

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Crescimento e Caracterização de GaN Dopado com Carbono e de Ligas de InGaN não Dopadas na Fase Cúbica

David Gregorio Pacheco Salazar

Orientadora: Profa. Dra. Luísa Maria Ribeiro Scolfaro

Tese apresentada ao Instituto de
Física para a obtenção do título de
Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Valmir Antonio Chitta (IFUSP)
Prof. Dr. Fernando Iikawa (UNICAMP)
Prof. Dr. Antonio Yukio Ueta (INPE)
Prof. Dr. Evaldo Ribeiro (UFPR)
Profa. Dra. Luísa Maria Ribeiro Scolfaro (IFUSP)


INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 4193



São Paulo
2004



Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

cul. 26/11/04

537.622

S159.c

D

Ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Salazar, David Gregorio Pacheco

Crescimento e Caracterização de GaN Dopado com
Carbono e Ligas de InGaN não Dopadas na Fase Cúbica.
São Paulo - 2004.

Tese (Doutoramento) – Universidade de São Paulo
Instituto de Física - Depto. de Física dos Materiais e
Mecânica

Orientador: Profa. Dra. Luísa Maria R. Scolfaro
Área de Concentração: Física

Unitermos

1. Semicondutores;
2. Óptica Eletrônica;
3. Dispositivos Eletrônicos;
4. Fotoluminescência.

USP/IF/SBI-0642004

SBI-IFUSP



305M810T4193

E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.

(1 Coríntios 13:2)

Agradecimento Especial

Agradeço ao estimado e saudoso Prof. Dr. José Roberto Leite, pela oportunidade de trabalhar no grupo do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS), quem sempre esteve presente (até o dia em que nos deixou - 09.06.04). Indo muito além da sua responsabilidade como orientador, transmitindo-me com segurança e paciência, conhecimento e sabedoria durante todo o tempo em que esteve na orientação deste trabalho mas, também como amigo, apoiando-me sem reserva e interessando-se pelo meu bem estar como pessoa e em família.



Prof. Dr. José Roberto Leite.

Agradecimentos

Algumas pessoas parecem intervir com coisas tão pontuais e, às vezes sem destaque, que poderiam pensar que suas contribuições nem contaram para o êxito de uma realização maior. Não é assim, no caso deste trabalho, reconheço que jamais teria chegado até aqui, não fosse o apoio e a ajuda valiosa de várias pessoas. Sou grato a cada uma destas pessoas que, como amigo, ou familiar, ou colega de trabalho, ou companheiro de grupo, me apoiaram, direta ou indiretamente, e cujo apoio foi de suma importância para o início, continuação e conclusão desta tese.

À Prof^a. Dr.^a Luísa Maria Ribeiro Scolfaro por sua demonstração de interesse neste trabalho como membro do grupo do (LNMS) e no meu crescimento profissional. Mais recentemente por ter aceitado ser minha orientadora, pelas importantes contribuições durante toda a fase do meu doutorado e por seu trabalho minucioso na revisão desta tese.

Ao Prof. Dr. Fernando Cerdeira do Instituto de Física Gleb Watagin da UNICAMP, pela força extra na conclusão desta tese. Certamente, sem o seu apoio desinteressado, teria sido muito mais difícil. Obrigado também, por compartilhar o seu conhecimento comigo.

Ao Prof. Dr. Eliermes Meneses do Instituto de Física Gleb Watagin da UNICAMP, pelas importantes contribuições e discussões para enriquecer esta tese.

Ao Prof. Dr. W. Th. Wenckebach da Faculdade de Ciências Aplicadas (*Technische Natuurwetenschappen*) e, à Theresia Twickler, M.A. do CICAT (*Centre for International Cooperation*) da Universidade Tecnológica de Delft, Holanda (*Technische Universiteit Delft*), por seu grande apoio e interesse no aprimoramento de minha formação profissional os quais, mesmo antes de iniciar meus estudos de doutorado, já tiveram um papel decisivo.

Ao Prof. Dr. Klaus Lischka, da *Universität Paderborn*, em Paderborn, Alemanha por me dar a oportunidade de trabalhar no seu grupo de semicondutores optoeletrônicos (*Optoelectronic Semiconductor Group*) durante o

meu estágio na Alemanha. Obrigado pelas sugestões e admoestações. Obrigado por me permitir trabalhar como “crescedor”.

Ao Prof. Dr. Donat J. As da *Universität Paderborn*, por compartilhar o seu conhecimento comigo, pelas longas discussões e pela amizade.

Ao Dr. Detlef Schikora da *Universität Paderborn*, em Paderborn, Alemanha, pelos ensinamentos durante a etapa de crescimento.

Aos colegas estudantes do grupo de semicondutores optoeletrônicos da *Universität Paderborn*: U. Köhler, M. Bartels, O. Husberg, A. Pawlis, A. Khartchenko, Shunfeng Li, S. Pottast, J. Schörmann, C. Arens, S. Preuß e K. Friedrich e ao corpo técnico I. Zimmermann (secretária), B. Volmer e S. Igges, pela amizade, apoio e ajuda valiosa nas discussões de trabalho durante o tempo em que estive iniciando meu trabalho como crescedor nesta universidade.

Aos colegas do LNMS: Lara, Sara, Marcelo, Ângela, etc. pela amizade. Agradeço também a Mônica (secretária do grupo LNMS) e Márcia (técnica do LNMS).

Aos colegas e amigos da Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Peru, pelo apoio durante todo o tempo que fiquei afastado. Vários deles “brigaram” para eu terminar meu curso. Muchas gracias.

À CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

À minha esposa, Gerusa, pela paciência, apoio em todo momento, mesmo nos mais difíceis, e por me dar coragem quando mais precisei. Muito obrigado.

E, finalmente agradeço a Deus porque durante todos os momentos em que me senti desanimado e impotente Ele me acompanhou como pai, sustentando-me, fortalecendo-me, em o Seu cuidado amoroso por mim, nenhuma destas pessoas teriam sido motivadas a me apoiar nesta caminhada e, certamente, esta tese não estaria em suas mãos. A Ele seja a glória!

“Ao que está assentado sobre o trono, e ao Cordeiro, seja o louvor, e a honra, e a glória, e o domínio pelos séculos dos séculos”. “Amém” (Apocalipse 5:13-14)

Índice

Agradecimentos

Resumo	iv
Abstract	v
Introdução geral	vi

Capítulo 1 Características das amostras estudadas	1
1.1 Epitaxia por feixe molecular (MBE)	3
1.1.1 Introdução	3
1.1.2 Descrição da máquina de crescimento por MBE	4
1.1.3 Crescimento de GaN	7
1.1.3.1 Camada buffer de GaAs	7
1.1.3.2 Nucleação do GaN	7
1.1.3.3 Crescimento do GaN	8
1.1.4 Crescimento do GaN dopado com carbono em condições estequiométricas	10
1.1.5 Crescimento do GaN dopado com carbono em condições de excesso de gálio	12
1.1.6 Amostras de InGaN/GaN/GaAs e InGaN/GaN/SiC	13
Capítulo 2 Técnicas experimentais utilizadas	16
2.1 Difração de raios-x de alta resolução (HRXRD)	16
2.1.1 Arranjo experimental	17
2.1.2 Lei de Vegard	18
2.1.3 Tensão biaxial	19
2.2 Fotoluminescência (PL)	22
2.2.1 Arranjo experimental	24
2.3 Fotoluminescência de excitação (PLE)	26
2.3.1 Arranjo experimental	27
2.4 Espectroscopia Raman	29
2.4.1 Arranjo experimental	31
2.5 Caracterização elétrica: medidas Hall	32

Capítulo 3 Caracterização de GaN cúbico dopado com carbono	35
3.1 Introdução.	35
3.2 Amostras de GaN dopadas com carbono crescidas em condições ricas em gálio.	37
3.2.1 Detalhes das experiências.	37
3.2.2 Caracterização da superfície por microscopia eletrônica . .	38
3.2.3 Caracterização estrutural	39
3.2.4 Caracterização elétrica	41
3.2.5 Caracterização por fotoluminescência (PL)	43
3.2.5.1 Fotoluminescência a baixa temperatura	43
3.2.5.2 Fotoluminescência a temperatura ambiente	45
3.3 Estudo da incorporação do carbono em GaN cúbico no aprimoramento da qualidade cristalina	46
3.4 Conclusões.	51
Capítulo 4 Caracterização estrutural de amostras de InGaN	53
4.1 Caracterização estrutural por raios-x	53
4.2 Caracterização estrutural por Raman	62
4.2.1 Espectro Raman de filmes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{GaAs}$	65
4.2.2 Espectro Raman de filmes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{SiC}$	67
4.3 Efeito da tensão sobre o espectro Raman dos filmes de InGaN .	69
4.4 Conclusões.	74
Capítulo 5 Caracterização ótica de amostras de InGaN	76
5.1 Amostras de InGaN crescidas sobre substratos de SiC	78
5.1.1 Medidas de fotoluminescência (PL)	78
5.1.2 Medidas de fotoluminescência de excitação (PLE)	86
5.2 Amostras de InGaN crescidas sobre substratos de GaAs	92
5.2.1 Medidas de fotoluminescência (PL)	92
5.2.2 Medidas de fotoluminescência de excitação (PLE)	94
5.3 Conclusões.	97
Capítulo 6 Conclusões gerais.	99

Referências Bibliográficas	101
Lista de artigos publicados	106

RESUMO

Existe um grande interesse nos nitretos de Ga e In, assim como as suas ligas, por seu potencial na fabricação de dispositivos optoeletrônicos que operam na região do espectro eletromagnético de amarelo-verde até perto da região UV. Destes materiais, a estrutura cúbica (*zincblende*) apresenta a vantagem sobre a sua contraparte hexagonal principalmente por estar livre do efeito piezoelétrico que separa os elétrons e buracos diminuindo a eficiência de recombinação. Este trabalho descreve o crescimento e caracterização de GaN cúbico dopado com carbono e de ligas, também cúbicas, de InGaN crescidas sobre diferentes substratos. As amostras foram crescidas por Epitaxia de Feixe Molecular (*Molecular Beam Epitaxy* ou MBE) assistido por plasma. Várias técnicas experimentais foram utilizadas para caracterizar as amostras assim crescidas. A aplicação destas técnicas nos permitiu obter informação detalhada sobre diversos aspectos importantes destes materiais. Estas técnicas vão desde várias formas de difração de raios-X até diversas formas de espalhamento de luz. O uso combinado de todas estas técnicas foi crucial para determinar as propriedades fundamentais destes materiais, tais como a qualidade cristalina, o estado de tensão das camadas ativas e, para as ligas, o grau e tipo de separação de fase (resultando em regiões de diferente conteúdo de In, com conseqüente diferença nas energias dos *gaps*). Dentre os resultados principais destacamos o de determinar o mecanismo de incorporação de carbono nos filmes de GaN, atingindo altas concentrações de portadores e boa qualidade cristalina. Nas ligas de InGaN depositadas sobre SiC (filmes tensionados), o único que indica que haveria uma separação de fase é o *Stokes-like shift* gigante e constante e o fato de que em medidas de PL, com energia de excitação abaixo da borda de absorção da liga, ainda pode ser visto o pico de recombinação. Já, em amostras parcialmente relaxadas como os filmes de InGaN depositados sobre substratos de GaAs, teríamos também esta separação de fase com uma fase minoritária (rica em In) e outras duas fases correspondente à liga *bulk* com fração molar de In próximas entre si. Em particular, as técnicas de fotoluminescência e fotoluminescência de excitação são insubstituíveis na detecção de fases segregadas.

ABSTRACT

There has been a great interest in nitrides of Ga and In, as well as their alloys, due to their great potential for the fabrication of optoelectronic devices operating from the yellow-green region to the near UV regions of the electromagnetic spectrum. Of these, the cubic (zincblende structure) varieties present the advantage over their more common hexagonal counterparts, of being free from piezoelectric fields (induced by the biaxial strain inherent in most growth techniques) which separate electrons and holes leading to the detriment of recombination efficiency. In the present work we report the growth and characterization of thin films of cubic GaN doped with carbon and undoped InGaN films. The samples were grown by plasma-assisted MBE (Molecular Beam Epitaxy) on different crystalline substrates. Characterization techniques varied from different forms of X-ray diffraction, electrical (Hall effect) measurements to distinct forms of light scattering. The combination of these techniques was decisive in accessing physical properties of the materials, such as crystalline quality, state of tension and, for the alloys, phase separation (resulting in regions of different composition and energy gap). No single technique could have given us the answer to all these materials properties. Rather, the combination of all these experimental tools allowed us to obtain details about the composition and quality of the grown material. In particular, techniques related to the photoluminescence and photoluminescence excitation techniques were irreplaceable in detecting the presence of segregated phases that appear in such small quantities as to remain undetected by other techniques.

INTRODUÇÃO GERAL

A lâmpada incandescente mais usada atualmente data desde o tempo de Thomas A. Edison (1879), consta de um filamento metálico dentro de uma ampola de vidro com gás inerte. A radiação que emite é produzida termicamente (tipo radiação de corpo negro), de tal forma que 95-98% é emitida no espectro infravermelho, produzindo baixa eficiência no espectro visível e um alto consumo de energia.

A tecnologia de emissão de luz usando dispositivos de estado sólido aparece como sendo uma alternativa, pois oferece um desenho simples, de pequeno tamanho em comparação com as lâmpadas, mais resistente, com maior eficiência, e durabilidade 50 vezes maior. O problema é que esta emissão de luz cobre somente uma pequena parte do espectro visível. Isto poderia ser uma vantagem já que a eficiência aumenta, mas também teria uma desvantagem, por exemplo, na geração de luz branca.

Por muitos anos, os dispositivos de estado sólido geradores de luz (LEDs-*Light Emitting Diodes*) foram limitados às cores vermelha, âmbar e verde. No entanto o grupo liderado pelo Professor Pankove dos laboratórios RCA em Princeton, Nova Jersey reportou o primeiro LED azul baseado em Nitreto de Gálio (GaN) [Maruska73], mas com uma eficiência extremamente baixa devida principalmente à falta de um dopante tipo-p apropriado. Somente na última década, depois de um grande aumento nas pesquisas deste material, é que resultou o primeiro diodo laser azul de onda contínua comercial [Nakamura97], com tempo de vida de 3000 horas. Estas atividades de pesquisa não foram dedicadas unicamente ao GaN mas também ao Nitreto de Índio (InN), Nitreto de Alumínio (AlN), e às suas ligas ternárias (InGaN, AlGaIn) e quaternárias (InAlGaIn) que, eventualmente podem cobrir o espectro desde $\approx 0,9$ eV até $\approx 6,2$ eV, considerando o espectro visível e boa parte do ultravioleta (UV).

As aplicações dos nitretos do grupo-III não se restringem somente aos LEDs, mas também fotodetectores ou amplificadores com altas densidades de correntes e grandes voltagens de ruptura. O futuro dos nitretos do grupo-III é todavia mais atrativo devido a sua resistência mecânica e atividade química

inerte que faz com que os dispositivos semicondutores deles derivados sejam candidatos adequados para operar a altas temperaturas e em condições climatológicas adversas.

Os nitretos do grupo-III cristalizam-se em duas fases: a fase hexagonal (h-) e a fase cúbica (c-), sendo que a última destas é metaestável. É por isto que a maioria dos esforços científicos e comerciais tem sido dedicada à fase estável (hexagonal). Devido à alta simetria cristalográfica dos nitretos cúbicos do grupo III espera-se que os mesmos exibam propriedades superiores tais como baixa dispersão por fônons, baixas energias de ativação dos dopantes e um *gap* de energia menor [Okumura98]. Estes nitretos podem ser crescidos sobre substratos de GaAs (ou 3C-SiC). Ambos substratos têm a mesma orientação cristalográfica e podem ser clivados facilmente, abrindo a possibilidade para a fabricação de lasers sem precisar de procedimentos posteriores ao crescimento. Como contraparte à fase hexagonal, a fase cúbica não tem polarização espontânea ou qualquer efeito piezoelétrico devido à tensão que separam os portadores de carga diminuindo a eficiência de recombinação.

Uma principal dificuldade que se apresenta no crescimento do c-GaN, é a falta de substratos adequados, o que origina o descasamento no parâmetro de rede, produzindo deslocamentos no filme, em prejuízo da qualidade cristalina ou forçando o crescimento do filme sob tensão.

A dopagem modifica as propriedades elétricas do semicondutor. A dopagem, por exemplo, pode aumentar dramaticamente a condutividade do semicondutor e /ou mudar o tipo de condutividade. Portanto para dispositivos optoeletrônicos, é necessário ter um bom controle das dopagens tipo-p e tipo-n. A dopagem tipo-n, no momento, está bem estabelecida com o silício. O problema está na dopagem tipo-p. A impureza comumente usada é o Mg, mas apresenta uma alta energia de ionização e efeitos de compensação [Kaufmann00]. Devido a estes problemas, o carbono se apresenta como uma alternativa, por possuir raio atômico e eletronegatividade similares ao nitrogênio, substituindo este e atuando como aceitador. O carbono introduz um nível aceitador com energia menor (215 meV) do que aquele do Mg (230 meV) [As01a], mas também apresenta efeito de compensação que limita o aumento da concentração de buracos. Defeitos intersticiais e complexos de carbono

poderiam ser os responsáveis por esta limitação [Ramos02a, Ramos02b, Ramos03, Wright02]. O crescimento de GaN dopado com carbono (C), em condições de excesso de Ga, pode obrigar o C a se incorporar preferencialmente no sítio do N [Seager02], aumentando a concentração de portadores.

