

Espectroscopia Óptica em super-redes de GaAs com dopagem delta de Si

Maria José Valenzuela Bell

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

*Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin,
Universidade de Campinas, para obtenção do título de
doutor em Ciências.*

*Este exemplar corresponde a redação final de Tese de
Doutorado defendida pelo aluno Maria José Valenzuela
Bell e aprovada pela comissão julgadora.
02 de Setembro de 1997
Luiz Ant. de Oliveira*

Campinas
Universidade de Campinas
1997

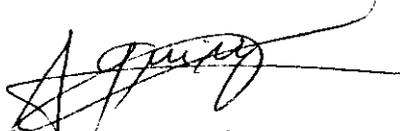
PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO
MARIA JOSÉ VALENZUELA BELL

DATA: 04.06.97

BANCA EXAMINADORA:



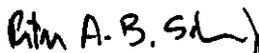
- Prof. Dr. LUIZ ANTONIO DE OLIVEIRA NUNES (Orientador)



- Prof. Dr. ALAIN ANDRÉ QUIVY



- Prof. Dr. FRANKLIN MASSAMI MATINAGA



- Prof. Dr. PETER ALEXANDER BLEINROTH SCHULZ



- Prof. Dr. OMAR TESCHKE

Agradecimentos

Ao Prof. Luiz Antonio de Oliveira Nunes pela orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Lidério Ioriatti pelas discussões e esclarecimentos.

Ao Josimar, Armando, Maria Ighes, Marcia e demais funcionários que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta tese.

Ao Virgílio pela paciência, carinho e apoio.

À Mônica, Cristina, Dione pela companhia em todas as horas e por tornarem os nossos dias mais alegres.

À Paula pela ajuda na impressão da tese e das transparências.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a caracterização óptica de super-redes de GaAs com dopagem delta de Si, por técnicas de espectroscopia óptica tais como fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE), fotoluminescência resolvida no tempo, espectroscopia Raman, fotorefletância (PR) e fotorefletância resolvida no tempo.

Neste tipo de super-redes, a estrutura eletrônica é tal que os elétrons ficam confinados na direção de crescimento em minibandas na banda de condução e apresentam características quase bi e tridimensionais. Foram determinadas as transições interbanda diretas e indiretas no espaço real, e seus respectivos tempos de recombinação, através da técnica de fotoluminescência resolvida no tempo. Comparações dos resultados experimentais com o cálculo das respectivas estruturas eletrônicas das amostras mostraram bom acordo.

Também foi estudado um processo de interferência entre excitações eletrônicas de partícula independente e fônons LO, que resulta em formas de linha assimétricas do tipo Fano. Mostra-se que a contribuição vibracional para o processo é fortemente dependente da orientação relativa do GaAs em relação à direção das polarizações da luz incidente e espalhada. Na orientação particular em que a contribuição do fônon LO é nula observou-se uma anti-ressonância, característica da ressonância de Fano.

O estudo da ressonância de Fano à temperatura ambiente mostrou que há uma contribuição indesejada para o espalhamento Raman vindo da região da superfície, na qual ocorre transferência de carga entre o primeiro poço de potencial delta e os estados de superfície. Assim, forma-se um campo elétrico (responsável pela formação de uma camada de depleção de cargas na região próxima à superfície) que foi estudado via fotorefletância e fotorefletância resolvida no tempo. Esta última mostrou que o tempo de resposta da fotorefletância é extremamente sensível ao efeito fotovoltaico. Com isso, foi possível estudar a redução do campo elétrico com a injeção de pares elétron-buraco fotoinduzidos. Porém, há um aparente comportamento de saturação do efeito fotovoltaico, o que resulta em reduções pequenas do campo elétrico.

ABSTRACT

We performed the GaAs Si delta doped superlattices optical characterization, using spectroscopic techniques as photoluminescence, photoluminescence excitation, time resolved photoluminescence, Raman scattering and time resolved photoreflectance.

Their electronic structure is such that the electron gas is confined in minibands along the growth direction and present 2D and 3D properties depending on the superlattice period. Interband transitions and their respective recombination times were experimentally determined, by time resolved photoluminescence. Results obtained are in good agreement with the calculated electronic structure.

In addition, it was studied the coupling between single particle electronic excitations and LO phonons, which results in asymmetric Fano-like lineshapes. It is shown that vibrational contribution depends strongly on the crystalline axis orientation relative to the incident and scattered light polarization directions. The Fano-like resonance was performed in the backscattering Raman geometry, at room temperature.

The spectra showed another contribution from the depletion region at the surface, due to the charge transfer from the first delta doped layer and the surface states. As a consequence, there is a surface electric field, which was studied via photoreflectance and time resolved photoreflectance. Our intention was to eliminate the electric field by light injection of electron-hole pairs (photovoltaic effect). It is shown that photoreflectance response time is very sensitive to the photovoltaic effect. However, the surface electric field suppression was frustrated due to the observed saturation behavior of the photovoltaic effect as light intensity is increased.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. SUPER-REDES DE GaAs COM DOPAGEM DELTA DE Si	6
2.1 Introdução	6
2.2 Características do GaAs	7
2.3 Dopagem em GaAs	8
2.4 Delta simples	9
2.5 Super-redes delta dopadas	10
2.5.1 Estrutura de bandas	11
2.5.1.1 Método auto-consistente	12
2.5.1.2 Efeitos de superfície	14
3. TRANSIÇÕES INTERBANDA EM SUPER-REDES COM DOPAGEM DELTA	16
3.1 Introdução	16
3.2 Fotoluminescência (PL)	17
3.2.1 Processos não radiativos ¹⁶	18
3.2.2 Processos radiativos	18
3.2.3 Elementos de Matriz das Transições Espontâneas	21
3.3 Técnicas experimentais	22
3.3.1 PL e PLE	22
3.3.2 Fotoluminescência resolvida no tempo	22
3.4 Resultados	25
3.4.1 Fotoluminescência (PL)	25
3.4.2 Fotoluminescência de excitação (PLE)	28
3.4.3 Fotoluminescência resolvida no tempo	29
3.5 Conclusões	34
4. INTERFERÊNCIA QUÂNTICA ENTRE MODOS VIBRACIONAIS E EXCITAÇÕES ELETRÔNICAS EM SUPER-REDES δ -DOPADAS	35
4.1 Introdução	35
4.2 Montagem Experimental	37
4.3 Espalhamento Raman	37
4.3.1 Espalhamento Raman nas Super-Redes com dopagem delta	40
4.3.2 Ressonância de Fano	41
4.3.3 Contribuição do Mecanismo Vibracional χ	45
4.4 Resultados	47
4.5 Conclusões	51
5. FOTOREFLETÂNCIA RESOLVIDA NO TEMPO	52
5.1 Introdução	52
5.1.1 Fotorefletância	54
5.2 Fotorefletância resolvida no tempo	57
5.2.1 Montagem Experimental	60
5.2.2 Resultados	62
5.2.2.1 GaAs	62

5.2.2.2 Super-redes	63
5.2.2.3 Fotorefletância sensível à fase	66
5.2.2.4 Efeito Fotovoltáico	67
5.3 Conclusões	70
6. CONCLUSÕES	71
ANEXO A	73
ANEXO B	78
ANEXO C	80
REFERÊNCIAS	81

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 (A) Espectros de luminescência de super-redes de GaAs com dopagem delta de Si em 4K e com períodos de (a) 100 Å, (b) 200Å e (c) 500Å. (B) Espectros Raman ressonantes de excitações de densidade de carga em 4K na super-rede delta dopada de GaAs com período de 500 Å, com energias de excitação de (a) 1.855 eV, (b) 1.863 eV, (c) 1.872 eV, (d) 1.880 eV, (e) 1.897 eV e (f) 1.910 eV. Dados tirados da referência [8]. 3
- Figura 2.1: Estrutura de bandas do GaAs na vizinhança do ponto Γ . Ao lado estão as respectivas funções de Bloch. hh representa a banda de buracos pesados (heavy hole), hl a banda de buracos leves (light hole) e a banda de split-off. Δ_0 corresponde à separação em energia entre a banda de buracos leves e pesados em $k=0$ 8
- Figura 2.2: Esquema de uma amostra de GaAs com dopagem delta simples de Si, com o potencial em forma de “V” e as respectivas subbandas de condução, representadas por E_0 , E_1 e E_2 . Também é mostrado o módulo ao quadrado das funções de onda eletrônicas.10
- Figura 2.3: Em 2.3a temos um exemplo de uma superfície com 2 ligações pendentes por átomo. Em 2.3b indicam-se diversos estágios de oxidação do GaAs crescido na direção (110). Em branco estão representados átomos de Gálio, em preto, átomos de Arsênio, e em tracejado, os átomos de Oxigênio.15
- Figura 3.1: Representação esquemática dos vários processos de recombinação de elétrons fotoexcitados. O processo 1 corresponde a uma transição direta, enquanto que 2 e 3 correspondem transições indiretas. Os tempos mostrados indicam a ordem de grandeza dos tempos de recombinação das transições.19
- Figura 3.2 Transições radiativas assistidas por estados de impurezas. (a) transições de elétrons na banda de condução (BC) para estados aceitadores com energia E_A , representadas por c-A. (b) transições de estados doadores para aceitadores, representadas por DAP.20
- Figura 3.3 Montagem experimental da técnica de contagem de fótons: PD1 e PD2: fotodetektors rápidos, CFD: discriminador, PMT: fotomultiplicadora, P: preamplificador, AMP: amplificador, TAC: conversor de intervalo de tempo entre o sinal de start e stop em tensão, A: amostra, M: monocromador, DF1: divisor de feixe, MI: espelho, CONT.: contador de pulsos, ANA: analisador de canal.23
- Figura 3.4: Espectros de luminescência de super-redes delta dopadas de GaAs com Si, (a) dopagem planar de $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e período de 500Å e (b) dopagem planar de $1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e período de 200Å à temperatura de 4K. No inset das figuras mostra-se a respectiva estrutura eletrônica, com as subbandas, potencial efetivo e funções de onda. Intensidade de excitação de $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$26
- Figura 3.5: Comparação entre a intensidade relativa da banda c-A e a transição banda a banda.27
- Figura 3.6: Espectro de PLE da super-rede δ -Si:GaAs com período de 500Å à temperatura de 4.6 K, com janela de detecção em 1.497 eV, juntamente com o espectro de PL.29
- Figura 3.7: Espectros de fotoluminescência resolvida no tempo à temperatura de 4K, para super-rede com período de 200Å, com a gate aberta, e atrasos de 500 ps e 4000 ps em relação ao pulso de excitação.30
- Figura 3.8 Espectros de luminescência resolvidos no tempo para a super-rede δ -Si:GaAs com período de 500Å efetuados à temperatura de 4K com a gate aberta e atrasos de 300, 2000 e 4000 ps.31

Figura 3.9: Comparação das estruturas eletrônicas da super-rede de 500Å supondo diferentes densidades planares de Si (1 e $1,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$).	32
Figura 4.1 Relação de dispersão do GaAs. Os modos transversais óptico e acústico são degenerados nesta direção. Em $k=0$ os modos LO e TO apresentam frequências diferentes.	39
Figura 4.2: Diagrama representando a ressonância de Fano, onde ocorre uma sobreposição em energia de um estado discreto e um contínuo, acoplados entre si, através da interação de Fröhlich.	41
Figura 4.3: Formas de linha assimétricas previstas pela ressonância de Fano em função do parâmetro de assimetria q . Quando $q=0$ observa-se o comportamento de antiressonância, e para valores negativos de q , a assimetria se inverte. A forma de linha é dada por $(q+\epsilon)^2/(1+\epsilon^2)$.	42
Figura 4.4: Estrutura de bandas da super-rede, mostrando os dois mecanismos de espalhamento raman possíveis: T, que representa o espalhamento raman eletrônico e χ , que representa o espalhamento raman vibracional.	43
Figura 4.5: Estrutura de minibandas da amostra δ -dopada. A flecha indica a energia do fônon LO, determinando a coexistência no espaço de energia de excitações eletrônicas interminibandas e do nível discreto associado ao fônon.	44
Figura 4.6: Geometria de retroespalhamento, onde as direções de propagação da luz incidente e espalhada são paralelas ao eixo z. Os eixos cristalinos do GaAs são representados por X' e Y' e as polarizações da luz incidente e espalhada (ϵ_i e ϵ_s , respectivamente) são paralelas entre si.	46
Figura 4.7: Espectro Raman polarizado para o GaAs intrínseco na geometria de retro-espalhamento, onde o ângulo é dado em relação ao eixo X' ou equivalentemente Y' . O pico do fônon LO está em 292 cm^{-1} . As linhas contínuas correspondem à intensidade teórica do fônon em função do ângulo.	47
Figura 4.8: Espectros Raman de amostra δ -dopada à temperatura ambiente na geometria de retro-espalhamento. (a) Espectro depolarizado e simétrico a partir do qual são obtidos a largura de linha $\Gamma = 6.1 \text{ cm}^{-1}$ e o valor de $\epsilon = 298 \text{ cm}^{-1}$. (b) e (c) são espectros polarizados, onde os ângulos indicados referem-se aos ângulos entre o eixo X' da amostra e a polarização da luz incidente. (d) Anti-ressonância em Z(X,X)Z	49
Figura 5.1: Efeito fotovoltaico produzido por um feixe de luz com energia $h\nu$, onde a altura da barreira é reduzida de V_f para $V_f - V_s = V_m$ com V_s sendo a tensão produzida pelos pares elétron-buraco.	54
Figura 5.2: Interferência entre as funções de onda de elétrons e buracos (efeito Franz-Keldysh), numa região onde existe inclinação das bandas, devido à presença de campo elétrico.	56
Figura 5.3 Esquema da estrutura de bandas na superfície de super-redes com uma distribuição arbitrária de estados de superfície. Também é mostrado o fluxo de portadores quando o feixe de bombeio é ligado e desligado.	59
Figura 5.4: Montagem experimental da fotorefletância resolvida no tempo. O chopper é substituído por um modulador acusto-óptico MA e o lock-in por dois integradores de gate IG1 e IG2 operando em modo diferencial. FB é o feixe de bombeio e FP é o feixe de prova.	60
Figura 5.5: Diagrama temporal da detecção do sinal de fotorefletância resolvida no tempo. Em (a) temos o sinal modulado do laser de argônio. Em (b) temos o sinal de fotorefletância. Em (c) temos a gate gerada pelo integrador de gate GI1, com atraso T1 e em (d) a gate gerada por IG2 com atraso fixo T2.	61

- Figura 5.6: Espectros de fotorefletância resolvida no tempo de uma amostra de GaAs intrínseco, à temperatura ambiente com frequência do modulador acusto-óptico de 40 Hz, largura das gates de 15 μ s e atraso T2=10ms.....62
- Figura 5.7: (a) Espectros de fotorefletância resolvidos no tempo para super-rede δ -Si:GaAs com período de 100Å à temperatura ambiente com L=15 μ s e T2=3ms. (b) Medida do tempo de resposta τ mantendo a gate G2 fixa em 3 ms e fazendo varredura da gate G1 desde 0 até 0,5 ms, no comprimento de onda 822 nm.....63
- Figura 5.8: (a) Espectros de fotorefletância resolvidos no tempo para super-redes δ -Si:GaAs com períodos de 200Å à temperatura ambiente com L=15 μ s e T2=3ms. (b) Medida do tempo de resposta τ mantendo a gate G2 fixa em 3 ms e fazendo varredura da gate G1 de 0 a 0,5 ms, no comprimento de onda 748 nm.....64
- Figura 5.9: (a) Espectros de fotorefletância resolvidos no tempo para super-redes δ -Si:GaAs com períodos de 500Å à temperatura ambiente com L=15 μ s e T2=3ms. (b) Medida do tempo de resposta τ mantendo a gate G2 fixa em 3 ms e fazendo varredura da gate G1 de 0 a 1 ms, no comprimento de onda 804 nm.....65
- Figura 5.10: Espectro de fotorefletância para a super-rede com período de 200Å, em função da fase do lock-in.....67
- Figura 5.11: Espectros de fotorefletância resolvidos no tempo para a super-rede δ -Si:GaAs com período de 500Å variando a intensidade do feixe de prova I_p . Em (a) $I_p=5\mu$ W e em (b) $I_p=86\mu$ W. Observa-se um aumento do tempo de resposta do sistema com a diminuição da intensidade do feixe de prova.....68
- Figura 5.12: Tempos de resposta da fotorefletância em função da intensidade do feixe de prova, na super-rede de GaAs com dopagem delta de Si e período de 500Å.....69

1. INTRODUÇÃO

O avanço da tecnologia na procura de dispositivos semicondutores rápidos e com baixo consumo de potência tem estimulado o desenvolvimento de técnicas de crescimento de estruturas com dimensões cada vez mais reduzidas¹. A busca de materiais onde o confinamento de portadores se reduz a duas (2D) e uma (1D) dimensões tem por objetivo a obtenção de maiores mobilidades².

As atuais exigências do mercado demandam o uso de técnicas com controle do processo de crescimento em escalas monoatômicas, tornando possível desenhar estruturas com os mais variados perfis de dopagem. Entre as técnicas mais utilizadas estão o crescimento por epitaxia molecular (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*), CBE (*Chemical Beam Epitaxy*), MOCVD (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*), etc.³. O último estágio do controle de crescimento monoatômico foi a produção de estruturas com perfis abruptos de dopagem, a chamada dopagem planar ou tipo delta⁴. Neste caso, o confinamento dos dopantes é idealmente reduzido a um plano atômico normal à direção de crescimento, e foi proposto inicialmente por *Wood et al*⁵. Na realidade, há difusão dos dopantes ao longo da direção de crescimento, de forma que a espessura do plano é da ordem de 10 a 50Å.

O interesse inicial neste tipo de estrutura surgiu devido à possibilidade de apresentar mobilidades superiores às amostras com dopagem homogênea⁶. No início dos anos 90, houve grande interesse em aplicações tais como detetores de luz sintonizáveis na região do infravermelho⁷ e dispositivos fotônicos⁸. Atualmente, o principal interesse reside no estudo dos efeitos de confinamento dos portadores de carga⁹.

Hoje em dia são crescidas diversas estruturas que apresentam pelo menos uma monocamada de dopagem tipo delta. No caso particular de GaAs com dopagem delta de Si¹⁰, este entra como impureza substitucional ao Ga, formando uma monocamada de dopagem tipo *n*. Podem ser crescidas estruturas com apenas uma monocamada de Si (delta simples ou isolada) ou ainda, uma sequência periódica de monocamadas de Si, espaçadas por camadas de GaAs, chamadas de super-redes.

Os elétrons cedidos pelos átomos de Si permanecem próximos às camadas positivas devido à atração eletrostática, formando um gás de elétrons quase bi-dimensional (2D). Como consequência, o movimento eletrônico ao longo da direção de crescimento (*z*) é quantizado e as bandas de energia desdobram-se em subbandas quase bidimensionais¹¹. Como o potencial

efetivo é atrativo para elétrons e repulsivo para buracos, ambos ficam separados espacialmente. Porém, para super-redes com período pequeno, há possibilidade de tunelamento de elétrons entre monocamadas adjacentes, o que confere aos elétrons um caráter tridimensional (3D). Assim, nestas estruturas pode haver a coexistência de um gás com características bi e tridimensionais. Suas propriedades ópticas são determinadas pela estrutura de subbandas, de tal forma que as transições eletrônicas interbanda no espaço real podem ser de dois tipos: diretas (entre elétrons 3D e buracos fotogerados) e indiretas (entre elétrons 2D e buracos fotogerados).

Inúmeras tentativas de determinar a estrutura eletrônica destes sistemas através de técnicas de espectroscopia óptica tem sido parcialmente frustradas, por vários fatores. Em primeiro lugar, a separação espacial de elétrons e buracos faz com que a probabilidade de recombinação radiativa seja pequena. Além disso, a presença de impurezas não intencionais, a proximidade em energia das transições, juntamente com o alargamento das formas de linha devido ao espalhamento dos elétrons por impurezas de Si, dificultam extremamente a interpretação dos espectros.

Em 1990, *Maciel et al*¹² realizaram um dos primeiros trabalhos experimentais de caracterização óptica de super-redes de GaAs com dopagem delta de Si através de fotoluminescência (Figura 1.1A) e espectroscopia Raman (Figura 1.1B). As amostras possuíam períodos de 100, 200 e 500Å e dopagens planares com valores de $1,4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $1,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente.

Nesse trabalho mostrou-se que os espectros de fotoluminescência das super-redes de período curto (100 e 200Å) são similares aos de amostras uniformemente dopadas. Na amostra de período 500Å foram observadas duas estruturas (representadas por E_0 e E_1) com energia abaixo do gap fundamental (1,519 eV) e associadas à recombinação entre elétrons nas subbandas de condução e buracos na banda de valência, conforme mostra o “inset”. A banda representada por E_0 foi atribuída às transições diretas, também chamadas transições banda a banda. Porém, os autores deste trabalho basearam suas interpretações no modelo de uma delta simples para a amostra de período 500Å, o que não é uma boa aproximação, já que devem ser considerados efeitos de tunelamento¹¹. Cálculos auto-consistentes¹³ efetuados posteriormente para esta super-rede mostraram que as transições indiretas não coincidem com E_0 e E_1 , contrariamente à afirmação de *Maciel*¹².

Dando sequência a estes trabalhos, propusemos a implantação de uma técnica de fotoluminescência resolvida no tempo chamada *Time Correlated Single Photon Counting* (TCSPC)^{50,51}, com o objetivo de determinar inequivocamente as transições interbanda em nossas

super-redes*. A principal vantagem desta técnica é que permite discriminar temporalmente as transições diretas (com tempos de vida da ordem de 100 ps) e indiretas (com tempos de vida da ordem de 1000 ps). Os resultados obtidos mostraram-se surpreendentes, com a detecção de novas estruturas (não observadas nos espectros de fotoluminescência) e atribuídas a transições indiretas. As posições em energia das referidas transições mostraram bom acordo com o cálculo auto-consistente e os detalhes estão mostrados no capítulo 3.

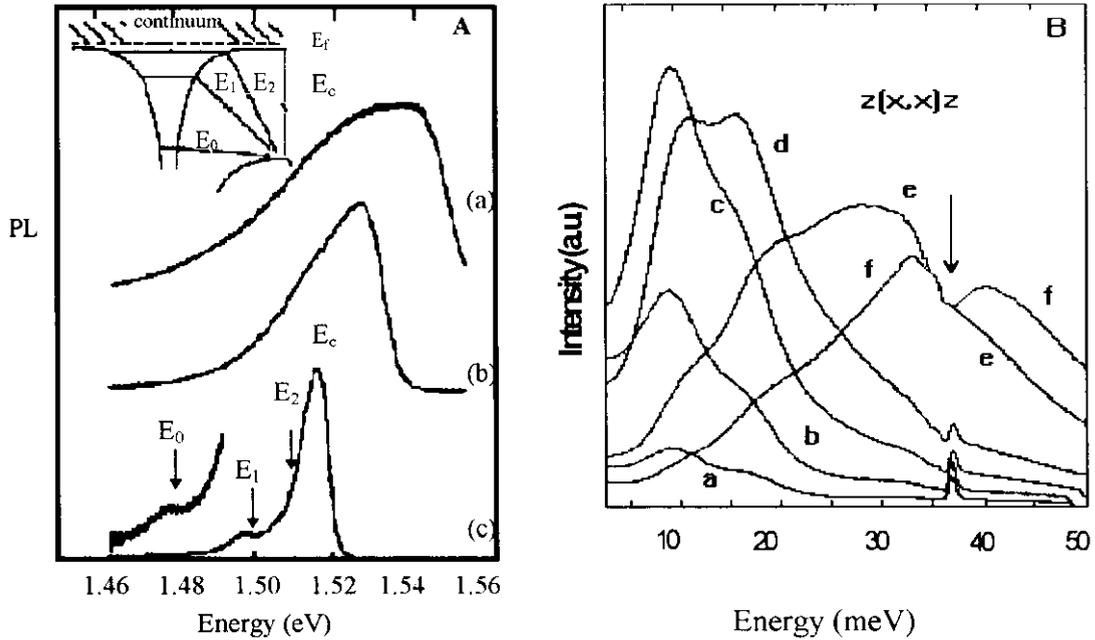


Figura 1.1 (A) Espectros de luminescência de super-redes de GaAs com dopagem delta de Si em 4K e com períodos de (a) 100 Å, (b) 200 Å e (c) 500 Å. (B) Espectros Raman ressonantes de excitações de densidade de carga em 4K na super-rede delta dopada de GaAs com período de 500 Å, com energias de excitação de (a) 1.855 eV, (b) 1.863 eV, (c) 1.872 eV, (d) 1.880 eV, (e) 1.897 eV e (f) 1.910 eV. Dados tirados da referência [12].

Dois trabalhos de fotoluminescência resolvida no tempo em super-redes com dopagem delta de Si podem ser encontrados na literatura^{14,37}. No primeiro, mais recente, *Henriques et al*³⁷ utilizaram amostras de período curto, com 110 e 220 Å, obtendo tempos de recombinação em torno de 200ps, que correspondem basicamente a transições diretas. O segundo foi efetuado por *Dewdney et al*¹⁴ em super-rede com período 566 Å e dopagem planar de $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Porém, das três transições indiretas previstas pelo cálculo auto-consistente, apenas uma pode ser inequivocamente identificada.

* É importante notar que as amostras que usamos foram as mesmas utilizadas por *Maciel*¹².

Outro resultado interessante obtido por *Maciel*, e para o qual não foi apresentada nenhuma explicação, surgiu do espectro Raman ressonante de excitações de densidade de carga na região que corresponde ao fônon LO (36 meV), com o aparecimento de uma linha fortemente assimétrica e dependente da energia de excitação (Figura 1.1B). Para energias próximas ao gap $E_0 + \Delta_0$ a linha é simétrica, aumentando as características assimétricas à medida em que a energia incidente se aproxima da condição de extrema ressonância em $E_0 + \Delta_0$. Quando o “background” do espalhamento Raman é máximo (curva *f*), a linha mostra um “buraco”.

Posteriormente, *Ioriatti*¹⁵ propôs uma teoria para explicar a forma de linha no espectro Raman polarizado em torno da região do fônon LO. O efeito foi atribuído à interferência entre o contínuo de transições eletrônicas de uma partícula com os modos acoplados L_+ (plasmon-fônon LO). Mais tarde, *Nunes et al*¹⁶ efetuaram um trabalho experimental de espalhamento Raman nessa região, verificando a dependência da forma de linha da interferência quântica com a energia incidente.

Dando continuidade a esses estudos, as formas de linha dos modos acoplados foram por nós investigadas teórica e experimentalmente em condições de ressonância próxima ao *gap* $E_0 + \Delta_0$ na temperatura ambiente, via espalhamento Raman. O experimento foi efetuado em circunstâncias onde a amplitude Raman do contínuo eletrônico é mantida fixa, enquanto que a amplitude Raman associada ao mecanismo vibracional é continuamente variada através da simples rotação da amostra em relação à polarização da luz incidente e espalhada. Foi observada a mudança da assimetria das formas de linha em função do ângulo da polarização da luz com os eixos cristalinos. Além disso, mostrou-se que as formas de linha não são invariantes sob rotações de 90°. Em particular, foi detectada a anti-ressonância, quando a contribuição do modo vibracional é nula. Os resultados obtidos concordam com a previsão teórica, conforme será mostrado no capítulo 4. A análise dos resultados mostrou que a largura de linha da anti-ressonância é a mesma observada nas linhas assimétricas e corresponde a $6,1 \text{ cm}^{-1}$. Este resultado é de grande importância, pois o “buraco” observado por *Maciel* em condições de extrema ressonância (curva *f* na figura 1B), apresenta largura de linha pelo menos 3 vezes maior que a associada à interferência quântica. O termo extrema ressonância refere-se à situação em que a energia incidente coincide com o *gap* efetivo, ou seja, quando o fundo de espalhamento raman é máximo.

Este fato é um indicativo de que outros efeitos devem estar presentes, além da interferência quântica no caso de extrema ressonância. Dois fatores podem ser responsáveis pela mudança da largura de linha do buraco, a saber: efeito da mudança abrupta da constante

dielétrica do sistema quando a frequência espalhada corresponde à frequência do fônon LO, efeito da estrutura de bandas de buracos, que não foi levado em conta na teoria. O primeiro não diz respeito à interferência quântica e segundo nossa interpretação, é responsável pelas formas de linha na condição de extrema ressonância observadas recentemente por *Pusep et al*⁶⁶. Já o segundo efeito mencionado requer a implementação da teoria.

A realização dessas medidas à temperatura ambiente revelou uma segunda contribuição para o espectro Raman: uma linha correspondendo à energia do fônon LO. O estudo desta contribuição mostrou que a mesma tem sua origem na superfície da amostra. Nesta região, a densidade eletrônica é muito pequena devido à transferência de elétrons da super-rede para os estados de superfície, gerando um campo elétrico. Esta região recebe o nome de camada de depleção de cargas, e modifica as propriedades ópticas da superfície. Dessa forma, o espalhamento Raman deve-se apenas ao fônon LO não acoplado às excitações eletrônicas.

Como a interpretação e o ajuste das curvas ficam prejudicados pela presença do fônon LO, que é muito próxima ao sinal de interferência quântica (a separação é de aproximadamente 6 cm^{-1}), surgiu o interesse em reduzir a profundidade da camada de depleção. Nossa proposta consistia em diminuir a intensidade do campo elétrico da superfície pela injeção de pares elétron-buraco fotoinduzidos (efeito fotovoltaico). Este estudo foi realizado por nós via fotorefletância, que permite determinar diretamente o campo elétrico, e também por uma técnica proposta em nosso grupo, de fotorefletância resolvida no tempo. Uma das vantagens desta última técnica é que fornece o tempo de resposta da fotorefletância, que é extremamente sensível ao efeito fotovoltaico. Os resultados desse estudo são apresentados no capítulo 5, onde mostramos que há um comportamento de saturação do efeito fotovoltaico à medida que a intensidade de luz aumenta.

Em resumo, o capítulo 2 trata das características físicas das super-redes, bem como sua estrutura eletrônica. No capítulo 3 encontra-se a caracterização por técnicas de espectroscopia óptica, com o objetivo de determinar as transições interbanda e os respectivos tempos de recombinação. No capítulo 4 é feito o estudo do processo de interferência quântica entre o discreto (modo acoplado L_+) e o contínuo de excitações eletrônicas. O estudo da camada de depleção de cargas, com a determinação do campo elétrico associado, é realizado no capítulo 5, com a técnica de fotorefletância resolvida no tempo. Os anexos A e B apresentam respectivamente os detalhes da montagem de fotoluminescência resolvida no tempo e os testes efetuados no sistema. O anexo C mostra o método experimental utilizado para medir a profundidade da camada de depleção.

2. SUPER-REDES DE GaAs COM DOPAGEM DELTA DE Si

Neste capítulo serão descritas as características de super-redes de GaAs com dopagem tipo delta de Si, bem como a determinação de sua estrutura eletrônica, via método auto-consistente. Também será apresentada uma breve descrição da importância dos efeitos de superfície, especialmente à temperatura ambiente.

2.1 Introdução

Na dopagem tipo delta o confinamento dos dopantes é reduzido a um plano atômico normal à direção de crescimento. Porém, evidências da difusão de dopantes foram reportadas por *Lee et al*⁷ e somente em 1988, *Schubert et al*⁸ mostraram que o confinamento é fortemente dependente da temperatura do substrato. Atualmente sabe-se que para temperaturas próximas a 550°C a difusão pode ser reduzida a valores da ordem do parâmetro de rede.

Camadas de dopantes de Si ou Be em GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$ e InP com confinamento das camadas tipicamente de 10-30Å de largura, são obtidas com sucesso, conforme resultados obtidos por SIMS¹⁹ (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*), RHEED²⁰ (*Reflection High Electron Energy Diffraction*) e medidas de Capacitância-Voltagem (C-V)²⁰.

