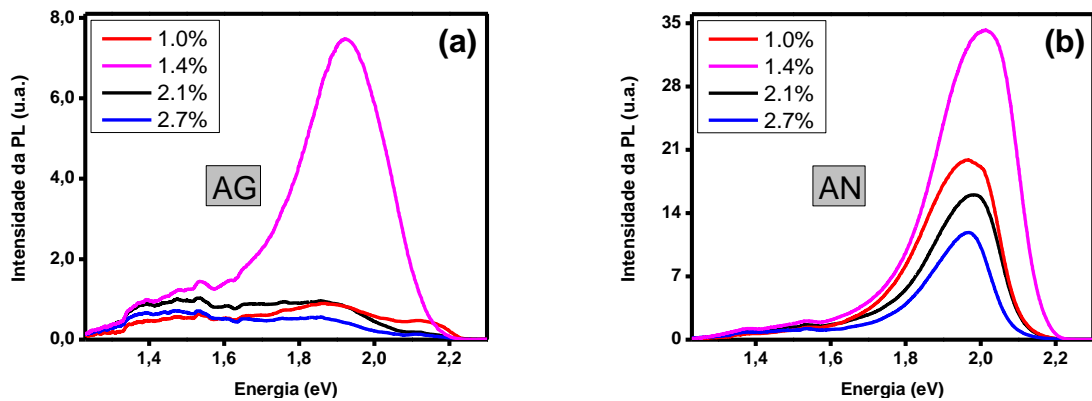
FIGURA 39 - Espectros normalizados de PL a 300 K.



Fonte: Produção da própria autora. Espectros de Fotoluminescência da FIGURA 37 normalizados. As linhas vermelhas representam os espectros das amostras com tratamento térmico, enquanto as pretas representam espectros das amostras como crescidas.

O deslocamento para o azul após o tratamento térmico pode estar associado à uma distribuição mais uniforme de átomos de nitrogênio na rede [9]. A FIGURA 40 mostra as diferenças entre os espectros apresentados na FIGURA 37, desta vez evidenciando o efeito das diferentes concentrações de nitrogênio das amostras como crescidas (a) e com tratamento térmico (b).

FIGURA 40 - Espectros de PL das amostras com e sem tratamento.



Fonte: Produção da própria autora. . Espectros de Fotoluminescência obtidos à potência de excitação de 50 mW, com laser de 442 nm à temperatura ambiente para diferentes concentrações. Em (a) os espectros das amostras como crescidas e em (b) os espectros das amostras com tratamento térmico.

Em ambos os casos a amostra com  $N=1.4\%$  exibe um espectro mais intenso do que as demais. Em (a) essa diferença é mais significativa, com valor de intensidade integrada cerca de 10 vezes superior. Essas observações são consistentes com as sugestões anteriores de que esta amostra (S1170,  $N=1.4\%$ ) apresenta menos defeitos, quando comparada com as demais do grupo estudado. Os valores das intensidades integradas dos espectros de fotoluminescência em função da concentração podem ser observados na FIGURA 41, onde (a) exibe os valores das amostras como crescidas e (b) das amostras com tratamento térmico. O comportamento observado segue tendência da forte correlação entre a concentração de nitrogênio e intensidade integrada da PL estando de acordo com o encontrado na literatura [15]. Este comportamento está, provavelmente, relacionado à qualidade estrutural da amostra e às condições de crescimento necessárias à incorporação do nitrogênio, como já visto.

FIGURA 41 - Comparação entre as intensidades integradas

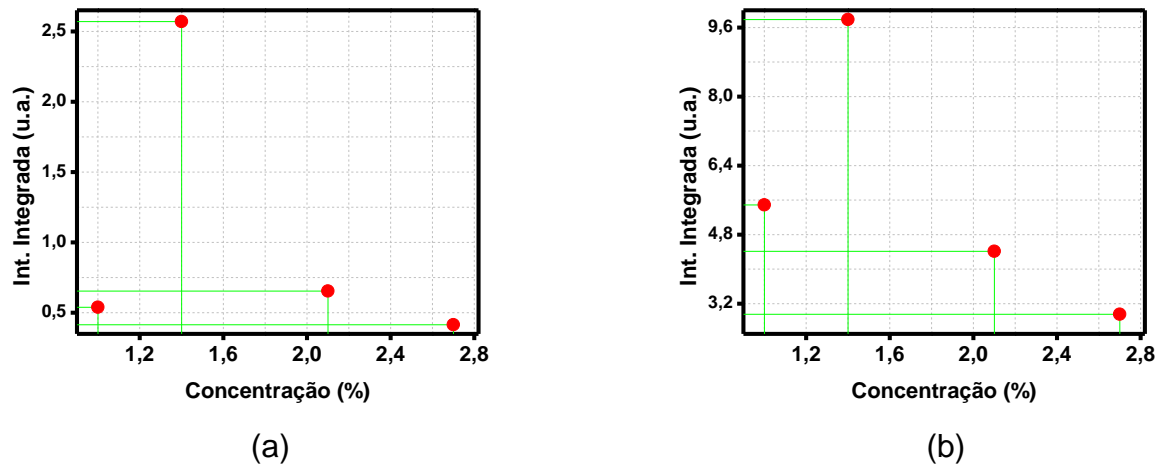
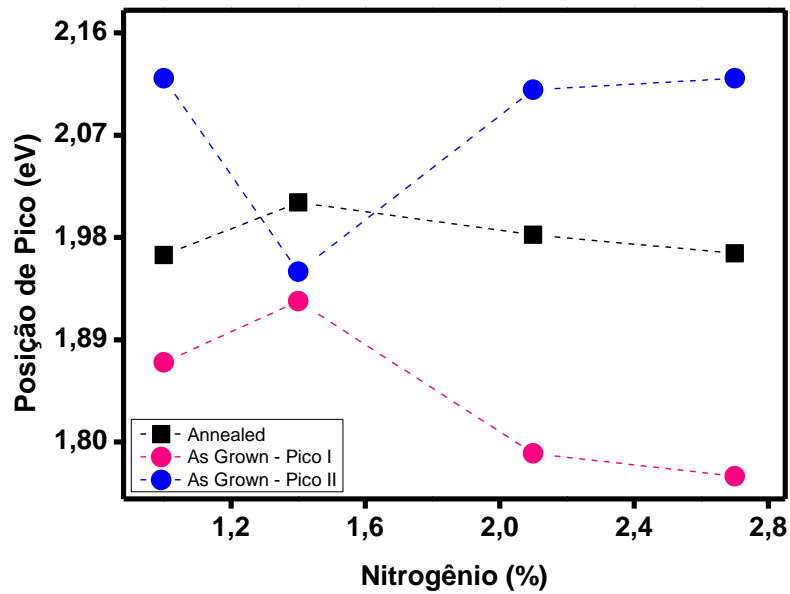


Figura 1. Intensidades integradas dos espectros de fotoluminescência das amostras com diferentes concentrações e: como crescidas em (a) e após tratamento térmico em (b).

A FIGURA 42 mostra as posições de pico em função da concentração para as medidas realizadas à temperatura ambiente. Para as amostras como crescidas foram tomadas as posições de pico para uma banda de menor energia (Pico I) e outra de maior energia (Pico II). O comportamento dos pontos da curva relacionada à banda de menor energia é mais compatível com os pontos da curva das amostras com tratamento térmico, o que sugere que esta banda foi deslocada após o tratamento. Exceto pela amostra com N=1.4%, é possível relacionar o aumento da concentração de nitrogênio a um deslocamento do pico da PL para o vermelho. Apesar do espectro de PL contar com vários tipos de contribuições, este comportamento é esperado, visto que a inserção do nitrogênio neste material diminui o gap de banda a partir da abertura da banda de condução em dois níveis, como visto na fundamentação teórica. Este deslocamento é observado também em outros trabalhos [15].