Ter bom controle na dopagem é fundamental para obter filmes com boa qualidade cristalina e portanto com alta mobilidade dos portadores. O carbono ao entrar como substituto do N, aumenta a qualidade cristalina, mas até certo ponto, logo após o carbono entra no interstício e forma complexos que deterioram a cristalinidade. Por outro lado, o crescimento em condições ricas em Ga, também faz diminuir a qualidade cristalina, pelo que o crescimento deve ser controlado rigorosamente, a fim de obter bons filmes.

A liga de InGaN tem um especial interesse, pois a incorporação do In no GaN produz grande variação na energia do *gap*. Assim sendo, como a energia do *gap* do GaN está por volta de 3,2 eV [As97] e a do *gap* do InN está por volta de 0,9 eV [Davydov02], poderíamos, em princípio, ter *gaps* desta liga que vão desde o UV até o infravermelho (IR) passando pelo visível.

Alguns dos problemas apresentados pelas ligas de InGaN são: a possibilidade da ocorrência de separação de fase, descasamento no parâmetro de rede, etc. Os filmes de InGaN são crescidos sobre camadas “*buffer*” de GaN e dependendo do conteúdo de In e da espessura, o filme pode crescer totalmente tensionado, parcialmente tensionado ou totalmente relaxado. O crescimento desta liga, além dos problemas indicados anteriormente, torna-se difícil também porque a incorporação do In depende de vários fatores como: a temperatura do substrato, a razão entre os fluxos Ga/N e a razão entre os fluxos Ga/In. Tudo isto faz com que exista a possibilidade de aparecerem ilhas dentro da liga com um alto conteúdo de In, onde a recombinação de portadores seria eficiente, produzindo diferença entre a energia de emissão e a energia de absorção (*Stokes-like shift*).

Este trabalho descreve o crescimento e caracterização de GaN cúbico dopado com carbono e de ligas, também cúbicas, de InGaN crescidas sobre diferentes substratos. As amostras foram crescidas por Epitaxia de Feixe Molecular (*Molecular Beam Epitaxy* ou MBE) assistido por plasma. Várias técnicas experimentais foram utilizadas para caracterizar as amostras assim

crescidas. A aplicação destas técnicas nos permitiu obter informação detalhada sobre diversos aspectos importantes destes materiais.

Um dos objetivos deste trabalho é crescer amostras de GaN cúbicas dopadas com carbono e avaliar a incorporação de carbono no filme de c-GaN para condições de crescimento estequiométrico e com excesso de Ga. Um outro objetivo é o de estudar ligas de InGaN e caracterizá-las para determinar seu potencial como emissor de luz. Para atingir estes objetivos foram crescidas amostras de GaN dopadas com carbono em condições estequiométricas e com excesso de Ga. Foram realizadas: a caracterização elétrica, caracterização estrutural por difração de raios-X e espectroscopia Raman, caracterização por microscópio eletrônico de varredura e caracterização ótica por fotoluminescência e fotoluminescência de excitação. Além disto, foi acompanhado o crescimento de algumas amostras de InGaN bem como feita a caracterização das mesmas pelas técnicas já mencionadas. O uso combinado de **todas** estas técnicas foi crucial para determinar as propriedades fundamentais destes materiais, tais como a qualidade cristalina, o estado de tensão das camadas ativas e, para as ligas, o grau e tipo de separação de fase (resultando em regiões de diferente conteúdo de In, com conseqüente diferença nas energias dos *gaps*). Em particular, as técnicas de fotoluminescência e fotoluminescência de excitação foram insubstituíveis na detecção de fases segregadas, especialmente quando elas aparecem numa proporção ínfima da amostra de tal forma que não são detectadas pelas outras técnicas. Os detalhes destes aspectos do trabalho estão no corpo desta tese na forma descrita a seguir.

Todas as amostras foram crescidas no grupo de optoeletrônica da Universidade de Paderborn (Alemanha) sob a supervisão do Prof. Dr. Klaus Lischka. As caracterizações por difração de raios-X de alta resolução e a caracterização elétrica também foram executadas naquela universidade. Medidas micro-Raman, fotoluminescência e fotoluminescência de excitação foram realizadas no Instituto de Física da USP e no Instituto de Física da UNICAMP. Com os grupos da Universidade de Paderborn e da UNICAMP, temos uma colaboração de vários anos.

Descreveremos no capítulo 1 as características principais dos materiais, assim como o crescimento das amostras. No capítulo 2 expomos os princípios básicos das técnicas utilizadas para caracterizar as amostras. No capítulo 3 apresentamos os resultados da caracterização de amostras cúbicas de GaN dopadas com carbono. No capítulo 4 descrevemos os resultados obtidos com as ligas de InGaN, tanto as crescidas sobre substratos de GaAs quanto sobre substratos de SiC, analisando suas propriedades estruturais por difração de raios-X e medidas de micro-Raman. No capítulo 5 continuamos com o estudo destas amostras, focalizando nossa discussão nos resultados obtidos com as técnicas óticas de fotoluminescência e fotoluminescência de excitação. Finalmente, no capítulo 6 daremos as conclusões deste trabalho.

Algumas das propriedades importantes dos nitretos cúbicos do grupo III, e dos substratos comumente usados, estão mostrados na tabela 1.2. Estes materiais têm *gap* direto. As amostras estudadas nesta tese foram crescidas sobre substratos de arseneto de gálio GaAs (001) e carbeto de silício β -SiC (001). Desde que o GaAs é um composto semiconductor que é usado na indústria, mais comercial e com preços razoáveis, este substrato é preferido para crescer GaN e InGaN.

Tabela 1.1 Características físicas dos elementos usados nesta tese [Fluck92].

	Configuração Eletrônica	Raio atômico (Å)	Raio Covalente (Å)	Eletro-negatividade
Gálio	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	1,81	1,26	1,81
Nitrogênio	[He]2s ² 2p ³	0,75	0,70	3,04
Índio	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ¹	1,56	1,44	1,78
Carbono	[He]2s ² 2p ²	0,67	0,77	2,55

Tabela 1.2 Propriedades físicas dos nitretos do grupo III (T= 300 K).

	Parâmetro de Rede (Å)	Energia do gap (eV)	ω_{TO} (cm ⁻¹)	ω_{LO} (cm ⁻¹)	C₁₁ x10¹¹ (dinas/cm²)	C₁₂ x10¹¹ (dinas/cm²)
GaAs	5,653 ⁽¹⁾	1,442 ⁽⁵⁾	296 ⁽⁹⁾	366 ⁽⁹⁾	11,9 ⁽¹¹⁾	5,4 ⁽¹¹⁾
β-SiC	4,359 ⁽²⁾	2,300 ⁽⁶⁾	796 ⁽⁶⁾	972 ⁽⁶⁾		
c-GaN	4,520 ⁽³⁾	3,205 ⁽⁷⁾	555 ⁽¹⁰⁾	740 ⁽¹⁰⁾	26,4 ⁽²⁾	11,9 ⁽²⁾
c-InN	4,970 ⁽⁴⁾	0,9 ⁽⁸⁾	457 ⁽⁴⁾	580 ⁽⁴⁾	17,2 ⁽²⁾	13,9 ⁽²⁾

- ⁽¹⁾ [Pierron67]
⁽²⁾ [Sherwin91]
⁽³⁾ [Powell93]
⁽⁴⁾ [Tabata99a]
⁽⁵⁾ [Sell74]
⁽⁶⁾ [Harris95]
⁽⁷⁾ [As97]
⁽⁸⁾ [Davydov02]
⁽⁹⁾ [Brodsky90]
⁽¹⁰⁾ [Siegler95]
⁽¹¹⁾ [Handbook98]

Existem dois principais fatores que afetam as propriedades dos filmes heteroepitaxiais, estes são: o descasamento do parâmetro de rede entre o substrato/filme e a expansão térmica. O descasamento do parâmetro de rede (ε) é definido como:

$$\varepsilon = \frac{a_{substrato} - a_{filme}}{a_{substrato}} \quad (1.1)$$

Como o parâmetro de rede a 300 K do GaAs é 5,6530 Å [Pierron67] e o do GaN é 4,520 Å [Powell93], o descasamento entre estes dois compostos é $\approx 20\%$. No caso do c-GaN sobre o SiC, que tem parâmetro de rede a 300 K 4,359 Å [Sherwin91] o descasamento é por volta de $\approx 3,6\%$. Em todo caso, ambos substratos não são ideais para crescimentos epitaxiais, mas o SiC é preferido, pois produz menor quantidade de imperfeições no filme. No que segue na tese, sempre que escrevermos GaN estaremos nos referindo à estrutura metaestável c-GaN, e para SiC estaremos pensando em β -SiC (ou 3C-SiC, como às vezes chamado na literatura).

1.1 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR (MBE)

1.1.1 Introdução

Epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy - MBE*), é uma sofisticada técnica de deposição em ultra alto vácuo utilizada para o crescimento de Arseneto de Gálio (GaAs), assim como também outros materiais do grupo III-V como o Nitreto de Gálio (GaN), do grupo II-VI (ZnSe), do grupo IV-VI e do grupo IV-IV.

Dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos de alto desempenho normalmente são constituídos por complexas camadas semicondutoras. Em MBE, os átomos vindos da célula de efusão atingem o substrato através de uma atmosfera da ordem de 10^{-10} mbar, conferindo uma alta pureza às camadas. O substrato, (em geral GaAs orientado na direção 001), é mantido a alta temperatura, de forma que os átomos vindos das células de efusão possam ser distribuídos livremente sobre a superfície do substrato, obtendo camadas com alta qualidade cristalina. Através de

obturadores de feixe (*shutters*) e de um preciso controle da temperatura das células de efusão (que contêm os elementos a serem depositados), diversas composições e níveis de dopagem podem ser obtidos. Além disto, as espessuras podem ser controladas com resolução de uma camada atômica. Maiores detalhes sobre o MBE podem ser encontrados, por exemplo, em [Herman88].

1.1.2 Descrição da Máquina de Crescimento por MBE

Todas as amostras foram crescidas numa máquina RIBER 32 *system*, equipada com uma fonte de plasma ativado por rádio-freqüência *Oxford Applied Research CARS 25 rf*. Este equipamento possui duas câmaras de ultra alto vácuo, uma câmara de entrada e saída (*load lock*) e uma câmara de crescimento, separadas entre si por válvulas gaveta. Todas as câmaras possuem bombas turbo moleculares, sendo que a câmara de crescimento é equipada adicionalmente com uma bomba iônica. A figura 1.2 mostra um esquema da câmara de crescimento. A máquina MBE está equipada com seis diferentes fontes, as quais são usadas para a evaporação do gálio (Ga), arsênio (As), magnésio (Mg), silício (Si), índio (In) e alumínio (Al). Estes elementos são colocados em cadinhos de PBN (*Pyrolytic Boron Nitride*) e suas respectivas temperaturas são medidas por termopares fixados no fundo dos cadinhos. Estes elementos são 99,9999 % puros (qualidade 6N).

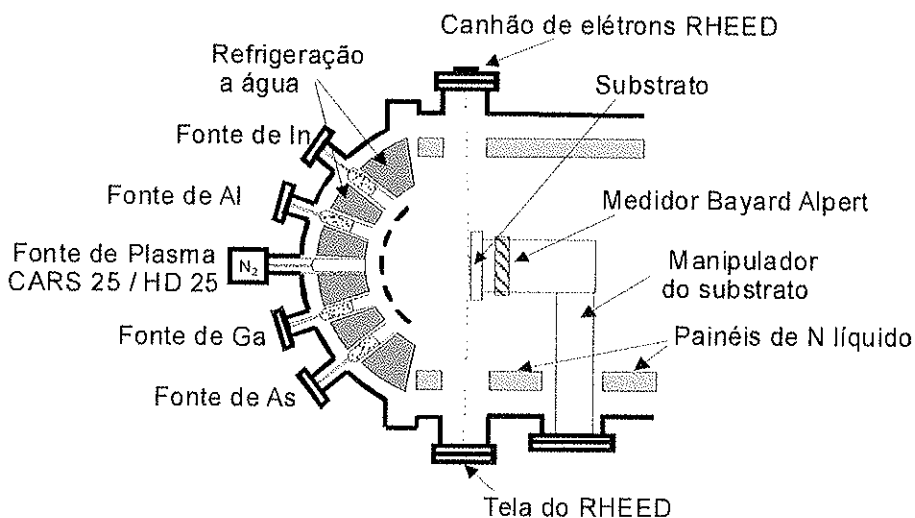


Figura 1.2 Sistema de crescimento por Epitaxia de Feixe Molecular (MBE).

O nitrogênio molecular (N_2) é dissociado pela fonte de plasma, que opera por radiofrequência de 13,56 MHz e com uma potência aproximada de 500 W. As células de efusão são dispostas com uma inclinação entre 5 e 32 graus em relação ao plano horizontal.

Um painel criogênico preenchido com N_2 líquido envolve a região de crescimento e minimiza a concentração de impurezas no gás residual durante o crescimento. As células de efusão estão direcionadas de tal forma que ocorre uma incidência homogênea de átomos sobre o substrato. Para melhorar a uniformidade na deposição do filme, o porta-substrato pode ser girado. Com ajuda de um medidor de pressão *Bayard-Alper* localizado na parte posterior do porta-substrato é possível medir a pressão equivalente do feixe de átomos, (*BEP - Beam Equivalent Pressure*), que é proporcional ao fluxo de átomos provenientes de uma dada célula que é fundamental para a sua calibração.

A difração de elétrons de alta energia (*RHEED - Reflection High Energy Electron Diffraction*) é uma importante técnica de análise em MBE. O feixe de elétrons de alta energia é acelerado por 10-20 KeV e incide diretamente sobre a amostra com um ângulo rasante (menos de dois graus). Este feixe interage com a superfície da amostra e incide em uma tela fluorescente na qual pode-se observar um padrão de difração. Este padrão é uma superposição das contribuições dos elétrons que foram refletidos pelas regiões planas da amostra e daqueles que foram transmitidos através das estruturas tridimensionais (ilhas) sobre a superfície. Este padrão de difração nos dá informação sobre a simetria e periodicidade dos átomos presentes na superfície da amostra.

As regiões mais importantes no crescimento por MBE estão situadas perto da superfície do substrato e na superfície do mesmo. Nestas regiões ocorrem uma série de processos dentre os quais os mais importantes são [Herman88]:

- Adsorção dos átomos ou moléculas que atingem a superfície do substrato.
- Migração na superfície e dissociação das moléculas adsorvidas.
- Incorporação dos átomos constituintes na rede cristalina do substrato ou na camada epitaxial já crescida.
- Desorção térmica das espécies não incorporadas na rede cristalina.

A figura 1.3 mostra esquematicamente estes processos.

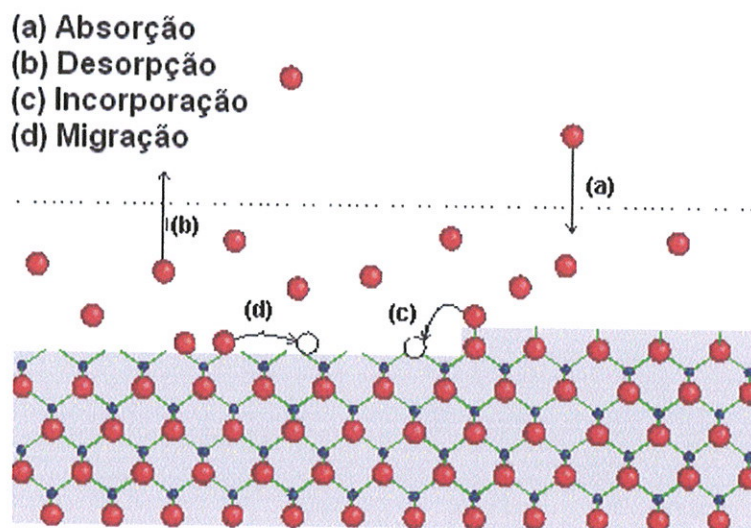


Figura 1.3 Esquema da cinética na superfície do substrato. As áreas em escuro indicam os átomos que já pertencem ao cristal.

Os processos que ocorrem na superfície durante o crescimento por MBE são caracterizados por um conjunto de parâmetros cinéticos relevantes os quais explicam qualitativamente todo o processo. A quantidade de material que atinge a superfície é caracterizada pelo fluxo de átomos, expresso como o número de átomos que atingem uma unidade de área da superfície por segundo. Estes átomos terão, geralmente, uma distribuição de energia relacionada à temperatura de suas células de origem. Os átomos que atingem a superfície devem trocar energia com os átomos do substrato, podendo ser re-evaporados ou incorporados ao cristal.