As aplicações práticas da dopagem tipo delta podem ser divididas em três áreas. A primeira é a aplicação tecnológica em dispositivos de alta velocidade, tendo como principais exemplos o δ -FET e o δ -HEMT que apresentam vantagens em relação aos mesmos dispositivos com dopagem homogênea⁶. A segunda diz respeito à aplicação de amostras com dopagem delta como detectores de luz. Já foi demonstrado que as mesmas apresentam forte absorção ressonante na região do infravermelho, o que as torna candidatas à fabricação de detectores nesta região, com a vantagem de que a absorção pode ser sintonizada em função da dopagem. Por último, também foi reportada a emissão estimulada sintonizável de radiação com energia abaixo do gap do GaAs em super-rede com dopagem delta de GaAs confinada entre duas barreiras de $Al_xGa_{1-x}As$. A luz emitida é de alta intensidade na região de 0.9 a 1.2 μm , o que as torna bastante atrativas para a aplicação em dispositivos fotônicos. Uma revisão das aplicações pode ser encontrada na referência [6].

Nosso interesse em super-redes de GaAs com dopagem delta de Si concentra-se nos efeitos do confinamento quântico dos portadores de carga.

2.2 Características do GaAs²¹

O GaAs é um composto binário do tipo III-V. Neste tipo de composto as ligações químicas são covalentes e parcialmente iônicas, de forma que os átomos apresentam ligações tetraédricas como no caso do Si e Ge. Conseqüentemente, a maior parte destes compostos cristaliza-se na estrutura “*zinc-blend*”, inclusive o GaAs. Esta estrutura consiste de duas redes cúbicas de face centrada (fcc), onde cada uma delas apresenta um único tipo de átomo, e deslocadas entre si por uma distância que corresponde a um quarto da diagonal principal de uma das redes. A primeira zona de Brillouin da rede recíproca é um octaedro truncado. Alguns pontos de simetria da primeira zona de Brillouin recebem notação específica, sendo alguns exemplos os pontos Γ , X e L. No GaAs há oito elétrons por cela unitária que contribuem para as ligações químicas, sendo três fornecidos pelos átomos de Ga e os cinco restantes pelos de As. Estes elétrons se hibridizam para formar quatro ligações tetraédricas entre um tipo de átomo (Ga) e seus quatro vizinhos mais próximos (As). As configurações dos elétrons de valência do Ga e As são: Ga: $4s^2, 4p^1$ e As: $4s^2, 4p^3$.

Os orbitais s e p de um dos átomos se hibridizam com os respectivos orbitais do átomo vizinho, resultando em dois níveis: o ligante e antiligante. Como num cristal há um grande número de átomos, estes níveis se alargam transformando-se em bandas. As bandas ligantes ficam normalmente preenchidas com oito elétrons, dois na banda s e os seis restantes nas bandas tipo p .

Em todos os materiais III-V o topo da banda de valência ocorre no centro da zona de Brillouin, que corresponde ao ponto Γ . Se não houver efeito spin-orbita, as bandas p são degeneradas em Γ . O efeito do acoplamento spin-órbita é levantar a degenerescência sêxtupla das bandas p em um quadrupeto, com simetria Γ_8 e que corresponde a momento angular total $J=3/2$, e um duplete, com simetria Γ_7 e $J=1/2$.

Como o momento da radiação eletromagnética é muito pequeno, interessa-nos basicamente o ponto em $k=0$. Se não houvesse o acoplamento spin-órbita, as funções de Bloch neste ponto seriam simplesmente os autoestados de momento angular L:

$$|S \uparrow\rangle, |X \uparrow\rangle, |Y \uparrow\rangle, |Z \uparrow\rangle, |S \downarrow\rangle, |X \downarrow\rangle, |Y \downarrow\rangle, |Z \downarrow\rangle$$

Pórem, com o efeito do spin devem ser procuradas novas funções, tais que sejam autofunções do momento angular total $J=L+S$. Essas funções foram obtidas por Kane, e são

compostas por combinações lineares das funções acima, conforme indicado na Figura 2.1 Os números entre parênteses correspondem a J e J_z , respectivamente.

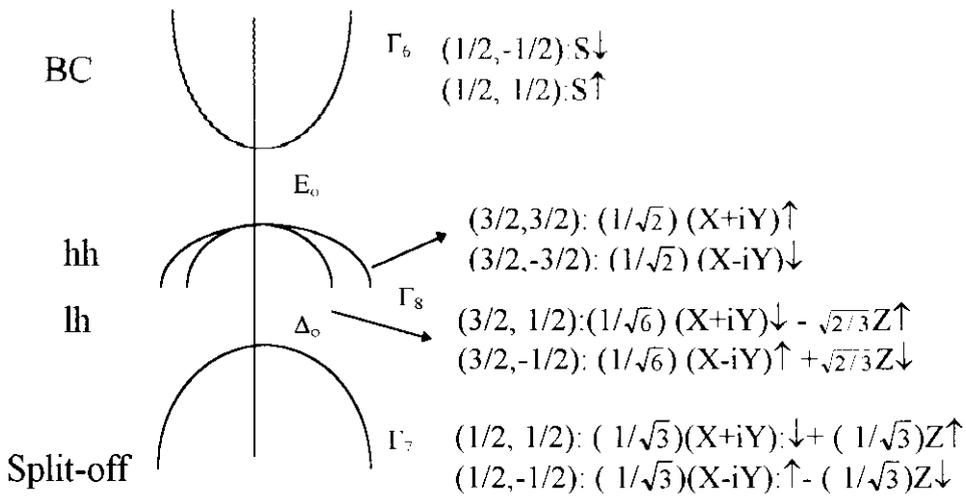


Figura 2.1: Estrutura de bandas do GaAs na vizinhança do ponto Γ . Ao lado estão as respectivas funções de Bloch. hh representa a banda de buracos pesados (heavy hole), lh a banda de buracos leves (light hole) e a banda de split-off. Δ_0 corresponde à separação em energia entre a banda de buracos leves e pesados em $k=0$.

2.3 Dopagem em GaAs

Em um semiconductor intrínseco (não dopado), a condutividade elétrica é muito baixa, devido à falta de portadores livres. Para introduzir esses portadores é necessário dopar o semiconductor com um elemento dopante apropriado.

O processo de dopagem é feito durante o crescimento do semiconductor e como resultado podem ser obtidas amostras com dopagem tipo n , na qual gera-se um excesso de elétrons, ou do tipo p , com excesso de buracos.

No caso do GaAs, a dopagem tipo n é obtida pela introdução de um elemento dopante do grupo IV, substituindo os átomos de Ga. O principal dopante tipo n do GaAs é o Si. A dopagem tipo p é similarmente conseguida, mas neste caso, o elemento dopante (dos grupos IV, III ou II) substitui os átomos de As. Os principais dopantes tipo p do GaAs são o B, Be e C. A dopagem pode ser homogênea ou assumir os mais diversos perfis. Uma revisão deste assunto pode ser encontrada na referência [22].

A seguir nos deteremos na dopagem abrupta de Si durante o crescimento epitaxial do GaAs.

2.4 Delta simples

Amostras de GaAs com dopagem delta de Si são conseguidas pela interrupção abrupta do crescimento epitaxial de GaAs, de tal forma que o fornecimento de As é mantido, enquanto que o de Ga é substituído pelo do elemento dopante (no caso, Si). Após a formação de uma monocamada de dopagem, o fornecimento de Si é interrompido e retoma-se o crescimento de GaAs. Dadas as condições apropriadas durante o crescimento, o Si entra como impureza substitucional ao Ga, formando uma camada de dopagem tipo n .

Os elétrons cedidos pelos átomos de Si permanecem próximos à camada positiva devido à atração eletrostática, formando um gás de elétrons quase bi-dimensional (2D). Como consequência, o movimento eletrônico ao longo da direção de crescimento z é quantizado e as bandas de energia desdobram-se em subbandas quase bidimensionais cuja forma é apropriadamente ajustada durante o processo de crescimento. O termo subbanda refere-se ao alargamento dos níveis de energia dos elétrons no poço delta real em relação ao poço unidimensional, devido ao fato que no primeiro os portadores são confinados apenas na direção de crescimento, sendo ondas planas nas outras direções. Como o potencial efetivo é atrativo para elétrons e repulsivo para buracos, ambos ficam separados espacialmente.

Na Figura 2.2 mostramos um diagrama de uma amostra de GaAs com dopagem delta de Si, também chamado delta simples ou isolada, as respectivas estrutura de bandas e o módulo ao quadrado das funções de onda eletrônicas, ambas calculadas via método autoconsistente.

Dois fenômenos distinguem a dopagem delta dos outros sistemas com portadores 2D: (1) mesmo para moderadas concentrações, elétrons populam muitas subbandas. Resultados experimentais, como por exemplo oscilações Shubnikov de Haas²³ em medidas de magnetotransporte e absorção no infravermelho²⁴ forneceram evidências diretas da formação de subbandas 2D, permitindo obter também o número de ocupação das mesmas. (2) os elétrons que populam a primeira subbanda (representada por E_0 na figura 2.2) apresentam menor mobilidade quando comparada com a das subbandas excitadas (E_1 e E_2), devido à proximidade das impurezas doadoras. O aumento da mobilidade eletrônica com o aumento do índice da subbanda foi observado em medidas de magnetotransporte²⁵.

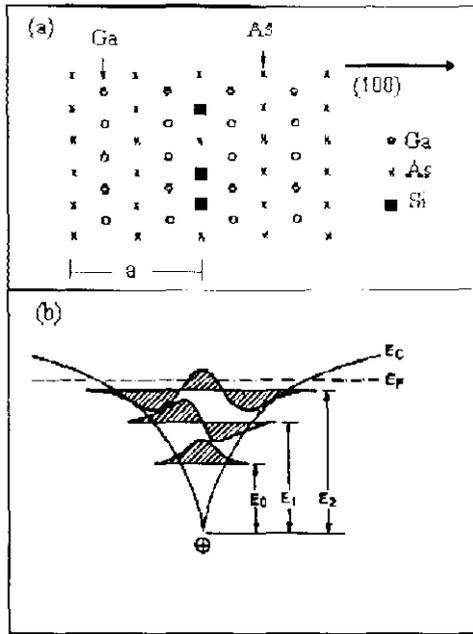


Figura 2.2: Esquema de uma amostra de GaAs com dopagem delta simples de Si, com o potencial em forma de “V” e as respectivas subbandas de condução, representadas por E_0 , E_1 e E_2 . Também é mostrado o módulo ao quadrado das funções de onda eletrônicas.

2.5 Super-redes delta dopadas

Por super-rede tipo delta entende-se a estrutura que consiste de uma sequência periódica de camadas com dopagem delta separadas por regiões não dopadas, sendo o período igual à distância entre duas camadas adjacentes. Dois tipos de super-redes delta foram concebidos: (1) *nini* ou *pipi*, onde todas as camadas possuem a mesma dopagem tipo *n* ou tipo *p*, respectivamente. (2) *nipi*, onde as camadas possuem dopagens alternadas tipo *n* e tipo *p*.

As amostras que utilizamos foram crescidas por MBE por L. T. Florez (Bell Communications Research, New Jersey) na direção (100), sobre um buffer de 1000Å, onde monocamadas de Silício foram periodicamente introduzidas durante o crescimento do GaAs. Após a introdução da última camada de dopagem de Si foi crescida uma camada tampão (*cap layer*), com a mesma largura do período da super-rede. Em todos os casos, as camadas delta foram crescidas à temperatura de 540°C de forma a reduzir a difusão de Si¹⁴. A distância entre as camadas de dopagem delta caracteriza o período *d* da super-rede e o número de períodos crescidos é tal que o comprimento total das três amostras é de 5000Å. As características das super-redes estão descritas na Tabela 2.1.

Em primeira aproximação, a distribuição de impurezas doadoras pode ser considerada como uma função delta:

$$N_D(z) = N_D \sum_{n=-N}^N \delta(z - nd) \quad (2.1)$$

onde $2N+1$ é o número de períodos, d é o período, z é a direção de crescimento (100) e N_D é a dopagem planar de doadores.

Amostra	Período (Å)	n (cm ⁻²) x10 ¹²	Cap layer (Å)	Buffer (Å)	Número de períodos
1	100	1.4	100	1000	50
2	200	1.2	200	1000	25
3	500	1	500	1000	10

Tabela 2.1: Características das super redes.

Em função da difusão de Si durante o processo de crescimento é necessário considerar uma distribuição mais realística. O perfil de dopagem considerado é Gaussiano com meia largura Δz , de forma que:

$$N_D(z) = \frac{N_D}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \sum_{n=-N}^N e^{-(z-nd)^2/2\sigma^2} \quad \text{com} \quad \sigma = \Delta z / 2\sqrt{2\ln 2} \quad (2.2)$$

Os valores de Δz normalmente encontrados na literatura variam entre 10 e 50Å. Δz está estreitamente relacionado com a temperatura do substrato a partir do qual a super-rede é crescida.

2.5.1 Estrutura de bandas

Formalmente, o gás de elétrons formado nas super-redes aqui tratadas é um sistema de muitos corpos. Dessa forma, a função de onda do sistema deve depender das coordenadas espaciais e de spin de todos os elétrons envolvidos. Porém, sistemas de muitos corpos

dificilmente apresentam solução analítica, porque a estrutura eletrônica depende do potencial eletrostático (criado pelas impurezas doadoras e pelos próprios elétrons), que por sua vez, também depende da distribuição de cargas. Em outras palavras, a estrutura eletrônica é um problema auto-consistente, cuja solução exata é praticamente impossível. Na próxima seção será mostrado um dos métodos mais usados para determinar a estrutura eletrônica: a aproximação de Hartree, também chamada de método auto-consistente²⁶.

2.5.1.1 Método auto-consistente

Nesta aproximação, a função de onda do sistema é considerada como o produto das funções de onda de um elétron. Cada uma destas funções satisfaz a equação de Schrodinger de um elétron na presença de um potencial efetivo V_H chamado potencial de Hartree, que é uma média do potencial de todos os elétrons e inclui a interação eletrostática de elétrons entre si e com as impurezas. Efeitos de muitos corpos, como correlação e troca, podem ser incluídos dentro da aproximação de densidade local (*LDA-Local Density Aproximation*), conforme será visto adiante.

Daqui para a frente adotaremos um sistema de referência no qual o eixo z corresponde à direção de crescimento da super-rede, enquanto que os eixos x e y formam um plano paralelo ao plano de dopantes de Si.

Como o movimento dos elétrons nas direções x e y praticamente não é alterado pelo potencial $V_H(z)$, os elétrons são livres para mover-se nestas direções. A função de onda $\phi_n(r,k)$ pode então ser escrita como um produto das funções de onda no plano de dopantes (x,y) e na direção de crescimento z da super-rede.

Além disso, deve-se considerar que há duas periodicidades nas amostras: (1) a natural, com período a_0 (característica do GaAs); (2) a artificial, com período d , introduzida pelas monocamadas de dopagem delta.

A periodicidade natural é incluída por meio da aproximação de massa efetiva²⁷. Ou seja, os elétrons podem ser tratados como partículas de carga $-e$ movendo-se sob a ação do potencial das impurezas, mas com uma massa efetiva m_e^* , que inclui o efeito do potencial cristalino do GaAs. A periodicidade artificial atua como uma função envelope que varia lentamente na escala de a_0 (aproximação de função envelope)²⁸. Assim, os elétrons podem ser descritos por funções de onda de Bloch:

$$\phi_n(z, r, k_{\parallel}, k_{\perp}) = \frac{e^{ik_{\perp}r}}{\sqrt{S}} u_n(k_z, z) e^{ik_z z} \quad (2.3)$$

onde $n = 1, 2, \dots$ é o índice das minibandas, k_z é o vetor de onda da super-rede, k_{\perp} é o vetor de onda no plano de dopantes. Usando a aproximação de densidade local, o problema é reduzido à equação de Schrodinger de um elétron que se move em um potencial efetivo correspondente à soma do potencial de Hartree e ao potencial de correlação e troca V_{xc} :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_H(z) + V_{xc}(z) \right] u_n(k_z, z) e^{ik_z z} = E_n(k_z) u_n(k_z, z) e^{ik_z z} \quad (2.4)$$

A equação acima deve ser resolvida juntamente com a equação de Poisson:

$$\frac{d^2 V_H(z)}{dz^2} = \frac{4\pi e}{\epsilon} [n(z) - N_d(z) + N_A(z)] \quad (2.5)$$

onde $n(z)$ é a densidade eletrônica, $N_d(z)$ é a distribuição de doadores, $\epsilon=12.8$ é a constante dielétrica do GaAs e $N_A(z)$ é a distribuição residual de aceitadores. Neste caso supõe-se uma distribuição gaussiana de átomos doadores, com meia largura de 50 Å e uma distribuição uniforme de aceitadores com valor de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. A energia total dos autoestados, descrita pelos números quânticos n , k_z e k_{\perp} é dada por:

$$\epsilon_n(k_z, k_{\perp}) = \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_e^*} + E_n(k_z) \quad (2.6)$$

Inicialmente supõe-se um potencial periódico $V_H(z)$ com forma arbitrária e $V_{xc}(z)=0$. Com esses valores para $V_H(z)$ e $V_{xc}(z)$ resolve-se a equação de Schrodinger. A densidade de estados é calculada por:

$$D(E) = \frac{2}{V} \sum_{n, k_z, k_{\perp}} \delta[E - \epsilon_n(k_z, k_{\perp})] \quad (2.7)$$

onde V é o volume da super-rede. O potencial químico μ é obtido a partir da condição de neutralidade do cristal, de forma que o espaço de fase é preenchido quando a densidade eletrônica planar (n_s) se iguala à densidade de doadores (N_d) menos a densidade residual de aceitadores (N_A) :

$$n_s = \int_{-a/2}^{a/2} (N_d(z) - N_A) dz = a \int_0^{\infty} D(E) f(E, \mu) dE \quad (2.8)$$

onde a é o período da super-rede e $f(E, \mu)$ é a distribuição de Fermi-Dirac. A densidade eletrônica $n(z)$ é dada por:

$$n(z) = \frac{m_e^* k_B T}{\pi \hbar^2} \sum_{n, k_z} |u_n(k_z, z)|^2 \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - E_n(k_z)}{k_B T} \right) \right] \quad (2.9)$$

Tendo determinado $n(z)$, o potencial $V_H(z)$ é obtido resolvendo a equação de Poisson. O potencial de correlação e troca foi parametrizado por vários autores e formas diferentes fornecem resultados similares para a estrutura eletrônica. A parametrização mais simples, sugerida por Hedin e Lundqvist²⁹, é utilizada:

$$V_{xc}(x) = -\frac{2R_y^*}{\pi \alpha r_s} \left[1 + 0.7734x \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) \right] \quad (2.10)$$

onde $\alpha = (4/9\pi)^{1/3}$, $r_s = [(4/3)\pi a^3 n(z)]^{1/3}$, $x = r_s/21$, a^* e R_y^* são o raio de Bohr efetivo e a constante de Rydberg, respectivamente. Os potenciais $V_H(x)$ e $V_{xc}(x)$ são usados como realimentação da equação de Schrodinger, e as etapas descritas devem ser repetidas até ocorrer a convergência^{13,30}.

Na seção de resultados do capítulo 3 serão mostrados o potencial efetivo, a estrutura de subbandas e densidade de probabilidade eletrônica para as amostras utilizadas neste trabalho. Estes cálculos foram efetuados por V. C. Anjos¹³.

2.5.1.2 Efeitos de superfície

Efeitos de superfície tem grande importância no estudo de dispositivos semicondutores, uma vez que podem alterar apreciavelmente suas propriedades ópticas e de transporte. Nesta seção serão discutidos o efeito da presença de ligações pendentes (*dangling bonds*) na superfície³¹, bem como a incorporação natural de Oxigênio (responsável pelo processo de oxidação)³². A ordem de grandeza da densidade de ligações pendentes é de 10^{15} cm^{-2} , o que corresponde a aproximadamente 1 estado por átomo. Porém, numa superfície real é de aproximadamente 10^{11} estados detectáveis/ cm^2 . O número de estados de superfície detectáveis depende de como os átomos na superfície estão arranjados. A perturbação introduzida pela descontinuidade da rede onde a superfície é formada pode resultar num rearranjo dos átomos de superfície comparado com sua disposição ao longo do mesmo plano no interior do cristal, o que pode resultar em *stress* e rearranjo das ligações. Além disso, quando em contato

com o ar, pode ocorrer oxidação da superfície. O Oxigênio, que é muito eletronegativo pode eventualmente completar algumas ligações na superfície, diminuindo o número de estados detectáveis. A Figura 2.3 mostra as ligações pendentes e o efeito da oxidação no GaAs na superfície (110)³³.

Os estados de superfície ocorrem em uma banda estreita (em energia) e semi-preenchida. Resultados experimentais indicam que a posição do nível de Fermi na superfície é fixa pelos estados de superfície aproximadamente na metade entre a banda de condução e valência (centro do *gap*) para uma grande quantidade de materiais, incluindo o GaAs³⁴.

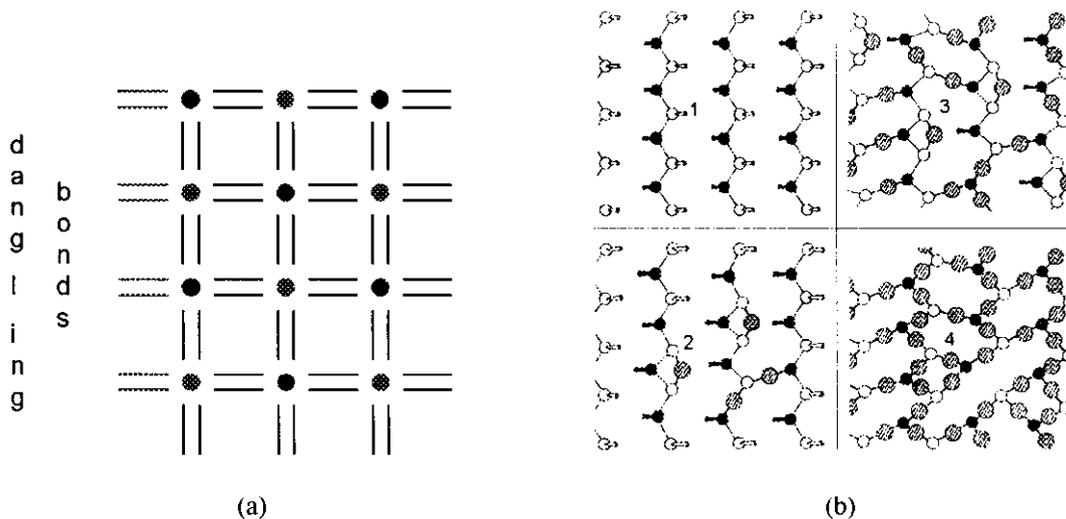


Figura 2.3: Em 2.3a temos um exemplo de uma superfície com 2 ligações pendentes por átomo. Em 2.3b indicam-se diversos estágios de oxidação do GaAs crescido na direção (110). Em branco estão representados átomos de Gálio, em preto, átomos de Arsênio, e em tracejado, os átomos de Oxigênio.

A presença de *dangling bonds* permite que haja transferência de elétrons da super-rede para a superfície. Este efeito é fortemente dependente da temperatura, uma vez que o mecanismo principal de transporte é via emissão termoiônica³⁵. A transferência de elétrons é interrompida quando o nível de Fermi da super-rede se iguala ao nível de Fermi da superfície, efeito conhecido como “*pinning*” do nível de Fermi. Como resultado, ocorre a formação de uma barreira de potencial, chamada barreira Schottky, cuja extensão depende da densidade de elétrons na super-rede. Dessa forma, a superfície fica carregada negativamente enquanto que a primeira monocamada de Si fica com carga positiva. Surge um campo elétrico E e uma barreira de potencial Schottky de altura $\phi = E_g/2$. Nos capítulos 4 e 5 será mostrado que esta região da superfície tem propriedades ópticas características.

3. TRANSIÇÕES INTERBANDA EM SUPER-REDES COM DOPAGEM DELTA

Neste capítulo serão discutidos os processos de recombinação radiativos em super-redes com dopagem delta. O objetivo é discriminar as transições interbanda diretas das indiretas no espaço real. Para tanto, foram utilizadas técnicas de espectroscopia óptica como fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE) e PL resolvida no tempo.

3.1 introdução

As técnicas de espectroscopia óptica têm se mostrado extremamente úteis na determinação experimental da estrutura eletrônica de semicondutores, especialmente quando usadas de forma complementar.

Em super-redes com dopagem delta, a estrutura eletrônica é fortemente dependente do período e da dopagem planar¹². Amostras com período curto ($< 200\text{Å}$) apresentam tunelamento entre elétrons de camadas adjacentes, conferindo-lhes um caráter tridimensional (3D). Este comportamento já foi observado em espectros de fotoluminescência, que apresentam formas de linha largas, comparáveis às esperadas em amostras com dopagem uniforme equivalente⁹. O mesmo ocorre em espectros de PLE³⁶, nos quais o perfil de absorção é semelhante a sistemas com densidade eletrônica 3D. Além disso, transições interbanda são intensificadas devido à grande superposição das funções de onda de elétrons na banda de condução e buracos fotogerados, o que implica em tempos de recombinação curtos. Medidas de fotoluminescência resolvida no tempo indicam que os tempos de recombinação são da ordem de 100 ps ^{37,38}.

Porém, à medida em que o período da super-rede aumenta, a estrutura eletrônica é tal que coexistem na banda de condução elétrons com funções de onda localizadas próximo às camadas de dopantes (elétrons 2D) e com funções de onda estendidas por toda a super-rede (elétrons com caráter 3D). Como consequência, a superposição das funções de onda de elétrons e buracos diminui significativamente, comportamento observado pelo decréscimo da intensidade da fotoluminescência. Também nota-se um estreitamento da forma de linha, coerente com o aumento da densidade de estados 2D. Dois tipos de transições interbanda podem ocorrer: diretas (banda a banda) e indiretas (elétrons 2D e buracos fotogerados).

Grande esforço tem sido concentrado no sentido de detectar as transições indiretas. Porém, a pequena sobreposição das funções de onda de elétrons e buracos impede sua observação em espectros de PL, tornando-se necessário o uso de outras técnicas.

Neste capítulo serão apresentados os resultados de medidas de PL, PLE e PL resolvida no tempo em super-redes com dopagem delta de Si com períodos de 200 e 500 Å e dopagem planar em torno de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, com o objetivo de determinar suas respectivas estruturas eletrônicas. Nosso principal interesse focalizou-se na última amostra, na qual o cálculo da estrutura eletrônica na banda de condução em $T=0\text{K}$ revelou a existência de três subbandas ocupadas, duas com funções de onda localizadas (representadas por E_0 e E_1) e uma com funções de onda estendidas (representada por E_2). Transições indiretas entre E_0 e E_1 e a banda de buracos pesados (hh) seriam esperadas, porém não foi possível detectá-las via PL. Uma evidência indireta da existência de estados 2D foi obtida através de medidas de PLE, que revelam o perfil de absorção da amostra. Observou-se que o início da absorção se dá abaixo do gap fundamental, com energia próxima a uma transição indireta do sistema (E_1 -hh). Somente a realização de medidas de PL resolvida no tempo nos permitiu detectar as transições indiretas inequivocamente, pois espectros detectados com atraso no tempo em relação ao pulso de excitação apresentam maior contribuição relativa das transições indiretas. As posições em energia das transições indiretas mostraram bom acordo com os valores teóricos.

3.2 Fotoluminescência (PL)

A excitação de semicondutores por fótons com energia acima do gap fundamental gera pares elétron-buraco por absorção interbanda, cuja distribuição inicial não corresponde à distribuição esperada de Maxwell-Boltzmann ou de Fermi-Dirac. Os fótons incidentes são absorvidos ao criarem os pares e a distribuição resultante de portadores é inhomogênea e de não equilíbrio. Processos radiativos e não radiativos ocorrem na recombinação desses pares, sendo os primeiros os responsáveis pelo sinal de fotoluminescência. No caso, por exemplo, de uma amostra tipo n , elétrons e buracos decaem por processos não radiativos até a superfície de Fermi e o topo da banda de valência, respectivamente, perdendo o excesso de energia e atingindo o equilíbrio térmico. Os processos radiativos ocorrem com a recombinação dos elétrons na banda de condução com buracos na banda de valência, com a emissão de fótons.

Quando a excitação óptica é contínua, produz-se uma situação de quase equilíbrio, onde se estabelece um excesso de portadores de carga (elétrons e buracos) $\Delta n = \Delta p$. Quando a excitação é removida, o excesso de portadores decai para seus valores de equilíbrio n_0 e p_0 ,

seguindo uma lei de decaimento exponencial do tipo $\exp(-t/\tau)$, onde τ é definido como o tempo de vida do excesso de portadores. Em geral, o excesso de portadores decai por recombinação radiativa e não radiativa, de forma que o tempo de vida total τ é dado por³⁹:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$$

A seguir, serão descritos os processos de recombinação não radiativos e radiativos que podem ocorrer em super-redes com dopagem delta.

3.2.1 processos não radiativos³⁹

Em semicondutores como o GaAs o espalhamento por modos longitudinais ópticos (fônons LO, com energia de 36.7 meV) é o mecanismo dominante para a relaxação não radiativa de energia dos elétrons. Estes perdem seu excesso de energia ΔE_c e relaxam para o nível de Fermi por meio dos seguintes mecanismos (Figura 3.1) :

- emissão sucessiva de fônons LO;
- interação com o gás de elétrons.

Em geral, estes tempos são muito menores que os de recombinação radiativa (da ordem de 200 fs)⁴⁰.

3.2.2 processos radiativos

Os processos radiativos ocorrem com a recombinação dos elétrons nas minibandas de condução e os buracos nas minibandas de valência ou por meio de processos assistidos por impurezas. No primeiro caso, um elétron e um buraco com o mesmo vetor de onda se recombinam, emitindo um fóton. Como normalmente a intensidade da excitação óptica é baixa, assume-se que somente a primeira minibanda de buracos pesados é relevante no processo de recombinação. As seguintes transições podem ser observadas:

- transições diretas entre elétrons com funções de onda estendidas e buracos na banda de valência (transições banda a banda, processo 1). Neste caso, os tempos de recombinação são rápidos, da ordem dos tempos de recombinação do GaAs intrínseco (≈ 300 ps)^{37,38}.
- transições indiretas entre elétrons com funções de onda localizadas e buracos na banda de valência (processos 2 e 3). À medida em que a separação espacial aumenta, a probabilidade de recombinação diminui, e o tempo de recombinação aumenta significativamente, ficando em torno de 1000 ps.

- transições assistidas por impurezas: a presença de impurezas (aceitadoras ou doadoras) introduzidas no sistema pode contribuir para a recombinação radiativa, conforme mostra a Figura 3.2.

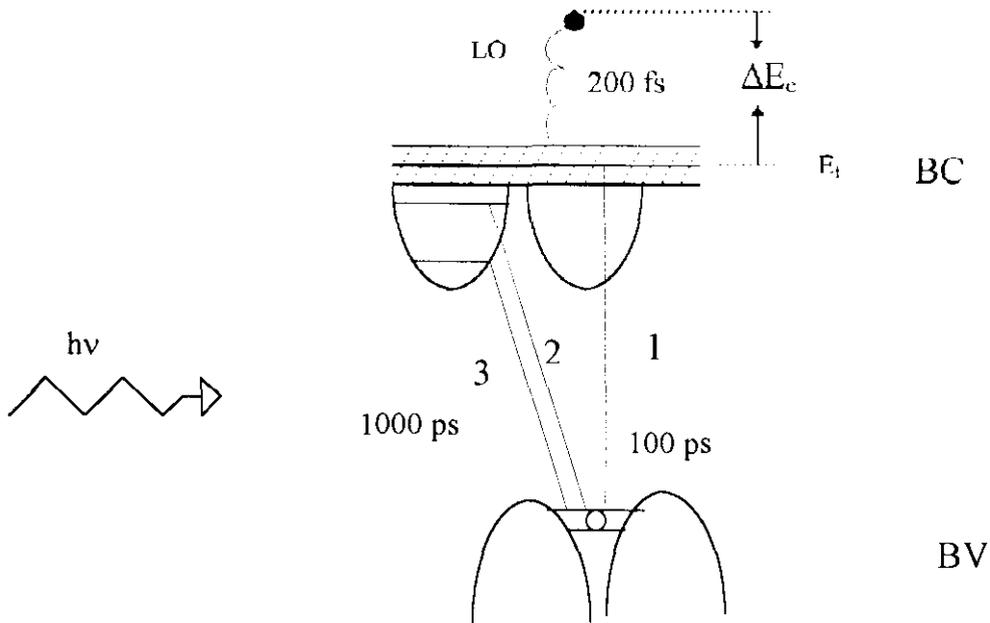


Figura 3.1: Representação esquemática dos vários processos de recombinação de elétrons fotoexcitados. O processo 1 corresponde a uma transição direta, enquanto que 2 e 3 correspondem transições indiretas. Os tempos mostrados indicam a ordem de grandeza dos tempos de recombinação das transições.