FIGURA 42 - Energias por concentração

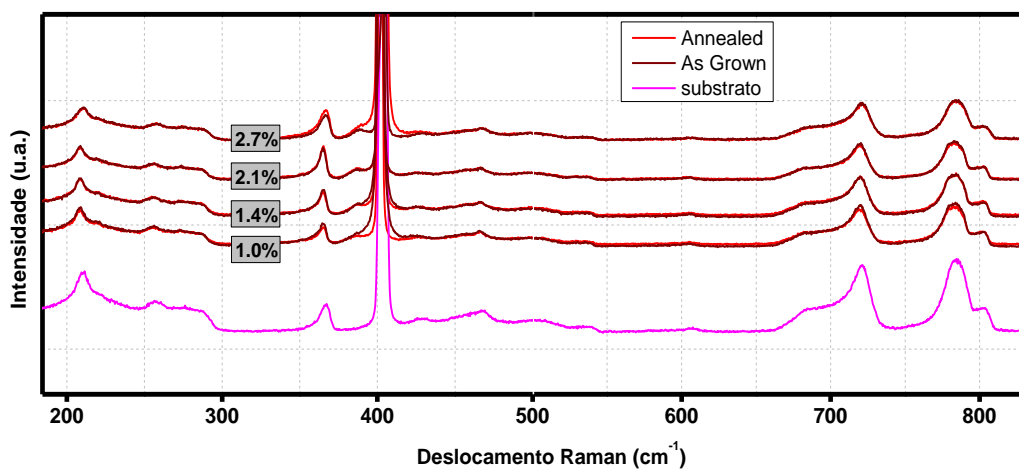


Fonte: Produção da própria autora. Posições de Pico em função da concentração para espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente para amostras excitadas com laser de 442 (nm) e potência de 50 (mW).

### 5.1.1. Espectroscopia Raman

Quando comparados os espectros Raman das amostras com e sem tratamento térmico, FIGURA 43 não é possível identificar deslocamentos

FIGURA 43 - Espectros Raman do conjunto de amostras e substrato



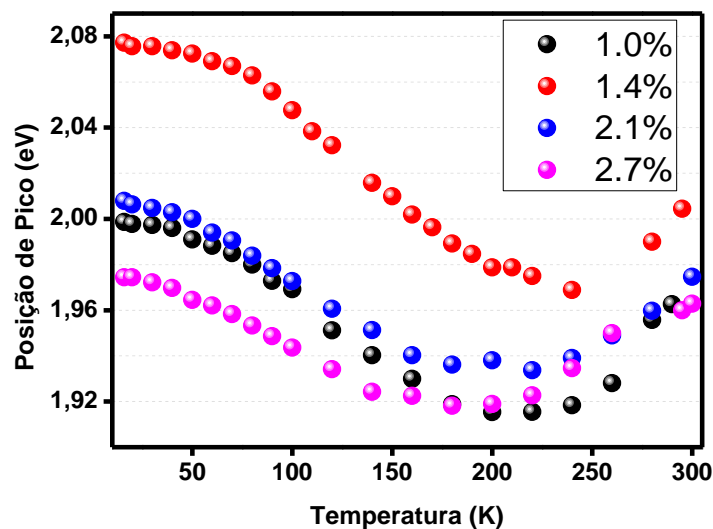
Fonte: Produção da própria autora, a partir dos dados obtidos pelo Prof. Dr. Ariano Rodrigues, DF-UFSCar.

significativos nas posições e larguras dos picos observados. Para os picos relacionados ao modo transversal óptico, bem como para os relacionados à fônons de segunda ordem, não foi possível identificar diferença de intensidade entre os sinais das amostras com e sem tratamento. Já com relação ao pico do modo longitudinal óptico (LO), foi observada maior intensidade nos picos das amostras como crescidas, indicando maior grau de desordem nessas amostras. Ainda que houvessem suspeitas da diferença de largura entre os picos do modo LO, uma análise dos mesmos após normalização mostrou que a diferença de largura (em torno da terceira casa decimal) é muito menor do que o erro da medida ( $2 \text{ cm}^{-1}$ ), o que torna a observação inconclusiva. Embora os gráficos não apontem mudanças estruturais nas amostras, isso pode estar ligado a uma considerável contribuição do substrato para os espectros.

## 5.2. Estudos da influência da temperatura

As posições dos picos dos espectros de PL para as amostras com tratamento térmico exibem novamente um comportamento tipo “s”, de modo mais pronunciado quando comparadas às curvas das amostras como crescidas.

FIGURA 44 - Posições de pico por temperatura



Fonte: Produção da própria autora. Posições de Pico x Temperatura para as amostras após tratamento térmico. Para essas medidas, foi utilizada potência de 30 mW e um laser de 442 nm.

A saturação com a temperatura se torna menos pronunciada após o tratamento térmico, resultando num aumento da intensidade à temperaturas mais altas. Isso indica que o tratamento térmico exclui ao menos parcialmente os centros não radiativos, visto que a saturação com o aumento da temperatura está relacionada à desocupação térmica dos portadores presos às armadilhas de nitrogênio que podem então participar de processos de recombinação via centros não-radiativos [9].

### 5.3. Estudos à baixas temperaturas

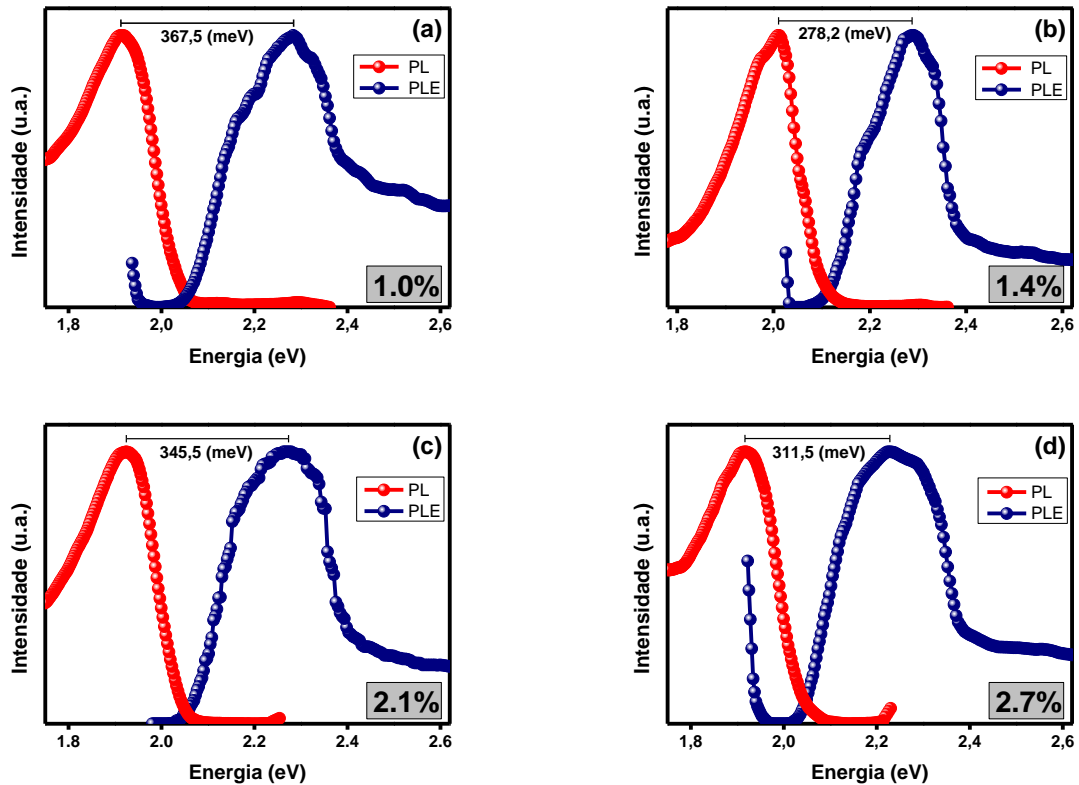
#### 5.3.1. Espectros de Fotoluminescência de Excitação

As medidas de Fotoluminescência de Excitação foram realizadas em colaboração com pós-doutorando Miguel Balanta e Prof Fernando Iikawa da Unicamp (Universidade Estadual de Campinas). Os espectros foram tomados à 10 K e estão apresentados na FIGURA 45, abaixo. As energias de excitação foram sintonizadas 1.92(eV) para a amostra com N=1% (a); 2.01(eV) para a amostra com N=1.4% (c); 1.96(eV) para amostra com N=2.1% (c); 1.91(eV) para a amostra com N=2.7% (d).