1.1.3 Crescimento de GaN

Neste ponto, vamos fazer uma descrição breve dos procedimentos usados para o crescimento de amostras de GaN por MBE. Estes procedimentos podem ser divididos em três etapas, sendo que alguns itens em cada uma destas etapas são decorrentes da experiência dos “crescedores”.

As três etapas fundamentais são:

- Crescimento da camada buffer de GaAs sobre substratos de GaAs orientados na direção (001) e a calibração da temperatura do substrato.
- Nucleação do GaN sobre a camada buffer de GaAs anteriormente crescida.
- Crescimento estequiométrico (ou com excesso de Ga) do GaN.

1.1.3.1 Camada *Buffer* de GaAs

O crescimento de uma camada *buffer* é necessário para obter uma superfície lisa e de boa qualidade cristalina sobre a qual será crescida o GaN. Não entraremos aqui em detalhes sobre esta etapa uma vez que o crescimento de GaAs está muito bem documentado na literatura. Amostras de GaAs de muito boa qualidade são atualmente crescidas por MBE no IFUSP. Detalhes do crescimento de GaAs podem ser encontrados, por exemplo, na dissertação de mestrado de A. L. Sperandio [Sperandio98] desenvolvida no IFUSP. Cabe ressaltar que como parte do meu estágio na Universidade de Paderborn (Alemanha), eu cresci várias amostras de GaAs, tanto não dopadas como dopadas com carbono. Este foi um treinamento inicial para o posterior crescimento de GaN cúbico.

1.1.3.2 Nucleação do GaN

Para conseguir uma amostra de GaN com a melhor qualidade possível, a temperatura do substrato (T_s) durante a nucleação deve ser baixa em relação à temperatura do crescimento normal. Isto produz pequena quantidade de defeitos estruturais e um crescimento epitaxial de camadas bidimensionais. Esta etapa é o alicerce do crescimento do GaN. Há três razões pelas quais se faz necessária a realização desta etapa à baixa temperatura [Schöttker99]:

- Para começar com uma superfície de GaAs que possua uma boa qualidade cristalina.
- Para prevenir a deterioração da superfície de GaAs durante o incremento de temperatura para o crescimento normal de GaN.
- Para cobrir a interface GaAs-GaN o mais rapidamente possível e assim evitar a difusão de nitrogênio dentro do substrato e prevenir que se produzam espécies reativas com o nitrogênio.

Esta etapa é a mais importante no crescimento do GaN, e por esta razão deve-se ter o maior cuidado para manter todos os parâmetros sob controle. A temperatura do substrato deve ser mantida em ≈ 600 °C e a razão entre os fluxos de nitrogênio em ≈ 4 . Durante aproximadamente seis minutos se deixa crescer (nuclear) o GaN (sob controle através do padrão do RHEED), de modo a obter-se de 10 a 15 camadas de GaN. Depois deste tempo de nucleação são fechados todos os obturadores e se eleva a temperatura do substrato e da célula de Ga a valores finais que serão usados para crescer o GaN. Uma interrupção de cinco minutos é necessária para estabilizar as temperaturas.

1.1.3.3 Crescimento do GaN

Dando seqüência, depois de cinco minutos são abertos novamente os obturadores de Ga e N para o crescimento do GaN, sob as condições de temperaturas descritas anteriormente. Depois de mais ou menos quinze minutos de crescimento, ajustamos pela ultima vez a T_{Ga} e a T_N . Este ajuste final é realizado a partir do diagrama de fase da figura 1.4, construído por Schikora e colaboradores para o GaN cúbico [Schikora96]. Como pode ser visto nesta figura, temos uma estreita margem representada pela linha azul, onde pode ser obtido um GaN cúbico de boa qualidade. Na região acima desta linha teremos a tendência à formação da fase hexagonal de GaN e por abaixo desta teremos a formação de aglomerados de gálio. Por exemplo, para uma temperatura de 720 °C a razão entre o fluxo de N e o fluxo de Ga deverá ser por volta de $\approx 0,18$. Sob estas condições o crescimento será estequiométrico.

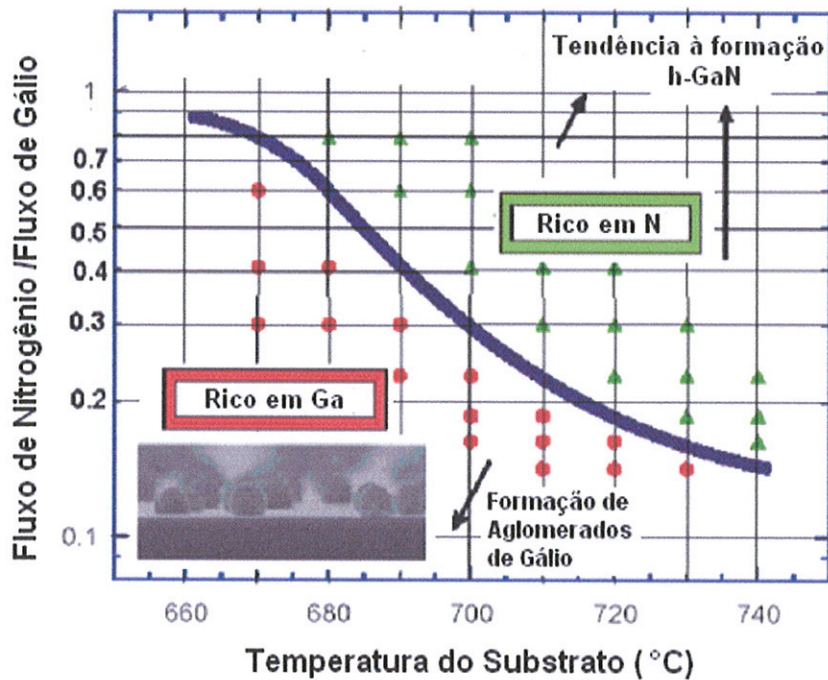


Figura 1.4 Diagrama de reconstrução de fase para o GaN cúbico. A linha sólida em azul representa a faixa na qual o GaN pode ser crescido em condições estequiométricas produzindo amostras cúbicas de GaN de boa qualidade. Acima desta linha o h-GaN é favorecido, enquanto que abaixo dela, as formações de aglomerados de Ga são favorecidas [Schikora96].

Os valores de temperaturas usados neste item, são relativos, pois previamente cada célula de efusão deverá ser calibrada. Por exemplo, para cada temperatura da célula de Ga teremos certa quantidade de átomos evaporados que estarão atingindo o substrato; mas este número de átomos estará relacionado à quantidade de material contido dentro da célula. Se a célula está cheia haverá mais átomos evaporados que quando a célula esteja pela metade (mesmo que a temperatura da célula seja a mesma). Então se faz necessária a calibração.

1.1.4 Crescimento do GaN Dopado com Carbono em Condições Estequiométricas

O carbono (C) se apresenta como alternativa de dopante tipo-p, substituindo preferencialmente o N (como aceitador) em função das similaridades entre os raios atômicos e eletronegatividade do C e do N [Mireles98, Boguslawski97]. Experiências recentes no crescimento de GaN cúbico dopado com carbono confirmaram a viabilidade deste elemento como dopante tipo-p [As01a, As01b, Köhler01], conseguindo concentrações de buracos da ordem $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (mobilidades da ordem de $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Este valor da concentração é uma ordem de grandeza maior que os valores obtidos para dopagem com Mg.

O carbono para a dopagem é obtido através da evaporação de uma barra de grafite submetida a alta tensão (1-2 KV). Um feixe de elétrons de alta energia (*e-beam*) atinge a grafite e evaporam átomos de carbono. O fluxo de carbono é calibrado externamente através do crescimento de amostras de GaAs dopadas com esta fonte. O carbono atua como um aceitador raso ($E_A=27 \text{ meV}$) quando este é incorporado no sítio do As. À temperatura ambiente todos os estados rasos introduzidos pelos átomos de C estão ionizados, pelo que a medida elétrica nos fornece uma excelente estimativa sobre a quantidade de aceitadores incorporados no GaAs. Para aplicar esta calibração também para o crescimento de GaN, temos que supor que a quantidade de carbono que se incorpora no GaAs (para obter GaAs:C) é a mesma que se incorpora, substituindo o N, no GaN (obtendo GaN:C). De fato medidas *SIMS* (*Secondary Ions Mass Spectroscopy*) realizadas sobre uma amostra de GaN:C comprovaram que a quantidade de carbono incorporada nesta, esteve em concordância com a estimativa feita através do GaAs. Para poder determinar o fluxo de carbono em função da potência da célula de carbono, deve-se medir a concentração de buracos (e as mobilidades) de diversas amostras de GaAs:C crescidas com diferentes potências da fonte de carbono. Na página 60 do livro de D. C. Look [Look88] há um diagrama onde podem ser encontrados diferentes valores das mobilidades de buracos em função do fator de compensação. Para explicar o termo compensação podemos usar um exemplo. Mesmo que o carbono tenha preferência para ocupar o sítio do As, pode acontecer que ocupe também o sítio do Ga, onde atua como doador, gerando autocompensação. Assim, dependendo do fluxo de carbono podemos ter uma menor ou maior compensação

(ver [Look88]). Com estas informações e com o valor do fluxo de Ga usado no crescimento das amostras, podemos obter o fluxo da fonte de carbono em função da potência, através da equação:

$$F_c = pN_{comp} \frac{F_{Ga}}{N_{GaAs}^{Ga}} \quad (1.2)$$

Onde p é a concentração de buracos, N_{comp} é o fator de compensação, F_{Ga} é o fluxo de Ga com que foram crescidas as amostras e N_{GaAs}^{Ga} é a concentração de átomos de Ga no GaAs ($2,214 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$).

A figura 1. 5 mostra um gráfico da dependência entre a potência da fonte de carbono e o fluxo.

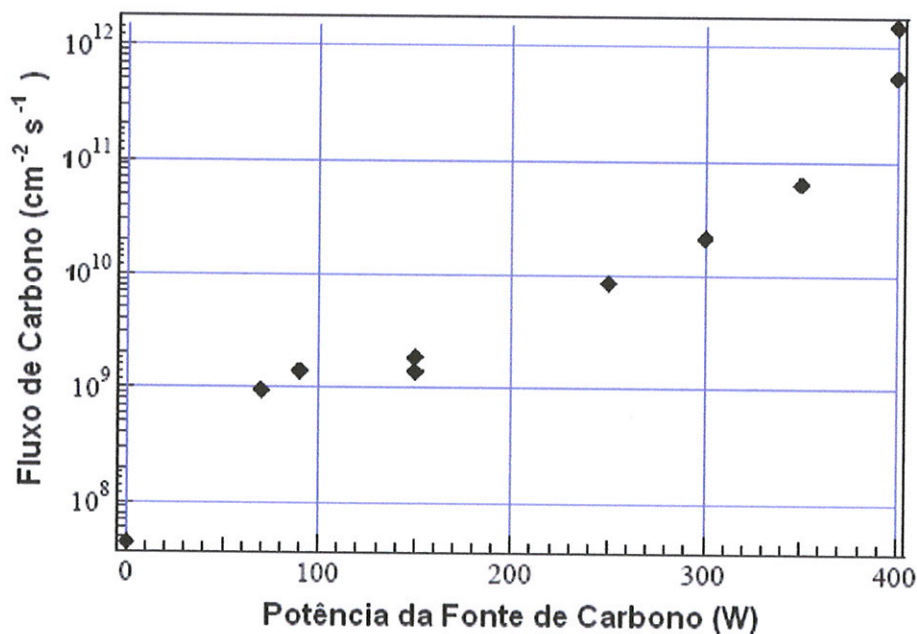


Figura 1.5 Calibração da fonte de carbono.

Amostras de GaN não dopadas e dopadas com carbono (GaN:C) foram crescidas em condições estequiométricas usando diferentes fluxos de carbono. A tabela 1.3 mostra estas amostras, onde a concentração de carbono [C] foi estimada

a partir do fluxo de carbono (ver figura 1.5), lembrando que também é necessário conhecer o fluxo do Ga com que foram crescidas as amostras de GaN:C. Sabendo a razão entre o fluxo de C e o fluxo de Ga e que em um cm^3 de GaN há $4,33 \times 10^{22}$ átomos de Ga, podemos estimar a quantidade de átomos de carbono incorporados nas amostras.

Tabela 1.3 Parâmetros das amostras de GaN e GaN:C crescidas em condições estequiométricas. O valor da concentração de buracos foi calculado a partir da potência da fonte de carbono, (P_C). [C] é a concentração de carbono como descrito no texto.

Amostra		Espessura (nm)	P_C (W)	[C] (cm^{-3})
N1	460	185	0	-
N2	573	659	0	-
N3	603	631	0	-
B	548	1030	70	$2,0 \times 10^{17}$
C	550	1035	90	$2,5 \times 10^{17}$
D	585	1121	150	$4,0 \times 10^{17}$
E	535	728	200	$8,0 \times 10^{17}$
F	843	676	280	$3,0 \times 10^{18}$
G	569	677	350	$1,5 \times 10^{19}$

1.1.5 Crescimento do GaN Dopado com Carbono em Condições de Excesso de Gálio

Sob condições de crescimento com excesso de Ga, o C seria forçado preferencialmente a se incorporar no lugar do N, atuando como aceitador. Esta idéia é baseada nos resultados de Seager e colaboradores [Seager02], que mostraram que em amostras hexagonais de GaN intencionalmente dopadas com silício (Si) contendo várias concentrações de C, a maior parte do C se situa no lugar do N. Várias amostras de GaN dopadas com carbono sob condições de excesso de Ga foram crescidas, mas só focalizaremos a mais relevante delas. Detalhe desta amostra se encontra na tabela 1.4. O esquema das amostras de GaN:C por camadas está mostrado na figura 1.6.

Tabela 1.4 Amostra cúbica de GaN dopada com carbono crescida em condições de excesso de Ga

Amostra	Espessura (nm)	P _c (W)	[C] (cm ⁻³)
GNCD880	750	220	6,6x10 ²⁰

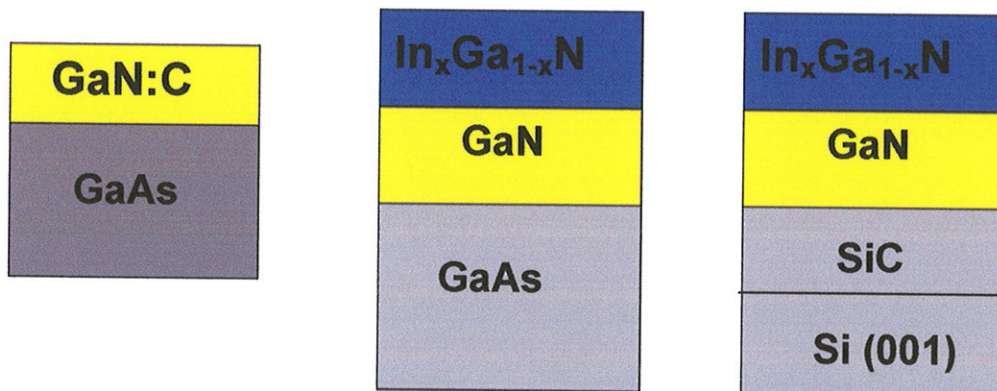


Figura 1.6 Esquema por camadas das amostras estudadas nesta tese.

1.1.6 Amostras de InGaN/GaN/GaAs e InGaN/GaN/SiC

Heteroestruturas de InGaN/GaN foram crescidas por MBE sobre substratos de GaAs e SiC na direção cristalográfica (001). A camada buffer de GaN foi crescida nas condições descritas anteriormente com $T_s=720$ °C sob cuidadosas condições para garantir sua estequiometria. As camadas de InGaN foram depositadas a temperaturas mais baixas que o GaN (ver tabelas 1.5 e 1.6) e com uma “pressão de fundo” de nitrogênio de $\approx 1 \times 10^{-5}$ mbar. Durante o crescimento epitaxial da camada de InGaN, o fluxo de Ga foi reduzido quando comparado com o GaN e o fluxo de In foi ajustado de forma a ter condições de crescimento ligeiramente com excesso de Ga. O crescimento de camadas de InGaN, apresenta sérias dificuldades. O Índio tem uma alta pressão de vapor, o que facilita a re-evaporação. A incorporação do In

depende fortemente da razão entre os fluxos do Ga/N, da razão entre os fluxos Ga/In e está fortemente correlacionada à temperatura do substrato [Fray00]. Assim, são muitas as variáveis a serem levadas em conta, e isto torna difícil o crescimento destas ligas. Nas tabelas 1.5 e 1.6 estão mostrados os parâmetros usados no crescimento da liga de InGaN sobre substratos de GaAs e sobre substratos de SiC. O conteúdo de In foi calculado por medidas de difração de raios-X. A tabela 1.7 mostra as espessuras medidas para a camada da liga de InGaN e para a camada *buffer* de GaN. A figura 1.6 é representativa da arquitetura das amostras.

Tabela 1.5 Parâmetros de crescimento das amostras de InGaN crescidas sobre substratos de GaAs.