Em amostras crescidas por MBE ocorre a incorporação não intencional de impurezas durante o crescimento. No caso particular de microestruturas de GaAs, o principal elemento encontrado é o Carbono, que entra como impureza substitucional aos átomos de As (C_{As}), sendo portanto uma impureza aceitadora⁴¹. A contaminação se dá pela existência de CO (monóxido de carbono) na câmara de MBE. Atualmente, a concentração residual de Carbono pode ser reduzida para valores em torno de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e sua presença pode ser detectada através da luminescência⁴². No GaAs intrínseco, as principais transições assistidas por carbono encontram-se na região de 1.49 eV⁴³:

- 1.493 eV: corresponde a transições da banda de condução para o estado aceitador (com energia E_A), representada na literatura por e-A e mostrada na Figura 3.2a;

- 1.489 eV, corresponde à transição de elétron ligado a doador (com energia E_D) para buraco ligado a estado aceitador de C_{As} , também chamada transição DAP (*Donor to Acceptor Pair*) e mostrada na Figura 3.2b.

Outros átomos como Mg, Be, Sn, Mn, Ge e Si podem ser introduzidos não intencionalmente, porém em muito menor quantidade⁴⁵

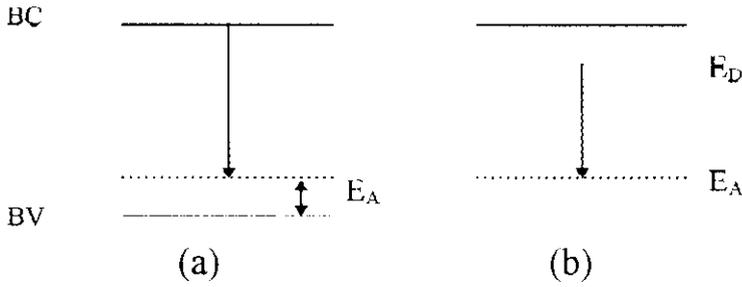


Figura 3.2 Transições radioativas assistidas por estados de impurezas. (a) transições de elétrons na banda de condução (BC) para estados aceitadores com energia E_A , representadas por e-A. (b) transições de estados doadores para aceitadores, representadas por DAP.

*W.P. Dumke*⁴⁴ efetuou um cálculo comparando as probabilidades de transição entre a banda de condução e impurezas com as transições banda a banda. Assumindo a aproximação de bandas parabólicas e impurezas discretas (sem superposição), a probabilidade de transição (em $k=0$) é dada por:

$$\frac{1}{\tau_A} = 64\sqrt{2} \frac{\pi n q^2 \omega |P_{CV}|^2}{c^3 m^2 (m_A E_A)^{3/2} P_A} \quad (3.1)$$

onde $|P_{CV}|^2$ é o elemento de matriz do operador de momento, E_A é a energia de ionização da impureza, p_A é a concentração residual de aceitadores, m_A é a massa efetiva dos buracos no nível aceitador (em torno de 5 a 10 vezes maior que dos elétrons na BC). Segundo a eq. 3.1, o tempo de recombinação τ_A é inversamente proporcional à concentração de estados aceitadores.

Por outro lado, a probabilidade de transição banda a banda é:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{16 n q^2 \omega |P_{cv}|^2}{c^3 m^2 \hbar} \quad (3.2)$$

Comparando os resultados das equações 3.1 e 3.2 obtém-se que os tempos de vida das transições BC-estado aceitador variam em torno de 1 a 100 ns, enquanto que as transições banda a banda variam entre 0.1 e 1 ns. Se há elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência e estados aceitadores, a probabilidade de ocorrerem transições banda a banda é de aproximadamente quatro vezes maior que a de ocorrerem transições e-A⁴⁵.

3.2.3 Elementos de Matriz das Transições Espontâneas

O espectro de emissão espontânea (luminescência) $W(h\nu)$ associado com uma transição particular de um estado inicial em uma dada subbanda de condução $|i\rangle$ para um estado final na banda de valência $|f\rangle$ é proporcional a⁴⁶:

$$W(h\nu) \propto P_{if} f(\varepsilon_i) \{1 - f(\varepsilon_f)\} \quad (3.3)$$

As funções distribuição estacionárias $f(\varepsilon_i)$ e $f(\varepsilon_f)$ normalmente não são conhecidas, e são usadas as distribuições de Fermi-Dirac, caracterizadas por T_e, μ_e (para elétrons de condução) e T_h, μ_h para elétrons de valência.

$$f(\varepsilon_i) = \left\{1 + \exp\left[\beta_e(\varepsilon_i - \mu_e)\right]\right\}^{-1}$$

$$f(\varepsilon_f) = \left\{1 + \exp\left[\beta_e(\varepsilon_f - \mu_h)\right]\right\}^{-1}$$

P_{if} é a probabilidade de transição por unidade de tempo do estado inicial $|i\rangle$ para o estado final $|f\rangle$ devido ao acoplamento com o campo elétrico da luz e os portadores de carga.

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 F^2}{4m_0 \omega^2} \left| \langle i | \varepsilon \cdot p | f \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f - h\nu) \quad (3.4)$$

Os estados inicial e final são descritos conforme mostrado no capítulo 2 dentro da aproximação de função envelope²⁸. O elemento de matriz interbanda $\langle i | \varepsilon \cdot p | f \rangle$ pode ser calculado fazendo-se algumas considerações:

- baixa excitação, de forma que somente o topo da minibanda de valência é ocupada;
- as bandas de buracos leves e pesados são consideradas desacopladas.
- utiliza-se a aproximação de bandas parabólicas.

Nestas condições, a forma de linha da luminescência é dada por²⁶:

$$W(h\nu) \propto \sum_{nqk_{\perp}} \left| \int_{-d/2}^{d/2} dz f_{nqk_{\perp}}^* e^{i(z)} f_{\nu nqk_{\perp}}(z) \right|^2 \delta_{\Gamma} \left[E_g - V_0 + \varepsilon_n^e(q, k_{\perp}) + \varepsilon_m^h(q, k_{\perp}) - h\nu \right] f \left[\varepsilon_n^e(q, k_{\perp}), \mu \right] \quad (3.5)$$

onde V_0 é a modulação do potencial efetivo, E_g é a energia do gap, e δ_{Γ} é uma função δ que leva em conta efeitos de alargamento devido ao tempo de vida finito dos estados de Bloch. O

alargamento Γ da forma de linha deve-se ao espalhamento dos portadores de carga pelas impurezas doadoras e é dado por $(e\hbar/m_0\mu)$, onde μ é a mobilidade dos elétrons.

3.3 Técnicas experimentais

3.3.1 PL e PLE

Nas medidas de PL e PLE as amostras foram resfriadas até 4.6 K num criostato Janis modelo ST 100 e a temperatura mantida fixa usando-se um controlador de temperatura Lakeshore 320. O feixe de laser incide não focalizado na amostra, com intensidade na faixa de $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ a $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$. A luz emitida é focalizada na fenda de entrada de um monocromador duplo SPEX 1403 de 0.85 m. Como detetor foi utilizada uma fotomultiplicadora de GaAs (RCA 31034 resfriada). A leitura do sinal foi feita com um eletrômetro Keithley Instruments 610C e enviada ao microcomputador.

Nas medidas de PLE a excitação óptica é gerada por um laser de Ti:Safira (Mira 900-COHERENT) operando no modo CW (bombeado por um laser de Argônio, INNOVA 400-COHERENT).

3.3.2 Fotoluminescência resolvida no tempo

Técnicas de fotoluminescência resolvida no tempo tornaram-se possíveis com o desenvolvimento de lasers com pulsos ultra curtos, nas faixas de pico e femtosegundos, e também devido à disponibilidade de detetores rápidos, com tempos de resposta na escala de 1 a 10 ps ^{47,52}.

Atualmente, encontram-se várias técnicas de fotoluminescência resolvida no tempo, tais como as que usam detetores do tipo *streak cameras*⁴⁷, sistemas de *pump and probe*⁴⁸, geração de soma de frequências⁴⁹ e contagem de fótons correlacionados (TCSPC - *Time Correlated Single Photon Counting*)^{50,51}. Em cada caso, as características do sistema de detecção determinam a resolução temporal, sensibilidade e região espectral de operação.

A técnica de TCSPC tornou-se uma das mais utilizadas para o estudo de fenômenos na escala de picosegundos em GaAs. Isso deve-se, em grande parte, ao desenvolvimento de fotomultiplicadoras rápidas que podem operar na região do infravermelho, como por exemplo a chamada MicroChannelPlate (MCP), com tempo de resposta da ordem de 10 ps ⁵².

O funcionamento da técnica de TCSPC está centrada em um aparelho chamado TAC (*Time to Amplitude Converter*) cuja função é gerar uma tensão de saída proporcional ao

intervalo de tempo entre a chegada de um pulso chamado *start* e outro chamado *stop*. No caso de uma medida de tempo de vida, o pulso de excitação laser é dividido em duas partes: uma que gera o pulso de *start* e ativa diretamente o TAC e outra que incide na amostra e produz um fóton de luminescência, que por sua vez é responsável pelo *stop*.

Como o experimento funciona no regime de contagem de fótons, a diferença de tempo δt entre os pulsos de *start* e *stop*, segue uma distribuição estatística que, em um grande número de eventos, produz um histograma do decaimento da fotoluminescência.

No Anexo A serão apresentados alguns detalhes da técnica de TCSPC montada em nosso laboratório, e utilizada nas medidas de fotoluminescência resolvida no tempo em super-redes com dopagem delta. A mesma conta com fonte de excitação pulsada de 250 fs, um TAC e sistema de detecção composto por um detetor do tipo MCP acoplado a um monocromador simples. A fonte de excitação é o laser de Ti:Safira, com pulsos de 250 fs, taxa de repetição de 76 MHz e sintonizado em 425 nm, bombeado por um laser CW de Argônio (INNOVA 400), operando no modo multilinhas (8W). A montagem do experimento é mostrada na Figura 3.3.

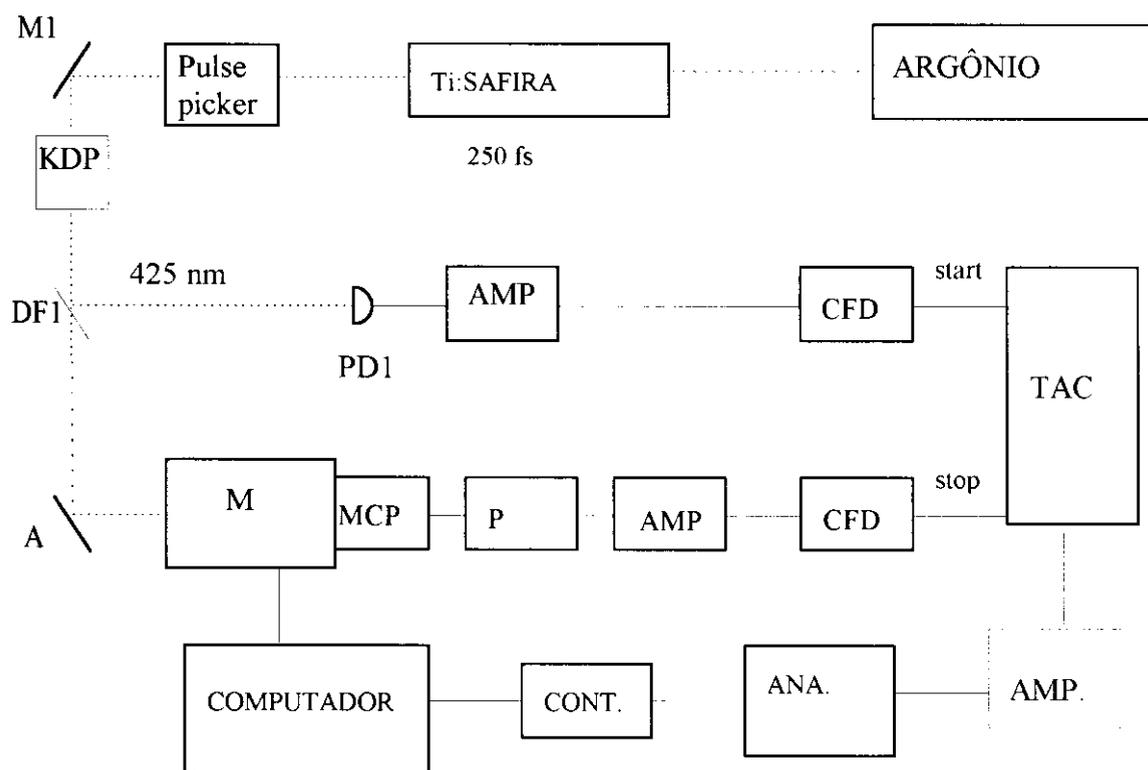


Figura 3.3 Montagem experimental da técnica de contagem de fótons: PD1 e PD2: fotodetectors rápidos, CFD: discriminador, PMT: fotomultiplicadora, P: preamplificador, AMP: amplificador, TAC: conversor de intervalo de tempo entre o sinal de start e stop em tensão, A: amostra, M: monocromador, DF1: divisor de feixe, M1: espelho, CONT.: contador de pulsos, ANA: analisador de canal.

A taxa de repetição também pode ser alterada na faixa de 76 MHz até 76 Hz por meio de um modulador eletro-óptico (Pulse Picker). Como a energia dos pulsos incidentes na amostra é muito próxima ao gap fundamental do GaAs, optamos pelo uso de um gerador de segundo harmônico (KDP), de tal forma que o comprimento de onda incidente na amostra é de 425 nm.

O feixe é dividido em duas partes pelo divisor DF1. A primeira é desviada para um fotodetector rápido PD1, gerando um sinal elétrico que passa por um preamplificador HP 8447F e um discriminador CFD (TENNELEC, TC 455). O discriminador CFD (*Constant Fraction Discriminator*) gera um pulso negativo de -5V, sempre que recebe um sinal com tensão acima de um valor pré-estabelecido (procedimento adotado para eliminar ruídos). Este pulso irá ativar o TAC. A segunda parte incide na amostra e gera a luminescência, analisada por um monocromador simples (Jarrell-Ash 82-410), com uma fotomultiplicadora do tipo MicroChannelPlate acoplada na fenda de saída. A tensão na MCP é de 3300 V e opera no regime de contagem de fótons. O sinal da fotomultiplicadora passa por um preamplificador e um discriminador (do mesmo tipo mencionado acima), gerando o sinal de *stop* do TAC. A tensão gerada pelo TAC (proporcional ao intervalo de tempo δt) é enviada ao analisador monocanal (*Timing Single Channel Analyzer SR553*), que pode operar de duas formas distintas. Na primeira, o analisador é ajustado para selecionar tensões contidas no intervalo entre $V-\Delta V/2$ e $V+\Delta V/2$, onde ΔV corresponde à largura da *gate*. Quando isso ocorre, o analisador gera um pulso TTL para o contador de pulsos. Na segunda, estabelece-se apenas uma tensão mínima, de forma que todos os pulsos provenientes do TAC com tensão acima desse valor passam pelo analisador e são armazenados no contador. Neste caso, diz-se que a medida é efetuada com *gate* aberta.

O computador faz a aquisição dos pulsos obtidos pelo contador para um dado atraso no tempo e controla a varredura da região espectral no monocromador, permitindo obter espectros completos no espaço de energia, mas com um atraso temporal ajustável.

O sistema de TCSPC foi inicialmente testado utilizando uma mistura de dois corantes, DCM e Fluorol, cujos tempos de vida (1,28 ns e 8,2 ns, respectivamente) são conhecidos na literatura. Os detalhes estão descritos no Anexo B.

3.4 Resultados

3.4.1 Fotoluminescência (PL)

Na Figura 3.4a mostramos a fotoluminescência da super-rede com período de 200\AA , com a respectiva estrutura eletrônica. O espectro de PL apresenta uma forma de linha larga, com largura a meia altura de 18 meV , sem estruturas bem definidas e energia de Fermi (E_f) em 1.538 meV . A estrutura eletrônica (à esquerda) mostra que há duas subbandas abaixo do nível de Fermi (E_f), sendo uma ocupada (E_0) e a outra semipreenchida (E_1). A linha pontilhada representa o perfil do potencial efetivo e V_0 é a profundidade do poço delta. O eixo x indica a distância em relação ao plano de dopantes em $x=0$, normalizado pelo período da super-rede ($d=200\text{\AA}$). O eixo y é a energia medida em relação ao nível de Fermi em $y=0$. O tunelamento das funções de onda eletrônicas é grande em ambas as subbandas, especialmente na segunda (E_1), que apresenta maior dispersão. Sendo assim, as transições interbanda apresentam forte superposição entre funções de onda de elétrons e buracos e a forma de linha é caracterizada pela convolução das transições E_0 -hh e E_1 -hh, cujas posições em energia (teóricas) estão indicadas pelas setas.

Na amostra com período de 500\AA (Figura 3.4b), o cálculo da estrutura eletrônica (à esquerda) revela a existência de três subbandas ocupadas em $T=0\text{K}$ (representadas por E_0 , E_1 e E_2). A linha pontilhada representa o perfil do potencial efetivo e V_0 é a profundidade do poço delta. O eixo x indica a distância em relação ao plano de dopantes em $x=0$, normalizado pelo período da super-rede ($d=500\text{\AA}$). O eixo y é a energia medida em relação ao nível de Fermi em $y=0$. As linhas contínuas coloridas em vermelho, azul e rosa representam a densidade de probabilidade eletrônica de cada uma das subbandas de condução. As respectivas transições para a minibanda de buracos pesados (hh) são mostradas no espectro de PL (identificadas pelas setas). No referido espectro podem ser identificadas três estruturas:

- (1) 1.479 eV , atribuída a uma réplica de fônon da estrutura em 1.516 eV . Ou seja, fótons com energia 1.516 eV perdem parte de sua energia para fônons LO, emitindo fótons com energia menor, dada por $1.516 - 0.037\text{ eV} = 1.479\text{ eV}$;
- (2) 1.497 eV , identificada como uma transição assistida por impureza de carbono do tipo e-A, onde agora os elétrons da terceira subbanda de condução (E_2) se recombinam com os estados aceitadores de carbono. Como o fundo da subbanda E_2 está 4 meV acima do topo

do potencial efetivo, explica-se o acréscimo de 4 meV na transição e-A na super-rede quando comparada a um GaAs intrínseco, que é de 1.493 eV⁴³;

1.515 eV, associada à convolução das transições banda a banda E_2 -hh, com as transições indiretas E_1 -hh, indicadas na figura. Esta afirmação é baseada no cálculo da estrutura eletrônica mostrado no “inset”.

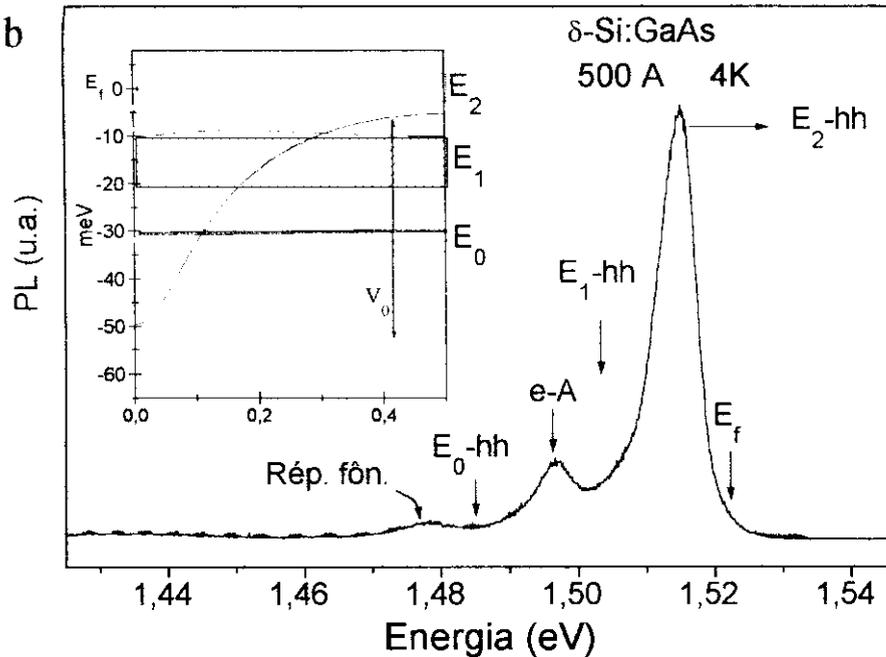
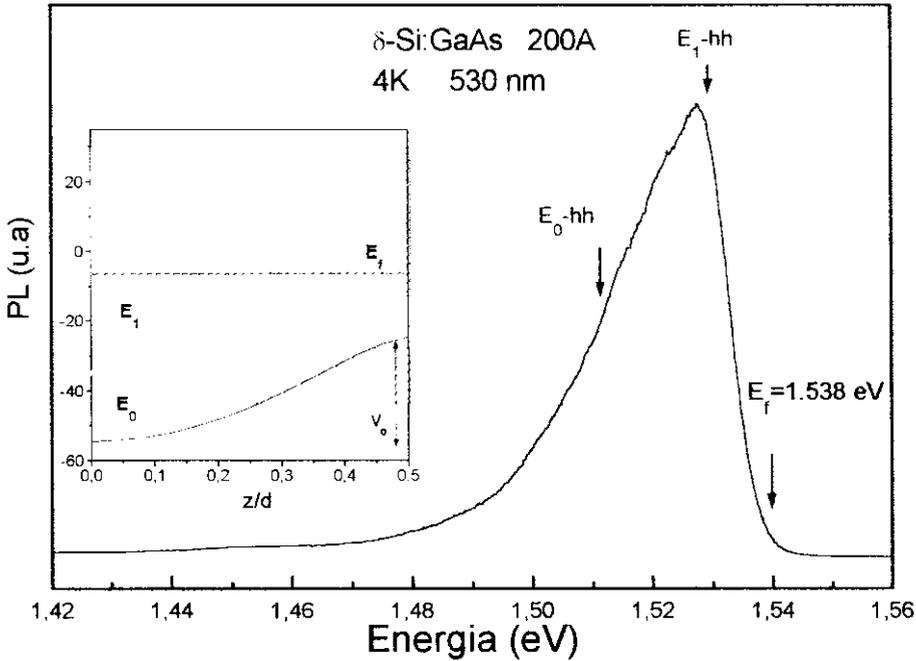


Figura 3.4: Espectros de luminescência de super-redes delta dopadas de GaAs com Si, (a) dopagem planar de 1.2×10^{12} cm⁻² e período de 500Å e (b) dopagem planar de 1.4×10^{12} cm⁻² e período de 200Å à temperatura de 4K. No inset das figuras mostra-se a respectiva estrutura eletrônica, com as subbandas, potencial efetivo e funções de onda. Intensidade de excitação de 100 μ W/cm².

Para comprovar que a estrutura em 1.497 eV é devida a transições para estados aceitadores de Carbono foi realizado um estudo em função da intensidade de excitação, pois tais transições apresentam uma tendência de saturação. Se os estados aceitadores participando na transição banda de condução-estado aceitador não forem muito numerosos, deve existir uma intensidade de excitação onde os buracos foto injetados ocupam todos os sitios aceitadores. Aumentando a intensidade de bombeio acima deste valor não há um aumento do sinal de luminescência devido ao Carbono. Por outro lado, os portadores envolvidos na recombinação radiativa dispõem de outros canais de recombinação: as transições interbanda, que não são tão facilmente saturáveis. Dessa forma, aumentando a intensidade de bombeio deve-se observar o progressivo decréscimo do pico relativo ao Carbono em benefício do aumento da luminescência da estrutura.

Este comportamento foi observado na super-rede com período de 500Å, conforme mostra a Figura 3.5, onde são comparados os espectros de PL obtidos com diferentes intensidades de excitação.

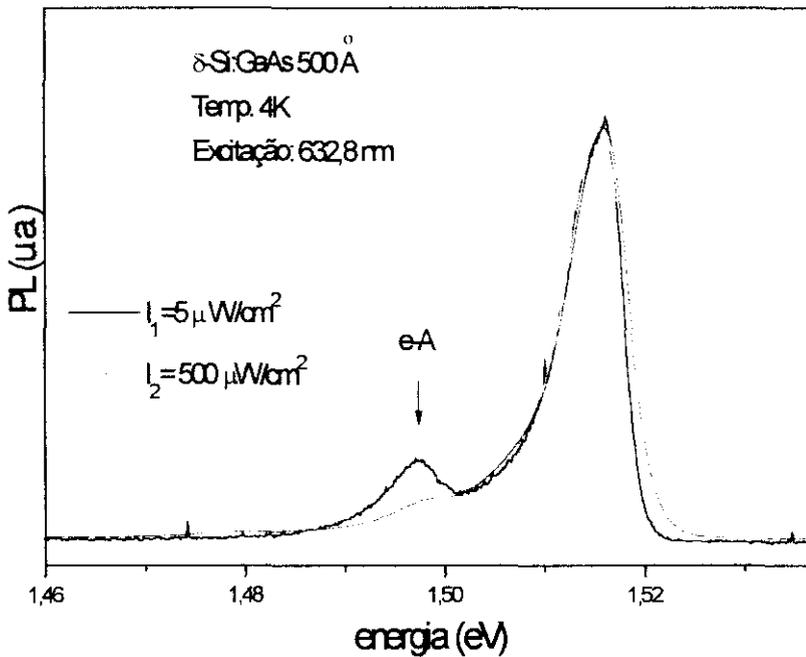


Figura 3.5: Comparação da intensidade relativa da banda e-A em função da intensidade do feixe de excitação. Observa-se um aumento significativo da transição e-A em relação à transição banda a banda quando a intensidade de excitação é baixa (curva em preto).

Para baixas intensidades ($I_1 = 5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$), os buracos foto gerados concentram-se principalmente nos níveis aceitadores de Carbono, favorecendo a transição e-A. Isso se reflete no aumento da intensidade da banda e-A em relação à transição banda a banda (E_2 -hh).

Aumentando a intensidade de excitação ($I_2 \sim 500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) são produzidos mais buracos na banda de valência, enquanto que a transição e-A tem sua contribuição saturada. Dessa forma, a transição E_2 -hh aumenta sua contribuição relativa. O espectro em preto apresenta um fator multiplicativo, de forma a igualar as intensidades da transição E_0 -hh.

Ainda assim, deve-se ressaltar que os resultados acima mencionados não permitem afirmar que a impureza não intencional detectada é de fato Carbono. Outra possibilidade seria considerar a presença de Si do tipo aceitador, substituindo átomos de As⁵³. A energia dessa transição e-A é próxima à do carbono ($1,485 \text{ meV}$)⁴³. Mas, por outro lado, sabe-se que este efeito só ocorre em altas densidades de Si, maiores que $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, enquanto que na amostra aqui considerada, a densidade tridimensional é baixa, e dada por $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Em resumo, os resultados de PL mostraram que a superposição das funções de onda de elétrons e buracos é grande para a amostra de período 200 \AA . Para a amostra de 500 \AA não foi possível detectar as transições indiretas, observando-se apenas a presença de carbono e uma réplica de fônon. Esta interpretação para o espectro é diferente da proposta por *Maciel et al*¹², que dispunham das mesmas amostras que nós utilizamos. Segundo eles, a estrutura (1) seria devida a transições banda a banda E_2 -hh, enquanto que (2) seria atribuída às transições E_1 -hh e (3) às transições E_0 -hh. Porém, deve ser lembrado que estas conclusões foram baseadas no cálculo da estrutura de bandas de uma delta simples, o que não é uma boa aproximação para esta amostra, que apresenta caráter de super-rede.

Para resolver a questão definitivamente, outras formas de discriminar as transições diretas das indiretas tornaram-se necessárias. Conforme será mostrado a seguir, a técnica de PLE foi proposta, com o intuito de detectar picos de absorção quando a energia de excitação coincidissem com a energia de alguma transição interbanda.

3.4.2 Fotoluminescência de excitação (PLE)

Medidas de PLE na temperatura de 4K foram efetuadas na super-rede de 500 \AA , e comparadas com o espectro de PL, conforme mostra a Figura 3.6. O sistema de detecção foi sintonizado em $1,497 \text{ eV}$, que corresponde à transição e-A (indicada pela flecha em vermelho).

Pode-se notar que a absorção aumenta à medida em que a energia de excitação se aproxima do gap E_g . O início da absorção está em aproximadamente $1,510 \text{ eV}$ (E_{in} na figura 3.6). Como esta energia está abaixo do gap fundamental E_g pode ser atribuída à energia das transições E_1 -hh. Em outras palavras, a técnica de PLE forneceu apenas uma evidência indireta da existência de transições interbanda com energia abaixo do *gap*.

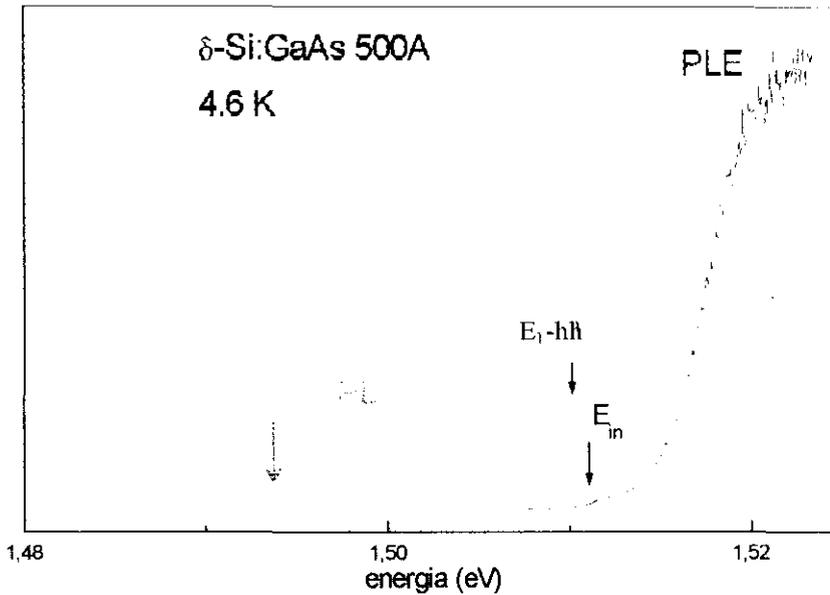


Figura 3.6: Espectros de PLE e PL da super-rede $\delta\text{-Si:GaAs}$ com período de 500\AA à temperatura de 4.6 K . O primeiro foi efetuado com o sistema de detecção sintonizado em 1.497 eV (flecha vermelha).