Em algumas amostras é possível observar a presença de um “ombro” próximo ao pico, atribuído à presença de outros estados observados no espectro.

Como o gap de banda diminui com o aumento da concentração, alguns estados de clusters se tornam gradualmente ressonantes com a banda de condução, causando uma saturação nos estados de maior energia que compõem a PL. Espectros de PLE do  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  por sua vez, são dominados por transições banda-banda para  $x \geq 1\%$  [59], o que torna possível associar as energias observadas ao gap.

FIGURA 45 - Espectros de PL e PLE



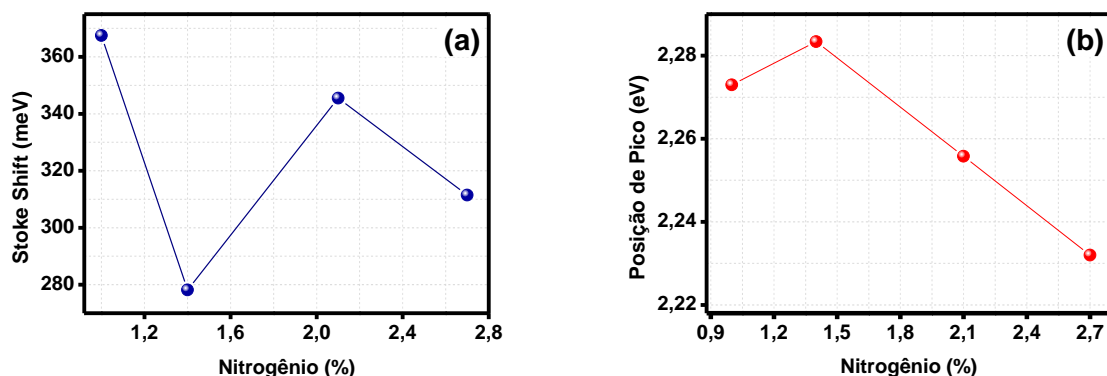
Fonte: Produção da própria autora. Espectros de Fotoluminescência de Excitação. As linhas vermelhas representam o espectro de Fotoluminescência. As azuis representam os espectros da Fotoluminescência de Excitação.

Com o aumento da concentração, os picos vão se tornando mais largos e se deslocam para menores energias, comportamento que indica a redução do gap de banda no sistema de GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>. O alargamento do pico da linha A surge da interação entre os elétrons presos por cada átomo de nitrogênio que se torna mais próximo dos outros conforme aumenta-se a concentração. Tornam-se mais largos também os picos devido a NN<sub>1</sub> e NN<sub>3</sub>, até que desaparecem em aproximadamente 1% e 1.9% respectivamente [50]. Por outro lado, o platô do gap direto se torna arredondado com o aumento da concentração, o que indica que a incorporação de nitrogênio perturba o ponto  $\Gamma$  da banda de condução, podendo formar estados de menor energia. Isso está de acordo com o fato de que a função de onda do éxciton ligado ao nitrogênio é formada em termos de efeitos de hibridização dos extremos X, L e  $\Gamma$  da banda de condução [50].

A baixas concentrações, quando os átomos de N estão a uma distância média relativamente grande, a linha A, resultado do sinal gerado por átomos isolados de nitrogênio, é dominante. Com o aumento da concentração de nitrogênio, a distância média diminui, o que leva a formação de uma banda a partir da linha A. O lado de menor energia da banda formada corresponde ao fundo da banda de condução da liga de  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ . Simultaneamente, o lado de maior energia da banda originando da linha A se mistura à menor energia da banda de condução que dá o gap indireto do GaP. A grande diferença entre a linha A e o gap do GaP faz da formação do fundo da banda da liga de  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  extremamente único, quando comparado com outras ligas semicondutoras III-V. A altas concentrações de nitrogênio (~1%) o fundo da banda de condução é um estado híbrido formado pelo  $X_{1C}$  do GaP e todos os estados de clusters, enquanto a concentrações muito baixas os estados em  $X_{1C}$  quase não são perturbados, não sentem os níveis localizados [16].

Visto que a diferença entre o pico de emissão e o pico de absorção é menor para a amostra com N=1.4% (292,1 meV) e maior para a amostra com N=1% (359,6 meV), é plausível inferir que essas amostras possuem menor e maior quantidade de defeitos, respectivamente. Os resultados dessas medidas estão apresentados na FIGURA 46 (a). As posições de pico dos espectros de PLE se aproximam dos possíveis valores do gap para os materiais estudados [29] [15]. Seus valores são apresentados na FIGURA 46 (b) e sugerem que a amostra com N=1.4% sofre uma maior redução do gap de banda do que as demais amostras.

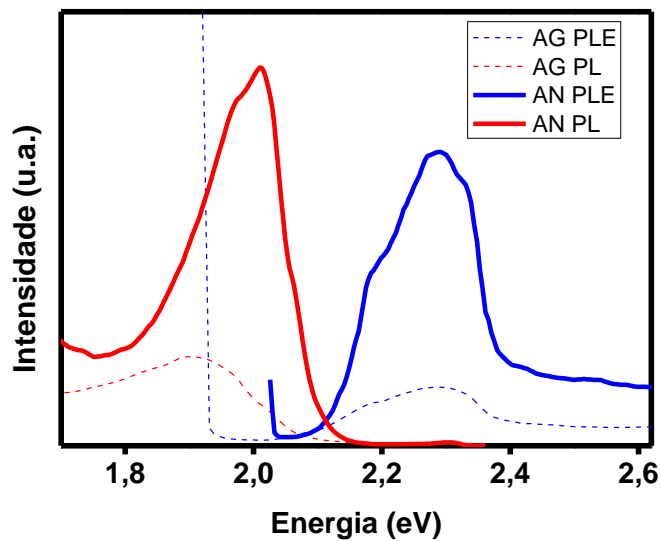
FIGURA 46 - Estimativas de Stokes Shift



Fonte: Produção da própria autora. Estimativas de Stoke Shift em meV para os espectros de PL/PLE das amostras com tratamento térmico exibidos (esquerda). Posições de pico da PLE em função da concentração para as amostras com tratamento térmico (direita).

A FIGURA 47 contém os espectros de PLE das amostras com N=1.4%, para a qual foi possível obter o espectro de fotoluminescência de excitação da amostra como crescida. A mudança visualmente mais significativa é o aumento da intensidade após o tratamento térmico, tanto nos espectros de PL quanto de PLE, além do deslocamento para maiores energias com o tratamento térmico.

FIGURA 47 - Espectros de PL e PLE das amostras com e sem tratamento.