Amostra		T _{Ga} (°C)	Fluxo de Ga (cm ⁻² s ⁻¹)	T _{In} (°C)	Fluxo de In (cm ⁻² s ⁻¹)	T _s (°C)
A5	922	785	3,5x10 ¹³	635	1,5x10 ¹⁴	630
A4	892	790	3,5x10 ¹³	635	1,5x10 ¹⁴	630
A3	886	790	3,5x10 ¹³	635	1,5x10 ¹⁴	630
A2	868	796	4,1x10 ¹³	635	1,5x10 ¹⁴	630
A1	902	790	3,5x10 ¹³	647	2,2x10 ¹⁴	650

Tabela 1.6 Parâmetros de crescimento das amostras de InGaN crescidas sobre substratos de SiC. *BEP* (*Beam equivalent pressure*) é a pressão equivalente do feixe de átomos medido em mbar.

Amostra		T _{Ga} (°C)	<i>BEP</i> do Ga (mbar)	T _{In} (°C)	<i>BEP</i> do In (mbar)	T _s (°C)
B5	1149	784	1,22x10 ⁻⁸	630	4,20x10 ⁻⁸	600
B4	1154	791	1,40x10 ⁻⁸	634,5	4,00x10 ⁻⁸	620
B3	1140	792	1,40x10 ⁻⁸	647	7,00x10 ⁻⁸	620
B2	1098	801	2,14x10 ⁻⁸	645	5,64x10 ⁻⁸	620
B1	1091	801	2,14x10 ⁻⁸	645	5,64x10 ⁻⁸	630

Tabela 1.7 Espessuras das camadas de InGaN e camada *buffer* de GaN das amostras em estudo.

Amostra		Espessura In _x Ga _{1-x} N (nm)	Espessura Buffer GaN (nm)
A5	922	132	823
A4	892	125	695
A3	886	125	725
A2	868	153	615
A1	902	100	625
B5	1149	55	540
B4	1154	51	538
B3	1140	40	390
B2	1098	40	439
B1	1091	40	525

No que segue desta tese, vamos nos referir às amostras de InGaN como A1,etc ou B1, etc. As informações contidas neste capítulo serão usadas nos próximos capítulos.

No próximo capítulo, estudaremos a técnicas que foram utilizadas para caracterizar as nossas amostras, começando pela difração de raios-X de alta resolução (XRD), seguido da técnica de fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE), espectroscopia Raman e terminando com a caracterização elétrica (medidas Hall).

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

Neste capítulo descreveremos as técnicas experimentais que utilizamos para caracterizar as estruturas crescidas, que foram descritas no capítulo anterior. Estas técnicas foram: Difração de raios-X e técnicas ópticas, cujos princípios básicos e instrumentais são descritos a seguir.

2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE ALTA RESOLUÇÃO (HRXRD)

Difração de raios-X de alta resolução (HRXRD) é uma ferramenta não destrutiva, *ex-situ*, para pesquisar propriedades de camadas epitaxiais e heteroestruturas. A informação obtida da difração nos dá uma idéia sobre a composição, a qualidade cristalina, o estado de tensão (tensão compressiva e tensão extensiva), etc.

As distâncias interatômicas numa rede periódica e o comprimento de onda dos raios-X são da mesma ordem de magnitude. Como consequência é possível usá-los para determinar estas distâncias. A expressão para a difração dos raios-X pode ser escrita como

$$2d_{hkl}\sin\theta_B = n\lambda \quad (\text{Lei de Bragg}) \quad (2.1)$$

Onde d_{hkl} é a distância entre planos com índices de Miller hkl e θ_B é o correspondente ângulo de Bragg. Esta equação segue a teoria cinemática da difração e negligencia o índice de refração da matéria (o que gera pequenos desvios no ângulo de refração). Para o caso de cristais com simetria cúbica e parâmetro de rede a_0 , a distância entre dois planos consecutivos é dada por

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.2)$$

2.1.1 Arranjo Experimental

As medidas estruturais por raios-X foram desenvolvidas em um Difratômetro *Philips X'pert Materials Research*. Um esquema deste equipamento é mostrado na figura 2.1.

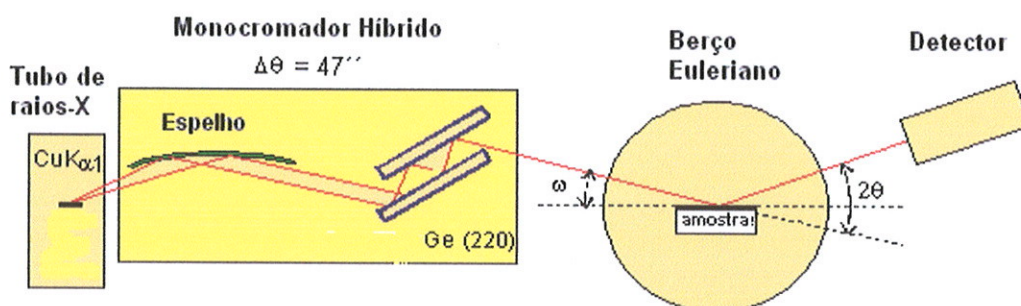


Figura 2.1 Difratômetro de raios-X como descrito no texto.

Os principais componentes do difratômetro são o tubo de raios-X com um fino ânodo de cobre (*CuLFF - Cooper Line Fine Focus*), o monocromador híbrido (*HM-Hybrid Monocromator*), o goniômetro com um berço tipo Euleriano e um detector. O HM consiste de um espelho parabólico que tem a função de transformar o feixe dos raios-X divergentes, provenientes do tubo de raios-X, em um feixe quase paralelo que posteriormente entra em um canal de cristal de germânio (Ge) onde é refletido várias vezes e somente emerge o feixe na direção (220) do Ge. Este cristal de Ge remove do feixe a componente $K\alpha_2$ do cobre. Os raios-X que emergem do monocromador têm uma divergência de 47 arcsec. O berço Euleriano tem a vantagem de tornar independentes do ângulo de incidência (ω), o ângulo de difração (2θ) e os ângulos de rotação no plano da amostra e o ângulo de rotação perpendicular ao plano horizontal da amostra. Medidas típicas usam uma fenda de (1/16)" no detector.

Dois diferentes tipos de varredura (*scan*) são usados para a caracterização das amostras: varredura- ω (ω -*scan* ou *rocking curve- RC*) e a varredura ω - 2θ (ω - 2θ *scan*). No RC o detector permanece fixo e a amostra é girada; a expansão angular

fornece informação sobre o paralelismo dos grãos na superfície, dando informação sobre a qualidade cristalina da superfície da amostra. A varredura ω - 2θ determina o espaçamento entre planos cristalinos paralelos à superfície da amostra (i.e., perpendiculares à direção de crescimento). Um alargamento da linha de difração ocorre quando estes planos têm uma distribuição de distâncias interplanares. Isto pode ocorrer quando há relaxação não homogênea da tensão (em filmes tensionados como os nossos), quando há uma grande quantidade de defeitos que distorcem a rede cristalina, ou quando o filme é policristalino e a dimensão dos cristais é muito pequena. Nos nossos filmes a última alternativa é descartada. Portanto, a largura do pico de raios-X na varredura ω - 2θ fornece uma medida da qualidade cristalina (defeitos). A varredura ω - 2θ também é usada para obter informação sobre a pureza da fase cristalina. Por exemplo uma varredura ω - 2θ na direção do plano cristalográfico (002) pode mostrar a presença de inclusões hexagonais na amostra (para $\omega \cong 17^\circ$). A combinação das diferentes varreduras ω - 2θ ligeiramente deslocadas na direção ω , resulta num mapa. Este método de varredura é conhecido como o Mapa no Espaço Recíproco (*Reciprocal Space Mapping - RSM*) e resulta num mapa bi-dimensional de intensidades. Deste RMS é possível conseguir a posição exata da reflexão máxima e informações adicionais sobre as expansões nas diferentes direções cristalográficas.

2.1.2 Lei de Vegard

Supomos que uma liga ternária de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ é depositada sobre uma camada *buffer* de GaN. A liga é composta dos binários InN e GaN. Se assumirmos que há uma relação linear entre os parâmetros de rede da liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (totalmente relaxada), os parâmetros de rede dos binários InN e GaN e o conteúdo de Índio (x) podemos obter o parâmetro de rede da liga $a(x)$ (lei de Vegard [Vegard 21]) expressa na seguinte forma:

$$a(x) = xa_{\text{InN}} + (1-x)a_{\text{GaN}} \quad (2.3)$$

onde a_{InN} e a_{GaN} são os parâmetros de rede do InN e do GaN respectivamente.

Com $a_{\text{InN}} = 4,97 \text{ \AA}$ e $a_{\text{GaN}} = 4,52 \text{ \AA}$ podemos reescrever a lei de Vegard na forma

$$a(x) = 0,45x + 4,52 \quad (\text{em \AA}). \quad (2.4)$$

2.1.3 Tensão Biaxial

Por causa do descasamento que existe entre os parâmetros de rede do GaN com o InGaN, pode acontecer que a camada de InGaN cresça: (i) pseudomorficamente (totalmente tensionada, com o parâmetro de rede, no plano, do GaN), (ii) parcialmente tensionada (ou parcialmente relaxada), com parâmetro de rede da liga paralelo a superfície (a_{\parallel}) maior que do GaN porém menor que o parâmetro de rede da liga totalmente relaxada, $a(x)$, que segue a lei de Vegard, e (iii) completamente relaxada.

Para saber qual é a condição em que se encontram as nossas amostras, é preciso realizar medidas de difração por raios-X, tanto a varredura ω - 2θ quanto o RSM. Com a varredura ω - 2θ podemos obter o parâmetro de rede da liga (usando eq. 2.1) na direção perpendicular ao plano da amostra (a_{\perp}). Se o filme estiver totalmente tensionado, este valor corresponderia ao $a_{\perp} > a_{\parallel} = a_{\text{GaN}}$. No caso oposto (filme totalmente relaxado) $a_{\perp} = a_{\parallel} > a_{\text{GaN}}$. Estas situações estão ilustradas na figura 2.2.

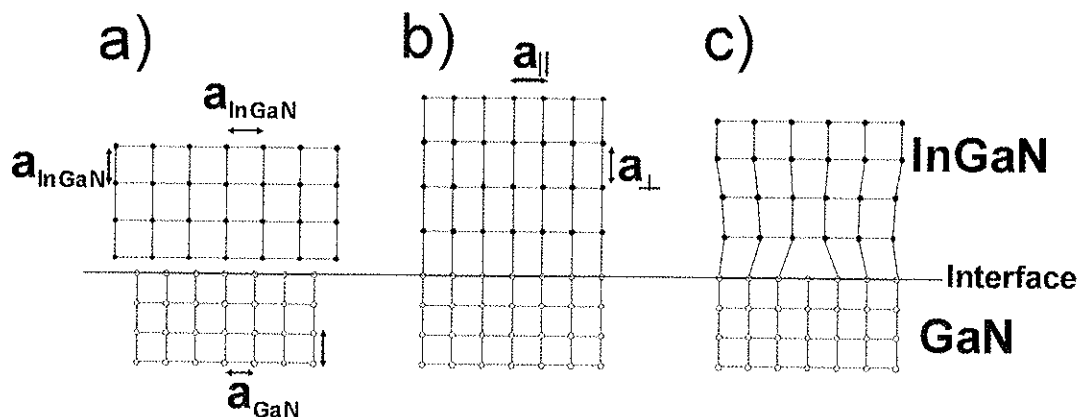


Figura 2.2 Figura esquemática da origem da tensão compressiva biaxial. **a)** Parâmetros de rede da camada *buffer* de GaN e da liga de InGaN antes do crescimento. **b)** Crescimento pseudomórfico do filme sobre o GaN. **c)** Crescimento do filme depois do relaxamento com criação de deslocamentos (*dislocations*).

Os picos observados no espectro na varredura ω - 2θ não dão informação sobre $a_{||}$. Por esta razão não podemos usá-los para determinar o estado de tensão do filme (total ou parcialmente tensionado ou totalmente relaxado). Assim sendo, não podemos aplicar a lei de Vegard ao valor de a_{\perp} obtido nesta medida para determinar a fração molar de In na liga (x) sem saber antes o estado de tensão do filme, pois esta lei somente se aplica para camadas totalmente relaxadas. Para suprir esta falta de informação é preciso fazer o mapa do espaço recíproco (RSM). Como exemplo, este tipo de mapa está ilustrado na figura 2.3.

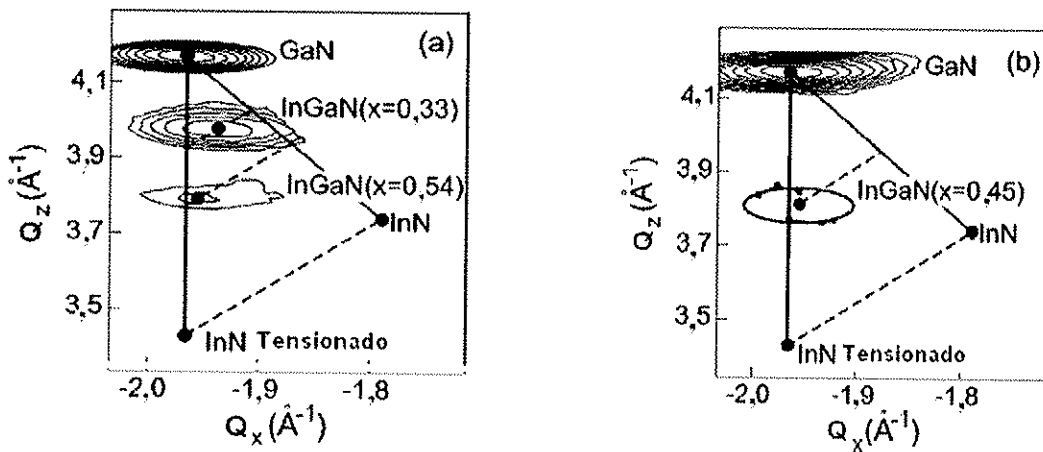


Figura 2.3 Mapa do espaço recíproco (RSM) de duas amostras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. a) Amostra com separação de fase. Uma fase totalmente tensionada ($x=0,54$) e outra parcialmente relaxada ($x=0,33$). b) Amostra com uma única fase ($x=0,45$) totalmente tensionada.

Se a reflexão cai sobre a reta sólida vertical que une a reflexão do GaN e a reflexão do InN tensionado, nosso filme estará totalmente tensionado (com $a_{||}=a_{\text{GaN}}$). Se a reflexão cai sobre a reta sólida oblíqua que une as reflexões do GaN e do InN (totalmente relaxado), nosso filme estará totalmente relaxado. Qualquer outra reflexão intermediária entre estas duas possibilidades, o filme estará parcialmente tensionado. Para determinar o parâmetro de rede do filme, tomamos as coordenadas (no espaço recíproco) das reflexões (Q_x e Q_z) e usamos as equações:

$$a_{\parallel} = \frac{2\pi\sqrt{2}}{Q_x} \quad e \quad a_{\perp} = \frac{6\pi}{Q_z} \quad (2.5)$$

onde o a_{\perp} deve ser o mesmo valor daquele obtido pela lei de Bragg usando a varredura $\omega-2\theta$. Neste gráfico, valores que estão deslocados na vertical correspondem a valores diferentes de x da camada de liga e a aparição de mais de uma destas regiões, como na parte esquerda da figura 2.3, indica separação de fases com segregação de In. Deslocamentos à direita da linha vertical indicam relaxação da tensão, que é total quando a imagem encosta na linha inclinada que une o InN relaxado com o GaN.

O cálculo do conteúdo de índio (x), é um pouco mais complicado, onde precisa ser levada em conta a tensão. O procedimento seguido pode ser visto na figura 2.3. As linhas tracejadas inclinadas (paralela à linha tracejada que une o InN tensionado com o InN relaxado), que partem do ponto experimental no mapa, intersectam a linha sólida inclinada, que une o InN relaxado com o GaN. Esta intersecção define o ponto em que estaria a medida experimental se o filme fosse totalmente relaxado. Os valores de Q_x e Q_z deste ponto extrapolado, permitem calcular o parâmetro de rede de equilíbrio da liga e pode ser usado na lei de Vegard para calcular o conteúdo de índio (x).

Como exemplo podemos ver a aplicação do RSM em duas amostras de InGaN crescidas sobre GaN onde foi usado como substrato o GaAs. O RSM ajuda a verificar se a amostra está crescida totalmente tensionada (reflexão sobre a linha sólida vertical, mesmo parâmetro de rede do GaN), parcialmente relaxada (reflexão entre a linha vertical sólida e a linha sólida oblíqua) ou totalmente relaxada (reflexão sobre a linha oblíqua sólida, parâmetro de rede do InN, com $a_{\text{InN}} > a_{\text{GaN}}$). Também nos ajuda a determinar o conteúdo de índio no InGaN e o parâmetro de rede da liga, como descrito anteriormente. Assim, na figura 2.3a podemos ver a existência de duas fases na liga ($x=0,33$ parcialmente tensionada e $x=0,54$ totalmente tensionada), e no caso da figura 2.3b, que não há separação de fase ($x=0,45$ totalmente tensionado). Recentemente, estudos teóricos efetuados por Teles e colaboradores, sugerem a ocorrência também de fases ordenadas no InGaN, para ligas totalmente tensionadas com $x \approx 0,50$ [Teles03, Teles04].