3.4.3 Fotoluminescência resolvida no tempo

Na Figura 3.7 mostramos os espectros de fotoluminescência resolvidos no tempo efetuados na amostra com período de 200\AA . O primeiro espectro foi obtido com a *gate* de detecção aberta (curva *a*), e reflete basicamente a forma de linha já mostrada na figura 3.4a. A curva *b* mostra o espectro atrasado de 500 ps em relação à excitação. O mesmo está multiplicado por um fator 5, o que indica que os tempos de recombinação das transições $E_0\text{-hh}$ e $E_1\text{-hh}$ são extremamente curtos. Ou seja, neste caso as referidas transições devem ser diretas, conforme esperado em super-redes de período curto. Pode-se notar ainda que não foi possível separar $E_0\text{-hh}$ e $E_1\text{-hh}$, que se apresentam fortemente convoluídas. Este resultado também era esperado, devido à larga dispersão das minibandas E_0 e E_1 , enquanto que a separação em energia entre ambas é pequena. Na curva *c*, que apresenta atraso de 4000 ps , observa-se apenas a transição em $1,493\text{ eV}$ associada à presença de Carbono. A mesma não foi observada no espectro de PL (figura 3.4a) pois era encoberta pelo sinal proveniente das transições interbanda, que são largas e com alta intensidade.

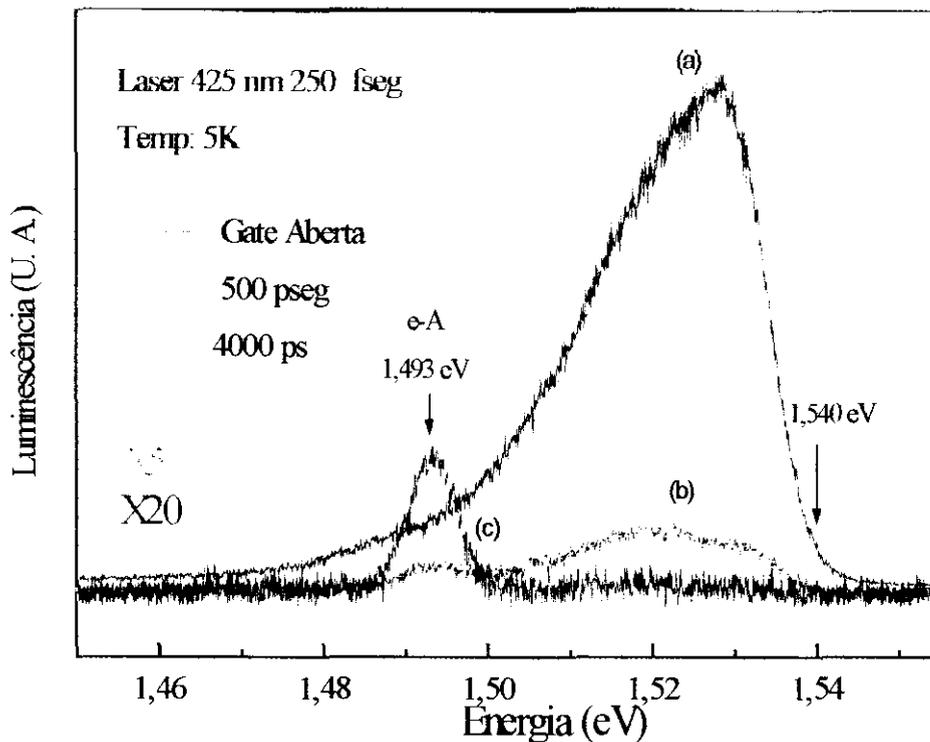


Figura 3.7: Espectros de fotoluminescência resolvida no tempo à temperatura de 4K, para super-rede com período de 200Å, com a gate aberta, e atrasos de 400 ps e 4000 ps em relação ao pulso de excitação.

Na Figura 3.8 são mostrados 4 espectros resolvidos no tempo para a super-rede com período de 500Å efetuados à temperatura de 4K. O primeiro foi obtido com a *gate* de detecção aberta, e os outros 3 foram obtidos com atrasos de 300, 2000 e 4000 ps em relação à excitação. Todos os espectros estão deslocados verticalmente por questões de clareza. As retas horizontais em preto representam a origem ($y=0$) para cada curva. Para medidas feitas com a *gate* aberta (curva *a*), o espectro apresenta apenas duas das três contribuições mencionadas nas seção de resultados de PL (a réplica de fônon não foi observada). Quando a luminescência é detectada com atraso não nulo, espera-se favorecer as transições indiretas, que devem apresentar tempos de recombinação maiores e portanto decair mais lentamente que as transições diretas. Esse comportamento foi verificado, conforme pode ser notado no espectro com atraso de 300 ps (curva *b*). Neste caso surgem duas novas estruturas com picos em 1.509 eV e 1.489 eV. Observa-se também que a banda atribuída ao Carbono não aparece, pois a mesma apresenta tempo de recombinação maior. A banda em 1.509 eV é melhor resolvida quando a detecção é realizada após 2000 ps (curva *c*), e apresenta largura de linha de 10 meV. Para a transição em 1.489 eV a largura de linha é de 10 meV. Para atrasos maiores, como mostrado na curva *d* somente a transição e-A persiste.

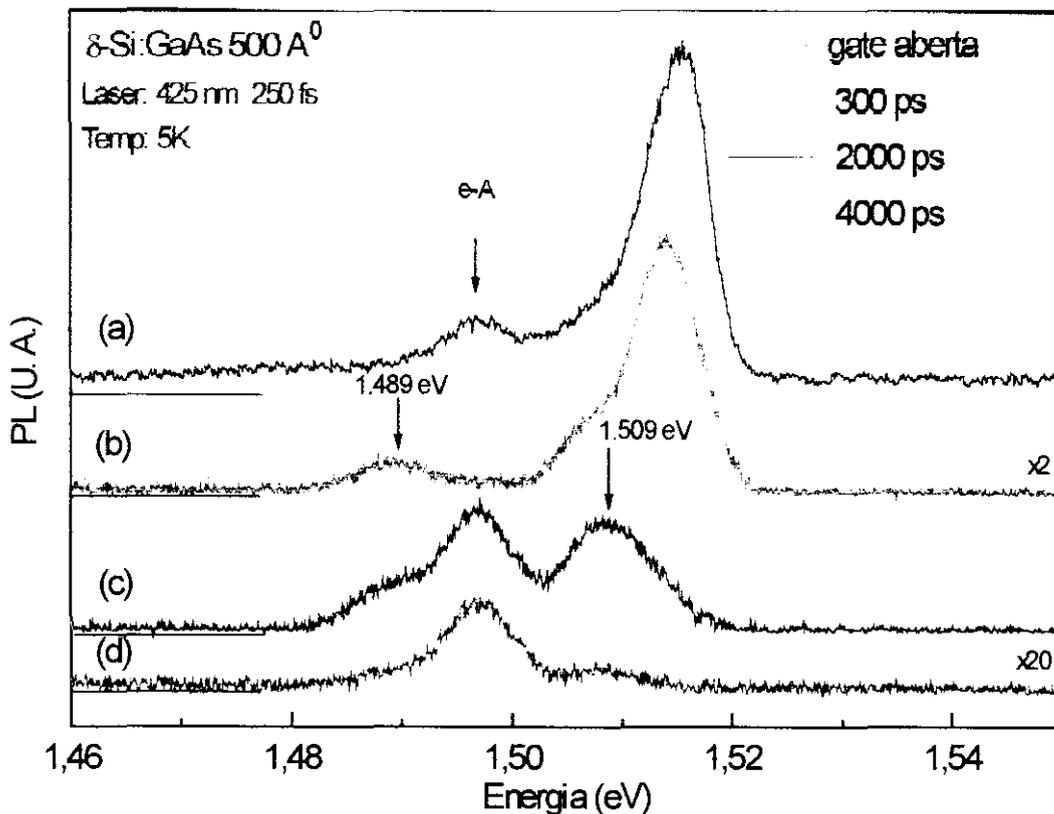


Figura 3.8 Espectros de luminescência resolvidos no tempo para a super-rede δ -Si:GaAs com período de 500Å efetuados à temperatura de 4K com a gate aberta e atrasos de 300, 2000 e 4000 ps.

Assumindo as especificações nominais da amostra, as posições em energia obtidas para as transições E_0 -hh e E_1 -hh diferem da previsão teórica por aproximadamente 4 meV. Um estudo teórico variando os parâmetros difusão de dopantes, período e densidade planar mostrou que as posições em energia das subbandas apresentam maior dependência com a densidade planar de dopantes. A Figura 3.9 mostra as estruturas eletrônicas para as densidades $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (curvas em preto) e $1,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (curvas em vermelho). As linhas pontilhadas representam o perfil do potencial efetivo para a respectiva densidade e os números indicam a ocupação eletrônica relativa das subbandas. Do lado esquerdo da figura está a dispersão das subbandas no espaço k_z , enquanto que no direito encontra-se a dispersão no espaço real. O que se observa é que as subbandas em vermelho apresentam melhor concordância com os resultados experimentais. Como se sabe, a densidade planar é determinada através de medidas de efeito Hall, para as quais diferenças de 20% estão dentro do limite de erro experimental.

É importante notar que as transições E_0 -hh e E_1 -hh não foram detectadas nas medidas de fotoluminescência devido à presença de um sinal de fundo que encobre as transições. Este

fundo pode ser notado na curva *a* da Figura 3.8, e uma comparação com a curva *b*, mostra que o mesmo apresenta tempo de vida curto.

Além disso, outras medidas de espectroscopia óptica efetuadas nesta mesma amostra, como por exemplo o espalhamento Raman eletrônico ressonante em torno do *gap* $E_0 + \Delta_0$ ¹³, mostraram melhor acordo com as formas de linha teóricas, usando uma densidade planar de Si de $1,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

O tempo de vida da transição e-A é de 3500 ps, de acordo qualitativo com a eq. 3.2, já que os estados aceitadores são bem localizados e com baixa densidade, tornando a probabilidade de recombinação radiativa menor em relação à recombinação banda a banda.

O tempo de recombinação das transições indiretas E_0 -hh está em torno de 1000 ps a 1500 ps, enquanto que o relativo a E_1 -hh está muito próximo ao de E_2 -hh, de 290 ps. Conforme o esperado, as transições indiretas apresentaram tempos de recombinação maiores, consistentes com a diminuição da superposição das funções de onda entre elétrons e buracos foto gerados. Os resultados estão resumidos na Tabela 3.1.

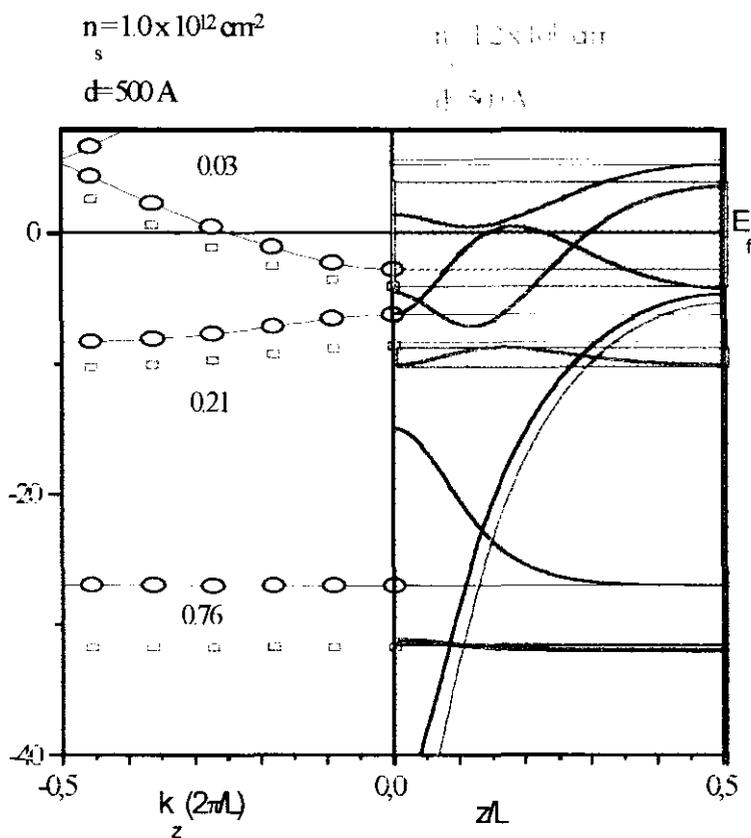


Figura 3.9: Comparação das estruturas eletrônicas da super-rede de 500Å supondo densidades planares de Si de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (linhas em preto) e $1,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (linhas em vermelho). Os números indicam a ocupação percentual das subbandas. Também são mostrados os perfis do potencial efetivo e as densidades eletrônicas em cada subbanda.

Tabela 3.1: Transições interbanda em super-rede com dopagem delta de Si e período de 500Å, dopagem $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ na temperatura de 4K.

Transição	energia(exp) eV	energia (teo) eV	largura (exp) meV	tempo (ps)
E ₂ -hh	1.515	1.517	8	290
E ₁ -hh	1.509	1.510	10	290
E ₀ -hh	1.489	1.488	10	1000-1500
e-A	1.497	1.497	7	3500

Uma discussão que deve ser feita, diz respeito à proximidade da banda E₀-hh com duas outras transições assistidas por impurezas: a primeira é devido à presença de Si aceitador (comentada na seção de resultados de PL) e a segunda deve-se à transição do tipo DAP para estados aceitadores de Carbono. Já foi mencionado que a energia de emissão da primeira se encontra em 1,485 eV, enquanto que a da segunda está em 1,489 eV.

Para analisar essas possibilidades, vários fatores devem ser considerados. Já está bem estabelecido na literatura o caráter anfotérico do Si, que inibe o aumento da concentração eletrônica à medida que a densidade de Si aumenta. Isto deve-se ao fato de que para altas densidades, os átomos de Si entram como impurezas substitucionais não mais aos átomos de Ga, mas sim aos de As (este efeito também é conhecido como auto-compensação)⁵³. Porém, vários trabalhos reportados na literatura demonstram que este processo só ocorre para altas densidades, acima de $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Além disso, o tempo de recombinação associado à transição E₀-hh é de apenas 1000-1500 ps. Como se sabe, transições assistidas por impurezas devem apresentar tempos de recombinação maiores que os atribuídos às transições interbanda. Isso deve-se ao caráter localizado das impurezas, que diminui significativamente a probabilidade de recombinação, e também à pequena densidade com as mesmas são encontradas nas amostras. Em outras palavras, se a transição em questão fosse devida à presença de Si aceitador, o tempo de recombinação deveria ser próximo ao obtido para a transição e-A associada ao Carbono, que é de 3500 ps e ainda assim só deveria ser observada em altas concentrações planares de Si. E neste caso, deveria ter sido notada com maior razão na amostra com período mais curto (200 Å), já que esta última apresenta dopagem planar superior. Porém, a análise dos espectros de PL resolvida no tempo mostram que não há qualquer evidência de uma estrutura em 1,489 eV nesta amostra.

Quanto à transição DAP para estados aceitadores de carbono, sua presença nem sempre é observada em espectros de PL, porém quando isso acontece, apresenta intensidade relativa muito semelhante à transição e-A, conforme pode ser verificado na referência [54]. Além disso,

o tempo de recombinação deveria ser superior ao da transição c-A de 3500 ps, devido ao caráter localizado das impurezas doadoras e aceitadoras envolvidas no processo.

Pelas razões acima mencionadas, descartamos essas duas possibilidades.

3.5 Conclusões

Foi observado o caráter tridimensional das super-redes de período curto (100 e 200Å). Para a amostra de 500Å foi detectada a presença de transições assistidas por impurezas de carbono, com energia deslocada de 4meV em relação à transição no GaAs intrínseco. Esse efeito foi atribuído à modificação da estrutura eletrônica introduzida pelas monocamadas de dopagem delta.

Através da técnica de PLE foi obtida evidência indireta da existência de transições com energia abaixo do gap fundamental nesta última super-rede. Porém, só foi possível detectar as transições interbanda E_0 -hh e E_1 -hh usando a técnica de PL resolvida no tempo. A mesma constitui-se numa das formas mais diretas de determinar experimentalmente a estrutura de subbandas de sistemas eletrônicos quase bidimensionais, especialmente quando transições diretas e indiretas estiverem convoluídas.

A energia dessas transições foi explicada supondo uma densidade planar de Si de $1,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, valor dentro do erro experimental das medidas de efeito Hall.

É importante notar que este foi o primeiro trabalho utilizando a técnica de fotoluminescência resolvida no tempo que permitiu discriminar inequivocamente transições indiretas e diretas em super-redes de GaAs com dopagem delta de Si.

4. INTERFERÊNCIA QUÂNTICA ENTRE MODOS VIBRACIONAIS E EXCITAÇÕES ELETRÔNICAS EM SUPER-REDES δ -DOPADAS

Neste capítulo serão apresentados os resultados do estudo do espalhamento Raman, no qual mostramos que os espectros exibem modos acoplados compostos por fônons LO (modos vibracionais) e excitações eletrônicas. Mostraremos que este tipo de acoplamento é diferente do usualmente encontrado em estruturas semicondutoras, pois dá origem a formas de linha assimétricas, resultantes da interferência quântica entre ambas as excitações.

4.1 Introdução

Em semicondutores polares uniformemente dopados do tipo n, vibrações longitudinais ópticas (LO) da rede acoplam-se, via interações de Fröhlich, às oscilações coletivas do plasma eletrônico tridimensional produzindo excitações que consistem na mistura de oscilações eletrônicas e vibracionais⁵⁵. O mesmo acontece em poços quânticos de GaAs-AlGaAs obtidos por dopagem seletiva na barreira de potencial, onde plasmons associados às transições eletrônicas coletivas entre diferentes sub-bandas no poço quântico estão acoplados aos modos vibracionais LO do material hospedeiro (GaAs)⁵⁶.

Porém, em trabalho realizado por Maciel *et al*¹² foi reportado um tipo de acoplamento diferente entre oscilações eletrônicas e vibracionais. Estes modos acoplados foram observados nos espectros Raman eletrônicos ressonantes na região que corresponde ao fônon LO, na qual surge uma linha fortemente assimétrica e dependente da energia de excitação. Para energias próximas ao gap $E_0 + \Delta_0$, a linha é simétrica, aumentando as características assimétricas à medida em que a energia incidente se aproxima da condição de extrema ressonância com $E_0 + \Delta_0$. Neste caso, o espalhamento Raman é máximo e a linha mostra um “buraco”.

Posteriormente, Ioriatti¹⁵ propôs uma teoria para explicar a forma de linha no espectro Raman eletrônico em torno da região do fônon LO. O efeito foi atribuído à interferência entre o contínuo de transições eletrônicas de uma partícula com os modos acoplados L₊ (entre plasmons e fônons LO). No caso de super-redes com dopagem delta, a estrutura de sub-bandas é tal que permite a existência de um contínuo (não blindado) de excitações do tipo pares elétron-buraco na banda de condução que coexiste no espaço de energia com a linha discreta associada ao fônon LO do material hospedeiro. A interação de Fröhlich⁵⁷ entre essas excitações dá origem a modos acoplados de natureza diversa daquelas previamente observadas em materiais

uniformemente dopados ou em poços quânticos, ou seja, fônons LO vestidos por um contínuo de excitações eletrônicas. A forma de linha resultante é produzida pelo acoplamento via potencial de Fröhlich entre o discreto, caracterizado pelo modo L_1 , e o contínuo de excitações de partícula independente. Este tipo de acoplamento é análogo ao processo interferência quântica entre um nível discreto e um contínuo, proposto por Fano⁵⁸.

Mais tarde, *Nunes et al*⁶ efetuaram um trabalho experimental de espalhamento Raman nessa região. Foi mostrado que os perfis de ressonância observados dependem fortemente da energia incidente, sendo a assimetria das curvas medida por um parâmetro $q \propto \chi/T$, com χ a amplitude Raman do modo vibracional e T a amplitude Raman do espalhamento eletrônico. Para energias acima do gap efetivo (1.916 eV), q assume valores positivos, passando por $q=0$ na energia de 1.916 eV e toma valores negativos com a diminuição da energia incidente. A mudança na energia incidente corresponde à variação da contribuição do contínuo de excitações de partícula simples T e do mecanismo vibracional χ , cujas dependências com a energia são diferentes. Um estudo que ficou em aberto nesse trabalho foi a interpretação do espectro de anti-ressonância ($q=0$), observado quando a energia incidente está em condições de extrema ressonância. Neste caso, a largura de linha medida não correspondia ao previsto teoricamente, o que mostra que seria necessário levar em conta a estrutura detalhada de minibandas de valência para interpretar esse alargamento.

Dando continuidade a estes estudos, nossa proposta é estudar as formas de linha do espalhamento Raman ressonante de modos acoplados experimentalmente, em circunstâncias onde a amplitude Raman do contínuo eletrônico é mantida fixa (em condições de ressonância próxima ao gap $E_0 + \Delta_0$), enquanto que a amplitude Raman associada ao mecanismo vibracional é continuamente variada através da simples rotação da amostra em relação à polarização da luz incidente e espalhada. Nesta situação, o espalhamento dos modos acoplados não é invariante sob rotações de 90° , pois o parâmetro q muda de sinal, fazendo com que assimetria das formas de linha fique invertida. No caso particular de $q=0$, observou-se um sinal extremamente baixo, revelando uma anti-ressonância, característica do processo de ressonância de Fano. Tanto a largura de linha da anti-ressonância quanto a sua posição no espectro mostraram bom acordo com a previsão teórica. As medidas foram efetuadas na amostra com período de 500Å , para a qual o acoplamento plasmon-fônon LO é baixo. Este é um dado importante pois permitiu tratar o acoplamento de Fano usando teoria de perturbação.

e de partícula independente, excitações acopladas (polaritons, fônons LO acoplados a plasmons, etc).

A seguir serão discutidos os mecanismos de espalhamento relevantes para a compreensão dos processos que ocorrem nas super-redes com dopagem delta.

ESPALHAMENTO RAMAN POR FÔNONS

O espalhamento Raman por fônons fornece informações a respeito dos modos normais de vibração do cristal em questão. Numa rede tridimensional diatômica, como o GaAs, são possíveis 6 modos de vibração, dos quais 3 são ópticos (dois transversais e um longitudinal) e 3 acústicos (dois transversais e um longitudinal). O conjunto de modos ópticos, também chamado ramo óptico, possui esta denominação pois os átomos oscilam em oposição de fase próximo ao centro da Zona de Brillouin. A relação de dispersão para o GaAs é mostrada na Figura 4.1. Os modos longitudinal e transversal óptico possuem uma diferença na frequência, devido ao caráter polar dos semicondutores compostos. O movimento de cargas de sinais contrários em oposição de fase dá origem a uma polarização à qual geralmente está associada um campo elétrico⁵⁹. Este campo elétrico provoca uma separação entre os modos longitudinal e transversal óptico, dada pela expressão:

$$\omega_{LO}^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \omega_{TO}^2 \quad (4.2)$$

esta equação é chamada de relação de Lyddane-Sachs-Teller⁶⁰ e estabelece uma dependência entre a frequência do modo transversal (ω_{TO}) e longitudinal óptico (ω_{LO}) à constante dielétrica estática (ϵ_0) e dinâmica (ϵ_∞).

O espalhamento Raman vibracional nos dá informação da frequência dos fônons LO e TO no centro da Zona de Brillouin ($q=0$). Isto deve-se ao fato de que o momento transferido pelos fótons, dado por $2\pi/\lambda$ (onde λ é o comprimento da luz incidente $\approx 6000\text{\AA}$) é muito pequeno quando comparado com o tamanho da Zona de Brillouin, que é de $2\pi/a$ (onde a é o parâmetro de rede $\approx 5.61\text{\AA}$).

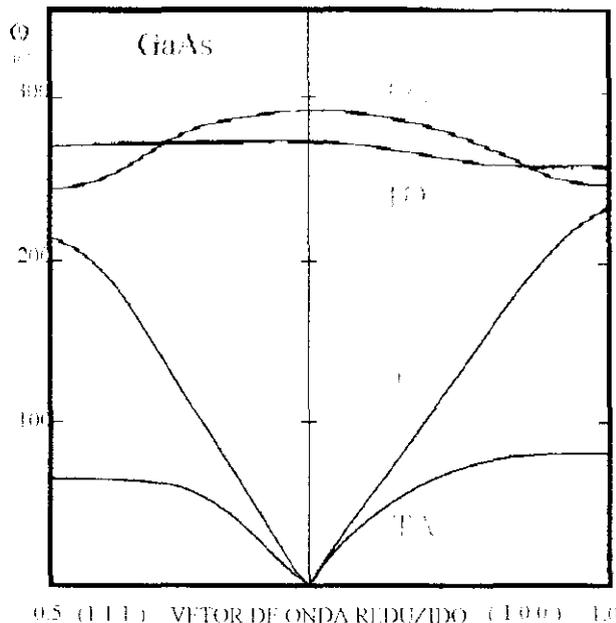


Figura 4.1 Relação de dispersão do GaAs. Os modos transversais óptico e acústico são degenerados nesta direção. Em $k=0$ os modos LO e TO apresentam frequências diferentes.

No GaAs, ω_{TO} e ω_{LO} valem 268 e 292 cm^{-1} (na temperatura ambiente), respectivamente.

ESPALHAMENTO RAMAN ELETRÔNICO

No espalhamento Raman eletrônico, os fótons absorvidos geram pares elétron-buraco, de forma que elétrons das minibandas abaixo do nível de Fermi podem recombinar com os buracos fotogerados, emitindo fótons com frequência menor. A energia perdida corresponde a uma excitação intra ou interminibanda. Dependendo das direções das polarizações da luz incidente e espalhada, dois mecanismos de espalhamento Raman eletrônico podem ocorrer⁶¹:

1. SDE (Spin Density Excitations): neste caso, as direções das polarizações da luz incidente e espalhada são perpendiculares e os espectros assim obtidos são chamados de depolarizados. Neste processo não há flutuação de densidade de carga. Em sistemas baseados em GaAs, onde efeitos excitônicos são pequenos, o espectro de excitações de densidade de spin podem ser identificadas com as transições intersubbanda.
2. CDE (Charge Density Excitations): as direções das polarizações da luz incidente e espalhada são paralelas e os espectros assim obtidos são chamados de polarizados. Neste processo há flutuação de densidade de carga e as excitações são afetadas por campos de polarização macroscópicos associados às flutuações de densidade de carga.

ESPALHAMENTO RAMAN POR MODOS ACOPLADOS

Quando o GaAs é dopado, por exemplo com Si (dopagem tipo n) há elétrons na banda de condução que estão “livres” para se mover na rede cristalina. Este movimento coletivo dos elétrons é chamado de oscilações de plasma (*plasmons*). Do movimento conjunto dos elétrons há uma correspondente flutuação de densidade de carga, que gera um campo elétrico dado por $E=4\pi nde$, onde n é densidade de elétrons e d é o seu deslocamento. A frequência de oscilação do plasma, ω_p é dada por⁶²:

$$\omega_p = \left[\frac{4\pi ne}{m^*} \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

Quando ω_p está próximo à frequência do fônon LO, as duas excitações interagem através de seus campos elétricos macroscópicos. Os modos acoplados resultantes apresentam frequências L_+ e L_- dadas pelos zeros da parte real da constante dielétrica⁶³:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - \omega^2 / \omega_{LO}^2} - \frac{\omega_p^2 \varepsilon_\infty}{\omega^2} \quad (4.4)$$

$$L_\pm^2 = \frac{\omega_{TO}^2}{2} \left\{ \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} + \frac{\omega_p^2}{\omega_{TO}^2} \pm \left[\left(\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} + \frac{\omega_p^2}{\omega_{TO}^2} \right)^2 - 4 \frac{\omega_p^2}{\omega_{TO}^2} \right]^{1/2} \right\} \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m^* \varepsilon_\infty} \quad (4.5)$$

Estas são as frequências longitudinais acopladas.

O espalhamento Raman dos modos acoplados permite determinar os valores de L_- e L_+ e portanto, constitui-se num método eficaz de obter a densidade n do sistema. Além disso, as larguras de linha de L_+ e L_- dependem do amortecimento devido ao espalhamento dos elétrons.

4.3.1 Espalhamento Raman nas Super-Redes com dopagem delta

Como a super-rede utilizada neste trabalho apresenta densidade eletrônica dada por $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($= 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} / 500 \times 10^{-8} \text{ cm}$) é necessário levar em conta não apenas o espalhamento por fônons, mas também o espalhamento eletrônico e por modos acoplados plasmon-fônon LO. Nesta super-rede as oscilações de plasma 3D originam-se das subbandas com dispersão maior, E_1 e E_2 . Segundo o cálculo efetuado à temperatura ambiente¹⁶, 63% do total de elétrons

ocupam as subbandas E_1 e E_2 . Assim, a densidade n é de $0,63 \times 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, o que fornece um valor para $L_- = 298 \text{ cm}^{-1}$, segundo a eq. 4.5. Ou seja, o acoplamento entre plasmões e os fônons é baixo, deslocando a frequência da excitação acoplada L_+ por apenas 6 cm^{-1} em relação ao fônon LO. Dessa forma, L_+ apresenta um caráter basicamente de fônon.

A seguir será mostrado que os modos L_+ podem se acoplar às excitações eletrônicas de partícula independente, dando origem ao processo de interferência quântica, análogo à ressonância de Fano.

4.3.2 Ressonância de Fano

Em 1961, *U. Fano*⁵⁸ apresentou um estudo do efeito da interação de estados pertencentes a diferentes configurações, na situação em que ambos coincidem em energia, e que pelo menos um deles seja dado por um espectro contínuo. Neste trabalho foi mostrado que a mistura de configurações entre um estado discreto e um contínuo (Figura 4.2) se manifesta através de formas de linha assimétricas e este processo recebeu o nome de ressonância de Fano.

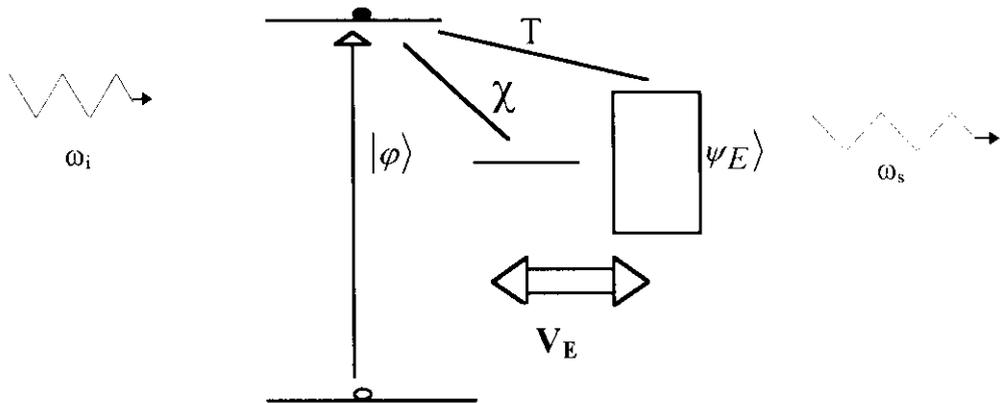


Figura 4.2: Diagrama representando a ressonância de Fano, onde ocorre uma sobreposição em energia de um estado discreto e um contínuo, acoplados entre si por uma interação V_E .

Seja então um nível $|\varphi\rangle$ pertencendo a uma configuração discreta, e um contínuo de estados $|\psi_E\rangle$, que coexistem no espaço de energia (Figura 4.2). É necessário diagonalizar a parte da matriz energia que pertence ao subconjunto de estados $|\varphi\rangle$ e $|\psi_E\rangle$. Os elementos desta submatriz constituem uma matriz quadrada dada pelos elementos:

$$\begin{aligned}
 \langle \phi | H | \phi \rangle &= E_\phi \\
 \langle \psi_{E'} | H | \phi \rangle &= V_{E'} \\
 \langle \psi_{E'} | H | \psi_{E'} \rangle &= E' \delta(E' - E')
 \end{aligned}
 \tag{4.6}$$

onde o elemento $\langle \psi_{E'} | H | \phi \rangle = V_{E'}$ representa a interação entre as duas configurações e H é o hamiltoniano de interação. $|V_{E'}|^2$ é uma medida da intensidade da interação de configurações. O autovetor do sistema passa a ser uma combinação linear dos estados $|\phi\rangle$ e $|\psi_{E'}\rangle$, cujos coeficientes devem ser determinados:

$$|\phi_E\rangle = a|\phi\rangle + \int dE' b_{E'} \psi_{E'} \tag{4.7}$$

$$\alpha = \text{sen } \Delta / \pi V_{E'} \quad b_{E'} = \frac{V_{E'}}{\pi V_{E'}} \frac{\text{sen } \Delta}{E - E'} - \cos \Delta \delta(E - E') \tag{4.8}$$

$$\Delta = -\arctan \frac{\pi |V_{E'}|^2}{E - E_\phi} \tag{4.9}$$

O resultado da ressonância é que a interação de configurações dilui o estado discreto em uma banda cujo perfil é representado por uma curva de ressonância com meia largura é dada por $\pi |V_{E'}|^2$ e forma de linha igual a $(q+\epsilon)^2/(1+\epsilon^2)$, com $\epsilon = \omega_i - \omega_s$, conforme mostra a figura 4.3.