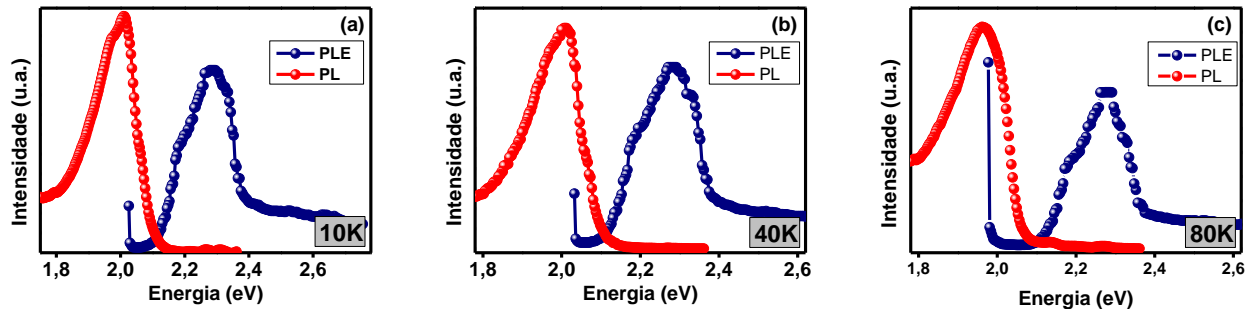


Fonte: Produção da própria autora. Espectros de Fotoluminescência de Excitação para a amostra de GaPN com N=1.4% como crescida (a) e om tratamento térmico (b).

Como mencionado no capítulo anterior, as estimativas de Stokes Shift aqui apresentadas são grosseiras e um estudo mais profundo do início da absorção está em desenvolvimento. Os valores de *Stokes Shift* obtidos tomando os máximos da PLE para as amostras com N=1.4% com e sem tratamento térmico mostram uma diferença de aproximadamente 110 (meV) no *Stokes Shift* das amostras, indicando uma maior quantidade de defeitos na amostra sem tratamento térmico, como esperado.

A FIGURA 48 mostra os espectros de PLE para a mesma amostra (GaPN, N=1.4%) obtidos em três diferentes temperaturas.

FIGURA 48 - Espectros de PLE à diferentes temperaturas.



Fonte: Produção da própria autora. Espectros de Fotoluminescência de Excitação para as amostras de GaPN com N=1.4% a diferentes temperaturas. Da esquerda para a direita, (a): PL a 10K e excitação da PLE em 2.01 eV, (b): PL a 40K e excitação da PLE em 2.02 eV 40K e (c): PL a 80K e excitação da PLE em 1.65 eV.

As posições de pico e valores de *Stokes Shift* dos espectros da FIGURA 48 estão na Tabela 2. O aumento da temperatura, de um modo geral, implica em um aumento do *Stokes Shift*.

Tabela 2. Abaixo as posições de pico e valores para uma primeira aproximação do Stokes Shift para os espectros de PLE da FIGURA 48 a 10K, 40K e 80K.

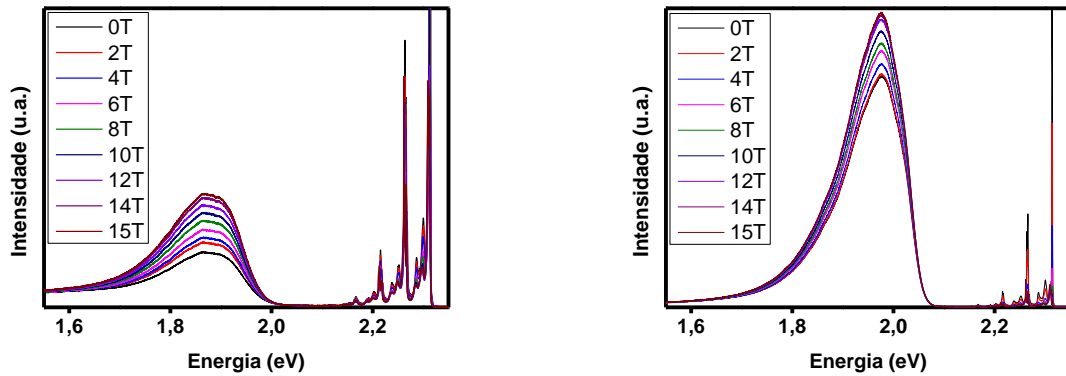
	10K		40K		80K	
	PL	PLE	PL	PLE	PL	PLE
<b>Posição do Pico (eV)</b>	2,0115	2,2897	2,0094	2,2811	1,9642	2,2749
<b>Stoke Shift (meV)</b>	278,2 (meV)		271,7 (meV)		310,7 (meV)	

Fonte: Produção da própria autora

#### 5.4. Estudo da influência do campo magnético

A FIGURA 49 exhibe os espectros de PL em função do campo magnético para as amostras de GaP<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub> como crescida (à esquerda) e com tratamento térmico (à direita), cuja potência de excitação era de, aproximadamente, 30 mW.

FIGURA 49 - Espectros de Magneto-PL

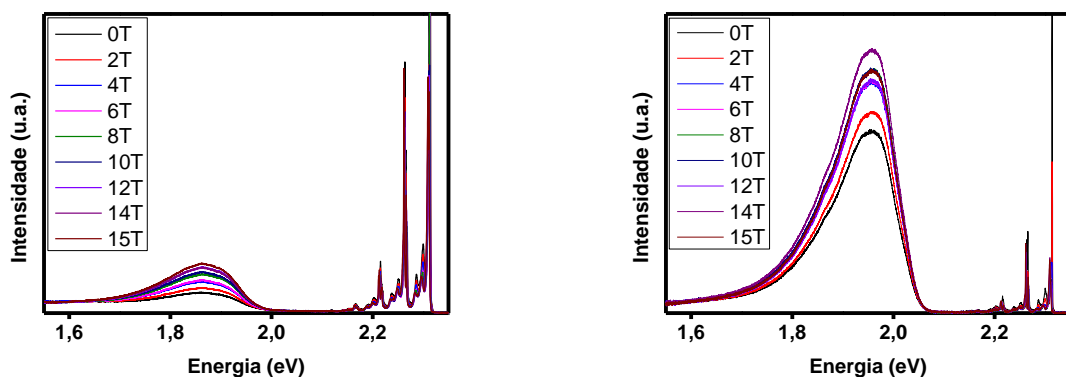


Fonte: Produção da própria autora. Medidas de Magneto-Fotoluminescência das amostras de GaPN com N=1% realizadas à 2K com laser de 488nm e potência de 30mW. À esquerda, a amostra sem tratamento térmico e à direita, a amostra com tratamento térmico.

Mesmo depois do tratamento térmico não há um deslocamento diamagnético observável relacionado à amostra.

A FIGURA 50 exibe os espectros de PL em função do campo magnético para as amostras de  $\text{GaP}_{0.99}\text{N}_{0.01}$  como crescida (à esquerda) e com tratamento térmico (à direita). Com o intuito de tomar os espectros à baixa potência, foram feitas medidas à 0.5 mW, 1mW e 5mW. A amostra como crescida não apresentou sinal suficientemente intenso a 0.5 mW e 1 mW, tendo sido o espectro apresentado na FIGURA 50 (esquerda) tomado a 5mW.

FIGURA 50 - Espectros de magneto-PL a baixa potência.