2.2 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A Fotoluminescência (*Photoluminescence*- PL) é uma técnica não destrutiva, que vem sendo empregada com grande eficiência na caracterização de estruturas e heteroestruturas semicondutoras. As informações obtidas através de PL permitem estudar a qualidade das heteroestruturas que serão utilizadas na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, além de fornecer informações úteis, para melhorar as condições de crescimento. Em geral, a amostra é excitada com fótons com energia maior que a energia do *gap*.

Para um cristal semiconductor não dopado, na temperatura do zero absoluto, a Banda de Valência (BV), está totalmente preenchida com elétrons, e a Banda de Condução (BC) totalmente vazia. Em temperaturas reais de medida ($T > 2$ K) ao incidir sobre o semiconductor um fóton com energia maior que a energia do *gap*, um elétron da BV, é promovido para a BC, deixando um estado de energia disponível na BV, criando-se assim um par elétron-buraco na rede do semiconductor. Após diversos processos de relaxação (colisões, interação elétron-fônon, etc) este par se recombina dando origem a um fóton que reflete as características óticas deste material. Este processo global é chamado de Fotoluminescência.

Os processos fundamentais presentes na fotoluminescência são:

- **Excitação.** Um fóton com energia maior que o *gap* incide sobre o semiconductor e é absorvido, provocando que um elétron da BV passe para a BC, deixando um buraco naquela.
- **Termalização.** Os pares elétron-buraco excitados relaxam para um estado de energia no fundo da BC (elétron) e no topo da BV (buraco). Esta relaxação intrabanda é feita através da interação de portadores elétron/buraco, portador-fônon e portador-impureza.
- **Recombinação.** Normalmente, após todos os processos de relaxação, o par elétron-buraco se aniquila dando origem a um fóton.

A figura 2.4 mostra esquematicamente os processos que poderiam ocorrer num cristal semiconductor. À continuação descreveremos brevemente os processos radiativos mais importantes.

Transição Banda-Banda (e, h)

Este processo é a típica transição interbanda que gera a fotoluminescência intrínseca. A emissão do fóton é resultado da recombinação direta entre um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência.

Transição de Éxciton Livre (X)

No caso de semicondutores de alta pureza o elétron, na BC, e o buraco, na BV, ligados por meio da interação do par elétron-buraco criado através do processo de excitação chama-se éxciton livre. A recombinação ótica deste par, resulta na PL uma linha extremamente localizada em energia, comumente chamada transição de éxciton livre (X). A presença desta linha no espectro de PL é um indicador de qualidade do material estudado.

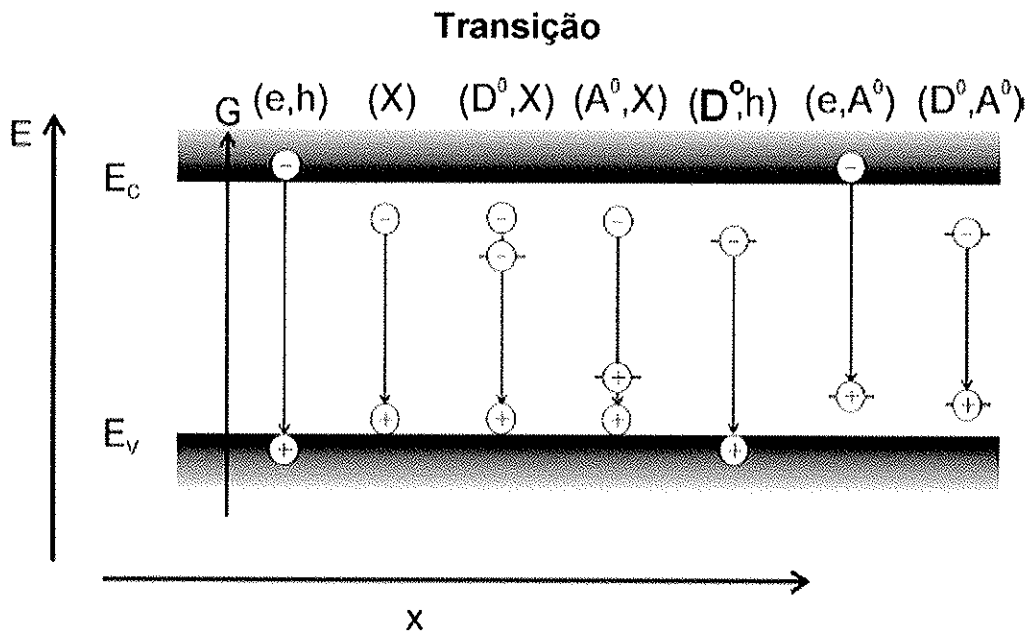


Figura 2.4 Diagrama esquemático das transições radiativas no semicondutor como descrito no texto.

Transição de Éxciton Ligado (D°,X) ou (A°,X)

Quando o éxciton livre se liga a uma dada impureza através do elétron ou buraco e se recombina nesse estado, chama-se esta transição de éxciton ligado. Normalmente a energia da linha oriunda desta transição é pouco menor do que da linha oriunda do éxciton livre.

Transição Banda-Impureza (e,A°) ou (D°,h)

Quando um elétron da BC se recombina diretamente para um nível de impureza dentro da banda chama-se esta transição de banda-impureza (e,A°). O equivalente pode ocorrer quando um elétron está ligado a um nível doador e partir de aí, se recombina com um buraco da BV. Neste caso a transição chama-se impureza-banda (D°,h).

Transição Doador-Aceitador (D°,A°)

Quando um elétron ligado a um nível doador se recombina com um buraco ligado a um nível aceitador, emitindo um fóton, esta transição óptica se chama Doador-Aceitador. Isto pode ocorrer em materiais intrínsecos ou dopados.

2.2.1 Arranjo Experimental

O arranjo experimental para medidas de PL está mostrado na figura 2.5. Neste sistema é possível fazer medidas com variação de temperatura (2,5 K - 300 K) e potência de excitação. Foi usado como fonte de excitação um laser de He-Cd, com comprimento de onda de 325 nm (3,81 eV) e com uma densidade de potência por volta de $2,54 \text{ W/cm}^2$. A luz do laser é focalizada através de espelhos e lentes sobre a amostra. O sinal de PL emitido pela amostra é coletado por intermédio de lentes, e introduzido em um monocromador com uma grade de difração de 1200 linhas/mm e amplificado por uma fotomultiplicadora de GaAs. Os dados são processados por um microcomputador. Para a experiência de PL com variação da potência são usados filtros de densidade neutra.

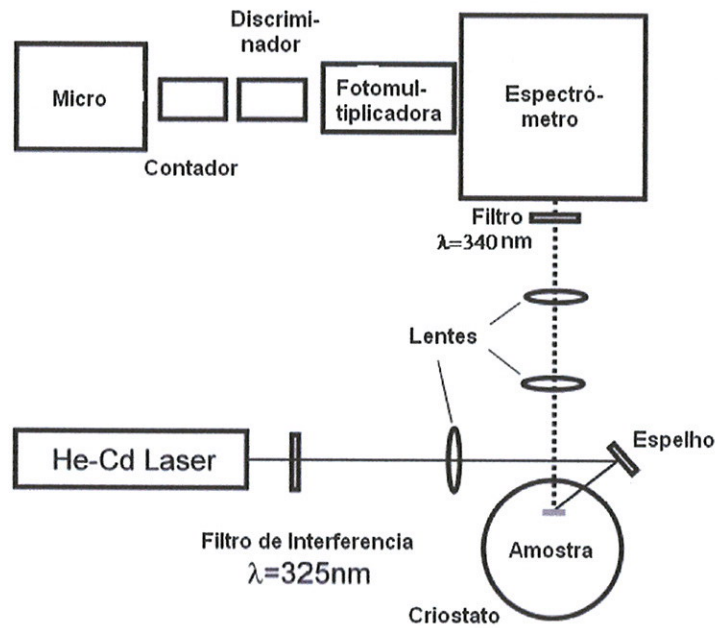


Figura 2.5 Arranjo experimental para experiências de fotoluminescência (PL).

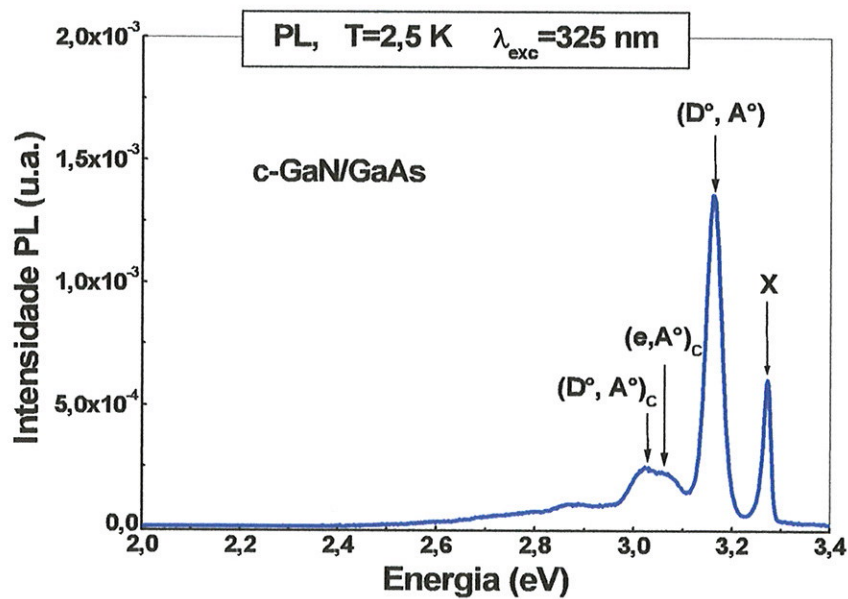


Figura 2.6 Espectro de PL de uma amostra de c-GaN/GaAs crescida por MBE. As setas indicam as principais transições desta amostra como indicado no texto.

A figura 2.6 mostra o espectro de PL de uma amostra cúbica de GaN crescida por MBE. São transições típicas: o éxciton livre (x), transição doador aceitador neutro (D°,A°) relacionado às impurezas intrínsecas do GaN, transição doador aceitador neutro mas relacionado à impureza de carbono (D°,A°)_c e a transição banda de valência ao nível aceitador da impureza de carbono (e,A°)_c. Na câmara de crescimento por MBE existe um vapor de carbono residual que se incorpora à amostra, mesmo que o crescimento do GaN seja intrínseco.

2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA DE EXCITAÇÃO (PLE)

A fotoluminescência de excitação (*Photoluminescence Excitation* - PLE) é uma técnica especialmente útil para obter perfis de absorção em filmes epitaxiais crescidos sobre substratos opacos (como o GaAs e SiC). Por ser muito complicado remover os substratos para fazer experiências de absorção a PLE é uma alternativa. Nesta técnica, o espectrômetro é fixado para selecionar emissões de fótons da amostra com uma certa energia. A intensidade desta emissão é medida em função da energia de excitação [Yu e Cardona 1996]. Cada vez que a energia de excitação se iguala à energia de transição, aumenta a absorção e conseqüentemente, o número de portadores criados, aumentando assim a intensidade da luminescência.

A Fotoluminescência de Excitação (PLE) é uma técnica que combina as propriedades da absorção ótica e da PL. Embora a forma do espectro de PLE imite a forma do espectro de absorção, as intensidades das diferentes estruturas no espectro de PLE não refletem a força de oscilador (*oscillator strength*) com que uma determinada banda de absorção aparece no espectro real de absorção (ou nos espectros de elipsometria relacionados com este). Mas bem, estas intensidades refletem a importância desta absorção sobre o pico de emissão em que o espectrômetro está centrado. Assim, uma absorção em regiões da amostra onde a recombinação é muito eficiente pode aparecer com uma intensidade desproporcionalmente grande no espectro de PLE (sendo que a absorção propriamente dita poderia ser de baixíssima intensidade). Esta propriedade da técnica de PLE já foi explorada recentemente nas amostras cúbicas de GaN, onde o espectro de PLE mostra uma forte absorção das inclusões hexagonais que, por serem tão ínfimas, não foram detectados por outras técnicas [Fernandez03a].

Previamente a uma experiência de PLE, faz-se necessário executar uma medida de PL. Este espectro de PL pode ter várias linhas de emissão relacionadas com transições na amostra. Em seguida, fixa-se o espectrômetro na energia da linha de emissão que se deseja estudar. O seguinte passo é excitar a amostra com energias maiores que a energia onde foi centralizado o espectrômetro. Assim podem ser estudadas varias linhas de emissão. A informação que pode ser obtida desta experiência serve para saber se a borda de emissão e a borda de absorção nessa região energética da amostra são iguais. Um exemplo é mostrado no final deste item, para avaliar esta nova ferramenta com uma amostra cúbica de GaN. Na presente tese efetuamos vários experimentos de PLE que forneceram resultados bastante interessantes.

2.3.1 Arranjo Experimental

O arranjo experimental para experiências de PLE está mostrado na figura 2.7. O sistema tem como fonte de excitação uma lâmpada de arco de xenônio de 1000 watts de potência. Esta luz entra em um espectrômetro (monocromador) com uma grade de 1200 linhas/mm que seleciona a linha de excitação. A luz monocromática de excitação, previamente filtrada, é focalizada sobre a amostra por meio de lentes de quartzo. O criostato é do tipo dedo frio (*cold finger*) e a amostra pode ser resfriada até aproximadamente 7K. A luz emitida pela amostra é coletada por meio de lentes e direcionada sobre um segundo espectrômetro duplo com uma grade igual ao do primeiro espectrômetro e equipado com uma fotomultiplicadora de GaInAs com espectro de detecção linear de 350 a 700 nm.

A figura 2.8 mostra o espectro de PL e PLE de uma amostra cúbica de GaN. Na experiência de PLE, o espectrômetro foi centralizado em 3,15 eV indicado com uma seta vermelha na figura 2.8. No espectro de PLE podem ser vistas duas bordas de absorção (indicadas com setas pretas), a primeira com energia $E_1 \approx 3,27$ eV correspondente à de c-GaN; a segunda por volta de 3,5 eV corresponde à absorção por inclusões hexagonais nesta amostra. É importante salientar que estas inclusões constituem uma fração tão ínfima do volume do filme que elas não foram observadas por difração de raios-X nem em experiências de PL. Isto prova a eficiência deste método para colocar em evidência pequenas quantidades de material dentro da amostra.

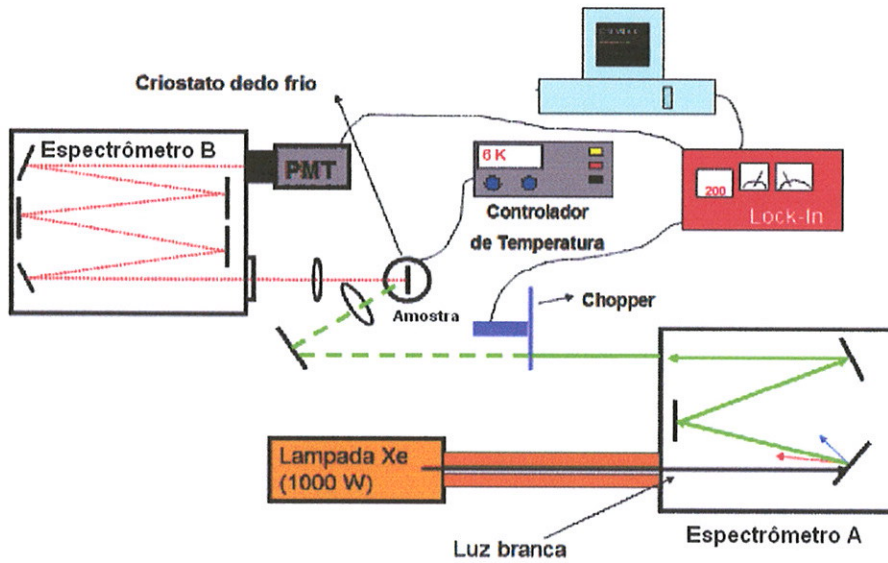


Figura 2.7 Arranjo experimental para experiências de PLE.

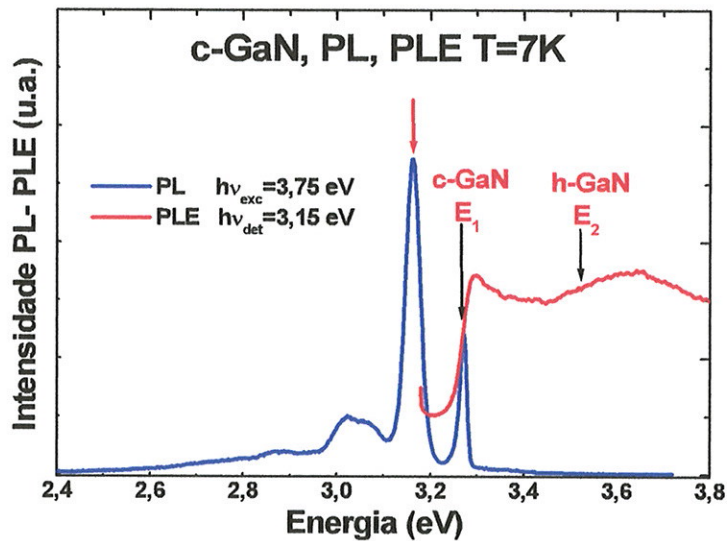


Figura 2.8 Espectros de PL e PLE de uma amostra de GaN cúbico crescida por MBE. A seta em vermelho indica a posição onde o espectrômetro foi centralizado para as medidas de PLE. As setas em preto indicam as bordas de absorção desta amostra. Notar que além da borda do c-GaN ($E_1 \approx 3,27$ eV) existe uma outra borda correspondente ao h-GaN ($E_2 \approx 3,5$ eV).