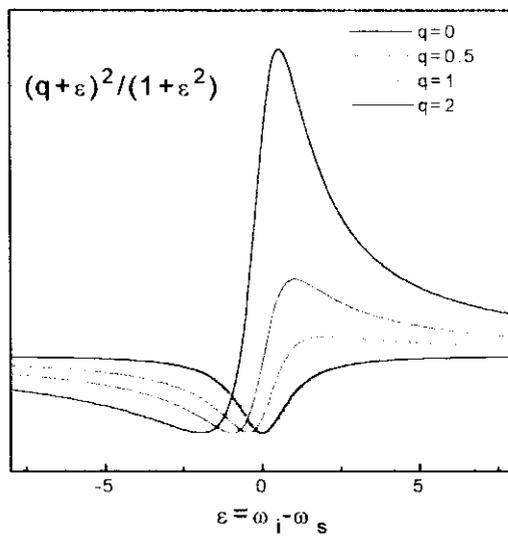


Figura 4.3: Formas de linha assimétricas previstas pela ressonância de fano em função do parâmetro de assimetria q. Quando q=0 observa-se o comportamento de antiressonância, e para valores negativos de q, a assimetria se inverte. A forma de linha é dada por $(q+\epsilon)^2/(1+\epsilon^2)$.

Segundo Ioriatti¹⁵, em super-redes com dopagem delta ocorre a mistura de configurações entre o nível discreto correspondendo modo acoplado L_i e o contínuo de transições eletrônicas intersubbanda. Neste caso o mecanismo de acoplamento é a interação de Fröhlich. O hamiltoniano de interação é dado por¹⁵:

$$H = r_0 \left(\frac{\omega_s}{\omega_L} \right) A_L A_S^* e^{-i\omega t} \left[T(\omega_L) \rho_k^* + \chi_s(\omega_L) a_k^* \right] \quad (4.10)$$

onde r_0 é o raio clássico do elétron, A_L , (A_S) é a amplitude do vetor potencial da luz incidente (espalhada) com frequências ω_L , (ω_s) e polarização ϵ_L , (ϵ_s). $\omega = \omega_L - \omega_s$ e $k = k_L - k_s$, onde $k//k_z$ (geometria de retro-espalhamento com z sendo a direção de propagação da luz). Pode-se notar que H apresenta duas contribuições, conforme mostra a Figura 4.4:

1. A primeira, representada por T , que considera o espalhamento Raman eletrônico, e depende basicamente da frequência do laser incidente:

$$T(\omega_L) = \frac{P_{CV}^2}{3m} \left(\frac{1}{\tilde{E}_g + i\gamma - \hbar\omega_L} \right) \quad (4.11)$$

\tilde{E}_g é o gap efetivo, diferente de $E_0 + \Delta_0$, deslocado para energias maiores devido ao efeito Franz-Keldysh pela separação espacial entre elétrons e buracos¹⁵.

A segunda, representada por χ , que considera a contribuição do mecanismo vibracional e será analisada em mais detalhes na próxima seção.

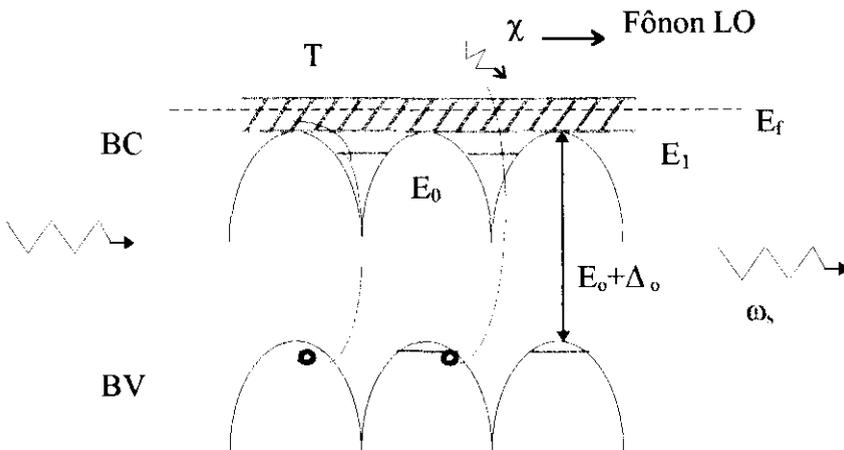


Figura 4.4: Estrutura de bandas da super-rede, mostrando os dois mecanismos de espalhamento Raman possíveis: T , que representa o espalhamento Raman eletrônico e χ , que representa o espalhamento Raman vibracional.

Segundo a referência [15], a seção de choque de espalhamento Raman é então:

$$\frac{\partial^2 \tau}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{\partial^2 \tau_{el}}{\partial \Omega \partial \omega} \frac{|q(\omega_L) + \varepsilon|^2}{1 + \varepsilon^2} \quad (4.12)$$

$$\varepsilon = [\omega - L_+] / (\Gamma / 2) \quad (4.13)$$

$$q(\omega_L) = \frac{2}{\Gamma} \left(\frac{iF}{\hbar|K|} \frac{\chi(\omega_L)}{T(\omega_L)} + \Delta\omega \right) \quad (4.14)$$

onde L_+ é a frequência do modo acoplado dada pela eq. 4.5, Γ é a largura de linha da excitação acoplada, F é a constante de Fröhlich, dada por $i\sqrt{2\pi e^2 \hbar \omega (1/\varepsilon_x - 1/\varepsilon_o)}$ e $K=2\pi/\lambda$. De acordo com a eq. 4.14, q é um parâmetro complexo, tal que $q = q_r + iq_i$. Usando as eqs. 4.14 e 4.11, q pode ser escrito como,

$$q \propto i(\tilde{E}_g - \hbar\omega_L)\chi \quad (4.15)$$

As formas de linha da seção de choque (eq. 4.12) são idênticas às mostradas na Figura 4.3.

A figura 4.5 mostra que na super-rede que utilizamos, há uma coexistência no espaço de energia das excitações acopladas L_+ (linha azul) e as transições interminibanda entre E_0 e o quase contínuo de excitações eletrônicas (acima do nível de Fermi).

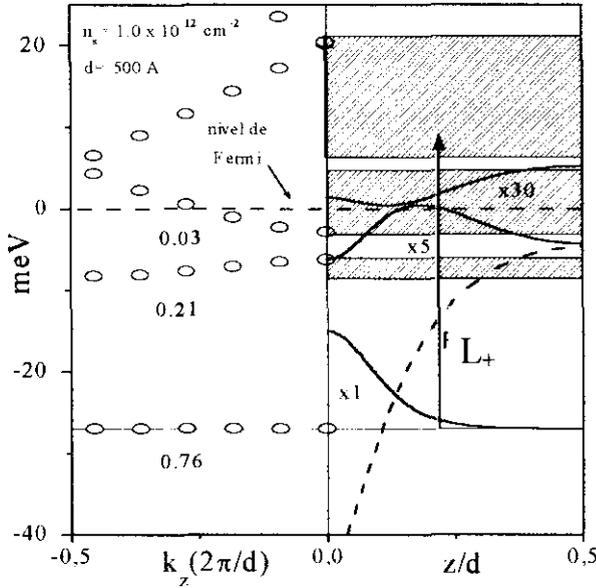


Figura 4.5: Estrutura de minibandas da amostra δ -dopada. A linha pontilhada representa o perfil do potencial efetivo. As linhas contínuas indicam a densidade de probabilidade eletrônica em cada subbanda. A flecha indica a energia dos modos L_+ , determinando a coexistência no espaço de energia de excitações eletrônicas interminibandas e do nível discreto associado aos modos L_+ .

4.3.3 Contribuição do Mecanismo Vibracional χ

O mecanismo vibracional depende basicamente da orientação dos eixos cristalinos em relação às direções das polarizações da luz incidente e espalhada. Na Figura 4.6 mostra-se o caso particular de um cristal de GaAs crescido na direção (100), que corresponde ao eixo z. Os eixos X' e Y' correspondem, respectivamente, às direções (110) e (1-10).

O espalhamento Raman vibracional foi tratado por Loudon⁶⁴, usando teoria de perturbação de terceira ordem onde três processos devem ocorrer: absorção de um fóton com frequência ω_L , através da interação da luz com os elétrons; criação ou destruição de um fônon com frequência ω_f ; emissão de um fóton com frequência $\omega_s = \omega_L \pm \omega_f$. O resultado da teoria de perturbação fornece o seguinte resultado para a intensidade do espalhamento:

$$I(\omega) \propto |\chi|^2 g(\omega) = |\hat{\epsilon}_i R \hat{\epsilon}_s|^2 g(\omega) \quad (4.16)$$

onde R é o tensor Raman com 3 componentes:

$$R_x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \end{bmatrix} \quad R_y = \begin{bmatrix} 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad R_z = \begin{bmatrix} 0 & a & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.17)$$

e $g(\omega)$ é a forma de linha, considerada Lorentziana. a inclui os efeitos do potencial de deformação e eletro-óptico, discutidos por Loudon⁶⁴. Os subíndices das três componentes do tensor Raman indicam a direção da polarização dos fônons. $\hat{\epsilon}_i$ e $\hat{\epsilon}_s$ são as direções das polarizações da luz incidente e espalhada, respectivamente.

A seguir trataremos o caso particular do espalhamento Raman polarizado na geometria de retro-espalhamento, mostrado na figura 4.6. Nesta situação, a luz incidente e espalhada se propagam ao longo do eixo z (escolhido apenas por convenção), em sentidos opostos. Pelas regras de seleção o modo TO é proibido nesta configuração. A transferência de momento ocorrerá apenas neste eixo, e serão gerados fônons LO com polarizações na direção z. Dessa forma, o tensor Raman pertinente é R_z e as polarizações da luz incidente e espalhada são tais que $\hat{\epsilon}_i$ é paralela a $\hat{\epsilon}_s$.

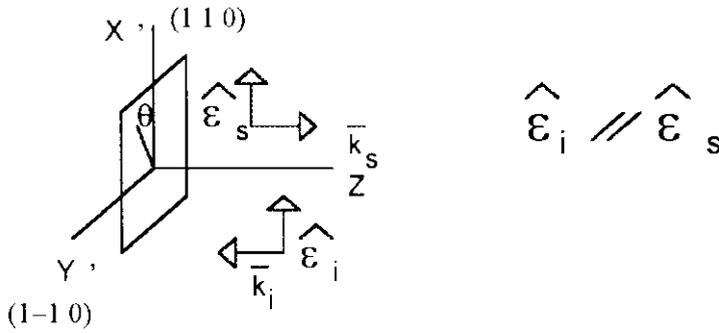


Figura 4.6: Geometria de retroespalhamento, onde as direções de propagação da luz incidente e espalhada são paralelas ao eixo z. Os eixos cristalinos do GaAs são representados por X' e Y' e as polarizações da luz incidente e espalhada ($\hat{\epsilon}_i$ e $\hat{\epsilon}_s$, respectivamente) são paralelas entre si.

Considerando que as polarizações $\hat{\epsilon}_i$ e $\hat{\epsilon}_s$ formem um ângulo θ em relação ao eixo X' é possível obter intensidade do fônon LO em função de θ , a partir da eq. 4.16. Pode-se mostrar que nesta configuração $I(\omega) \propto |\hat{\epsilon}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \hat{\epsilon}_s|^2 = \cos^2(2\theta)$, onde $\omega = \omega_i - \omega_s$ (frequência incidente e espalhada, respectivamente). Tomando como exemplos alguns casos particulares de θ , observamos que χ pode assumir valores positivos e negativos, bastando para isso, mudar a geometria da montagem:

$$\begin{aligned}
 \theta = 0^\circ &\Rightarrow \chi = 2a \\
 \theta = 45^\circ &\Rightarrow \chi = 0 \\
 \theta = 90^\circ &\Rightarrow \chi = -2a
 \end{aligned}
 \tag{4.18}$$

Na Figura 4.7 mostramos o espalhamento Raman por fônons LO na geometria de retroespalhamento à temperatura ambiente, em função do ângulo θ entre as polarizações incidente e espalhada e o eixo X' da amostra. Porém, o efeito da mudança de sinal de χ quando $\theta=0^\circ$ e 90° não é perceptível, já que a intensidade é proporcional a $|\chi|^2$.

Conforme será visto adiante, a situação se modifica nas super-redes, pois o processo de interferência quântica é sensível a essa mudança de sinal.

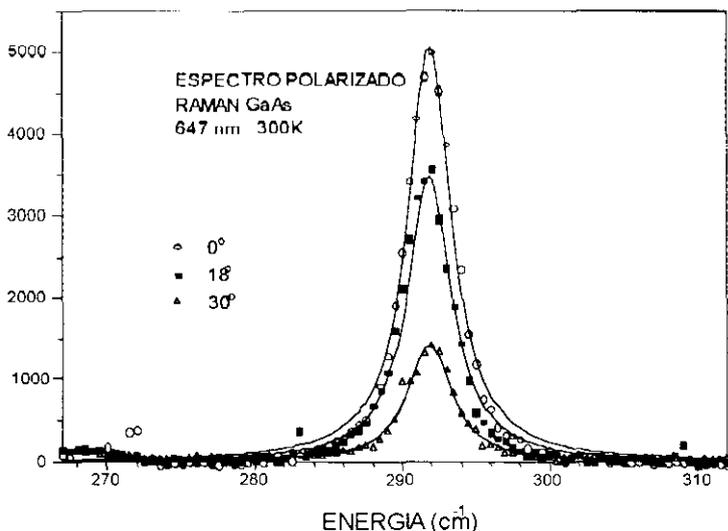


Figura 4.7: Espectro Raman polarizado para o GaAs intrínseco na geometria de retro-espalhamento, onde o ângulo é dado em relação ao eixo X' ou equivalentemente Y' . O pico do fônon LO está em 292 cm^{-1} . As linhas contínuas correspondem à intensidade teórica do fônon em função do ângulo.

4.4 Resultados

As figuras 4.8a, 4.8b, 4.8c e 4.8d mostram os resultados de observações experimentais, na região do fônon LO à temperatura ambiente. Os espectros apresentam duas contribuições distintas: uma devida ao espalhamento por fônons LO, centrada em 292 cm^{-1} e a outra devida ao processo de interferência quântica entre os modos acoplados L_+ e o contínuo de excitações de uma partícula. A primeira é uma linha lorentziana (simétrica), resultante da camada de depleção que se forma devido à transferência de elétrons entre a primeira monocamada de dopagem delta e os estados aceitadores de superfície (capítulo 2). Este efeito está incluído nas previsões teóricas resultantes de cálculo auto-consistente da estrutura eletrônica. A segunda apresenta forma de linha com assimetria dependente do ângulo θ . Assim, os pontos experimentais são ajustados pela equação abaixo:

$$I(\omega) = I(0) + \frac{I(1)}{\left[1 + (\omega - \omega_{LO})^2 / \Gamma_{LO}^2\right]^2} + \frac{I(2)[1 + 2(\omega - \varepsilon)Q/\Gamma]}{\left[1 + (\omega - \varepsilon)^2 / \Gamma^2\right]^2} \quad (4.19)$$

onde $I(0)$ é o sinal de "offset", considerado constante no intervalo da medida; o segundo termo da eq. 4.18 deve-se à contribuição da camada de depleção, onde $\omega_{LO} = 292 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma_{LO} = 4 \text{ cm}^{-1}$ são respectivamente, a frequência e a largura de linha do fônon LO do GaAs; o terceiro termo é devido ao processo de ressonância de Fano onde Γ e ϵ são respectivamente, a largura de linha e a posição do pico do sinal de interferência quântica; ω é a frequência do espalhamento Raman; Q é o parâmetro de assimetria da curva e está relacionado a q pela relação: $Q[1-1/Q] = (q_r^2 + q_i^2 - 1)/q_r$.

Deve-se observar que as intensidades de espalhamento Raman, para as diversas orientações cristalinas indicadas, são relativas à intensidade de uma linha de referência associada ao espalhamento Raman de um cristal de GaAs intrínseco (arbitrariamente fixada como unitária).

Os experimentos foram realizados com comprimento de onda incidente de 647,1 nm. Neste comprimento de onda, a penetração da luz na amostra é de aproximadamente 3000 Å. Como será visto adiante, a profundidade da camada de depleção é de aproximadamente 700 Å, de forma que se constitui numa contribuição significativa para o espalhamento Raman. Os detalhes do estudo da profundidade da camada de depleção via espectroscopia Raman encontram-se no Anexo C.

Os parâmetros Γ e ϵ são obtidos através do espectro depolarizado mostrado na figura 4.8a, que consiste apenas da soma de duas Lorentzianas centradas respectivamente na frequência do fônon LO e do sinal da excitação acoplada plasmon-fônon LO (L_+), já que neste caso não há acoplamento de Fano entre as excitações descritas. Nesta configuração, o espalhamento Raman eletrônico é devido a flutuações de densidade de spin, e conseqüentemente não há acoplamento de Fröhlich. É importante notar que não há parâmetros ajustáveis na teoria, pois todos os espectros polarizados são ajustados com esses valores, dados por $\Gamma = 6 \text{ cm}^{-1}$ e $\epsilon = 298 \text{ cm}^{-1}$.

Dessa forma, os espectros com $\theta < 45^\circ$ (figura 4.8b) estão de acordo com a previsão teórica apresentando valores positivos de Q já que, de acordo com as eqs. 4.14 e 4.15, $\chi > 0$. Os espectros com $\theta > 45^\circ$ (figura 4.8c) apresentam valores negativos para Q ($\chi < 0$), mas as intensidades obtidas experimentalmente são inferiores aos cálculos por um fator constante. Um comportamento equivalente ocorre no espectro depolarizado.

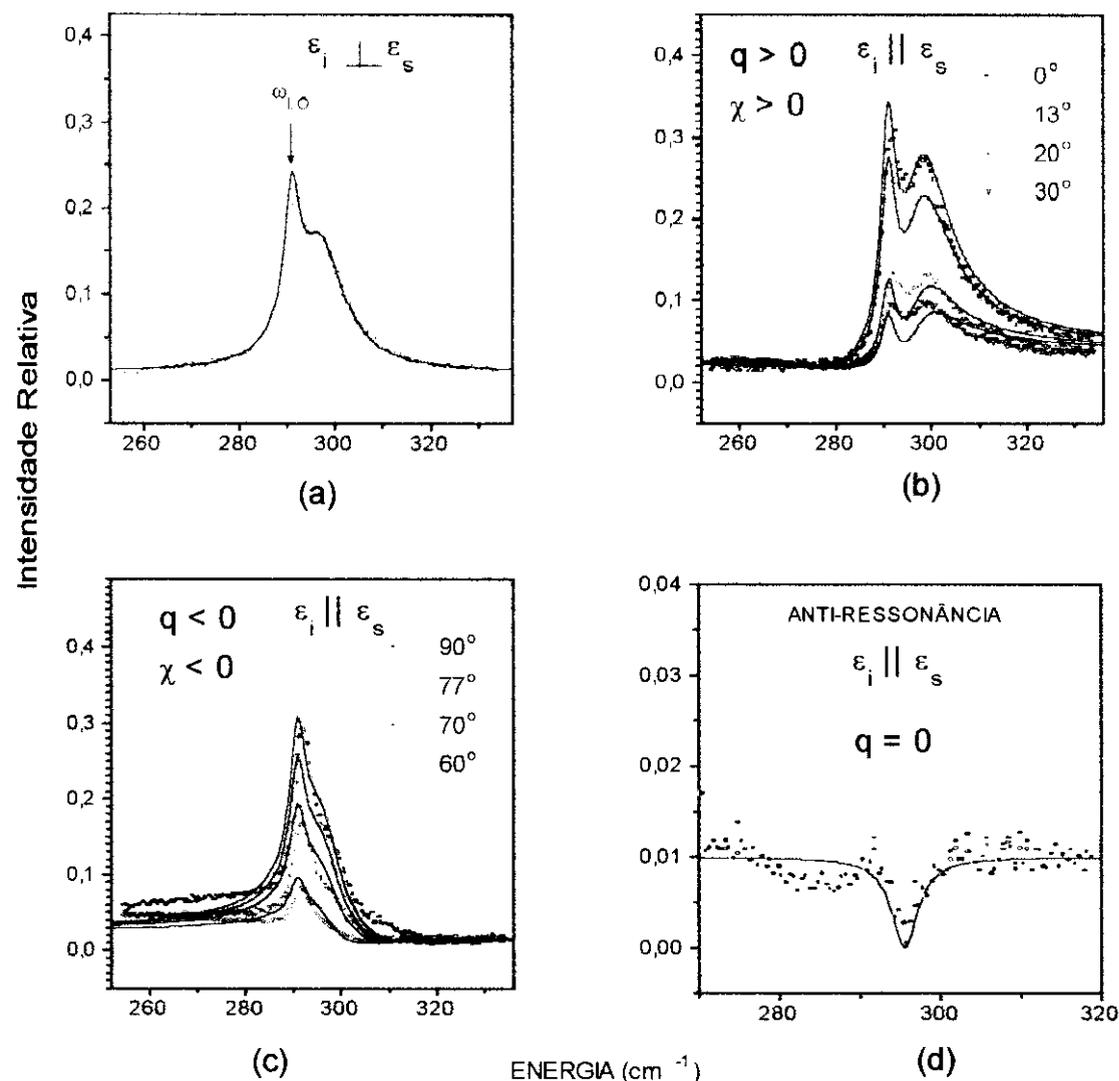


Figura 4.8: Espectros Raman de amostra δ -dopada à temperatura ambiente na geometria de retro-espalhamento. (a) Espectro depolarizado e simétrico a partir do qual são obtidos a largura de linha $\Gamma = 6.1 \text{ cm}^{-1}$ e o valor de $\epsilon = 298 \text{ cm}^{-1}$. (b) e (c) são espectros polarizados, onde os ângulos indicados referem-se aos ângulos entre o eixo X' da amostra e a polarização da luz incidente. (d) Anti-ressonância em $Z(X,X)Z$.

Este resultado pode ser devido a um mecanismo que não foi levado em conta nesta teoria, que é a anisotropia das formas de linha dos modos acoplados L_+ e L_- nas geometrias $Z(X',X')Z$ e $Z(Y',Y')Z$ ⁶⁵. Este efeito é devido à interferência entre os três mecanismos responsáveis pelo espalhamento Raman:

1. Potencial de deformação - perturbação da rede cristalina introduzida pela propagação dos fônons;

2. Efeito eletro-óptico - perturbação da rede cristalina devido ao campo elétrico intrínseco do fônon LO;

3. Flutuação de carga - perturbação introduzida na rede cristalina em função da propagação dos plasmons.

Na geometria $Z(X',X')Z$, as contribuições 1, 2 e 3 se somam, enquanto que na configuração $Z(Y',Y')Z$ as contribuições 1 e 2 se somam, mas a contribuição 3 apresenta sinal negativo. Em outras palavras, na geometria $Z(Y',Y')Z$ a intensidade do modo L. deve ser inferior à intensidade em $Z(X',X')Z$, conforme já anteriormente observado em amostras de GaAs uniformemente dopadas⁶⁵.

A figura 4.8d mostra o resultado mais importante deste trabalho, pois é uma forte evidência experimental da anti-ressonância que caracteriza a ressonância de Fano. Além disso, trata-se de uma medida extremamente difícil de ser realizada já que a intensidade relativa desse "buraco" é de apenas 2% do sinal do fônon LO de uma amostra de GaAs intrínseco e também devido à presença da camada de depleção sobreposta ao sinal de interferência.

A posição da anti-ressonância encontra-se em 298 cm^{-1} , o que está em bom acordo com a previsão teórica.

Recentemente foi publicado um estudo de ressonância de Fano em super-redes do mesmo tipo⁶⁶, porém com período de 300 \AA e concentrações planares variando desde 1 a $12 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Foi demonstrado que o perfil da ressonância de Fano também depende da concentração de dopantes e atesta o papel da interação de Fröhlich no processo, conforme já evidenciado anteriormente na referência [16].

O espectro polarizado efetuado em extrema ressonância mostrou uma linha larga atribuída a excitações de densidade de carga representadas pela sigla CDE (*charge density excitations*) juntamente com um "buraco", atribuído à anti-ressonância de Fano.

Porém, de acordo com nossa interpretação, o ajuste da anti-ressonância de Fano não pode ser feito diretamente com a equação 4.1, já que a teoria de extrema ressonância ainda não foi implementada. Além disso, o buraco observado na região do fônon LO pode ser devido simplesmente ao efeito da constante dielétrica, que apresenta um polo quando $\omega = \omega_{LO}$. Outro fator que deve ser considerado é que a largura associada ao "buraco" é de aproximadamente 20 cm^{-1} , o que não tem sentido físico quando comparado às larguras de 6 cm^{-1} obtidas por nós.

4.5 Conclusões

Foi observada a contribuição do mecanismo vibracional χ no processo de interferência quântica. Mostrou-se que esta contribuição depende basicamente da orientação dos eixos cristalinos do GaAs em relação às direções das polarizações da luz incidente e espalhada. Foi verificada a dependência da assimetria das formas de linha (medida pelo parâmetro q) em função de χ . Em particular, demonstrou-se que as formas de linha não são invariantes sob rotações de 90° , conforme previsto pela teoria. É importante lembrar que não há parâmetros ajustáveis nesta teoria pois as larguras de linha do fônon LO e da excitação acoplada são determinadas a partir do espectro depolarizado e usadas em todos os espectros polarizados. Além disso, o deslocamento de energia da excitação acoplada (L_+) em relação ao fônon LO é de 6.1 cm^{-1} , o que está em bom acordo com o valor teórico.

A detecção da anti-ressonância quando $q=0$ (com intensidade correspondendo a apenas 2% do sinal de um fônon LO do GaAs intrínseco) e com largura de linha idêntica aos demais espectros (de 6 cm^{-1}) mostrou que o alargamento observado em condições de extrema ressonância^{12,16} não diz respeito ao processo de ressonância de Fano. Este alargamento pode ser devido a dois fatores: efeito da constante dielétrica, ou a necessidade de incluir a estrutura detalhada de minibandas da banda de valência.

As formas de linha mostraram um bom acordo com os resultados teóricos, embora os espectros medidos com ângulos acima de 45° tenham apresentado intensidades inferiores às previstas teoricamente. Este efeito foi atribuído à anisotropia das formas de linha dos modos L_+ e L_- nas geometrias $Z(X',X')Z$ e $Z(Y',Y')Z$, já anteriormente detectada em amostras de GaAs uniformemente dopadas⁶⁵.

Foi observada a contribuição da camada de depleção de cargas que existe na região da superfície. Conforme discutido no Anexo C, o cálculo da estrutura de bandas levando em conta a superfície mostrou que a profundidade desta camada é da ordem do *cap layer*. Ou seja, a transferência de elétrons ocorre entre a primeira camada de dopagem delta e a superfície. Estes resultados também foram confirmados experimentalmente por espectroscopia Raman, que nos permitiu inferir a profundidade do *cap layer*, comparando a contribuição relativa do fônon LO não acoplado na super-rede, com a obtida em um GaAs intrínseco nas mesmas condições experimentais.

5. FOTOREFLETÂNCIA RESOLVIDA NO TEMPO

Conforme já mencionado no capítulo anterior, na região próxima à superfície a densidade eletrônica é praticamente nula (camada de depleção) devido à transferência de elétrons da super-rede para os estados superficiais, que provoca o surgimento de um campo elétrico intrínseco. O objetivo deste capítulo é estudar a possibilidade de reduzir ou mesmo cancelar o campo elétrico pela injeção de fótons de alta intensidade, fenômeno conhecido como efeito fotovoltaico. Dessa forma, seria possível diminuir a profundidade da camada de depleção e portanto, a sua contribuição para o espectro Raman.

Para tanto propomos o uso de uma nova técnica de fotorefletância resolvida no tempo, que permite determinar o campo elétrico, a profundidade da camada de depleção, e o tempo de decaimento da PR. Uma de suas principais vantagens é que sinais espúrios como luminescência são naturalmente eliminados. Além disso, o tempo de decaimento da PR é extremamente dependente do campo elétrico da superfície, o que torna a técnica muito útil no estudo do efeito fotovoltaico.

5.1 Introdução

A fotorefletância é uma técnica de espectroscopia de modulação baseada na dependência da refletância com campos elétricos intrínsecos na superfície ou interfaces do semiconductor⁶⁷. É bem estabelecido que para campos altos, as formas de linha de PR apresentam oscilações periódicas e amortecidas, conhecidas como oscilações Franz-Keldysh (OFK), cujo período depende do campo elétrico⁶⁸. Para campos elétricos baixos, como ocorre em amostras não dopadas, as formas de linha revelam os pontos críticos do meio⁶⁹.

O uso da PR em estruturas semicondutoras com dopagem delta tem se mostrado muito útil na determinação do campo elétrico da superfície e de interfaces, do “pinning” do nível de Fermi⁷⁰, no estudo dos efeitos de tratamentos químicos e oxidação na superfície⁷¹, na análise do efeito fotovoltaico⁷², efeitos da temperatura e aplicação de campos magnéticos⁷³.

Em particular, estruturas de GaAs com dopagem delta simples de Si apresentam espectros de PR com OFK atribuídas à presença de um campo elétrico uniforme entre a camada delta e a superfície^{70,72}. Além disso, a PR fornece fortes evidências do “pinning” do nível de Fermi na superfície em aproximadamente o meio do gap E_0 , independentemente da concentração de portadores. Esse efeito deve-se à transferência dos elétrons no interior da amostra para os

estados de superfície, formando uma barreira Schottky, conforme mencionado no capítulo 2. Em outras palavras, o sistema pode ser tratado como um capacitor de placas paralelas, separadas por uma distância d que corresponde à separação entre a superfície e a camada delta e com tensão entre as placas dada pela altura da barreira Schottky. Vários trabalhos experimentais⁷⁰ confirmaram o modelo de capacitor e o potencial na superfície encontra-se fixo em torno de 600 mV, com campo elétrico dependendo apenas da distância d .

No que diz respeito ao estudo do efeito fotovoltaico via PR, resultados experimentais apontam para um comportamento de saturação no qual o potencial da superfície pode ser reduzido até no máximo 20% em relação ao potencial no escuro⁷⁴.

Um resultado experimental adicional é a presença de OFK com período curto próximas ao gap E_0 , cuja origem tem sido fonte de grandes controvérsias na literatura⁷⁵. As duas explicações mais frequentemente encontradas na literatura atribuem sua existência a transições entre buracos livres e elétrons nas subbandas de condução ou campo elétrico da interface buffer/super-rede.

Nossos resultados de PR em super-redes são similares aos de amostras com dopagem delta simples, e também apresentam dois conjuntos de OFK. Conforme já demonstrado por nós em trabalho anterior⁷⁵, um dos conjuntos é devido ao campo elétrico da superfície, com valores em bom acordo com o modelo de capacitor, enquanto que o outro tem sua origem em uma região mais interna da amostra, sendo atribuído à interface buffer/super-rede.

Para medir os tempos de resposta da PR, desenvolvemos uma nova técnica de fotorefletância resolvida no tempo, que permite medir tempos na faixa de 1 μ s a 10ms. As suas principais características são que fornece espectros de fotorefletância completos no espaço de energia, mas detectados com atraso controlado em relação à modulação, permitindo separar temporalmente as diversas contribuições para o sinal; elimina naturalmente os sinais espúrios como por exemplo, a luminescência; fornece todas as informações obtidas por PR convencional.