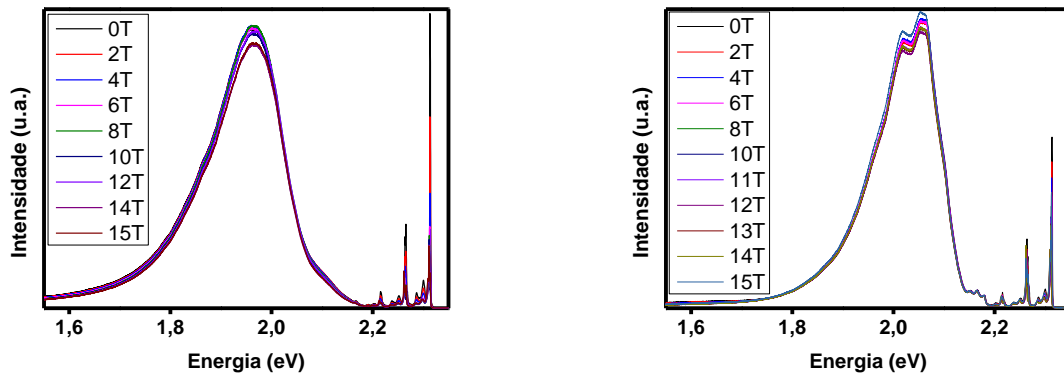


Fonte: Produção da própria autora. Medidas de Magneto-Fotoluminescência das amostras de GaPN com N=1% realizadas à 2K com laser de 488nm e potências baixas. À esquerda, a amostra sem tratamento térmico e à direita, a amostra com tratamento térmico.



A FIGURA 51 exibe os espectros de PL em função do campo magnético para as amostras de  $\text{GaP}_{0.986}\text{N}_{0.014}$  como crescida (à esquerda) e com tratamento térmico (à direita), cuja potência de excitação era de, aproximadamente, 30 mW.

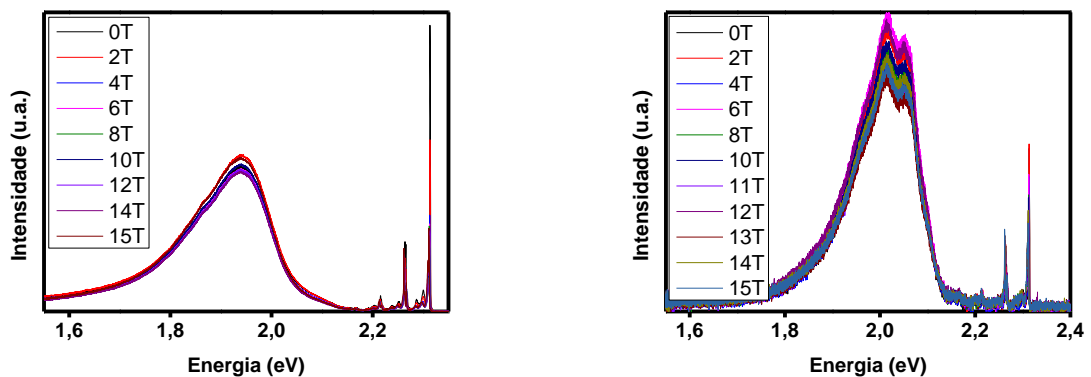
FIGURA 51 - Espectros de magneto-PL a baixa potência



Fonte: Produção da própria autora. Medidas de Magneto-Fotoluminescência das amostras de GaPN com N=1.4% realizadas à 2K com laser de 488nm e potência de 30mW. À esquerda, a amostra sem tratamento térmico e à direita, a amostra com tratamento térmico.

A FIGURA 52 exibe os espectros de PL em função do campo magnético para as amostras de  $\text{GaP}_{0.986}\text{N}_{0.014}$  como crescida (à esquerda) e com tratamento térmico (à direita), cuja potência de excitação era de, aproximadamente, 0.5 mW.

FIGURA 52 - Espectros de magneto-PL a baixa potência.

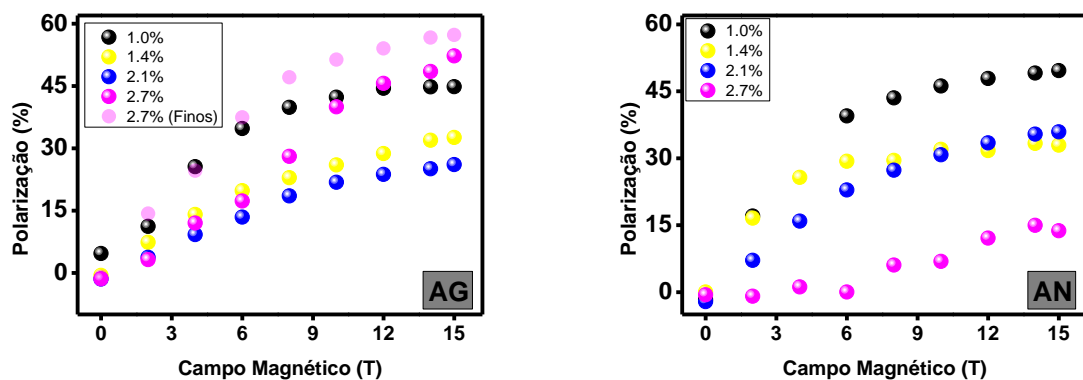


Fonte: Produção da própria autora. Medidas de Magneto-Fotoluminescência das amostras de GaPN com N=1.4% realizadas à 2K com laser de 488nm e potência de 0.5mW. À esquerda, a amostra sem tratamento térmico e à direita, a amostra com tratamento térmico.

Observando todos os conjuntos de espectros tomados sobre influência de campo magnético e exibidos acima é possível inferir que o forte efeito de localização permanece mesmo depois do tratamento térmico nas amostras deste trabalho, visto que em nenhum dos espectros apresentados há algum deslocamento diamagnético notável.

A partir dos espectros polarizados obtidos em função do campo magnético para todo o conjunto de amostras estudadas, foram calculadas as polarizações em função do campo magnético. A FIGURA 53 mostra o comportamento da polarização em função do campo para as amostras como crescidas (à esquerda) e com tratamento térmico (à direita).

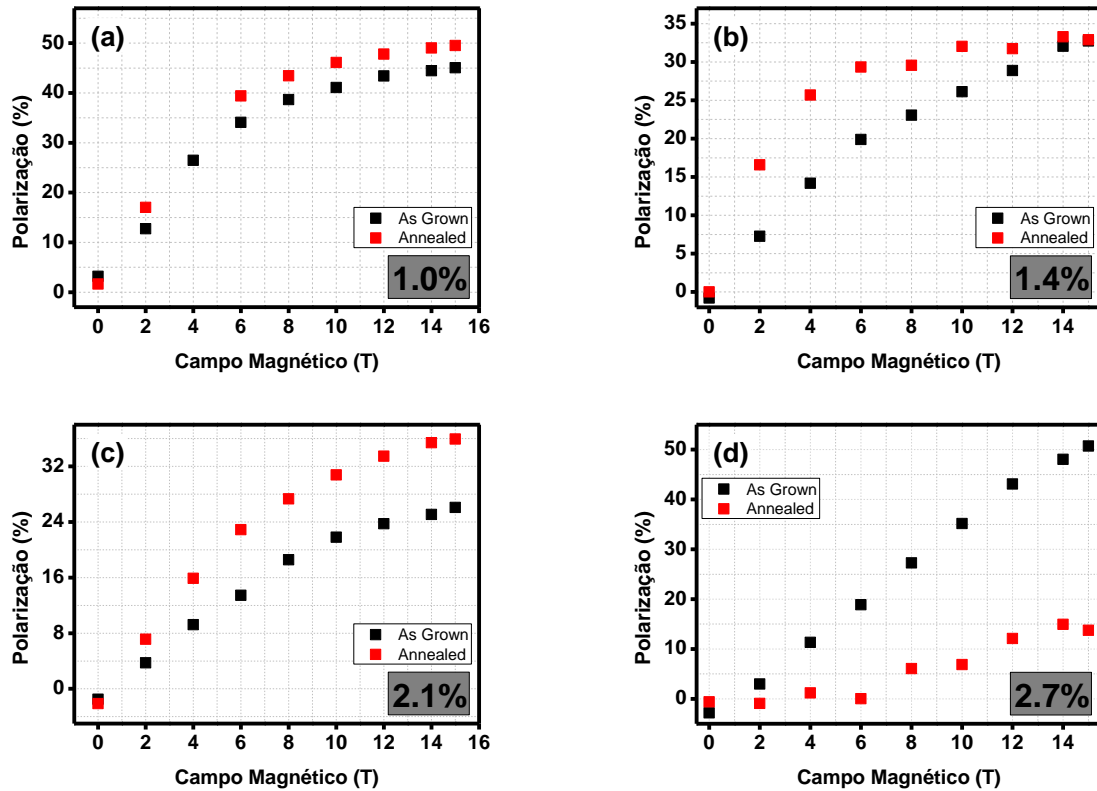
FIGURA 53 - Polarização das amostras com e sem tratamento