2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman está baseada na análise da luz espalhada inelasticamente. Se a frequência do fóton espalhado, ω_s , é menor que a frequência do fóton incidente, ω_i , então um fônon é gerado durante o processo e é chamado de processo *Stokes*. Se $\omega_s > \omega_i$ um fônon é absorvido e o processo é chamado *anti-Stokes*. A energia e o momentum devem ser conservados durante estes processos, logo podemos escrever:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega \quad (2.6)$$

$$\hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{k}_s \pm \hbar\vec{q} \quad (2.7)$$

onde Ω é a frequência do fônon (criado ou absorvido), \vec{k}_i, \vec{k}_s e \vec{q} são os vetores de onda do fóton incidente, do fóton espalhado e do fônon, respectivamente. O sinal + (-) significa geração (absorção) de um fônon. Para uma configuração retro-espalhamento (*backscattering*) o ângulo entre o fóton incidente e o fóton espalhado é de 180 graus. Se indicamos a polarização da radiação incidente (espalhada) por $\vec{e}_i, (\vec{e}_s)$ a intensidade da radiação espalhada I_s é proporcional a:

$$I_s \propto |\vec{e}_i \cdot \vec{R} \cdot \vec{e}_s|^2 \text{ com } R = \left(\frac{\partial \vec{\chi}}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \hat{Q}(q, \Omega) \quad (2.8)$$

onde \vec{R} é o tensor Raman. Esta expressão diz que deve haver uma mudança no momento dipolar permanente durante a vibração da rede. Na equação acima, χ é a susceptibilidade dielétrica do material, \vec{Q} é o vetor deslocamento da posição de equilíbrio, produzida pelo fóton incidente, e \hat{Q} é o vetor unitário na direção do fônon espalhado.

Em materiais com estrutura de diamante ou *zinc-blende*, para fônons óticos polarizados ao longo do eixo z (x,y e z são os eixos cúbicos do material), o tensor Raman $\vec{R}(z)$, terá somente dois elementos não nulos que chamaremos de "d". $\vec{R}(z)$ pode ser representado como uma matriz 3x3.

$$\vec{R}(z) = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

Do mesmo modo, para polarizações óticas ao longo dos eixos x e y, podemos escrever:

$$\vec{R}(x) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \vec{R}(y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

As diferentes configurações de espalhamento Raman, podem ser escritas em função dos vetores \vec{k}_i , \vec{k}_s , \hat{e}_i e \hat{e}_s na forma $\vec{k}_i \left[\hat{e}_i \hat{e}_s \right] \vec{k}_s$.

Para o caso das nossas amostras cúbicas (*zinc-blende*), o filme foi crescido na direção (001), logo os eixos cristalográficos x, (100), e y, (010), estão contidos no plano da amostra. Na configuração retroespalhamento \vec{k}_i e \vec{k}_s serão paralelos ao eixo z, onde \vec{k}_i (direção da radiação incidente) escreveremos como z e \vec{k}_s (direção da radiação espalhada) escreveremos como \bar{z} . Da mesma forma, serão indicados como x ou y as direções de polarização da luz incidente e espalhada, (\hat{e}_i e \hat{e}_s), respectivamente. Em amostras epitaxiais crescidas sobre as superfícies (001) podemos tomar uma terna de eixos x=(100), y=(010) e z=(001). Em retroespalhamento de uma superfície como esta:

$$z [x x] \bar{z}, z [y y] \bar{z}, z [x y] \bar{z} \text{ e } z [y x] \bar{z} \quad (2.11)$$

Os tensores Raman acima garantem (regras de seleção) que, para estruturas *zinc-blende*, somente a configuração z [x y] \bar{z} (ou z [y x] \bar{z}), correspondente ao fônon LO é permitida. As outras configurações (z [x x] \bar{z} (ou z [y y] \bar{z}) não correspondem a nenhum fônon neste tipo de material. As vibrações TO corresponderiam à polarizações [x,z] ou [y,z] e são proibidas, já que a luz se propaga ao longo do eixo z e as ondas são transversais.

Regras de seleção são úteis para identificar a natureza das vibrações responsáveis por uma determinada linha num espectro Raman complexo e para determinar qualidade cristalina. No caso acima mencionado de camadas epitaxiais crescidas sobre substratos com orientação (001), a existência de um valor $I_{TO}/I_{LO} \neq 0$ indica que há distorções da rede cristalina tal que o feixe incidente ou espalhado normal à superfície da amostra, nem sempre se propaga ao longo da direção (001)

dos pequeninos cristais que a compõem. Assim, quanto menor for esta razão, maior será a qualidade cristalina da amostra e vice-versa. Também é possível correlacionar as posições dos picos observados no espectro Raman de um filme com a tensão à que este está submetido [Cerdeira 84]. A aplicação desta propriedade do espectro à filmes de InGaN será discutida no capítulo 4 desta tese.

2.4.1 Arranjo Experimental

Experiências de micro-Raman foram executadas em um espectrômetro triplo acoplado com uma câmara CCD (*charge coupled device*) da Jobin-Yvon T64000. A geometria usada foi de retro-espalhamento e a amostra estava à temperatura ambiente. Foi usado como fonte de excitação um laser de Ar com a linha 488 nm (2,54 eV). A luz foi polarizada na direção (010). Um microscópio óptico com uma objetiva de 100x foi usado para focalizar o feixe do laser sobre a amostra. Não foi usado nenhum polarizador sobre a radiação espalhada. A eficiência das grades de difração é um pouco maior para a polarização da luz na direção (100) do que (010). Portanto o próprio monocromador seleciona a configuração $z [y x] \bar{z}$. O equipamento utilizado é padronizado e comercial não sendo assim necessário reproduzir um esquema com o arranjo experimental. A figura 2.10 mostra, como exemplo típico, o espectro Raman de uma amostra cúbica de GaN. A presença do fônon TO neste espectro, indica desvios da estrutura cristalina perfeita.

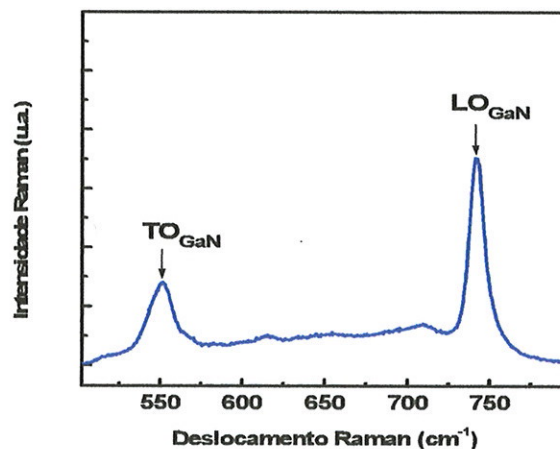


Figura 2.10 Espectro Raman de uma amostra não dopada de GaN cúbico. Podem ser vistos os picos LO e TO do GaN, sendo que o TO é proibido.

2.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA: Medidas Hall.

É necessária a pesquisa das propriedades elétricas de amostras crescidas por MBE, especialmente levando em conta que o objetivo principal do estudo de um dado material seja o de construir dispositivos optoeletrônicos a partir do mesmo. Para a determinação destas propriedades elétricas, foram feitas medidas de efeito Hall na geometria de van der Pauw. Nesta geometria são usadas amostras quadradas ($4 \times 4 \text{ mm}^2$), e os contatos são situados nos cantos da amostra. A figura 2.11 mostra o esquema da configuração de van der Pauw para a determinação da concentração de portadores (a) e para a determinação da mobilidade elétrica (b).

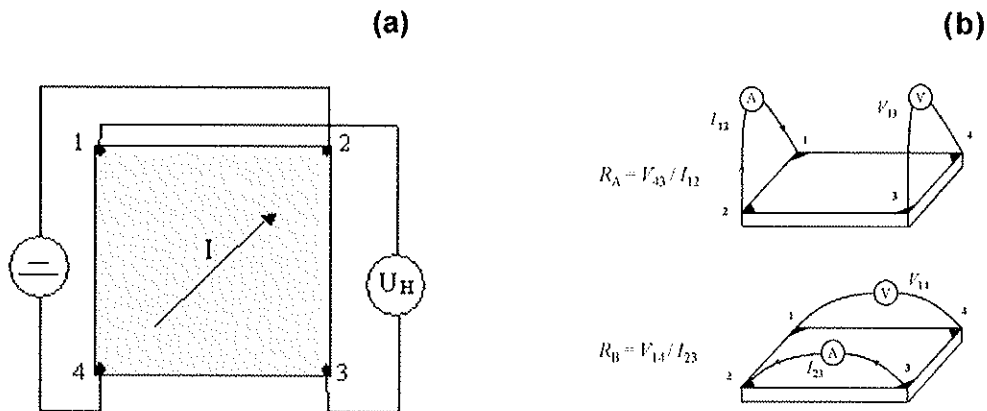


Figura 2.11 Configuração de van der Pauw: (a) usada para a determinação da concentração de portadores. Uma corrente elétrica é aplicada entre os pontos 4 e 2 e, a diferença de potencial medida entre os pontos 1 e 3. (b) Para a determinação da mobilidade elétrica. A corrente é aplicada entre os pontos 1 e 2 (2 e 3) e a voltagem é medida entre os pontos 3 e 4 (1 e 4) e a corrente é medida entre 1 e 2 (2 e 3). As resistências R_A e R_B são calculadas como indicamos na figura.

Para o caso das medidas em GaAs dopado e não dopado as amostras são primeiramente submersas em HCl concentrado a 32% por 5 minutos, para remover o óxido nativo da superfície e depois são colocadas em uma câmara de reação com pequenos pedaços de In nos cantos da amostra, em ambiente de nitrogênio e submetido a uma temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos. Depois deste tratamento térmico (*annealing*), são soldados sobre o In contatos metálicos de ouro.

No caso do GaN dopado com carbono e não dopado, as amostras são submersas na solução de HCl concentrado por 15 minutos e logo depois em uma outra solução a 25% de NH₄(OH) mantida a 50 °C por outros 15 minutos. Normalmente com esta limpeza química o óxido da superfície é removido. Posteriormente, é colocado sobre a amostra uma máscara com 4 pequenos buracos, o mais perto possível dos cantos da amostra. Logo depois a amostra é transferida para uma câmara de evaporação em vácuo (2-4x10⁻⁵ mbar), onde prata com pureza de 99.99% é evaporada e depositada sobre os cantos da amostra formando uma camada muito fina. O passo seguinte é submeter a amostra a um processo de *annealing* a 400 °C por 5 minutos, isto permite a difusão (em pequena escala) da prata na amostra. O passo final é fazer os contatos com micro soldadura de In e contatos metálicos com fios de ouro. As amostras de GaN dopadas com silício, dispensam a evaporação de prata e o processo de *annealing* pois os contatos são feitos imediatamente depois da limpeza química.

Para a realização das medidas elétricas, a amostra é colocada em um criostato, no escuro e com um campo magnético de 0,8 T. Medidas de Corrente-Voltagem (I-V) são feitas primeiramente para verificar que os contatos tenham comportamento ôhmico. A resistência Hall R_H é calculada através da expressão:

$$R_H = \frac{h}{IB} \left(\frac{U_{42,13} + U_{31,42}}{2} \right) \quad (2.12)$$

Onde

h: Espessura da amostra

I: Corrente através da amostra

B: Campo magnético

*U*_{42,13}: Potencial elétrico medido entre os pontos 1 e 3 quando a corrente é aplicada entre os pontos 4 e 2 (ver figura 2.11).

A concentração de portadores (p ou n) é calculada com a expressão:

$$p = \frac{1}{eR_H} \quad (2.13)$$

onde *e* é a carga elementar.

H

O valor da condutividade elétrica (σ) e mobilidade (μ_H) são calculados na configuração de van der Pauw por (ver figura 2.11 (b)) [Putley60, Popovic91]

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\pi h}{\ln 2} \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) F \quad \mu_H = \frac{R_H}{\sigma} \quad (2.14)$$

onde F é um fator de correção que depende da razão entre as resistências R_A e R_B e tem como valor máximo a unidade [Putley60].

Até aqui, temos descrito as técnicas que foram usadas para caracterizar nossas amostras semicondutoras. A aplicação de cada técnica dependerá dos objetivos para essas amostras.

No próximo capítulo, estudaremos amostras de GaN dopadas com carbono. O objetivo principal foi pesquisar sobre a incorporação de carbono como aceitador no GaN em condições de crescimento com excesso de Ga. Medidas elétricas serão fundamentais para verificar a incorporação do carbono como dopante. Também estudaremos amostras de GaN dopadas com carbono, mas crescidas em "condições normais". Focalizaremos nossa atenção sobre a cristalinidade da amostra por causa da introdução do carbono na estrutura.

CAPÍTULO 3

CARATERIZAÇÃO DE GaN CÚBICO DOPADO COM CARBONO

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo descrevemos a parte de nosso trabalho dedicado principalmente à caracterização de amostras de GaN dopadas com Carbono (C). O controle da dopagem tipo-p, é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados em nitretos do grupo III. Até agora o magnésio (Mg) tem sido usado comumente como dopante tipo-p em *Molecular Beam Epitaxy* (MBE). Contudo, o Mg apresenta uma alta energia de ionização e efeitos severos de compensação. A dopagem máxima conseguida foi de $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ em materiais cúbicos.[Kaufmann00]

Dentro das possíveis alternativas como dopantes, o Carbono tem recebido um considerável interesse, devido a sua similaridade com o nitrogênio (N) quanto ao raio atômico e eletronegatividade (vide tabela 1.1). Sem dúvida, o C é a maior impureza residual em GaN crescido por "*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*" (MOCVD). Esforços para produzir GaN:C tipo-p têm sido desenvolvidos, porém com sucesso limitado. Abernathy e colaboradores [Abernathy95] conseguiram uma concentração de buracos da ordem de $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ à temperatura ambiente no GaN crescidos por MOCVD usando uma fonte de CCl_4 . Mas o uso do CCl_4 , produz uma redução séria da taxa de crescimento impedindo o aumento da incorporação de mais carbono nas amostras. Armitage e colaboradores [Armitage02] mostraram que a redução na taxa de crescimento é causada pela competição entre o íon Cloro e os átomos de Gálio (Ga) que chegam na superfície da amostra permitindo que o crescimento seja feito sob condições de excesso de Nitrogênio (N). Este efeito pode ser evitado aumentando o fluxo do Ga durante o crescimento, mas não foi possível obter dopagem tipo-p, mesmo que a concentração de C incorporado excedesse $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$.

Em recente publicação foi mostrado que o C introduz, de fato, um aceitador raso em GaN cúbico (c-GaN) [As01a]. À temperatura ambiente a concentração de buracos foi da ordem de $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Estas amostras foram crescidas sob condições

estequiométricas usando MBE assistido por uma fonte de plasma de N e usando um feixe de elétrons para evaporar uma barra de grafite. Infelizmente devido ao efeito de autocompensação, o incremento do fluxo de C não aumenta a concentração de buracos; pelo contrário produz uma redução na concentração. Impurezas de C em GaN cúbico foram estudadas teoricamente por Wright [Wright02] e por nosso grupo [Ramos02a, Ramos02b, Ramos03]. O estudo de complexos de C em diferentes configurações [Wright02, Ramos02a] levaram à conclusão preliminar que complexos de C tipo C_I-C_N (Carbono intersticial-Carbono substitucional do N) são os principais responsáveis pelo mecanismo de compensação que diminui a concentração de buracos, quando aumenta a concentração de átomos de C na amostra. Mas, sob condições de crescimento com excesso de Ga, o C seria forçado preferencialmente a se incorporar no lugar do N, atuando como aceitador. Esta idéia é sustentada pelos resultados de Seager e colaboradores [Seager02], o qual encontrou em amostras hexagonais de GaN intencionalmente dopadas com silício (Si), contendo várias concentrações de C, que a maior parte do C se situa no lugar do N.