Nas super-redes utilizadas (Tabela 2.1) há basicamente três contribuições para a PR: (1) do GaAs intrínseco, (2) OFK do campo elétrico da superfície e (3) OFK do campo elétrico da interface buffer/super-rede.

O estudo de PR resolvida no tempo mostrou que a contribuição (1) apresenta tempo de resposta longo, em torno de 6 ms, enquanto que os processos de recombinação responsáveis pelas OFK do campo da superfície são mais rápidos (em torno de 40 μ s) e podem ser explicados pelo modelo proposto por Shen⁷⁶. A contribuição (3) é muito pequena e não foi possível atribuir-lhe um tempo de resposta confiável. O estudo do efeito fotovoltaico foi realizado na

amostra com período de 500\AA , que apresenta o menor campo elétrico. Nesta amostra o tempo de resposta da PR varia de $40\mu\text{s}$ para $200\mu\text{s}$ quando a barreira de potencial sofre modificação de 5%. Porém, foi verificado que à medida em que a intensidade de luz aumenta, há um comportamento de saturação do efeito fotovoltaico. As maiores variações da altura da barreira na superfície foram observadas no regime de baixas intensidades (em torno de $10\mu\text{W}/\text{cm}^2$).

5.1.1 Fotorefletância

No processo de fotorefletância os pares elétron-buraco fotoinduzidos sofrem acelerações em direções contrárias (nas regiões onde há campo elétrico), provocando uma redução em sua intensidade (efeito fotovoltaico). Na Figura 5.1, V_s corresponde à tensão fotoinduzida. A alteração do campo elétrico provocada pela incidência de luz é pequena, de forma que os espectros resultam de mudanças diferenciais da refletância, $\Delta R/R$, diretamente relacionadas com a função dielétrica e portanto, com o campo elétrico interno. A grande vantagem das técnicas de modulação é que fornecem estruturas mais pronunciadas em relação aos espectros não modulados.

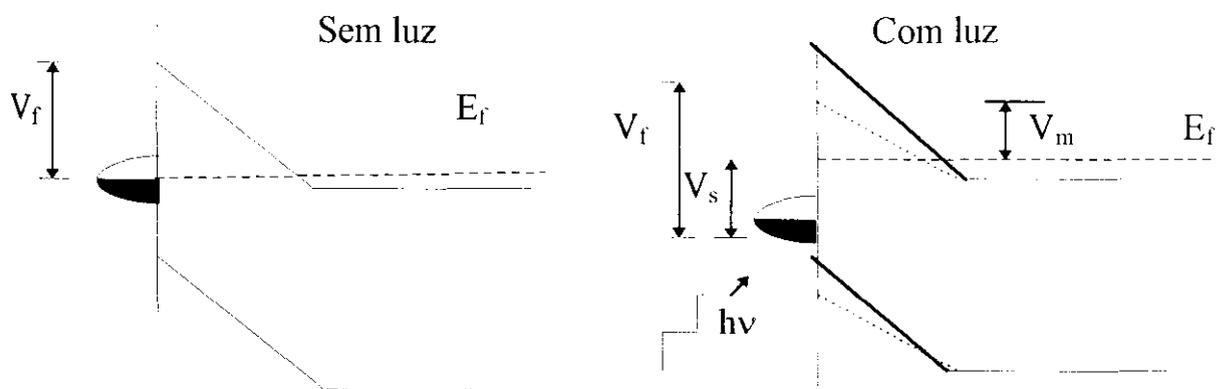


Figura 5.1: Efeito fotovoltaico produzido por um feixe de luz com energia $h\nu$, onde a altura da barreira é reduzida de V_f para $V_f - V_s = V_m$ com V_s sendo a tensão produzida pelos pares elétron-buraco.

Na técnica de PR dois feixes de luz incidem na superfície da amostra:

- feixe de bombeio: gerado por um laser com energia acima do gap e com intensidade I_b modulada. Este laser gera os pares elétron-buraco responsáveis pela redução de E (linha pontilhada);

-feixe de prova: gerado por uma lâmpada, com energia sintonizável em torno da região espectral de interesse e intensidade I_p , tal que $I_p \ll I_h$, e usado para medir (“provar”) a mudança da refletividade (ΔR) induzida pelo feixe I_p .

O que se mede experimentalmente é a intensidade refletida do feixe de prova, com e sem a incidência do feixe de bombeio, correspondendo a $I_p R$ e $I_p(R+\Delta R)$, respectivamente. ΔR por sua vez, depende da modulação da constante dielétrica ϵ e a relação entre ambas é determinada através da diferenciação da equação de Fresnel³¹:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha_1 \Delta \epsilon_1 + \beta_1 \Delta \epsilon_2 \quad (5.1)$$

onde $\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ é a constante dielétrica; α_1 e β_1 são conhecidas como constantes de Seraphin⁷⁷, e dependem exclusivamente do material considerado. Para se ter uma idéia prática, a variação ΔR é de aproximadamente 1 em 10^4 , em todas as amostras utilizadas neste trabalho.

Para o GaAs, pode-se mostrar que $\beta_1 \ll \alpha_1$ ⁷⁸, de forma que

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha_1 \Delta \epsilon_1 \quad (5.2)$$

e a modulação na refletividade está relacionada apenas à mudança na parte real da constante dielétrica. O próximo passo é relacionar a mudança de ϵ_1 com o campo elétrico na amostra. Isso é feito mediante o cálculo do coeficiente de absorção α , que está ligado a ϵ_1 , via relações de Kramers-Kronig ($\Delta \epsilon_1 \Leftrightarrow \Delta \epsilon_2 \propto \Delta \alpha$)⁷⁹.

O coeficiente de absorção é determinado através da solução da equação de Schrodinger, com um campo elétrico constante⁸⁰:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \nabla^2 + e\vec{E} \cdot \vec{r} + E \right) \phi(E, \vec{E}, \vec{r}) = 0 \quad (5.3)$$

onde \vec{E} é o campo elétrico; $\phi(E, \vec{E}, \vec{r})$ representa as funções de onda, enquanto que E e \vec{r} são respectivamente, a energia e a separação espacial dos pares elétron-buraco fotoinduzidos.

A solução desta equação já é bastante conhecida e as funções de onda são do tipo funções de Airy⁸¹, cujo comportamento assintótico apresenta as seguintes características:

- quando $E > E_g$ as funções de Airy são oscilações amortecidas;
- quando $E < E_g$ as funções de Airy apresentam decaimento exponencial.

Esse comportamento está caracterizado na Figura 5.2. Observa-se que há penetração das funções de onda no interior do gap, o que permite a absorção de fótons com energia abaixo de E_g . Esse fenômeno é conhecido como efeito Franz-Keldysh⁸².

O que ocorre na realidade é uma interferência das funções de onda dos elétrons e buracos, de tal forma que o período dessas oscilações depende do campo elétrico, conforme será visto a seguir.

O coeficiente de absorção depende da energia e é proporcional à probabilidade de encontrar o par elétron buraco na mesma posição ($\mathbf{r}=0$): $\alpha(E) \propto |\phi(0)|^2$.

A modulação do coeficiente de absorção será dada por:

$$\Delta\alpha(E) = \alpha(E, \vec{E} + \Delta\vec{E}) - \alpha(E, \vec{E}) \quad (5.4)$$

de forma que $\Delta\alpha$ pode ser ligado a $\Delta\varepsilon_1$ pelas relações de Kramers-Kronig. Esse procedimento é padrão e maiores detalhes podem ser obtidos na referência [83].

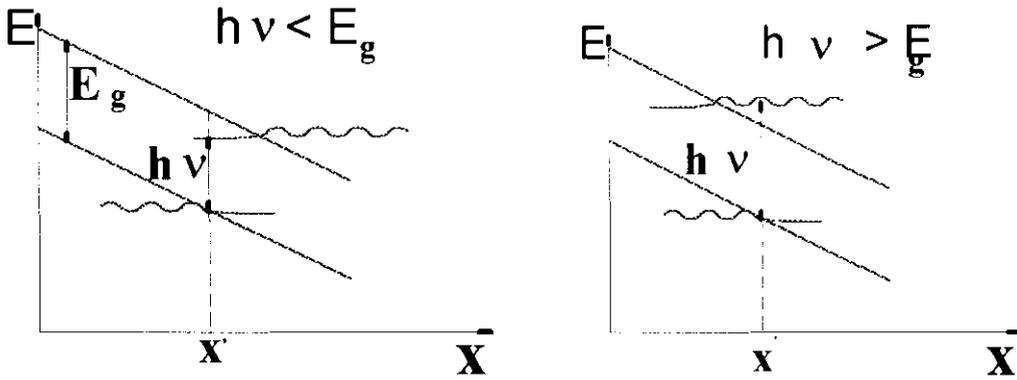


Figura 5.2: Interferência entre as funções de onda de elétrons e buracos (efeito Franz-Keldysh), numa região onde existe inclinação das bandas, devido à presença de campo elétrico.

A forma assintótica obtida para $\frac{\Delta R}{R}$ na aproximação de campos altos (válida para $h\nu > E_g$) é:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{C}{E - E_g} \exp\left[-\Gamma \frac{E - E_g}{(\hbar\Omega)^{3/2}}\right] \cos\left[\theta + \frac{2}{3}\left(\frac{E - E_g}{\hbar\Omega}\right)^{3/2}\right] \quad (5.5)$$

onde $\theta = -\pi/4(d-1)$ é um fator de fase que depende da dimensionalidade d do ponto crítico; $(\hbar\Omega)^3 = e^2 E^2 \hbar^2 / 8\mu^*$, com μ sendo a massa efetiva do par elétron-buraco. No caso do gap E_0 do GaAs, o ponto crítico é do tipo M_0 e tem dimensionalidade $d=3$.

A equação 5.5 mostra que a variação de refletância apresenta um caráter oscilatório com amplitude exponencialmente amortecida em função da energia. Em cada extremo da oscilação temos:

$$n\pi = \frac{2}{3} \left[(E_n - E_s) / \hbar\Omega \right]^{3/2} + \theta \quad (5.6)$$

onde n é a ordem da oscilação e E_n é a energia no ponto mínimo ou máximo. Esta última expressão tem a vantagem do ajuste linear, cujo coeficiente angular fornece diretamente o valor do campo elétrico E .

5.2 Fotorefletância resolvida no tempo

Apesar da fotorefletância convencional ser extensivamente utilizada no estudo de semicondutores, os processos dinâmicos têm sido muito pouco explorados e os mecanismos de recombinação responsáveis pela modulação ainda não são completamente entendidos.

Muitos autores⁸⁴ sugerem que o mecanismo de fotorefletância é devido à modulação do campo elétrico interno através da recombinação de portadores minoritários com estados de superfície. Neste caso, a modulação é gerada por pares elétron-buraco fotoinduzidos que são livres para preencher os estados de superfície e modificar a intensidade do campo elétrico rapidamente. Na ausência de luz, o campo elétrico decai com uma constante de tempo correspondente à taxa de emissão dos estados de superfície, causando a restauração do campo original.

Recentemente, *Shen et al*⁷⁶ propuseram outra explicação para o mecanismo de fotorefletância em amostras $\text{Si}^+ \text{GaAs}$. Neste caso, deve-se considerar a interação dos estados de superfície tanto com elétrons e buracos quando o feixe de bombeio incide na amostra. Porém, quando o mesmo é desligado, somente a interação dos estados de superfície com os portadores majoritários (elétrons) é importante.

Neste trabalho propomos que o mesmo processo ocorre na região de depleção formada em nossas super-redes. Quando os buracos fotogerados se deslocam para a superfície, são capturados eficientemente pelos elétrons dos estados de superfície. Quando a excitação é desligada, o campo elétrico relaxa para seu valor no escuro somente quando os estados de superfície carregados capturam elétrons da banda de condução. Este processo ocorre no tempo necessário para a captura dos elétrons.

Na situação inicial de equilíbrio o feixe de bombeio está desligado, os estados de superfície estão carregados negativamente, e a primeira camada de dopagem delta apresenta carga líquida positiva. Neste caso, o fluxo de corrente do semiconductor para a superfície, dado por J_{se-su} é igual ao fluxo de corrente da superfície para o semiconductor J_{su-se} ⁸⁵:

$$J_{su-se} = J_{se-su} = J_{st} \exp\left(-\frac{eV_f}{kT}\right) \quad (5.7)$$

onde J_{st} é a chamada corrente de saturação, e depende do mecanismo de transporte dominante, conforme será visto adiante.

A geração de portadores de carga é produzida pela absorção dos fótons incidentes do feixe de bombeio. O transporte dos pares elétron-buraco foto gerados é governado pelos mecanismos usuais de difusão, arraste, tunelamento através da barreira e emissão termoiônica. Os dois primeiros são extremamente rápidos, devido à alta mobilidade dos elétrons, e responsáveis pela emissão de radiação do tipo dipolo na região de frequências de 1 THz⁸⁶. A emissão termoiônica sobre a barreira é controlada pelo número de estados de Bloch na superfície que podem interagir com o semiconductor. O efeito de tunelamento normalmente não é considerado, devido à grande extensão das barreiras Schottky (em torno de 200 a 500 Å). Na realidade os processos de arraste (e difusão) e emissão termoiônica ocorrem em série e a corrente é determinada predominantemente por aquele que oferece mais resistência ao fluxo de elétrons. Já está bem estabelecido que para semicondutores como o GaAs, a emissão termoiônica sobre a barreira é o processo limitante do fluxo de carga.

Quando o feixe de bombeio incide na amostra, os pares elétron-buraco são rapidamente acelerados em direções opostas pelo campo elétrico E. Como resultado, a barreira de potencial diminui de V_f para $V_m = V_f - V_s$, onde V_s é a tensão fotoinduzida (figura 4.3). Conseqüentemente, há um desequilíbrio das correntes elétricas de forma que a emissão termoiônica do semiconductor para a superfície é favorecida, ou seja, nesta situação $J_{su-se} > J_{se-su}$. A corrente resultante é:

$$J = J_{su-se} - J_{se-su} = A^{**} T^2 \exp(-eV_f / kT) \exp\left[\left(\frac{eV_s}{kT}\right) - 1\right] \quad (5.8)$$

onde e é a carga do elétron, k é a constante de Boltzmann e $A^{**} = 8 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^2$ é a constante de Richardson modificada⁸⁵.

O tempo necessário para que a modulação do campo elétrico interno E ocorra é dado pelo tempo em que os pares elétron buraco são acelerados em direções contrárias. Ou seja, a resposta do meio ao feixe de bombeio é rápida.

Durante o transiente no qual o bombeio é novamente desligado, os estados de superfície capturam os elétrons da banda de condução até que o campo elétrico original seja reestabelecido. Como a região da superfície pode ser tratada como um capacitor de placas paralelas separadas pela distância d pode-se associar uma capacitância $C = \epsilon\epsilon_0/d$ e resistência $R = \partial J / \partial V_s$, onde J é a densidade de corrente (Eq. 5.8). Então, a constante de tempo para este sistema é:

$$\tau = RC = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \right) \left(\frac{kT}{q} \right) \left(\frac{1}{A^{**} T^2} \right) \exp\left(\frac{qV_m}{kT} \right) \quad (5.9)$$

onde $V_m = V_f - V_s$. Dessa forma, a PR resolvida no tempo permite obter a altura da barreira V_m de duas formas distintas: através da determinação de τ e pelo período das oscilações Franz-Keldysh. Além disso, τ é fortemente dependente de V_m , o que torna esta técnica muito útil para o estudo do efeito fotovoltaico. O conhecimento de τ permite ainda estudar detalhes dos estados de superfície³⁵ envolvidos no processo de fotorefletância, pois como se sabe há estados chamados *lentos*, associados à oxidação da superfície, e estados *rápidos* relacionados às ligações pendentes mencionadas no capítulo 2.

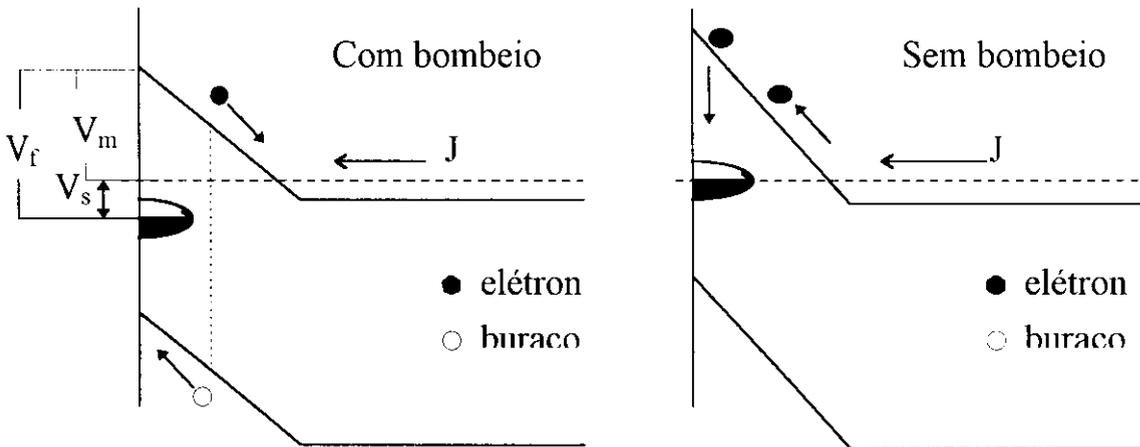


Figura 5.3 Esquema da estrutura de bandas na superfície de super-redes com uma distribuição arbitrária de estados de superfície. Também é mostrado o fluxo de portadores quando o feixe de bombeio é ligado e desligado.

5.2.1 Montagem Experimental

O experimento consiste basicamente da montagem convencional de fotorefletância, substituindo-se o lock-in por dois integradores de gate independentes (Gated Integrator and Boxcar Averager SR250) e o chopper por um modulador acusto-óptico com tempo resposta de $\sim 1\mu\text{s}$, conforme mostra a Figura 5.4. O feixe de prova é gerado por uma lâmpada de tungstênio L com comprimento de onda selecionado por um monocromador simples M (Jarrell Ash 82-410), espalhado pela amostra e detectado em D1. O feixe de bombeio é gerado por um laser de Argônio CW (INNOVA 400) na linha 514,5 nm. A modulação deste feixe é produzida pelo modulador acusto-óptico MA, cuja faixa de operação é de 0,5 Hz a 50 kHz.

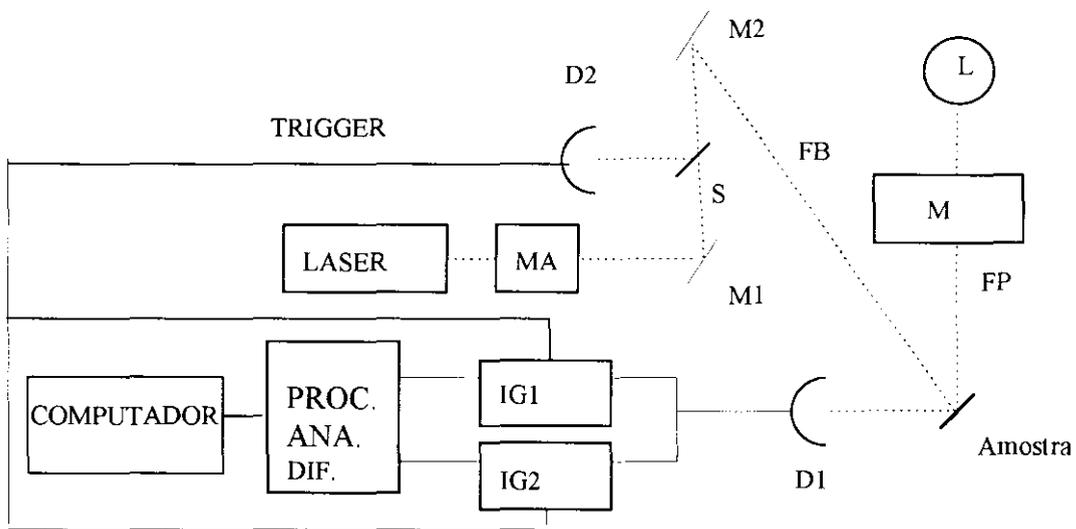


Figura 5.4: Montagem experimental da fotorefletância resolvida no tempo. O chopper é substituído por um modulador acusto-óptico MA e o lock-in por dois integradores de gate IG1 e IG2 operando em modo diferencial. FB é o feixe de bombeio e FP é o feixe de prova.

Na figura 5.5 mostramos o diagrama temporal do método de aquisição. Quando o feixe de bombeio incide na amostra, a intensidade refletida do feixe de prova aumenta de I_0R para $I_0(R+\Delta R)$, onde ΔR é a modulação na refletância R induzida pelo bombeio. Quando o bombeio é desligado, a intensidade do feixe de prova decai exponencialmente de $I_0(R+\Delta R)$ para I_0R com um tempo característico τ , conforme mostra a figura 5.5b. O sinal de PR atrasado por um tempo T_1 , representado por $\Delta R(T_1)$, é obtido da seguinte forma. GI1 e GI2 geram as gates G1 e G2 com atrasos T_1 (figura 5.5c) e T_2 (figura 5.5d), onde T_2 assume um valor fixo satisfazendo a condição $T_2 \gg T_1$. $\Delta R(T_1)$ é obtido fazendo a diferença das saídas de GI1 e GI2 com um processador analógico (SRS-SR235):

$$\Delta R(T_1) \propto I_o [R(T_1) + \Delta R(T_1)] - I_o R(T_2) = I_o \Delta R(T_1) \quad (5.10)$$

onde $R(T_1) = R(T_2)$ já que R não é função do tempo. Com este procedimento eliminamos o sinal de fundo $I_o R$. Então, para um dado tempo T_1 é possível obter todo o espectro de PR fazendo a varredura da energia do feixe de prova, no intervalo que inclui os gaps E_0 e $E_0 + \Delta_0$.

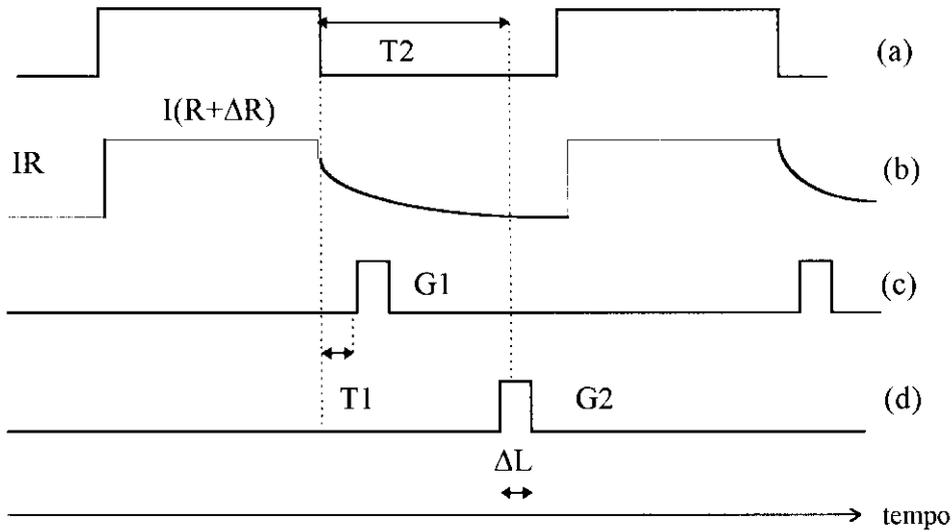


Figura 5.5: Diagrama temporal da detecção do sinal de fotorefletância resolvida no tempo. Em (a) temos o sinal modulado do laser de argônio. Em (b) temos o sinal de fotorefletância. Em (c) temos a gate gerada pelo integrador de gate $G1$, com atraso T_1 e em (d) a gate gerada por $IG2$ com atraso fixo T_2 .

Outra possibilidade é obter o decaimento no tempo do sinal de PR mantendo fixa a energia do feixe de prova. Neste caso, faz-se a varredura da gate $G1$ em um intervalo de tempo pré-determinado. A largura das gates pode variar de $1\mu s$ até $2 ms$ e o atraso máximo é de $10 ms$. Um programa de aquisição registra o valor de $\Delta R(T_1)$ e controla a varredura da região espectral de interesse do monocromador (de 700 a $900 nm$). Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente com intensidade da modulação de $1 mW/cm^2$, feixe de prova de $200\mu W/cm^2$, $\Delta L = 15\mu s$ e $T_2 = 3 ms$ e frequência do modulador MA na faixa de 100 a $150 Hz$.

5.2.2 Resultados

5.2.2.1 GaAs

O primeiro resultado de fotorefletância resolvida no tempo foi obtido em um substrato de GaAs intrínseco, conforme mostra a Figura 5.6. O espectro revela uma estrutura pronunciada

do campo da superfície é de $38 \mu\text{s}$ e foi obtido com o monocromador fixo em 680 nm e fazendo a varredura da gate G1 de 0 a 0.5 ms (figura 5.7b).

Para as OFK de período curto situadas próximo ao gap E_0 (flechas vermelhas) o campo elétrico é de 4 mV/nm . Tratando a interface buffer/super-rede como uma junção pn , onde o buffer apresenta dopagem residual do tipo p devido à dopagem não intencional de Carbono durante o crescimento, chegamos a uma concentração de $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, que está em bom acordo com os dados fornecidos pelo crescedor. Não foi possível atribuir um tempo de recombinação confiável a esta contribuição para a PR, uma vez que o sinal é muito pequeno.

Resultados análogos foram obtidos com a amostra com período de 200 \AA (Figura 5.8). O tempo de resposta do sinal devido ao campo elétrico da superfície foi de $25 \mu\text{s}$, enquanto que as OFK devidas ao buffer não estão claramente definidas. O campo elétrico na superfície corresponde a 39 mV/nm . Com este valor, obtem-se uma altura da barreira na superfície de 0.68 V .

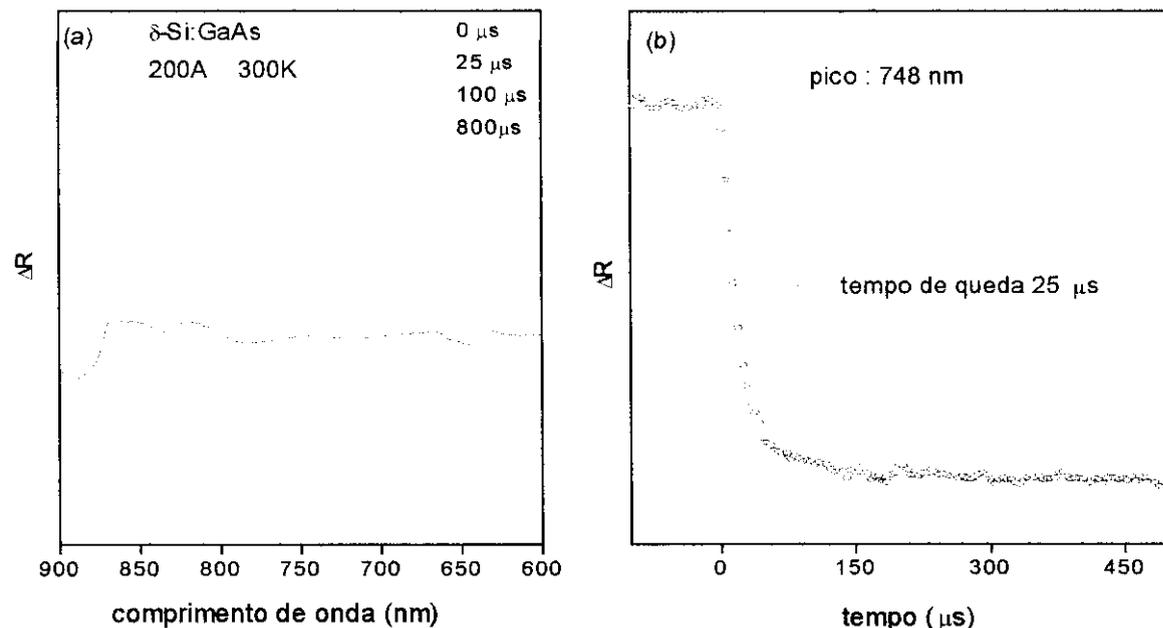


Figura 5.8: (a) Espectros de fotorefletância resolvidos no tempo para super-redes $\delta\text{-Si:GaAs}$ com períodos de 200 \AA à temperatura ambiente com $L=15 \mu\text{s}$ e $T_2=3 \text{ ms}$. (b) Medida do tempo de resposta τ mantendo a gate G2 fixa em 3 ms e fazendo varredura da gate G1 de 0 a 0.5 ms , no comprimento de onda 748 nm .

Na amostra de 500 \AA (Figura 5.9) não é possível observar as OFK do buffer, obtendo-se apenas as associadas ao campo da superfície, que fornecem um campo elétrico na superfície de 12 mV/nm . O tempo de resposta da amostra foi de $40 \mu\text{s}$. Na realidade, deve-se considerar a

5.2.2.2 Super-redes

Nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 estão mostrados os resultados obtidos de fotorefletância resolvida no tempo para as super-redes com períodos de 100, 200 e 500Å, respectivamente. As medidas foram efetuadas com intensidade do feixe de bombeio de $1\text{mW}/\text{cm}^2$ e feixe de prova de $0.2\text{mW}/\text{cm}^2$.

Nestas amostras podem ser distinguidas três contribuições para a PR: GaAs intrínseco, tanto no gap E_0 (em 861 nm) quanto em $E_0 + \Delta_0$ (em 650 nm) com tempo de resposta longo, conforme já indica a figura 5.6; OFK devidas ao campo elétrico da superfície e da interface buffer/super-rede.

Na Figura 5.7a, que corresponde à amostra com período de 100Å temos as três contribuições acima mencionadas.

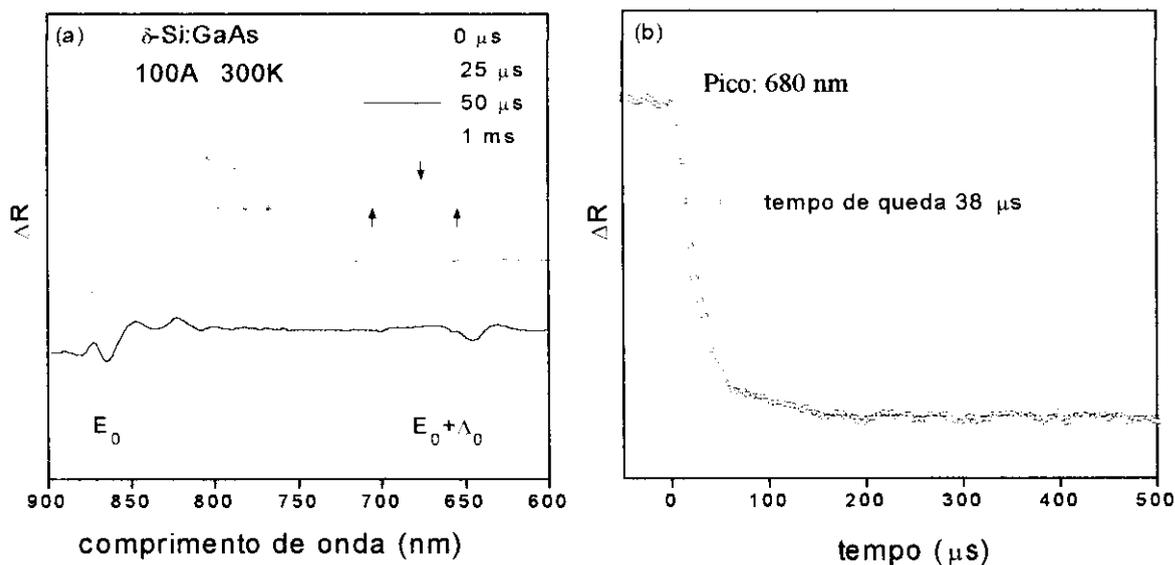


Figura 5.7: (a) Espectros de fotorefletância resolvidos no tempo para super-rede $\delta\text{-Si:GaAs}$ com período de 100Å à temperatura ambiente com $L=15\mu\text{s}$ e $T_2=3\text{ms}$. (b) Medida do tempo de resposta τ mantendo a gate G2 fixa em 3 ms e fazendo varredura da gate G1 desde 0 até 0.5 ms, no comprimento de onda 680 nm.