Fonte: Produção da própria autora. Polarização em função do campo magnético das amostras de GaPN a partir de medidas realizadas à 2K com laser de 488nm e potência de 35mW. À esquerda, a amostra sem tratamento térmico e à direita, a amostra com tratamento térmico.

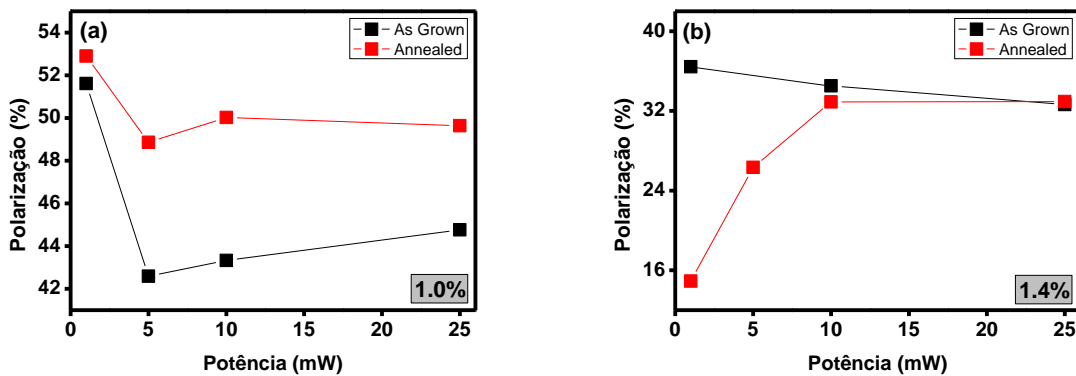
O estudo da polarização da PL em função do campo magnético aplicado permite inferir sobre o spin dos portadores [30]. A FIGURA 54 ilustra o efeito do tratamento térmico sobre o grau de polarização circular em função do campo magnético nas amostras estudadas, enquanto a figura mostra o mesmo efeito para a polarização em função da potência. A FIGURA 55 por sua vez, mostra o efeito do tratamento térmico sobre a polarização em função da potência para este mesmo grupo.

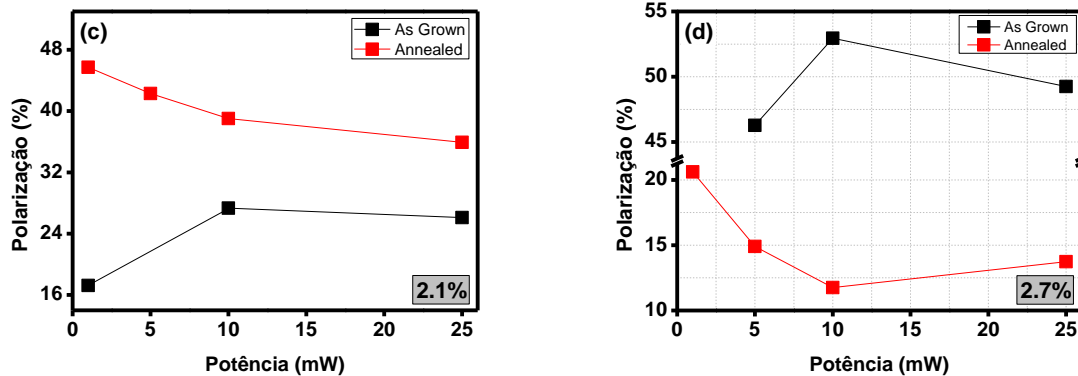
FIGURA 54- Comparação das polarizações por amostra



Fonte: Produção da própria autora. Comparações entre as polarizações das amostras com e sem tratamento térmico em função do campo magnético à 2 K, com potência de excitação de, aproximadamente, 25mW e comprimento de onda de excitação de 488nm. Em (a) N=1%; (b) N=1.4%; (c) N=2.1% e (d) 2.7%.

FIGURA 55 - Comparação entre polarizações em função da potência.





Fonte: Produção da própria autora. Comparações entre as polarizações das amostras com e sem tratamento térmico em função da potência à 2 K, sob campo de 15 T e comprimento de onda de excitação de 488nm. Em (a) N=1%; (b) N=1.4%; (c) N=2.1% e (d) 2.7%.

De um modo geral, é possível observar que o tratamento térmico aumenta o grau de polarização das amostras, enquanto o aumento da potência causa efeitos diversos, que poderiam ser melhor detalhados num estudo com uma maior quantidade de pontos a serem observados

## 5.5. Resultados Complementares – Fotoluminescência Resolvida no Tempo

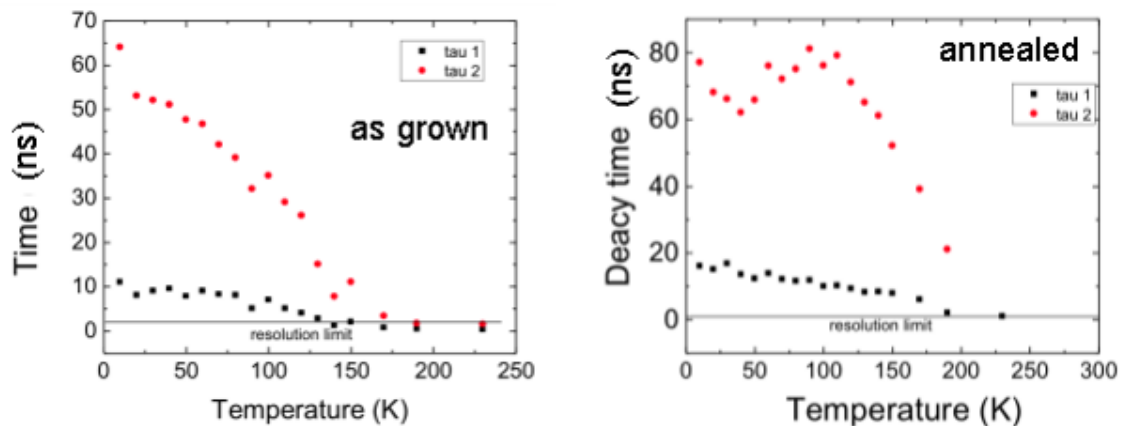
Medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (do inglês, *Time Resolved Photoluminescence – TRPL*) foram realizadas por colaboradores da França pela equipe do X. Marie (Toulouse), em amostras similares (fornecidas pelos mesmos crescedores das amostras deste trabalho).