Nosso interesse foi focalizado em pesquisar a incorporação de C, tanto sob condições de excesso de Ga quanto em condições estequiométricas. Para estes fins, várias amostras de GaN cúbico foram crescidas por MBE e dopadas com C em ambas condições. Diversas amostras de GaN dopadas com carbono sob condições de excesso de Ga foram crescidas, mas nem todas as tentativas de crescimento foram bem sucedidas. O principal problema esteve no controle do excesso de Ga no momento do crescimento, pois o acúmulo dele na superfície pode produzir efeitos irreversíveis. Focalizaremos nossa atenção naquelas amostras em que o crescimento foi bem sucedido e cujos resultados estão resumidos em [As03, As04]. Técnicas óticas e difração de raios-X foram usadas para avaliar a qualidade das amostras obtidas e medidas de efeito Hall foram realizadas para determinar a concentração de portadores nas mesmas. No caso de amostras crescidas com excesso de Ga, foram obtidas concentrações de buracos de até $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ com mobilidades da ordem de $20 \text{ V/cm}^2\text{s}$. No caso de amostras crescidas estequiometricamente, a conjunção de medições óticas e de difração de raios-X permite determinar o mecanismo de incorporação de carbono. Os resultados concretos para ambos tipos de amostras são discutidos separadamente a seguir.

3.2 AMOSTRAS DE GaN DOPADAS COM CARBONO CRESCIDAS EM CONDIÇÕES RICAS EM GÁLIO

Nosso interesse está em investigar a incorporação do C em amostras de GaN crescidas sob condições de excesso de Ga, isto é, fora da estequiometria. Isto pode criar problemas na qualidade da amostra como foi mostrado por Schikora e colaboradores [Schikora96], o excesso de Ga durante o crescimento, produz aglomerados de Ga (Ga-droplets) em detrimento da qualidade da amostra. Ao invés de crescer amostras de 11x11 mm, foi decidido crescer um *wafer* de três polegadas e testar a incorporação do C nestas condições. Foi usado um fluxo alto de carbono da ordem de $10^{12}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. O resultado foi muito interessante, pois a superfície deste *wafer* mostrou áreas com excesso de Ga variando do centro para as bordas. A máxima concentração de buracos obtida nestas experiências, medida numa pequena região ($\sim 4 \times 4$ mm), da área com excesso de Ga foi de $6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$. Este valor é uma ordem de grandeza maior do que havia sido anteriormente conseguido com amostras crescidas em condições estequiométricas [As03, As04].

3.2.1 Detalhes das Experiências

GaN cúbico (c-GaN) foi crescido por MBE, assistido por uma fonte de plasma de N sobre um substrato semi-isolante de GaAs (001) de três polegadas de diâmetro, em condições de excesso de Gálio. A dopagem de carbono foi conseguida evaporando C de uma barra de grafite, usando um feixe de elétrons de alta energia. O fluxo de carbono estimado foi da ordem de $10^{12}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Para caracterizar as amostras foram feitas medidas óticas da superfície usando microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura; fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente ($T=300\text{K}$) e à baixa temperatura (2K); e medidas elétricas (efeito Hall). A espessura da amostra é de 750 nm. Este *wafer* foi chamado como amostra GNCD880.

3.2.2 Caracterização da Superfície por Microscopia Eletrônica (SEM)

A figura 3.1 mostra a foto da superfície da amostra GNCD880 (metade do *wafer*), feita com microscópio ótico além de quatro ampliações feitas com microscópio eletrônico de varredura (I, II, IIIa e IIIb). Três diferentes regiões podem

ser distinguidas claramente. A primeira região (região central) apresenta algum tipo de defeito (não cobertos por Ga metálico) que implica na presença de micro-cristais de GaN (I na figura 3.1). A segunda região é composta de uma faixa circular de raio entre 1,5 cm e 2,0 cm. Nesta região podem ser vistos alguns aglomerados de Ga, mas com uma densidade abaixo do nosso limite de detecção (II na figura 3.1). Finalmente na terceira região, com raio maior do que 2,0 cm, a densidade de aglomerados de Ga aumenta rapidamente (IIIa e IIIb na figura 3.1). As regiões sobre o *wafer* chamados como E5, E4, E3, E2 e E1 na figura 3.1, correspondem aproximadamente as posições de onde foram obtidas estas cinco amostras. A maior densidade de aglomerados de Ga sobre estas amostras está aumentando conforme o índice numérico. Assim, E5 tem a maior densidade de aglomerados de Ga enquanto E1 tem a menor.

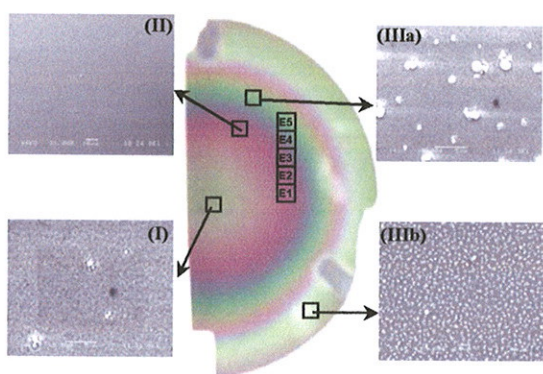


Figura 3.1.- Imagens da superfície da amostra GNCD880. I, II, IIIa e IIIb são descritos no texto

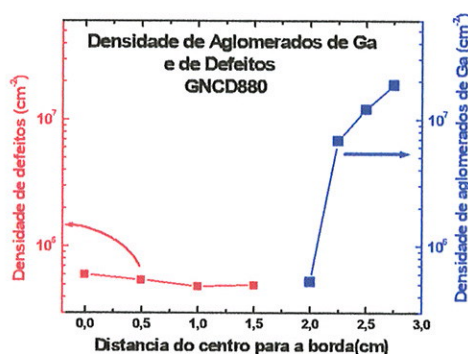


Figura 3.2.- Densidade de defeitos e de aglomerados de Gálio como descritos no texto.

Foi feita a contagem do número de aglomerados (ou defeitos) sobre a superfície do *wafer*. A figura 3.2 mostra estes valores por unidade de área. A primeira região tem uma densidade quase constante, e da ordem de $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (pontos vermelhos). A segunda região, com raio maior que 1,5 cm e menor que 2,0 cm, é quase perfeita (quase completamente limpa). Na terceira região, com raio maior que 2,0 cm, a densidade de aglomerados de Ga cresce em até duzentas vezes quando nos aproximamos da borda (pontos azuis).

Uma explicação para nós termos obtido este tipo de superfície pode estar baseada em dois fatores. Como primeiro fator podemos considerar que a distribuição dos átomos de Ga que chegam na superfície do substrato não é totalmente uniforme, podendo ter uma maior densidade no centro do *wafer* e ir diminuindo à medida que nos aproximamos da borda. O segundo fator seria a temperatura do substrato (lembrar que o tamanho do *wafer* é de três polegadas). A temperatura no meio do *wafer* é mais homogênea, mas provavelmente tem uma pequena diminuição na borda criando um gradiente na temperatura do substrato. A terceira região do *wafer* sofre a influência de uma combinação destes dois fatores. Lembramos que o coeficiente de adesão do Ga (*sticking coefficient*, definido como a razão entre o número de átomos que se aderem ao substrato e o número de átomos que o atingem) depende da temperatura do substrato e também da temperatura do mesmo. Como na superfície da primeira região não foram observados aglomerados de Ga, poder-se-ia dizer que o crescimento do GaN dopado com carbono (GaN:C) nesta região teve um ligeiro excesso de N, que não permitiu a acumulação de Ga metálico. Já a segunda região, ao estar quase livre de defeitos e de aglomerados de Ga, pode ter sido a área sobre o controle do *RHEED* (que é usado para acompanhar *in situ* as condições de crescimento durante o experimento). Assim sendo, ela não mostra condições de crescimento fora do estequiométrico. Infelizmente não é possível controlar o crescimento da amostra numa área tão grande quanto a do *wafer*. Finalmente, a terceira região contém aglomerados de Ga aumentando rapidamente na direção radial. Isto significa que esta região deve ter sido crescida com excesso de Ga. Nesta região são observados micro-cristais cúbicos de GaN quando o excesso de Ga é removido quimicamente. Se a temperatura do substrato nesta região for menor que no centro, então a re-evaporação de Ga é mais lenta facilitando a criação de ilhas de Ga.

3.2.3 Caracterização Estrutural

Medidas de raios-X foram feitas sobre estas amostras usando o plano de reflexão (002) do GaN, como foi explicado no item 2.1. A varredura ω ou *rocking curve* (RC) fornece informação sobre a qualidade cristalina da superfície da amostra. A expansão angular fornece informação sobre o paralelismo dos grãos. A varredura ω -2 θ fornece informação sobre a qualidade da amostra perpendicular à superfície.

Foi medido o RC e a varredura ω - 2θ sobre várias destas amostras, mas só mostraremos uma delas. Estes espectros estão na figura 3.3. O RC mostra o pico GaN:C com uma largura de linha a meia altura (FWHM) da ordem de 50 arcmin. Isto significa que a qualidade da superfície pode ser considerada boa (para as amostras de GaN dopadas com carbono e crescidas estequiometricamente o FWHM obtido esteve na ordem de 25 arcmin). A varredura ω - 2θ mostra dois picos bem definidos correspondendo ao GaN cúbico ($2\theta=39,85^\circ$) e ao GaAs ($2\theta=31,62^\circ$).

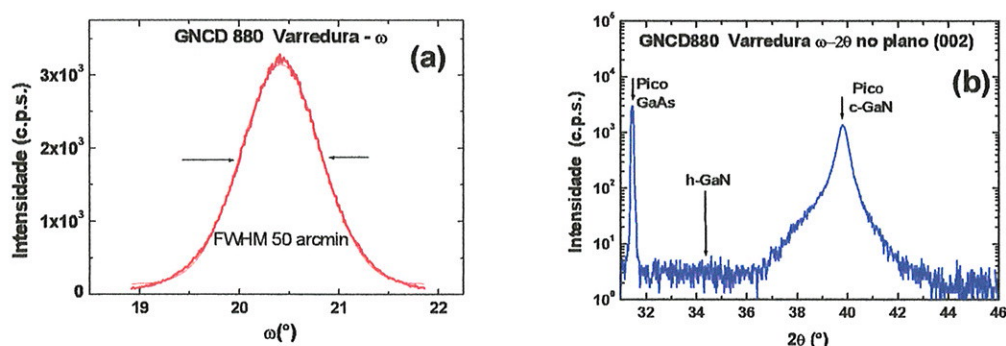


Figura 3.3.- Medidas estruturais da amostra. **(a)** A largura à meia altura (FWHM) \approx 50 arcmin considera a superfície da amostra como de boa qualidade. **(b)** A varredura ω - 2θ mostra os picos do c-GaN e do GaAs. Não observamos inclusões hexagonais ($2\theta \approx 34,44^\circ$).

Se nossa amostra tivesse inclusões hexagonais, estas teriam que aparecer por volta de $2\theta \approx 34,44^\circ$ neste plano (002), o que não é visualizado, mesmo na escala logarítmica da figura acima. Isto significa que, se tais inclusões existem, elas ocupam um volume ínfimo da amostra. O pico de c-GaN apresenta um ombro por volta de 38 graus, devido a possíveis defeitos no cristal. Tais defeitos poderiam estar vindo da interface GaAs/GaN. Na figura, a escala logarítmica exagera a intensidade relativa deste ombro. Numa escala linear ele não é visível já que sua intensidade é mil vezes menor que a do pico principal do c-GaN.

3.2.4 Caracterização Elétrica

Foram feitas medidas elétricas por efeito Hall à temperatura ambiente usando a configuração de van der Pauw. Foram cortadas das diferentes regiões do *wafer*, pequenas amostras de aproximadamente 4x4 mm. Medidas elétricas obtidas da região de aglomerados de Ga (II, IIIa e IIIb na figura 3.1), mostraram-se tipo-p, com concentração máxima de buracos da ordem de $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Medidas elétricas da região com defeitos (região central) mostraram condutividade tipo-n, com concentração de elétrons da ordem de $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Isto confirma que o crescimento de GaN:C em condições de excesso de Ga, pode forçar os átomos de C a se colocarem nos lugares do N atuando como aceitadores. Por outro lado, sabe-se da literatura que o crescimento de c-GaN com excesso de Ga produz condutividade tipo-n, porque isto provoca defeitos pontuais como vacâncias de N e Ga intersticial [Gubanov98, Schöttker99, Koschnik96]. Para o nosso caso de amostras de GaN:C podemos supor que os efeitos destes defeitos pontuais são compensados largamente pela incorporação do C nessas vacâncias de N como aceitadores, diminuindo por sua vez o Ga intersticial.

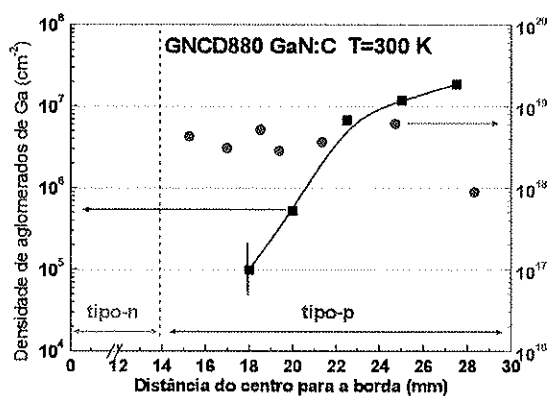


Figura 3.4.- Concentração de buracos e densidade de aglomerados de Ga em função da posição relativa no *wafer*:

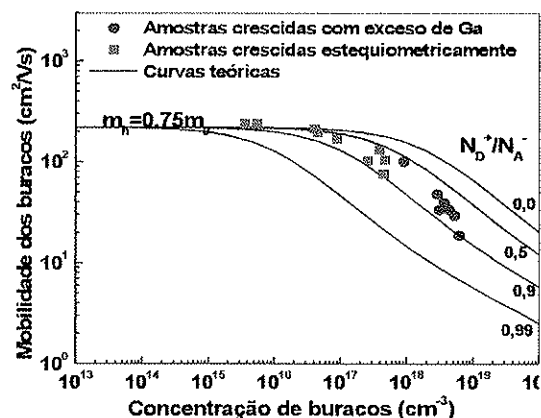


Figura 3.5.- Mobilidade em função da concentração de buracos para amostras crescidas em condições estequiométricas e com excesso de Ga.

A figura 3.4 mostra a concentração de buracos de diferentes amostras obtidas da região com excesso de Ga (pontos azuis e eixo da direita) e a densidade de aglomerados de Ga (pontos pretos e eixo da esquerda) como função da posição relativa destas amostras dentro do *wafer*. Uma conclusão interessante que pode ser tirada desta figura é que a concentração de buracos é quase independente da densidade de aglomerados de Ga.

Um cálculo aproximado também nos permite estimar a concentração de buracos. Um $(1) \text{ cm}^3$ de c-GaN contém $4,33 \times 10^{22}$ átomos de Ga (ou N). Se na amostra de GaN:C a razão entre os fluxos de C e Ga é aproximadamente 0,014; isto significa que o número de átomos de C incorporados no GaN é de $6,06 \times 10^{20}$. Mas se considerarmos que somente 1% deste valor está termicamente ativado à temperatura ambiente, então a concentração de buracos deve estar em torno de $6,06 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, o que está em boa concordância com nossas medidas experimentais ($p_{\text{max}} = 6,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Esta estimativa pode nos levar a uma outra conclusão: a concentração de buracos está limitada pelo fluxo de carbono.

A figura 3.5 mostra a mobilidade dos buracos em função da concentração para amostras de GaN:C crescidas em condições estequiométricas (quadrados) e amostras crescidas com excesso de Ga (círculos). Pode ser visto nesta figura que a concentração de buracos para amostras crescidas com excesso de Ga, são uma ordem de grandeza mais alta quando comparadas com as amostras crescidas em condições estequiométricas [As01a, As01b, Köhler01], porém as suas mobilidades são também uma ordem de grandeza menor. As linhas contínuas representam valores teóricos da mobilidade em função da concentração de buracos para diferentes ordens de compensação $\theta = N_D^+ / N_a^-$. Neste cálculo estão consideradas as contribuições derivadas da dispersão por fônons polares ópticos, a dispersão por fônons acústicos e a dispersão por impurezas ionizadas [Look88]. A melhor concordância entre o cálculo teórico e os resultados experimentais é para um $\theta = 0,6$, que é aproximadamente o mesmo para os dois tipos de amostras, mas para a mais alta concentração de buracos, o fator θ aumenta. Isto pode ser um indicativo de que pode existir algum outro tipo de defeito adicional.

3.2.5 Caracterização por Fotoluminescência (PL)

Foram realizadas experiências de PL à baixa temperatura ($T=2,5$ K) e à temperatura ambiente ($T=300$ K). A seguir, discutiremos os resultados destas experiências.