Os máximos e mínimos das OFK associadas ao campo elétrico da superfície estão representados por flechas azuis, com período que fornece um campo de 54 mV/nm, de acordo com a eq. 5.6. Isso corresponde a um potencial de 0.54 V na superfície, assumindo o modelo de capacitor de placas paralelas com $d = 100\text{Å}$. O tempo de recombinação responsável pelas OFK

que corresponde ao ponto crítico M_0 do GaAs no gap fundamental E_0 . O ajuste teórico é baseado no efeito Franz-Keldysh na aproximação de campos elétricos baixos, usualmente satisfeita em amostras não dopadas. *Aspnes* mostrou que neste limite a forma de linha é dada por⁶⁸:

$$\Delta R / R = \text{Re} \left[C e^{i\theta} (h\omega - E_0 + i\Gamma)^{-n} \right] \quad (5.11)$$

onde $h\omega$ é a energia do feixe de prova, C e θ são fatores de amplitude e fase, que variam lentamente com $h\omega$; n se refere ao tipo de ponto crítico, e neste caso corresponde a 3; Γ expressa o alargamento dos níveis de energia, pois o elétron ao absorver um fóton passa para um estado excitado permanecendo neste durante um intervalo de tempo. Observa-se que o tempo de decaimento do sinal é longo, correspondendo a aproximadamente 6ms.

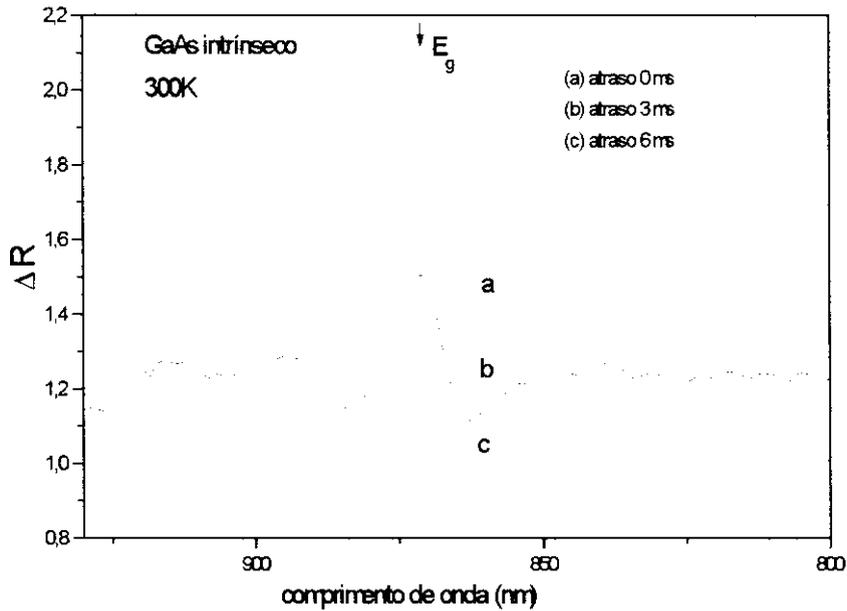


Figura 5.6: Espectros de fotorefletância resolvida no tempo de uma amostra de GaAs intrínseco, à temperatura ambiente com frequência do modulador acusto-óptico de 40 Hz, largura das gates de 15μs e atraso T2=10ms.

Este valor está em desacordo com o obtido por *Pamplona Pires et al*⁸⁷ de 0.4 ms. Também *Shen et al*⁷⁶ reportaram tempos de decaimento de 1.4 ms para amostras SiN^- GaAs. A diferença nos tempos pode ser devida à interação com estados de superfície lentos, presentes em amostras oxidadas⁷¹. Além disso, nos trabalhos mencionados a obtenção do tempo de decaimento é indireta, e a faixa de medida não permitia medir tempos maiores que 2 ms.

possibilidade de que as oscilações do buffer não possam ser separadas das do campo da superfície, pois nesta amostra ambas deveriam apresentar períodos similares.

Os resultados estão resumidos na Tabela 5.1. As barreiras de potencial $V_m(C)$ foram obtidas usando os tempos de resposta determinados por PR resolvida no tempo (eq. 5.9). As barreiras representadas por $V_m(PR)$ foram determinadas a partir do campo elétrico $E_m(PR)$ (eq. 5.6) e usando o modelo de capacitor de placas paralelas:

$$V_m(PR) = E_m / d \quad (5.12)$$

onde d é o tamanho do *cap layer*.

Observamos que há uma boa concordância entre as alturas das barreiras para as amostras de 100 e 500Å. A amostra com 200Å apresenta um desvio de 20%.

Algumas conclusões importantes podem ser obtidas a partir destes resultados: a altura da barreira obtida para as três amostras está em bom acordo com o resultado esperado pelo “pinning” do nível de Fermi na superfície (em torno de 600 meV) abaixo da banda de condução.

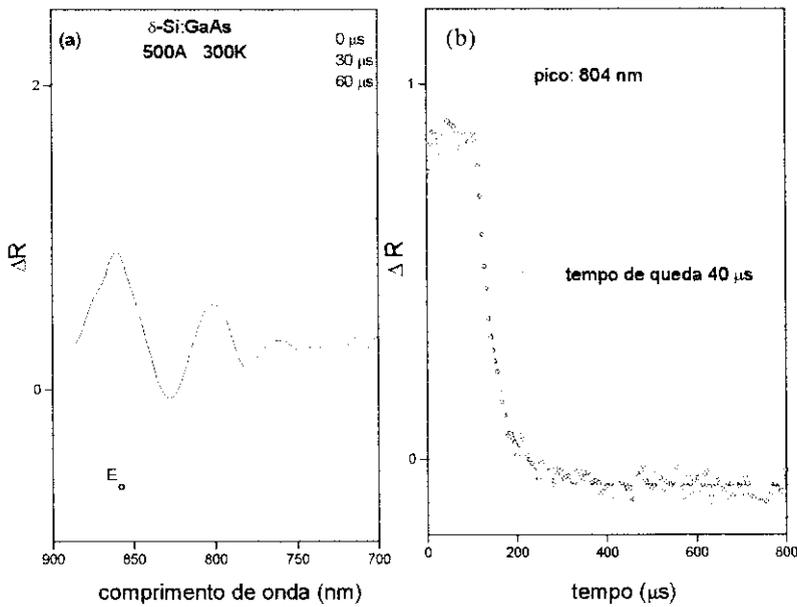


Figura 5.9: (a) Espectros de fotorefletância resolvidos no tempo para super-redes δ -Si:GaAs com períodos de 500Å à temperatura ambiente com $L=15\mu s$ e $T_2=3ms$. (b) Medida do tempo de resposta τ mantendo a gate G2 fixa em 3 ms e fazendo varredura da gate G1 de 0 a 1 ms, no comprimento de onda 804 nm.

Além disso, a profundidade da camada de depleção é aproximadamente igual ao tamanho do *cap layer*. Medidas efetuadas por espectroscopia Raman para inferir o tamanho da camada de depleção também forneceram resultados equivalentes, conforme mostrado no capítulo 3. Isso significa que, de fato, somente a primeira camada de dopagem delta perde seus elétrons para os

estados superficiais, justificando o uso do modelo de capacitor de placas paralelas com separação correspondendo ao tamanho do *cap layer*.

Tabela 5.1: Resultados obtidos da fotorefletância resolvida no tempo. $E_m(\text{PR})$ é o campo elétrico medido pelas oscilações FK, segundo a eq. 5.5; $V_m(\text{PR})$ a altura da barreira, usando a eq. 5.12. $V_m(\text{C})$ é a altura da barreira obtida através da eq. 5.9 usando o tempo de resposta τ medido por fotorefletância resolvida no tempo.

amostra	$E_m(\text{PR})$ (mV/nm)	$V_m(\text{PR})$ (V)	τ (μs)	$V_m(\text{C})$ (V)
100Å	54	0.54	38	0.54
200Å	39	0.68	25	0.55
500Å	12	0.64	40	0.59

5.2.2.3 Fotorefletância sensível à fase

Para efeito de comparação, é interessante analisar os tempos de resposta aqui obtidos em relação aos medidos por outra técnica. Na referência ⁸⁸ foi proposta a técnica chamada de fotorefletância sensível à fase do lock-in, onde mostra-se que é possível suprimir uma determinada contribuição para o espectro de fotorefletância pelo ajuste apropriado da fase do lock-in na montagem de PR convencional. Sendo τ o tempo de resposta do sinal, pode-se mostrar que o mesmo desaparece quando a seguinte relação é satisfeita:

$$\text{tg}(\phi) = \frac{1}{2\pi\nu\tau} \quad (5.13)$$

onde ϕ é a fase do lock-in para a qual a estrutura desaparece, ν é a frequência do chopper e τ é o tempo de resposta.

Na amostra com período de 100Å mostrou-se que as OFK do campo da superfície desapareciam com $\nu = 400$ Hz e $\phi = 97^\circ$. Usando a eq. 5.13 obtemos um tempo de 42 μs , o que está em acordo razoável com as medidas resolvidas no tempo (38 μs).

Já para a amostra com período de 200Å as OFK da superfície desaparecem para uma fase de 94.5° , quando a frequência do chopper é de 600 Hz. Nestas condições o tempo de resposta seria de 21 μs , o que está de acordo com o resultado de fotorefletância resolvida no tempo (25 μs). A figura 5.10 mostra como exemplo, o resultado obtido para a super-rede com

período de 200 Å. Na amostra com período de 500 Å não foi possível suprimir as OFK da superfície.

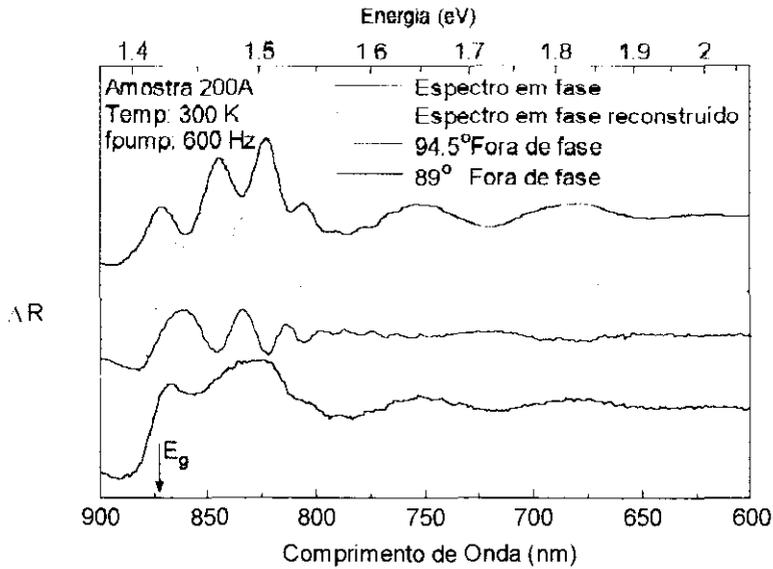


Figura 5.10: Espectro de fotorefletância para a super-rede com período de 200 Å, em função da fase do lock-in.

5.2.2.4 Efeito Fotovoltáico

Conhecido o campo elétrico da superfície das três amostras, interessa-nos o estudo do efeito fotovoltaico. O objetivo é reduzir significativamente o campo, e conseqüentemente, a profundidade da camada de depleção. Os resultados obtidos indicam que apenas a super-rede com período de 500 Å apresenta campo elétrico na superfície pequeno o suficiente para ser sensível ao efeito fotovoltaico. Para as outras duas amostras não foi observada qualquer modificação no campo em função da intensidade.

O estudo foi feito variando tanto a intensidade do feixe de bombeio quanto o de prova na amostra com período de 500 Å. Variando a intensidade do feixe de bombeio foram detectadas reduções no campo elétrico da superfície de até 3%. Observou-se um comportamento de saturação do efeito fotovoltaico para altas intensidades de luz (acima de aproximadamente 2 mW/cm²), previamente mencionado em amostras com dopagem delta simples.

Porém, um comportamento ainda não reportado na literatura é o efeito fotovoltaico devido ao feixe de prova I_p . Na super-rede com período de 500 Å mostramos que este efeito é muito significativo no regime de baixas intensidades de I_p (em torno de 20 μW/cm²). Usando a técnica de fotorefletância convencional mostramos que o campo elétrico desta amostra pode

apresentar reduções de até 20%. Fazendo uma extrapolação para a altura da barreira no escuro obtemos um valor em torno de 700 mV, que está em bom acordo com medidas feitas por outras técnicas que não envolvem o uso de luz.

Outra consequência do efeito fotovoltaico é a mudança no tempo de resposta da fotorefletância, conforme previsto na eq. 5.9. Pequenas modificações em V_m são extremamente significativas para τ , dada a dependência exponencial entre ambos. A figura 5.11 mostra os espectros de fotorefletância no tempo com diferentes intensidades do feixe de prova. Como resultado, notamos um aumento do tempo de resposta com a diminuição de I_p coerente com a eq. 5.9, pois quanto menor a intensidade do feixe de prova maiores são a barreira V_m e o tempo τ .

Na tabela 5.2 são apresentados os tempos de resposta medidos em função da intensidade I_p . Observa-se que para uma redução da barreira de potencial $V_m(\text{PR})$ de aproximadamente 3%, o tempo de resposta medido diminuiu por um fator 4, passando de 40 μs para 200 μs . Não foram observadas reduções no tempo de resposta aumentando a intensidade do feixe de prova acima de 200 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, mostrando assim o comportamento de saturação do efeito fotovoltaico. A figura 5.12 mostra a variação dos tempos de resposta em função da intensidade do feixe de prova. Não foi possível reduzir a potência do feixe de prova abaixo de 15 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, pois esta amostra apresenta um sinal de PR pequeno ($\Delta R/R \approx 10^{-4}$) e as oscilações Franz-Keldysh são rapidamente amortecidas, dificultando a determinação de $V_m(\text{PR})$.

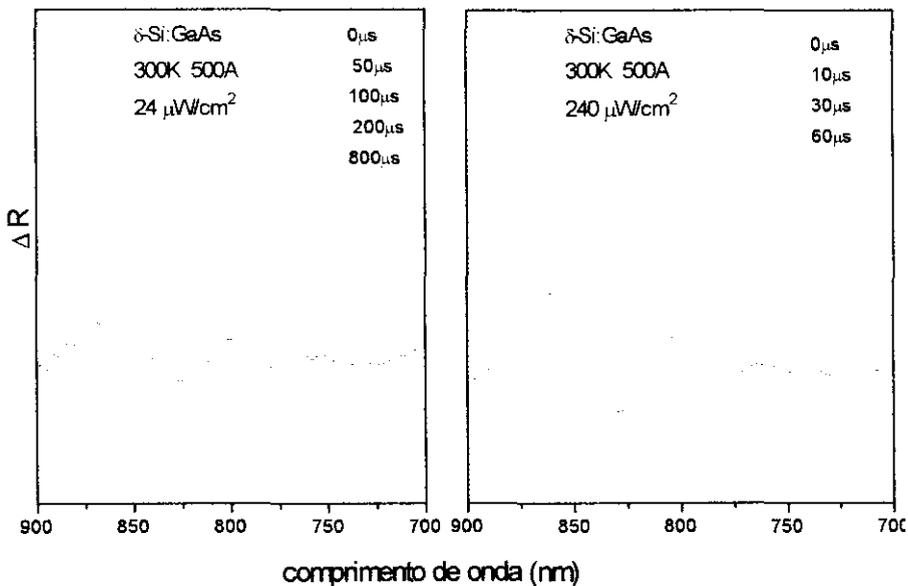


Figura 5.11: Espectros de fotorefletância resolvidos no tempo para a super-rede $\delta\text{-Si:GaAs}$ com período de 500 \AA variando a intensidade do feixe de prova I_p . Em (a) $I_p=5\mu\text{W}$ e em (b) $I_p=86\mu\text{W}$. Observa-se um aumento do tempo de resposta do sistema com a diminuição da intensidade do feixe de prova.

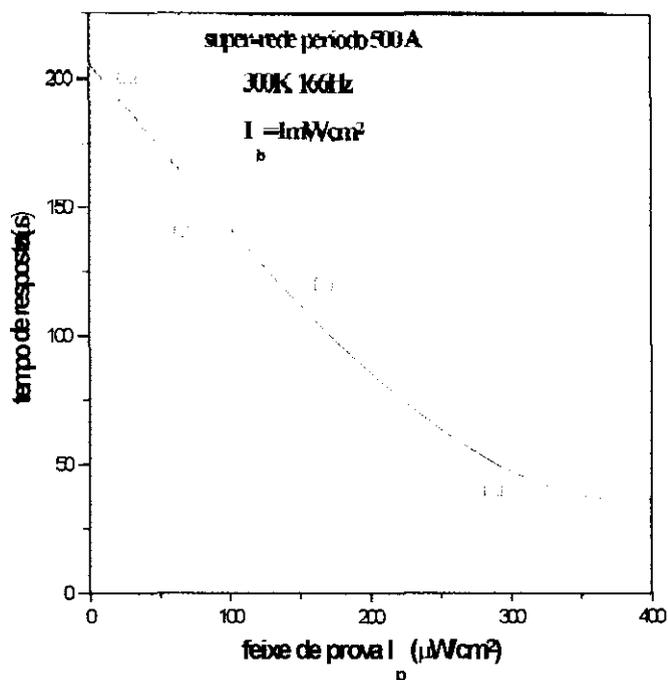


Figura 5.12: Tempos de resposta da fotorefletância em função da intensidade do feixe de prova, na super-rede de GaAs com dopagem delta de Si e período de 500Å.

Tabela 5.2: Efeito fotovoltaico na barreira de potencial da super-rede δ -Si:GaAs com período de 500Å à temperatura ambiente, via fotorefletância resolvida no tempo em função da intensidade do feixe de prova I_p . $V_m(\text{PR})$ é determinado através das oscilações FK e $V_m(\text{C})$ é calculado através da eq. (5.9) usando os tempos de resposta τ .

Intensidade I_p ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	Tempo τ (μs)	Barreira $V_m(\text{PR})$ (V)	Barreira $V_m(\text{C})$ (V)
24	200	0.65	0.62
240	40	0.63	0.59

5.3 Conclusões

Foram determinados os campos elétricos na superfície para as três super-redes e seus valores estão em bom acordo com o modelo de capacitor de placas paralelas proposto. Para as três amostras observou-se que a profundidade da camada de depleção corresponde aproximadamente ao valor nominal da *cap layer*, de forma que somente a primeira camada de dopagem delta perde seus elétrons para os estados de superfície. Este resultado está em bom acordo com os obtidos por espectroscopia Raman, que também permite determinar a profundidade da camada de depleção.

Com a técnica de PR resolvida no tempo foi possível determinar os tempos de recombinação entre portadores de carga das super-redes δ -Si:GaAs e os respectivos estados de superfície. Os tempos medidos (em torno de 30 μ s) estão de acordo com a previsão de Shen⁸⁴ e também com a técnica de fotorefletância sensível à fase do lock-in.

Além disso, foi observado o efeito fotovoltaico induzido pelo feixe de prova na super-rede de período 500Å, que apresenta o menor campo elétrico na superfície. A redução na barreira de potencial modifica o valor do tempo de resposta τ , como demonstra a equação 5.9, passando de 38 para 200 μ s quando a potência do feixe de prova muda de 86 μ W para 8 μ W (focalizada em ambos os casos em uma área de 0.3 cm²). Mostrou-se que τ pode ser usado para determinar a altura da barreira, e estes valores estão em bom acordo com os obtidos via PR convencional. O modelo de capacitor de placas paralelas apresentou-se satisfatório, mesmo para as super-redes de período curto, para as quais esperava-se um comportamento similar a amostras uniformemente dopadas.

Porém, foi mostrado que o comportamento de saturação do efeito fotovoltaico nos impede de eliminar o campo elétrico da superfície através da injeção de pares elétron-buraco fotoinduzidos. Resultados adicionais obtidos por nós através de espectroscopia Raman, com auxílio de um segundo feixe e medidas de fotorefletância (com um terceiro feixe) já haviam mostrado evidências deste comportamento. Acreditamos que este efeito seja devido à perda de portadores de carga por outros canais, como por exemplo, a recombinação radiativa.

6. CONCLUSÕES

Foi efetuada a caracterização óptica de super-redes de GaAs com dopagem delta de Si, por técnicas de espectroscopia óptica tais como espalhamento Raman, fotoluminescência, fotoluminescência de excitação e fotoluminescência resolvida no tempo.

Observou-se o caráter tridimensional das super-redes de período curto, que apresentaram formas de linha de fotoluminescência largas e sem estruturas bem definidas. O cálculo da estrutura eletrônica da super-rede de 500Å mostrou que existem três subbandas ocupadas abaixo do nível de Fermi (E_0 , E_1 e E_2), sendo a última parcialmente preenchida. As respectivas transições interbanda (E_0 -hh e E_1 -hh) apresentam energia abaixo do gap e são indiretas no espaço real. Dessa forma, a superposição das funções de onda de elétrons e buracos é pequena e as mesmas não puderam ser determinadas via fotoluminescência. As transições E_2 -hh são diretas no espaço real (transições banda a banda). As transições indiretas foram detectadas através de uma técnica de fotoluminescência resolvida no tempo no regime de contagem de fótons (*Time Correlated Single Photon Counting*), implantada em nosso laboratório. Com esta técnica foi possível tirar vantagem do fato das transições indiretas apresentarem tempos de recombinação maiores em relação às diretas. As posições em energia obtidas para as transições E_0 -hh e E_1 -hh foram explicadas considerando uma super-rede com dopagem planar $1,2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$. Este valor é considerado bom, já que o erro implícito em medidas de efeito Hall é grande. Os tempos de recombinação radiativos são de 1000-1500 ps para as transições indiretas, enquanto que as diretas apresentam valores de 290 ps. Além disso, foi demonstrado que a estrutura no espectro de luminescência em 1.497 eV é devida a transições radiativas assistidas por impurezas não intencionais de Carbono, introduzidas durante o processo de crescimento das amostras.

O estudo dos modos ambiente mostrou que há duas contribuições para o espectro na região do fônon LO: uma com frequência do fônon LO, e a segunda com frequência deslocada devido ao processo de interferência quântica entre o discreto (modos L_+) e o contínuo de excitações eletrônicas, análogo à ressonância de Fano. Foi realizado um estudo sistemático da contribuição vibracional no processo de interferência de quântica, mantendo a contribuição eletrônica fixa. Observou-se que a forma de linha modifica sua assimetria quando a contribuição vibracional assume valores negativos. Esse resultado é coerente com o esperado de acordo com o parâmetro de assimetria Q , proporcional à contribuição vibracional. Além disso, foi observada

a antiressonância quando $Q=0$, característica da ressonância de Fano. Deve-se ressaltar que este sinal é extremamente baixo, correspondendo a apenas 1-2% do sinal do fônon LO de uma amostra de GaAs intrínseco. O ajuste teórico das formas de linha, incluindo a contribuição da camada de depleção mostrou um bom acordo com os resultados experimentais, considerando que não há parâmetros ajustáveis. Porém, os espectros nos quais a contribuição vibracional é negativa são sistematicamente menos intensos que o esperado teoricamente.

A contribuição referente aos fônons LO não acoplados é devida à existência de uma camada de depleção de cargas na superfície devido à transferência de cargas entre a primeira camada de dopagem delta e os estados de superfície. Nesta região a densidade eletrônica é praticamente nula, e portanto não há acoplamento entre fônons LO e excitações eletrônicas.

O campo elétrico que surge devido à transferência de elétrons foi medido por uma nova técnica de fotorefletância resolvida no tempo, que também nos permitiu inferir a profundidade da camada de depleção. Como resultado, foi mostrado que esta camada corresponde aproximadamente ao valor nominal do *cap layer* das amostras. Isso significa que somente a primeira camada de dopagem delta perde seus elétrons para a superfície. A intenção de reduzir a camada de depleção através do efeito fotovoltaico, e monitorar esta redução através da fotorefletância resolvida no tempo, foi parcialmente frustrada. Isso deve-se à observação do comportamento de saturação do efeito fotovoltaico para altas intensidades de luz. As variações mais significativas do campo elétrico foram conseguidas no regime de baixas intensidades, variando apenas a intensidade do feixe de prova da montagem de fotorefletância. Ou seja, não é possível anular o campo elétrico através da incidência de luz na amostra.

Outros resultados adicionais obtidos com a fotorefletância resolvida no tempo foram a obtenção dos tempos de resposta da fotorefletância, cujos valores, em torno de 40 μs , foram explicados a partir de um modelo no qual a superfície pode ser tratada como um capacitor de placas paralelas com distância dada pelo *cap layer* e tensão em torno de 600 mV, devido ao *pinning* do nível de Fermi. O tempo de resposta deste capacitor seria então dado pela constante RC equivalente. Considerando que o mecanismo principal de transporte de cargas sobre a barreira de potencial na superfície seja o processo de emissão termoiônica, os tempos medidos estão em bom acordo com este modelo.

Anexo A: Time Correlated Single Photon Counting

A seguir descreveremos alguns detalhes da montagem experimental da técnica de TCSPC.

FONTE DE EXCITAÇÃO: LASER Ti:Safira

Com o advento dos lasers pulsados de Ti:Safira tornou-se possível a realização de experimentos no regime de tempos ultra curtos, com muitas vantagens em relação aos lasers CPM anteriormente disponíveis. Entre elas podemos citar a eliminação do uso de corantes, maior estabilidade e potência de pico.

O laser de Ti:Safira (MIRA B 900 - COHERENT) pode operar na região de 720 a 910 nm nos modos CW ou travamento de modos (*mode locking*)⁸⁹. A região de operação dentro desse intervalo depende da escolha de um sistema de espelhos apropriada. O laser apresenta 3 cavidades: duas pulsadas (uma na escala de femtosegundos e outra na escala de picosegundos) e uma CW, conforme mostra a figura A.1. O laser que utilizamos possui um conjunto de espelhos para operar de 800 a 910 nm nos modos CW e com cavidade pulsada na escala de fs. Os espelhos M1-M5 M8 e M9 compõem a cavidade CW, enquanto que a cavidade pulsada é composta pelos espelhos M1-M7 e os prismas BP1 e BP2.

A técnica usada no travamento de modos (*mode locking*) combina dois mecanismos diferentes. O primeiro é o efeito Kerr óptico⁹⁰, que faz com que o cristal de Ti:Safira se comporte como uma lente convergente. Este é um efeito não linear também conhecido como autofocalização. O segundo consiste na filtragem espacial do feixe, que inibe a emissão laser no modo CW. Para iniciar o mecanismo de travamento de modos é necessário provocar um desalinhamento da cavidade (através do *starter*, mostrado na figura A.1). O mesmo gera altas flutuações na intensidade do laser, que por sua vez, induzem à autofocalização. Para os pulsos autofocalizados, o diâmetro do feixe é reduzido, de forma que os mesmos não sofrem perdas ao passar pelo filtro espacial (*slit* na figura A.1). Esta técnica é análoga ao processo de travamento de modos induzido por um absorvedor saturável rápido.

Os prismas BP1 e BP2 tem como função compensar os efeitos de dispersão de velocidade de grupo (GVD)⁹¹, pois pulsos com maior comprimento de onda se propagam com

velocidade maior, devido à dependência do índice de refração do cristal com o comprimento de onda. Os prismas são ajustados de tal forma que os pulsos com velocidade maior percorrem distâncias maiores.

O procedimento de alinhamento da cavidade pulsada é trabalhoso e delicado, e seu sucesso depende da qualidade do feixe de bombeio. O modo do feixe deve ser TEM_{00} com potência de 8W. Várias etapas devem ser seguidas: (a) ajuste da cavidade auxiliar CW, removendo o prisma BP1 do caminho do feixe; (b) recolocar o prisma BP1 de forma que tanto a cavidade auxiliar CW quanto a cavidade pulsada apresentem emissão laser (ajustando o espelho M7); (c) ajuste do prisma BP1 de forma que toda a luz seja desviada para a cavidade pulsada; (d) otimização da potência (ajustando M7 e os espelhos de bombeio); (e) pressionar o botão do controlador galvo, para dar início ao travamento de modos dos pulsos. Este procedimento deve ser repetido até se obterem os resultados desejados. O ajuste final é feito colocando um cristal de KDP na saída do laser. O KDP gera um sinal de segundo harmônico, cuja intensidade é detectada por um fotodiodo rápido. Como a eficiência do processo depende da intensidade do laser, este é um meio extremamente eficiente para verificar a qualidade do alinhamento da cavidade. A figura A.2 mostra o perfil dos pulsos em função do tempo. A meia largura dos pulsos é alargada devido ao tempo de resposta do fotodiodo.

A largura dos pulsos do laser também foi determinada através de medidas de autocorrelação, obtendo-se pulsos de 250 fs.

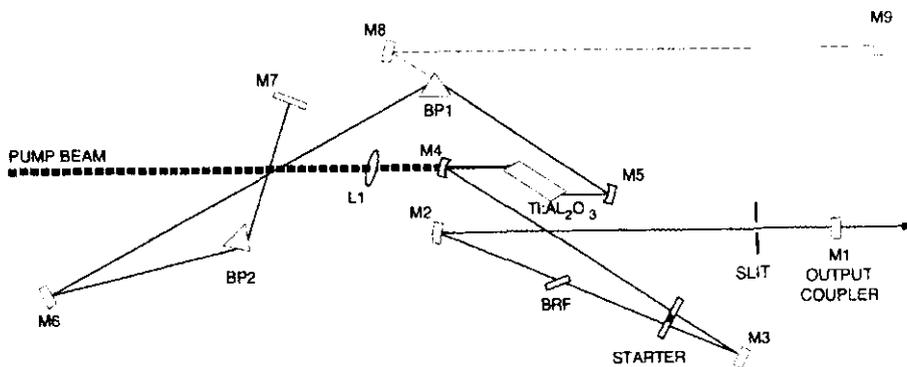


Figura A.1: Diagrama das cavidades CW e pulsada do laser de Ti:Safira.

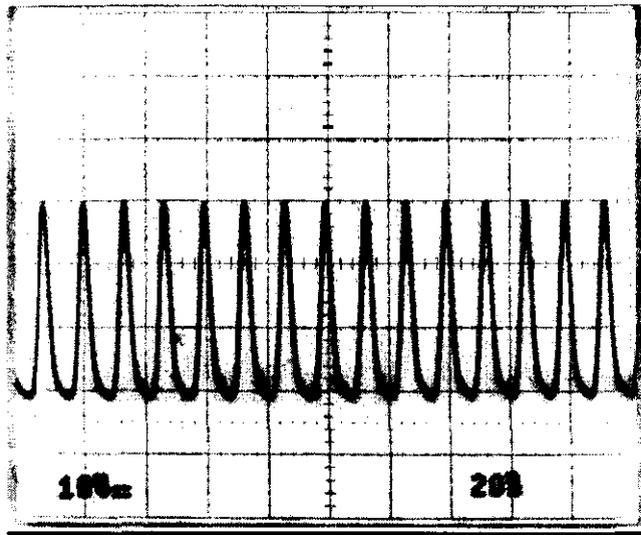


Figura A.2: Perfil dos pulsos com travamento de modos gerados pelo laser de Ti:Safira. No eixo x cada divisão corresponde a 20 ns e o eixo y, a 20 mV. O tempo entre cada pulso é de 13,6 ns. A meia largura dos pulsos é alargada devido ao tempo de resposta do fotodiodo.

ELETRÔNICA

O TAC (ORTEC 457) gera um pulso de tensão cuja altura (V) é proporcional ao tempo (Δt) que separa os pulsos de *start* e *stop*, conforme mostra a figura A.3. A largura temporal da saída do TAC impõe um limite na taxa de repetição dos pulsos de *start* e *stop* abaixo de 1MHz. Assim, torna-se necessário o uso do modulador eletro-óptico (*Pulse Picker*) mencionado na seção 3.4, para reduzir a taxa de repetição do laser. A operação com taxas próximas a 1Mhz não é recomendada, pois implica na redução da eficiência do TAC.