Nas medições, duas amostras de GaPN com 2% e 1% de nitrogênio, respectivamente, foram analisadas antes e depois do tratamento térmico. Visto que o gap do GaP(N) é indireto e seu tempo de decaimento da ordem de alguns nanossegundos o setup foi ajustado para esta condição. A FIGURA 56 mostra tempo de decaimento da PL para a amostra com 2% de nitrogênio, antes e depois do tratamento térmico.

A primeira observação é um aumento generalizado do tempo de decaimento PL, o que aponta uma melhoria da qualidade óptica total do material. A origem dos dois tempos de decaimento pode ser atribuída a emissões de estados não-localizados enquanto as emissões de decaimentos longos podem estar associadas à densidade

de estados localizados. Ainda assim, o efeito de muitos corpos não é completamente descartado.

FIGURA 56 - Medidas de TRLP



Fonte: ANR, Projeto Optosi. Dependência com a temperatura para as medidas de TRPL de GaPN contendo 2% de nitrogênio para amostras como crescidas (esquerda) e com tratamento térmico (direita).

O comportamento dos tempos de decaimento longo são mais apreciavelmente modificados pelo tratamento térmico. Uma característica de curva “s” em função da temperatura foi observada depois do tratamento similar ao que se observa para a variação do gap de banda em função da temperatura. Este fato levanta a hipótese de que, depois do tratamento térmico, defeitos mais ou menos profundos podem ser ionizados a uma temperatura relativamente baixa.

Para altas concentrações de nitrogênio ( $x > 0.3\%$ ) o tempo de decaimento da intensidade da PL mostra dois processos exponenciais distintos, com decaimentos rápidos e lentos. O decaimento rápido é majoritariamente determinado pela relaxação em centros não radiativos. O decaimento lento indica uma maior vida radiativa devido a fraca localização dos éxcitons e à lenta relaxação devido à distribuição espalhada dos estados. Isso é compatível com a observação de uma “cauda” de densidade de estados na PL [48].

O tratamento térmico melhora a qualidade da amostra, inclusive quando analisados os tempos de vida dos portadores.

## 6. CONCLUSÕES

Os estudos à temperatura ambiente confirmaram o comportamento reportado na literatura, que relaciona o aumento da concentração de nitrogênio e o deslocamento do gap para energias menores. Foi também observado que as emissões a 300 K se encontram em uma região de energia mais baixa do que o gap da liga hospedeira e que a intensidade da emissão atinge um máximo por volta de concentrações de nitrogênio iguais a 1.4%. Amostra com essa concentração apresentou, ao longo de todo o trabalho, evidências de uma menor concentração de defeitos, apresentando maior eficiência óptica e, por vezes, um comportamento anômalo que foi interpretado como uma maior homogeneidade em comparação às outras amostras estudadas. Ainda à temperatura ambiente, foi observada também uma relação entre os graus de desordens estruturais e superficiais e a concentração, sendo estes crescentes com o aumento de átomos de nitrogênio.

Nos estudos à baixas temperaturas, foram estimados valores de Stokes Shift para as amostras e, embora a ordem de grandeza dos valores encontrados seja compatível com a literatura, concluiu-se que a grande densidade de estados localizados nas amostras camufla as verdadeiras energias de absorção, sendo necessários estudos mais profundos para a análise que faça a correta relação entre a energia observada e o gap de banda da liga.

O comportamento das amostras conforme variação da potência evidenciou a presença de estados localizados e a análise dos resultados permitiu inferir que as transições são majoritariamente excitônicas à potências mais baixas.

As amostras apresentaram também o típico comportamento de curvas do tipo “s” para variações de temperatura em nitretos diluídos, reforçando a análise da dinâmica de preenchimento de estados localizados.

As amostras não apresentaram Deslocamento Diamagnético significativo e mesmo as estimativas de separação de energia Zeeman foram realizadas com diferenças muito pequenas entre as energias. A polarização das amostras por sua vez, alcançou valores de 30% a 50% (em 15T), sendo maior para a amostra com 2.7% e com uma curva de variação mais suave para a amostra de 1%.

Foi observado que o tratamento térmico não causa exodifusão do nitrogênio e que o mesmo melhora significativamente a eficiência óptica das amostras, chegando a amostra com 1.0% tratada termicamente a atingir uma intensidade de emissão cerca

de 10 vezes maior do que a amostra como crescida. Para todas as amostras, o tratamento térmico causou um deslocamento para mais altas energias nos espectros de PL, também mais simétricos após o tratamento.

A espectroscopia Raman das amostras não apontou mudanças estruturais após o tratamento térmico, influenciando apenas a intensidade dos sinais relativos à desordem estrutural no material, mais intensos para as amostras como crescidas. De forma geral, foi observado que o tratamento térmico também melhora a qualidade da amostra, inclusive quando analisados os tempos de vida dos portadores.

## REFERÊNCIAS

1. WEYERS, M.; SATO, M.; ANDO, H. Red shift of photoluminescence and absorption in dilute GaAsN alloy layers. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 31, n. 7A, p. L853-L855, 1992.
2. VURGAFTMAN, I.; MEYER, J. R.; RAM-MOHAN, L. R. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. **Journal of Applied Physics**, 89, June 2001. 5815.
3. BALKAN, N. The Physics and Technology of Dilute Nitrides (Preface). **Journal of Physics: Condens. Matter**, v. 16, n. 31, 2004.
4. CORNET, C. **Contribution to the study of monolithic integration of III-V semiconductors on silicon in the pseudomorphic approach for photonics and photovoltaics**. Université Rennes 1. Rennes, França. 2014.
5. REED, G. T.; KNIGHTS, A. P. **Silicon Photonics: An Introduction**. West Sussex, Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
6. BUYANOVA, A.; CHEN, W. M. **Semiconductors and Superlattices Semiconductors and Superlattices: Physics and Applications of Dilute**. [S.l.]: Taylor & Francis, v. 21, 2004.
7. ZHANG, Y.; FLUEGEL, B.; MASCARENHAS, A. Optical transitions in the isoelectronically doped semiconductor GaP:N: An evolution from isolated centers, pairs and clusters to an impurity band. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 62, n. 7, p. 4493-4500, 2000.
8. HENINI, M. **Dilute Nitride Semiconductors**. Nottingham: Elsevier, 2005.
9. IZADIFARD, M. et al. Effects of rapid thermal annealing on optical properties of GaN<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> alloys grown by solid source molecular beam epitaxy. **Semicond. Sci. Technol.**, 20, 2005. 353-356.
10. LOURENÇO, S. A. et al. Impureza isoeletrônica de nitrogênio em materiais e heteroestruturas de materiais semicondutores. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 10, n. 1, p. 22-47, 2008.
11. SAPOVAL, B.; HERMANN, C. **Physique des semi-conducteurs**. Paris: Ellipses, 1988.



12. GALETI, H. V. A. **Estudo da dinâmica de portadores em diodos de tunelamento ressonante tipo-p**. São Carlos. 2007.
13. ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. New York: Thomson Learning, 1976.
14. KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8<sup>a</sup>. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
15. ROBERT, C. **Study of III-V nanostructures on GaP for lasing emission on**. França. 2013.
16. DUDIY, S. V. et al. Nitrogen-induced perturbation of the valence band states in GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alloys. **Physical Review B**, October 2006. 155303.
17. IOFFE INSTITUTE. Ioffe, 22 Janeiro 2015. Disponível em: <<http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/>>. Acesso em: 28 Agosto 2016.
18. XIN, H. P.; TU, C. W. Photoluminescence properties of GaNP/GaP multiple quantum wells grown by gas source molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, 77, 2000. 2180.
19. BUYANOVA, I. A.; CHEN, W. M.; TU, C. W. Defects in dilute Nitrides. **J. Phys.: Condens. Matter** , v. 16, p. S3027-S3035, July 2004.
20. JUSSILA, H. et al. Substitutionality of nitrogen atoms and formation of nitrogen complexes and point defects in GaPN alloys. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 47, january 2014. 075106.
21. SHAN, W. et al. Band Anticrossing in GaInNAs Alloys. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 6, p. 1221-1224, 1999.
22. ORSI, V. **Estudo experimental de efeitos de spin em heteroestruturas semicondutoras**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2015.
23. RAO, M. S. R.; OKADA, T. **ZnO Nanocrystals and Allied Materials**. New York: Springer, 2014.
24. ALMOSNI, S. **Growth, Structural and electro-optical properties of GaP/Si and GaAsPN/GaP single junctions for lattice-matched tandem solar cells on silicon**. INSA Rennes (sob chancela da Universidade Européia da Bretanha). [S.l.]. 2015.