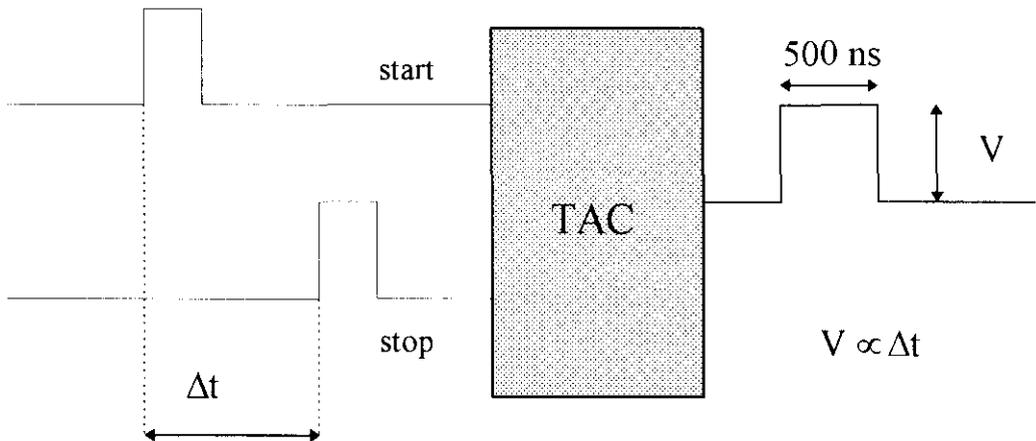


Figura A.3: Operação do TAC modelo ORTEC 457.

Quando o pulso de *start* ativa o TAC, o mesmo fica habilitado para receber o *stop*, desde que este ocorra dentro de uma escala de tempo pré-determinada. O modelo utilizado neste trabalho apresenta quinze escalas, que abrangem intervalos desde 0 a 50 ns até 0 a 80 μ s. Isso quer dizer que se os pulsos de *start* e *stop* acontecerem dentro do intervalo selecionado, o TAC gera uma tensão proporcional ao atraso entre ambos. Em nosso experimento, o TAC foi ajustado para operar com sensibilidade de 2V/1ns, na escala de 0 a 50 ns, já que os tempos de decaimento das super-redes são da ordem de 1 ns.

A calibração do TAC foi testada de duas formas diferentes. Na primeira foi utilizado um gerador de pulsos. Dessa forma, foi possível gerar pulsos simulando o *start* e *stop* e monitorar seus atrasos relativos. Este procedimento foi realizado para testar todas as escalas do TAC. Na segunda, os pulsos de *start* e *stop* eram provenientes do laser, e seus atrasos relativos foram produzidos pela introdução de diferentes caminhos ópticos para ambos. Como resultado desses testes, verificou-se que o atraso intrínseco entre o *start* e o *stop* devido à eletrônica corresponde a 5 ns e que a calibração do TAC está de acordo com o estabelecido no manual do aparelho.

A saída do TAC é discriminada por um analisador monocanal com sensibilidade para distinguir pulsos que diferem de pelo menos 20 mV. Considerando que a sensibilidade do TAC seja de 2V/1ns, temos que a resolução do sistema é de aproximadamente 10 ps.

Porém, a resolução temporal total da montagem deve levar em conta não apenas a sensibilidade do analisador monocanal e a tensão máxima gerada pelo TAC, mas também o tempo de resposta do detetor MCP. No nosso caso isso corresponde a aproximadamente 20 ps.

DETETOR: MicroChannel Plate (MCP)

A MCP⁹² é um detetor com tempo de resposta de aproximadamente 10 ps. A sua principal característica é que a multiplicação de elétrons é feita no interior de capilares de vidro, colocados entre o catodo e anodo, conforme mostra a figura A.4.

O diâmetro de cada capilar é da ordem de 10 μ m, e suas paredes internas são revestidas por um material que apresenta emissão secundária de elétrons. Ganhos de até 10^4 (por capilar) podem ser obtidos com tensões aplicadas entre as extremidades dos capilares em torno de 1000V. Outro detalhe importante é que as dimensões da MCP são muito reduzidas quando comparadas às outras fotomultiplicadoras. Como consequência, o tempo de trânsito dos elétrons é muito pequeno, reduzindo significativamente o tempo de resposta da MCP em relação às fotomultiplicadoras convencionais.

O modelo de MCP que utilizamos (MCP- Hamamatsu R38091-01) apresenta fotocátodo de GaAs e tempo de resposta de 10 ps. Sua região de operação está na faixa de 450 a 850 nm, conforme atestam as curvas de sensibilidade e eficiência mostradas na figura A4.b. É importante notar que a emissão das super-redes usadas neste trabalho está em torno de 800 nm.

Outra característica que deve ser mencionada é que a MCP opera no regime de contagem de fótons, pois em altas intensidades de luz sua eficiência é reduzida. Isso deve-se ao congestionamento dos capilares, que diminui significativamente a velocidade de trânsito dos elétrons.

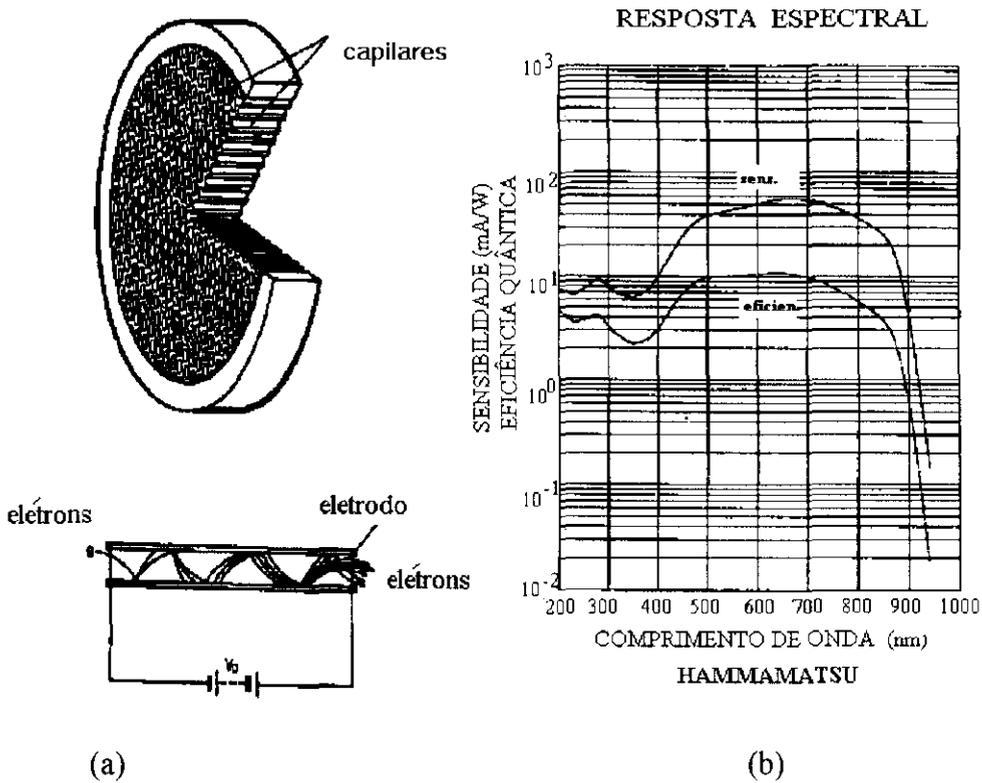


Figura A.4: (a) Esquema da parte interna de uma fotomultiplicadora MCP.(b) Eficiência da fotomultiplicadora MCP.

ANEXO B : Teste do sistema de TCSPC

O sistema de fotoluminescência resolvida no tempo foi testado usando como referência dois corantes: Fluorol e DCM, cujos tempos de decaimento e espectros de PL são bem conhecidos. Estes dois corantes foram escolhidos por apresentarem propriedades vantajosas neste tipo de medida: superposição desprezível entre os espectros de emissão de um corante e absorção do outro; espectros de emissão bem definidos, ambos na região do visível; formas de linha semelhantes, com larguras (FWHM) de aproximadamente 75 nm. A figura B.1 mostra os espectros de emissão obtidos no sistema de TCSPC com a *gate* de detecção aberta. O primeiro (curva *a*) corresponde ao espectro de emissão do Fluorol, com uma banda centrada em 530 nm. O segundo (curva *b*) mostra a emissão do DCM, centrada em 625 nm. A curva *c* exibe a emissão da solução composta pela mistura de Fluorol e DCM, nas proporções especificadas na referência [50].

Os tempos de vida do Fluorol e DCM em soluções isoladas são de 8,22 e 1,28 ns, respectivamente. Os dois corantes, quando misturados, exibem os mesmos tempos de decaimento apresentados em soluções individuais.

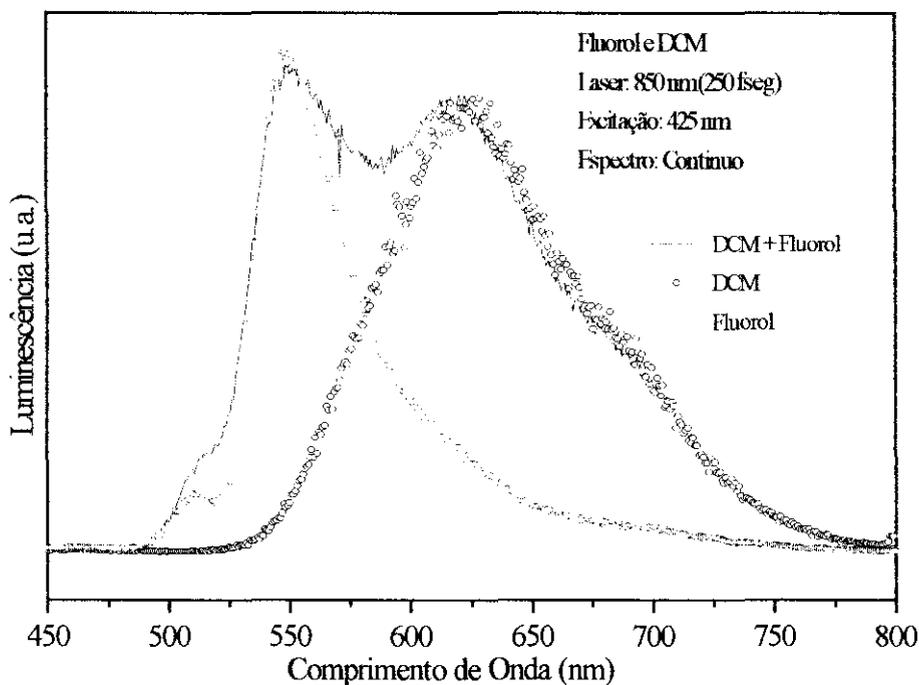


Figura B.1: Espectro de emissão à temperatura ambiente de mistura dos corantes DCM e Fluorol, com fonte de excitação CW em 425 nm. O pico de emissão em 530 nm corresponde ao Fluorol, enquanto que o pico em 620 nm é devido à presença de DCM.

O teste propriamente dito consistiu na medida dos tempos de decaimento da mistura dos dois corantes. Na figura B.2 são mostrados os espectros de emissão da mistura, medidos com diferentes atrasos em relação à excitação. É importante notar que todos os espectros estão normalizados. No primeiro espectro, com atraso de 100 ps, a emissão do DCM é predominante, uma vez que o Fluorol apresenta tempo de decaimento muito maior. À medida que o atraso aumenta, a contribuição relativa do DCM diminui. No caso particular de atraso igual a 500 ps, já se observa uma estrutura devida ao Fluorol em aproximadamente 550 nm. Quando o atraso é muito maior que o tempo de decaimento do DCM, como por exemplo 5000 ps, o espectro medido revela principalmente a emissão do Fluorol.

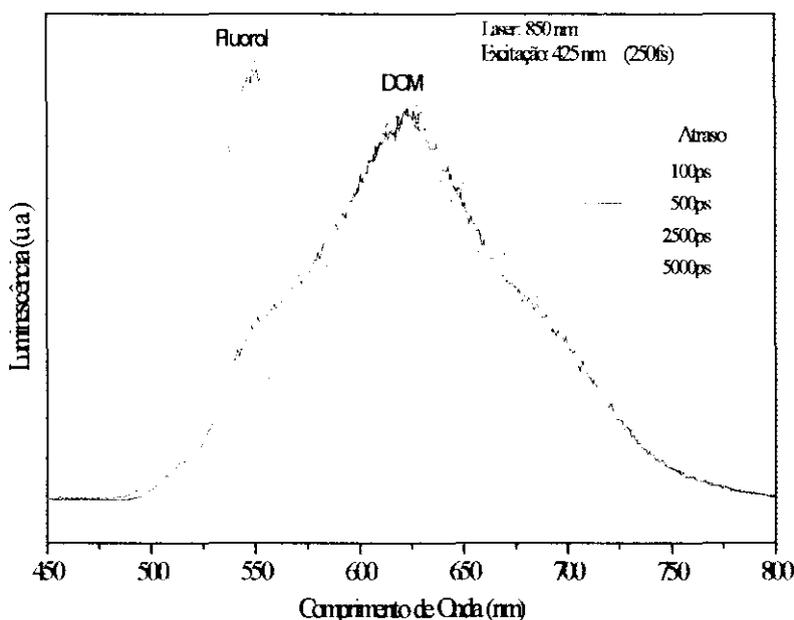


Figura B.2: espectros resolvidos no tempo da mistura de Fluorol e DCM, com atrasos de 100, 500, 2500 e 5000 ps em relação ao pulso de excitação.

Os tempos de decaimento aqui obtidos mostraram bom acordo com os reportados na referência [50].

ANEXO C: Profundidade da camada de depleção

A técnica de espectroscopia Raman permite inferir o tamanho da camada de depleção pela comparação entre as contribuições relativas do fônon LO não acoplado (originário da camada de depleção) e do sinal das excitações acopladas (originárias da região mais interna da super-rede). Isso é possível porque o espalhamento Raman é sensível à densidade de carga. Para tanto, é necessário calcular as áreas embaixo da banda lorentziana do fônon LO (representada por $I_o(LO)$) e da banda lorentziana das excitações acopladas no espectro depolarizado (representada por $I_o(SR)$), mostrado na figura 4.8a. Com este procedimento, a profundidade da camada de depleção d é dada por⁹³:

$$d = \frac{1}{2\alpha} \ln \left[\frac{I_o(LO)}{I_o(SR)} + 1 \right] \quad (C.1)$$

onde α é o coeficiente de absorção. O resultado obtido fornece uma camada de depleção de 700Å para a amostra com período de 500Å. Obviamente, a validade deste método restringe-se às situações em que a penetração do laser na amostra é maior que d . Com o objetivo de diminuir a contribuição da camada de depleção, os cálculos teóricos foram refeitos para uma super-rede de mesmos parâmetros na qual se inclui uma camada δ -dopada próxima à interface vácuo-semicondutor. Tal camada tem o propósito de minimizar a extensão espacial da camada de depleção, sem modificar a estrutura eletrônica da super-rede. Supondo por exemplo, uma *cap layer* de 100Å, obtemos uma densidade eletrônica conforme mostrado na FIGURA C.1.

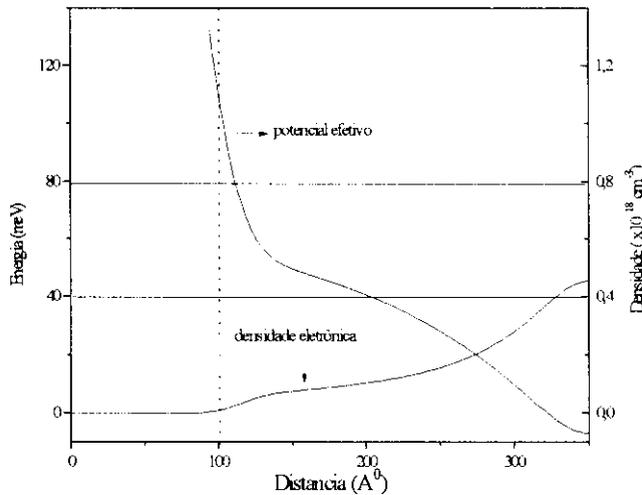


Figura C.1: Cálculo do potencial efetivo e da densidade eletrônica para a super-rede com período de 500Å, supondo uma *cap layer* de 100Å. Observa-se que a camada de depleção é muito reduzida. Em (b) mostra-se a diminuição da contribuição do fônon LO não acoplado, supondo esta camada de depleção.

7. REFERÊNCIAS:

- ¹ R. C. Ashoori; *Nature*, **379**, 413 (1996).
- ² E. L. Ivchenko, G. Pikus; *Superlattices and other Heterostructures*, Springer-Verlag (1995).
- ³ E. F. Schubert; "Delta Doping of Semiconductors" Cambridge University Press. 1996.
- ⁴ E. F. Schubert; *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 2980 (1990).
- ⁵ C.E.C. Wood, G. Metzger, J. Berry, L. F. Eastman; *J. Appl. Phys.* **51**, 383 (1980).
- ⁶ K. Ploog, M. Hauser, A. Fisher; *Appl. Phys. A* **45**, 233 (1988).
- ⁷ F. Müller, F. Koch and A. Kohl; *Semicond. Sci. Technol.* **6**, C133 (1991).
- ⁸ E. F. Schubert, J. P. van der Ziel, J.E. Cunningham, T. D. Harris; *Appl. Phys. Lett.* **55**, 757 (1989).
- ⁹ M. Ke, J. S. Rimmer, B. Hamilton, J. H. Evans, M. Missous; *Phys. Rev. B* **45**, 14114 (1992).
- ¹⁰ M. J. Ashwin, M. Fahy, J.J. Harris, R. C. Newman, D. A. Sansom, R. Addinall, D. S. McPhail, V.K.M. Sharma; *J. Appl. Phys.* **73**, 633 (1993).
- ¹¹ M. H. Degani; *J. Appl. Phys.* **70**, 4363 (1991).
- ¹² A.C. Maciel, M. Tatham, J. F. Ryan, J. M. Worlock, R. E. Nahory, J.P. Harbison, L.T. Florez; *Surf. Sci.* **228**, 251 (1990).
- ¹³ V. C. Anjos; Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências "Física Básica", 1994.
- ¹⁴ A. J. Dewdney, S. Holmes, H. Yu, M. Fahy, R. Murray; *Superlattices and Microstructures* **14**, 205 (1993).
- ¹⁵ L. Ioriatti, *Phys. Rev B* **43**, 14742 (1991)
- ¹⁶ L.A.O. Nunes, L. Ioriatti, L. T. Florez, J.P. Harbison, *Phys. Rev B* **47**, 13011 (1993).
- ¹⁷ H. Lee, W. J. Schaff, G. W. Wicks, L. F. Eastman, A. R. Calawa, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **74**, 321 (1985).
- ¹⁸ E. F. Schubert, J. B. Stark, B. Ulrich, J. E. Cunningham, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1508 (1988).
- ¹⁹ R. B. Beall, J. B. Clegg, J.J. Harris; *Semicond. Sci. Technol.* **3**, 612 (1988).
- ²⁰ Consulte por exemplo a referência 3
- ²¹ G. Bastard "Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures" Les Editions de Physique.
- ²² J. Singh; *Physics of Semiconductors and their Heterostructures*; McGraw-Hill International Editions (1993), capítulo 8.
- ²³ J. C. Egues, J. C. Barbosa, A. C. Notari, P. Basmaji, L. Ioriatti, E. Ranz, J. C. Portal; *J. Appl. Phys.* **70** 3678 (1991).
- ²⁴ G. Tempel, F. Müller, N. Schwarz, F. Koch, G. Weimann, H. P. Zeindl, I. Eisele; *Surf. Sci.* **228**, 247 (1990).
- ²⁵ E. F. Schubert, J. E. Cunningham, W. T. Tsang; *Sol. Stat. Commun.* **63**, 591 (1987).
- ²⁶ A. B. Henriques, L. C. D. Gonçalves; *Semicond. Sci. Technol. B*, **8**, 585 (1993).
- ²⁷ Consulte por exemplo, a referência [3], pág. 45.
- ²⁸ P. Voisin, G. Bastard, M. Voos; *Phys. Rev. B* **29**, 935 (1984).
- ²⁹ L. Hedin, B. Lundqvist; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 2064 (1971).
- ³⁰ J. C. Barbosa; Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção do Título de Mestre em Ciências "Física Aplicada". 1992.
- ³¹ E. H. Roderick, *Metal-Semiconductor Contacts*, Clarendon Press, Oxford (1978)
- ³² R. Ludeke, A. Koma; *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 241 (1976).
- ³³ R. Ludeke; *Solid State Comm.* **21**, 815 (1977)
- ³⁴ C. A. Mead, W. G. Spitzer; *Phys. Rev. A* **134**, 713 (1964).
- ³⁵ A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover; *Semiconductor Surfaces*, North Holland Publishing Company - Amsterdam, 1965.
- ³⁶ C. A. C. Mendonça, F. Plentz, J. B.B. Oliveira, E. A. Meneses, L.M. R. Scolfaro, D. Beliaev, S. M. Shibli, J.R. Leite; *Phys. Rev. B* **48**, 12316 (1993).
- ³⁷ A. B. Henriques, V. Bindilatti, N. F. Oliveira, D. Heiman; *Brazilian Journal of Physics* **26**, 225 (1996).
- ³⁸ T. A. Louis, G. Ripamonti, A. Lacaita; *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 11 (1990).
- ³⁹ P. Bhattacharya; *Semiconductor Optoelectronic Devices*, Prentice-Hall International, Inc. (1994).
- ⁴⁰ C. H. de Brito Cruz; *Fenômenos Ultra rápidos: Geração de pulsos laser ultra curtos e aplicações*; Notas de Aula, Instituto de Física Gleb Wataghin.
- ⁴¹ J. P. Contour, G. Neu, M. Leroux, C. Chaix, B. Levesque, P. Etienne; *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 811 (1983).
- ⁴² B. J. Skromme, G. E. Stillman, A. R. Calawa, G. M. Metzger; *Appl. Phys. Lett.* **44**, 240 (1984).
- ⁴³ *Properties of Gallium Arsenide*, Published by INSPEC. 1986.
- ⁴⁴ W. P. Dunke; *Phys. Rev.* **132**, 1998 (1963).
- ⁴⁵ J. I. Pankove; *Optical Processes in Semiconductors*; Prentice-Hall (1971).

- ⁴⁶ Referência 21, pág. 220.
- ⁴⁷ W. Demtröder; *Laser Spectroscopy*, pág. 622. Springer-Verlag, Germany, 1996.
- ⁴⁸ A. Von Lehmen, J. M. Ballantyne; *J. Appl. Phys.* **58**, 958 (1985).
- ⁴⁹ J. Shah, *IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 276 (1988).
- ⁵⁰ R. Cubeddu, F. Docchio, W. Q. Liu, R. Ramponi, P. Taroni; *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2254 (1988).
- ⁵¹ J. A. Kash, J. H. Collet, D. J. Wolford, J. Thompson; *Phys. Rev. B* **27**, 2294 (1983).
- ⁵² H. Kume, K. Koyama, K. Nakatsugawa, S. Suzuki, D. Fatlowitz; *Appl. Opt.* **27**, 1170 (1988).
- ⁵³ K. Kolher, P. Ganser, M. Maier; *J. Crystal Growth* **127**, 720 (1993).
- ⁵⁴ M. Heiblum, E. E. Mendez, L. Osterling; *J. Appl. Phys.* **54**, 6982 (1983).
- ⁵⁵ G. Abstreiter, A. Pinczuk e M. Cardona em *Light Scattering of Solids IV* . editado por M. Cardona e G. Guntherodt (Springer).
- ⁵⁶ A. Pinczuk e G. Abstreiter em *Light Scattering of Solids V* , editado por M. Cardona e G. Guntherodt (Springer).
- ⁵⁷ F. Bechstedt, K. Peuker; *Phys. Stat. Sol. B* **72**, 743 (1975).
- ⁵⁸ U. Fano; *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- ⁵⁹ Neil W. Ashcroft and N. David Mermim; *Solid State Physics*, Ed. CBS Publishing Asia LTD, 1976.
- ⁶⁰ R. H. Lyddane, R. G. Sachs, E. Teller; *Phys. Rev.* **59**, 673 (1941).
- ⁶¹ G. Abstreiter, R. Merlin, A. Pinczuk; *J. Quant. Electron.* **22**, 1771 (1986).
- ⁶² Referência 59, pág. 19.
- ⁶³ B. B. Varga; *Phys. Rev. A* **137**, 1896 (1965).
- ⁶⁴ L. Loudon; *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **82**, 393 (1963).
- ⁶⁵ C. Y. Chen; *Phys. Rev. B* **27**, 1436 (1983).
- ⁶⁶ Y. A. Pusep, M. T. O. Silva, J. C. Galzerani, S. W. da Silva, L. M. Scolfaro, R. Enderlein, A. A. Quivy, A. P. Lima, J. R. Leite; *Phys. Rev. B* **54**, 13927 (1996).
- ⁶⁷ M. Cardona, *Modulation Spectroscopy*, Solid State Physics Suppl. 11, Ed. by F. Seitz and W. Turnbull, Academic Press, NY, 1979.
- ⁶⁸ D. E. Aspnes, *Surf. Sci. B* **10**, 4228 (1973).
- ⁶⁹ B. O. Seraphim and N. Bottka, *Phys. Rev. A* **139**, 560 (1965).
- ⁷⁰ T. M. Tsu, Y. C. Tien, N. H. Lu, S. P. Tsai, D.H. Liu, C. P. Lee; *J. Appl. Phys.* **72**, 1065 (1992).
- ⁷¹ H. Shen; *J. Appl. Phys.* **66**, 1758 (1989).
- ⁷² M. H. Hecht; *Phys. Rev. B*, **41**, 7918 (1990).
- ⁷³ W. Zhou, C. H. Perry, L. Ma, K. Lee, T. M. Tsu, Y. C. Tien; *J. Appl. Phys.* **69**, 4075 (1991).
- ⁷⁴ D. F. de Sousa, M. J. V. Bell, L. A. O. Nunes, submetido.
- ⁷⁵ D. F. de Sousa; Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção do Título de Mestre em Ciências "Física Aplicada". 1996.
- ⁷⁶ H. Shen, M. Dutta, R. Lux, W. Buchwald, and L. Fotiadis, R. N. Sacks; *Appl. Phys. Lett.* **59**, 321 (1991).
- ⁷⁷ M. Balkanski, *Handbook of Semiconductors*, vol 2, pág. 109. North Holland Publishing Company (1980).
- ⁷⁸ B. O. Seraphim and N. Bottka, *Phys. Rev. A* **145**, 628 (1966).
- ⁷⁹ F. Stern; *Phys. Rev. A* **133**, 1653 (1964).
- ⁸⁰ D.E. Aspnes. A. Studna; *Phys. Rev. B* **4605** (1973).
- ⁸¹ H. Jeffreys, B. Swirles; *Methods of Mathematical Physics*, pág. 508, Cambridge (1972).
- ⁸² E. Burstein, S. Lundquist, *Tunneling Phenomena in Solids*, pág. 207, Plenum press, NY (1969)
- ⁸³ F. Cerdeira e colaboradores, *Propriedades Ópticas de Semicondutores*, editora UNICAMP.
- ⁸⁴ H. Shen, Z. Hang, S. H. Pan, F. H. Pollak, J. M. Woodall; *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2058 (1988).
- ⁸⁵ P. Bhattacharya; *Semiconductor Optoelectronic Devices*, Prentice-Hall International, Inc.
- ⁸⁶ T. Dekorsky, T. Pfeifer, W. Kütt, H. Kurz; *Phys. Rev. B* **47**, 3842 (1993).
- ⁸⁷ M. Pamplona Pires, P. L. Souza, J. von der Weid; *Appl. Phys. Lett.* **65**, 88 (1994).
- ⁸⁸ V. L. Alperovich, A. S. Jaroshevish, D. I. Lubyshev, V. P. Migal; *Physica B***175**, 153 (1991).
- ⁸⁹ W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, pág. 622. Springer Verlag (1996).
- ⁹⁰ W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 1, pág. 501. Springer-Verlag (1996).
- ⁹¹ Referência 47, pág. 552.
- ⁹² L. Yamazaki, N. Tamai, H. Kume, H. Tsuchiya, K. Oba; *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1187 (1985).
- ⁹³ A. Pinczuk, A. Ballman, R. E. Nahory, M. A. Pollak, J. M. Worlock; *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1168 (1979).

Artigos decorrentes deste trabalho

1. M. J. V. Bell, D. F. de Sousa L. A. O. Nunes; *Time resolved photoreflectance on delta doped superlattices*; aceito para publicação na revista Brazilian Journal of Physics.
2. M. J. V. Bell, D. F. de Sousa L. A. O. Nunes; *New time resolved photoreflectance from the surface and interfaces in delta doped superlattices*; submetido na revista Applied Surface Science.
3. D. F. de Sousa, M. J. V. Bell, L. A. O. Nunes; *Photoreflectance and Time resolved photoreflectance on delta doped superlattices*, submetido na revista Journal of Applied Physics.
4. M. J. V. Bell, D. F. de Sousa, V. C. Anjos, L. A. O. Nunes; *Spatially indirect interband recombination in delta doped superlattices*; submetido na revista Physical Review B.
5. M. J. V. Bell, L. Ioriatti, L. A. O. Nunes, *Fano Resonance in delta doped superlattices*, submetido na revista Physical Review B.

Comunicações em Conferências

1. M. J. V. Bell, L. A. O. Nunes, L. Ioriatti. *Interferência quântica entre modos vibracionais e eletrônicos do contínuo em super-redes delta dopadas*. VI Simpósio estadual de Lasers e aplicações, São Carlos-SP (1994).
2. M. J. V. Bell, L. A. O. Nunes, L. Ioriatti. *Interferência quântica entre modos vibracionais e eletrônicos do contínuo em super-redes delta dopadas*. XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu-MG (1994).
3. D. F. de Sousa, M. J. V. Bell, L. A. O. Nunes, L. Ioriatti. *Espectroscopia Raman e fotorefletância em super-redes com dopagem delta*. V Escola de Óptica Quântica e não linear Andre Swieca, Rio de Janeiro-RJ.

4. D. F. de Sousa, M. J. V. Bell, L. A. O. Nunes, L. Ioriatti. *Fotorefletância em super-redes delta dopadas*. XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia - SP (1996).
5. M. J. V. Bell, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, L. Ioriatti. *Time resolved photoreflectance from delta doped superlattices*. 8th Brazilian School of Semiconductor Physics, Águas de Lindóia-SP (1997).
6. M. J. V. Bell, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, L. Ioriatti. *Dynamics of Photoreflectance from delta doped superlattices*. Aceito para apresentação de poster em 2th International Conference on LOW DIMENSIONAL STRUCTURES&DEVICES (LDS97) em Lisboa, Portugal, realizado de 18 a 21 de maio de 1997.
7. M. J. V. Bell, D. F. de Sousa, V. C. Anjos, L. A. O. Nunes. *Spatially indirect radiative interband recombination in Si delta doped GaAs superlattices*. XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu-MG (1997).
8. M. J. V. Bell, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, L. Ioriatti. *New time Photoreflectance from surface and interface in delta doped superlattices*. Apresentado como poster em 6th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-6) em Cardiff, Wales realizado de 23 a 26 de junho de 1997.
9. M. J. V. Bell, L. A. O. Nunes, L. Ioriatti, *Quantum interference between LO phonons and single particle intersubband electronic excitations in delta doped superlattices*. Apresentado como poster em 10th International Conference on Superlattices, Microstructures and Microdevices (ICSMM-10) em Lincoln-NE, USA realizado de 8 a 11 de julho de 1997.
10. M. J. V. Bell, V. C. Anjos, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, *Spatially indirect radiative interband recombination in Si delta doped GaAs superlattices*. Apresentado como poster em 10th International Conference on Superlattices, Microstructures and Microdevices (ICSMM-10) em Lincoln-NE, USA realizado de 8 a 11 de julho de 1997.