25. BALLOTTIN, M. V. **Caracterização das propriedades ópticas e de spin de poços quânticos de InGaAsN/GaAs**. São Carlos. 2015.
26. KHATAB, B. **Optical properties of nanostructured semiconductors grown by MBE on non-conventional GaAs substrates**. University of Nottingham. Nottingham. 2014.
27. RUBEL, O. et al. Quantitative description of disorder parameters in (GaN) (NAs) quantum wells from the temperature-dependent photoluminescence spectroscopy. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 98, p. 063518, 2005.
28. LEE, K.-W.; KIM, Y.-Y. Electronic Band Structure in Porous Silicon Studied by Photoluminescence and Photoluminescence Excitation Spectroscopy. **Journal of the Korean Physical Society**, Outubro 2004. 1127-1130.
29. BALANTA, M. Á. G. **Interação entre portadores e íons magnéticos em poços quânticos de InGaAs/GaAs:Mn**. Instituto de Física Gleb Wataghin. Campinas. 2014.
30. CARVALHO, A. R. H. **Efeitos de localização de portadores em poços quânticos de GaBiAs**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2015.
31. GALETI, H. V. A. **Efeitos de spin em diodos de tunelamento ressonante tipo-p**. São Carlos. 2012.
32. COHEN-TANNOUDJI, ; DIU, B.; LALOE, F. **Quantum Mechanics**. [S.I.]: Wiley-VCH, v. 1, 1991.
33. YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties**. 4th. ed. Berlin: Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2010. ISBN 978-3-642-00709-5. Acesso em: 2016.
34. HANBICKI, A. et al. Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor. **Applied Physics Letters** , v. 80, p. 1240, 2002.
35. THILAGAM, A. Dimensionality dependence of the diamagnetic shifts of confined excitons. **Physica B**, v. 262, p. 390-398, 1999.
36. HAYNE, M.; BANSAL,. High-field magneto-photoluminescence of semiconductor nanostructures. **Luminescence - The Journal of Biological and Chemical Luminescence**, v. 27, p. 179-196, 2012.

37. NASH, K. J. et al. Diamagnetism as a probe of exciton localization in quantum wells. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 39, n. 15, May 1989.
38. SLAVCHEVA, G.; ROUSSIGNOL, P. **Optical Generation and Control of Quantum Coherence in Semiconductor Nanostructures**. [S.l.]: Springer, 2010.
39. TANAKA, A.; ONARI, S.; ARAI, T. Low frequency Raman scattering from CdS microcrystals embedded in a germanium dioxide glass matrix. **PHYSICAL REVIEW B**, 47, 15 January 1993. 1237-1243.
40. C.R.WIE. <http://jas.eng.buffalo.edu/>. **The Semiconductor Applet Service**, 1996. Disponivel em: <<http://jas.eng.buffalo.edu/education/solid/unitCell/home.html>>. Acesso em: 05 Maio 2016.
41. OPTOSI. **Nitrogen Incorporation in GaP: Annealing Effects. Programme BLANC**. ANR - Agence Nationale de la Recherche.. [S.l.]. 2012.
42. BI, W. G.; TU, C. W. N incorporation in GaP and band gap bowing of GaN x P1-x. **Applied Physics Letters**, v. 69, p. 3710-3712, Outubro 1996.
43. BUYANOVA, I. A. et al. Origin of bandgap bowing in GaNP alloys. **IEE Proc.-Optoelectron**, v. 151, n. 5, 2004.
44. HOB DEN, M. V.; RUSSELL, J. P. The Raman Spectrum of Gallium Phosphide. **Physic Letters**, 13, n. 1, 5 October 1964. 39-41.
45. RODRIGUES, A. D. et al. Phonon localization in cubic GaN/AlN superlattices, 186, January 2014. 18-22.
46. BUYANOVA, I. et al. **Raman Studies of GaPN Alloy**. Mat. Res. Symp. Proc. [S.l.]: Materials REsearch Society. 2002. p. 15.4.1.
47. IZADIFARD, M. et al. Evaluation of optical quality and defect properties of GaNxP1-x alloys lattice matched to Si. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 6347-6349, December 2004. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1839286>>.
48. YAGUSHI, H. et al. Nitrogen concentration dependence of fotoluminescence decay time in GaP1-xNx alloys. **Solid-State Electronics**, 41, n. 2, 1997. 231-233.
49. LORENZ, M. R.; PETTIT, G. D.; TAYLOR, R. C. Band Gap of Gallium Phosphide from 0 to 900°K and Light Emission from Diodes at High Temperatures. **Physical Review**, v. 171, July 1968.

50. YAGUCHI, H. et al. Photoluminescence excitation spectroscopy of GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alloys: conduction-band-edge formation by nitrogen incorporation. **Journal of Crystal Growth**, 170, 1997. 353-356.
51. THOMAS, D. G.; HOPFIELD, J. J.; FROSH, C. J. Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide. **Physical Review Letters**, 15, November 1965. 857-860.
52. NUYTEN, T. et al. Charge separation and temperature-induced carrier migration in Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>NyAs<sub>1-y</sub> multiple quantum wells. **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 045302-2 to 045302-8, 5 July 2011. PACS number(s): 78.67.De, 73.21.Fg, 78.55.Cr.
53. MAZUR, Y. I. et al. Strong excitation intensity dependence of the photoluminescence line shape in GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> single quantum well samples. **J. Appl. Phys.**, v. 113, p. 144308-1 to 5, April 2013. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4801429>>. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4801429>.
54. KUDRAWIEC, R. et al. Carrier localization in GaBiAs probed by photomodulated transmittance and photoluminescence. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 106, p. 023518, July 2009.
55. VARSHINI, Y. P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. **Physica**, Ottawa, Canadá, v. 34, p. 149-154, 1967.
56. CARVALHO, A. H. et al. Magneto-optical properties of GaBiAs layers. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 47, 2014. 075103.
57. KONDOW, M.; KITATANI, T.; SHIRAKATA, S. Annealing in GaInNAs system. **J. Phys.: Condens. Matter**, Matsuyama, Japan, v. 16, p. S3229–S3244, July 2004.
58. BUYANOVA, I. et al. Mechanism for rapid thermal annealing improvements in undoped GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> GaAs structures grown by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, 77, october 2000. 2325.
59. BUYANOVA, I. et al. Experimental evidence for N-induced strong coupling of host conduction band states in GaN. **Physical Review B**, 69, May 2004. 201303~R!
60. LORENZ, M. R.; PETIT, G. D.; TAYLOR, R. C. Band Gap of Gallium Phosphide from 0 to 900°K and Light Emission from Diodes at High Temperatures. **Physical Review**, New York, v. 171, n. 3, p. 876-881, February 1968.
61. FÖRDÖS, T. Matrix approach for modeling of emission from multilayer spin-polarized light-emitting diodes and lasers, 2014. 065008 (13pp).