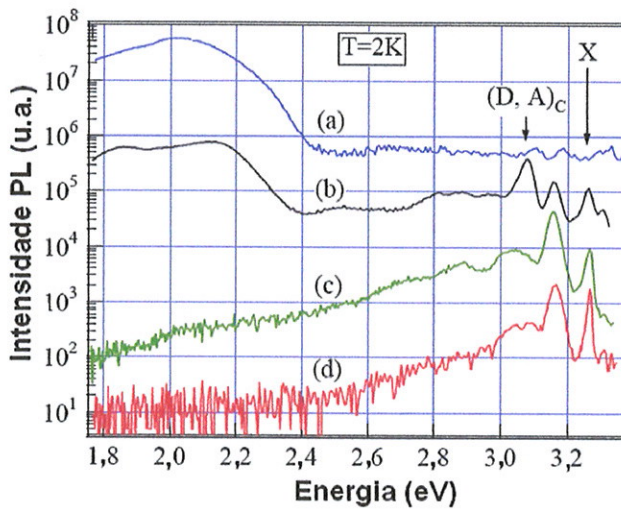
3.2.5.1 Fotoluminescência à Baixa Temperatura

A incorporação do Carbono no GaN produz profundas mudanças nas propriedades óticas. Em amostras não dopadas de GaN, medidas de PL à baixa temperatura ($T=2$ K) mostram dois picos característicos: o éxciton livre (X) com energia $E \approx 3,27$ eV e a transição do par Doador-Aceitador (D°, A°) com energia $E \approx 3,16$ eV [Köhler02]. Como foi mostrado por As e Köhler [As01a], a presença do C introduz uma nova estrutura nos espectros de PL, na forma de um complexo localizado em energias entre 1,8 e 2,2 eV. A intensidade desta linha é proporcional ao fluxo de C durante o crescimento, isto é, a intensidade cresce (relativo aos outros picos) ao se aumentar a concentração de C.

Esta banda tem mais do que uma componente. Uma em torno de 2,1 eV e outra em torno de 1,9 eV. Suas intensidades relativas mudam ao se variar a concentração de C. Estes aspectos da evolução do espectro de PL (à $T = 2$ K) como função da concentração de C (em amostras tipo-p) podem ser vistos na Fig 3.6.

O espectro de PL a 2K, para nossas amostras de GaN:C, crescidas com excesso de Ga, está mostrado na figura 3.7. Assim como foi observado na figura 3.6, o alto fluxo de C, cria uma banda vermelha em volta de 2,1 eV. A origem desta banda está relacionada com a formação de complexos de carbono [Wright02] que produziria um nível profundo posicionado 1,185 eV abaixo da banda de condução do c-GaN [As02a].

Vamos discutir agora a parte de altas energias do espectro de PL à baixas temperaturas, ilustrado na Fig 3.8. Este espectro apresenta, além dos picos X e (D°, A°), um pico adicional com energia $E \approx 3,08$ eV, atribuído a transições do estado doador do C [As01b]. Com esta interpretação, o valor do nível aceitador introduzido pelo carbono é de 215 meV. Este valor é 15 meV menor que o nível aceitador do Mg



- (a) $F_C=3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- (b) $F_C=8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- (c) $F_C=5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- (d) Não dopada

Figura 3.6.- Fotoluminescência de amostras de GaN:C a $T = 2\text{K}$, crescidas em condições de estequiometria e dopadas com diferentes fluxos de carbono (a), (b) e (c). A curva (d) corresponde a c-GaN não dopado [Köhler02].

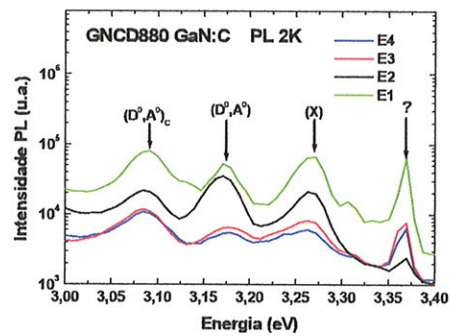
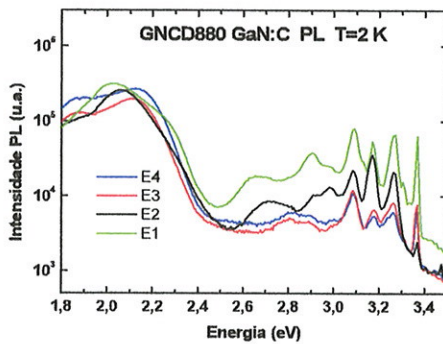


Figura 3.7 Espectro de PL medido a **Figura 3.8** Espectro de PL medido a $T=2\text{K}$. Intervalo de 3,0 eV até 3,4 eV.

no GaN (que é 230 meV) [As01b]. Este fato indica que à temperatura ambiente a população de átomos termicamente ativados será maior se o dopante for carbono. Um pico adicional aparece nesta parte do espectro, com energia $E \approx 3,37 \text{ eV}$. Ele não corresponde às transições de c-GaN nem às inclusões hexagonais, e sua origem é ainda desconhecida. Os espectros referentes às amostras E1, E2, E3 e E4 estão

nas figuras 3.7 e 3.8 em diferentes regiões de energia. A ordem E1, E2, E3 e E4, na figura 3.7 (e nas figuras 3.8 e 3.9) é a ordem de aumento da densidade dos aglomerados de Ga.

3.2.5.2 Fotoluminescência à Temperatura Ambiente

A figura 3.9 mostra o espectro de PL medido à temperatura ambiente. O espectro para as diferentes amostras não mostra diferenças significativas (lembrar que todas foram crescidas com o mesmo fluxo de C). Dois picos podem ser observados, uma transição banda-banda em 3,2 eV e outra banda em 2,1 eV correspondente a uma banda vermelha.

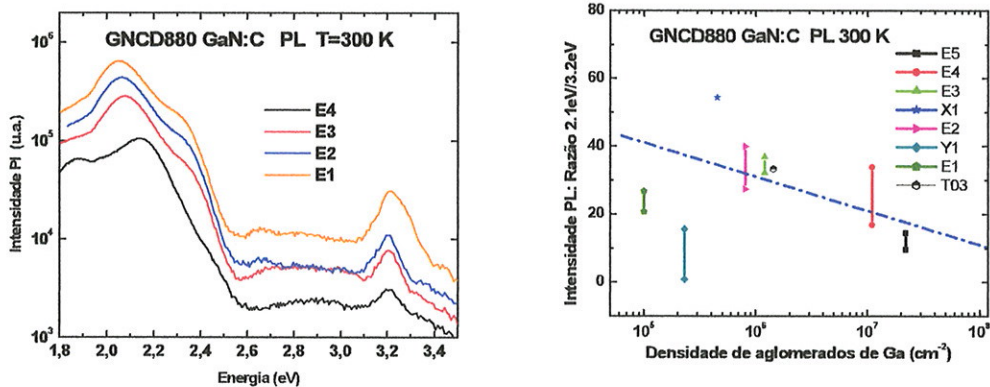


Figura 3.9 Espectro de PL medido à temperatura ambiente.

Figura 3.10 Razão entre as intensidades PL dos picos 2,1eV/3,2eV a 300K. A linha tracejada é uma guia para o olho.

Foi calculada a razão de intensidades entre as bandas 2,1eV/3,2eV dos espectros de PL em função da densidade de aglomerados de Ga, para todas as amostras tipo p. Isto está mostrado na figura 3.10. Algumas amostras foram medidas em diferentes pontos, obtendo-se diferentes resultados. As barras verticais mostradas no gráfico, representam os pontos extremos das diferentes intensidades PL medidas sobre cada amostra. Pode ser vista uma tendência de diminuição da razão das intensidades quando aumenta a densidade de aglomerados de Ga, i.e., quanto maior for a densidade de aglomerados de Ga, tanto menor será esta razão

de intensidades. Esta tendência sustenta a idéia de que ao aumentar a quantidade de aglomerados de Ga, uma maior quantidade de carbono seria incorporada no lugar do N, o que resulta num número menor de complexos de carbono. Apesar de sugestivo, este resultado não pode ser tomado como uma prova conclusiva deste fato.

O assunto da forma em que o carbono é incorporado na rede do GaN cúbico foi estudado com mais detalhe num segundo conjunto de amostras crescidas em condições estequiométricas, o qual descrevemos a seguir.

3.3 ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DO CARBONO EM GaN CÚBICO NO APRIMORAMENTO DA QUALIDADE CRISTALINA

Simultaneamente ao esforço de encontrar as condições de crescimento e tratamento das amostras para obter altas concentrações tipo p, efetuamos um estudo da incorporação dos átomos de C na rede de c-GaN. Para isto estudamos amostras dopadas com C, crescidas por MBE na Universidade de Paderborn. As condições de crescimento destas amostras foram similares às descritas no item anterior mas em condições estequiométricas (isto é, sem excesso de Ga). Na tabela 3.1 reproduzimos alguns parâmetros das amostras de GaN:C estudadas, e os resultados das medidas elétricas e por difração de raios-X.

Espectros de raios-X de alta resolução (HRXRD) foram tomados na reflexão cristalográfica do plano (002) para estas amostras de GaN, a fim de avaliar a cristalinidade das amostras. Resultados das amostras não dopadas (N1, N2 e N3), e de duas amostras dopadas (D e G), são mostrados na figura 3.11 e no "inset". A posição do pico (2θ) e a largura a meia altura (Γ) para cada amostra foram obtidas ajustando os dados experimentais pelo método de mínimos quadrados usando as funções *Pseudo-Voigt* (mostrada pelas linhas sólidas na fig. 3.11). Os valores das posições dos picos e os valores de Γ obtidos por este ajustamento são listados na Tabela 3.1. As posições do pico são muito semelhantes em amostras de espessuras comparáveis, por esta razão, seus valores não fornecem uma indicação de diferenças de cristalinidade entre elas. Por outro lado, a largura de linha varia consideravelmente de uma amostra para outra e isto pode ser usado como um critério para comparar a cristalinidade. Valores grandes de larguras de linha

indicam uma ampla distribuição de distâncias interplanares, resultado de uma cristalinidade pobre.

Tabela 3.1.- Parâmetros das amostras de GaN e GaN:C estudadas. O valor da concentração de buracos, foi calculado a partir da potência da fonte de carbono. E_g é a energia de absorção (supondo que esta energia se ajusta à uma função gamma), Γ_g é a largura a meia altura desta função gamma, p é a concentração de buracos, e Γ é a largura a meia altura da função de ajuste pseudo-Voigt.

Amostra	Espessura (nm)	P_c (W)	[C] (cm^{-3})	$E_{exc}(J_{exc})$		p (cm^{-3})	XRD		
				(eV)	(meV)		$2\theta(^{\circ})$	$\Gamma(^{\circ})$	
N1	460	185	0	-			$\sim 10^{16}$	39,758	0,961
N2	573	659	0	-	3,299	56,5	$\sim 10^{16}$	39,924	0,338
N3	603	631	0	-	3,294	60,3	$\sim 10^{16}$	39,921	0,383
B	548	1030	70	2×10^{17}	3,288	49,2	$4,7 \times 10^{17}$		
C	550	1035	90	$2,5 \times 10^{17}$			$4,5 \times 10^{17}$	39,921	0,276
D	585	1121	150	4×10^{17}	3,295	54,9	$3,7 \times 10^{15}$	39,922	0,219
E	535	728	200	8×10^{17}	3,292	60,0	$3,0 \times 10^{12}$	39,922	0,280
F	843	676	280	3×10^{18}	3,285	60,8	$5,4 \times 10^{16}$		0,323
G	569	677	350	$1,5 \times 10^{19}$	3,285	65,0	$3,5 \times 10^{15}$	39,921	0,319

No "inset" da Fig. 3.11 mostramos dados para amostras não dopadas de diferentes espessuras. A largura de linha da amostra de menor espessura (amostras N1 com $d=185\text{nm}$) é muito maior que a largura daquelas de maior espessura (amostras N2 e N3 com $d\sim 600\text{ nm}$), como pode ser visto pela observação direta da figura ou pela observação dos valores de suas larguras de linha apresentadas na tabela 3.1. Acreditamos que isto seja uma consequência do relaxamento da tensão e da redução de defeitos que ocorrem enquanto a camada de GaN cresce [As02b]. A amostra N2 exibe a menor amplitude de linha dentre as amostras não dopadas e será usada como amostra de referência quando forem feitas comparações entre amostras dopadas e não dopadas. Na parte principal da figura esta amostra de referência é comparada a duas amostras dopadas (D e G), escolhidas porque elas têm, respectivamente, a menor e a maior largura de linha das amostras dentro do estudo (veja tabela 3.1). Aqui vemos que ambas amostras dopadas com C têm linhas mais finas e, conseqüentemente, melhor cristalinidade que a amostra referência não dopada.

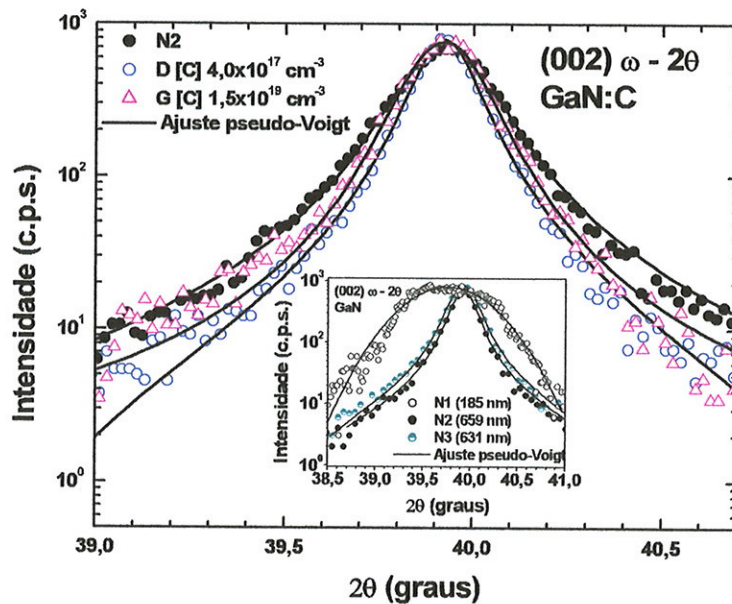


Figura 3.11.- Espectros (ω - 2θ) de difração de raios-X de alta resolução no plano (002), para amostras de GaN com diferentes concentrações de dopagem com carbono, como mostrados na tabela 3.1. Os espectros são ajustados com funções Pseudo-Voigt. A figura principal faz uma comparação entre uma amostra não dopada com duas amostras dopadas. O *inset* faz a comparação entre três amostras não dopadas com diferentes espessuras.

Estes resultados foram confirmados com medições por diversas técnicas óticas [Fernandez03b] efetuadas sobre as mesmas amostras. Medidas de Raman e PL fornecem evidências qualitativas mostrando que a qualidade cristalina aumenta com a incorporação de C até um determinado ponto e começa a deteriorar-se novamente, quando as concentrações [C] ultrapassam o valor de $\approx 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Porém, a evidência mais marcante de concordância entre as medidas óticas e de raios-X é dada pelos perfis de absorção obtidos por PLE. Nestes é possível fazer uma correlação entre as larguras de linha de difração de raios-X e os perfis de absorção com os resultados mostrados na figura 3.12. Nesta figura mostramos os perfis de absorção das amostras N2, B e G e no *inset* a evolução das larguras de linha destes perfis com a concentração de carbono, assim como entre as mesmas quantidades para as linhas por XRD. A evolução da largura de linha com a concentração de carbono pode ser seguida sistematicamente pela função:

$$\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{\Gamma - \Gamma_0}{\Gamma_0}$$

onde Γ é a largura da linha derivada do espectro de uma determinada amostra e Γ_0 o valor de Γ obtido para a amostra de referência N2.

Esta definição permite que os resultados do ajuste dos espectros de PLE e XRD possam ser colocados num mesmo gráfico. No inset desta figura 3.12, mostramos um gráfico com a variação relativa da largura de linha contra a potência da fonte de carbono, a qual é uma medida da concentração de carbono (ver tabela 3.1). Círculos abertos (fechados) são os resultados obtidos dos espectros de PLE (HRXRD) das nossas amostras. As linhas sólidas (pontilhada) são “guias para o olho” e mostram a tendência. Os dados para ambos tipos de experiências seguem o comportamento geral: $\Delta\Gamma/\Gamma_0$ inicialmente decresce quando o carbono começa a ser incorporado, chegando a um mínimo e então começa a aumentar novamente. O mínimo da curva de PLE ocorre a menores concentrações de C que o correspondente na curva de XRD. Também o aumento posterior na largura do perfil de PLE é mais íngreme que o de XRD. Esta última curva está relacionada à distribuição das distâncias interplanares e é, portanto um indicador da qualidade e da regularidade da rede. Como consequência, o mínimo dela corresponde à concentração de carbono que produz a melhor qualidade cristalina. A discrepância entre esta curva e a de PLE decorre do fato de que esta última contém duas contribuições distintas: a primeira, que resulta na redução da largura de linha, se origina no aumento da qualidade cristalina (evidenciado pelo XRD); a segunda contribuição tem sentido oposto e é produzida pela introdução de caudas (*band tails*) na banda de condução pelos estados localizados resultantes da presença do C. Assim, o primeiro efeito produz uma redução da largura de linha à medida que aumenta a concentração de C, enquanto que o segundo produz o efeito oposto. A formação de caudas na banda produzida por impurezas é discutida amplamente na literatura [ver por exemplo, Pankove71]. O efeito fica mais fácil de ser observado se fizermos um gráfico do logaritmo do coeficiente de absorção em função da energia (figura 3.12), devido ao caráter exponencial destas caudas [Pankove71]. Em concentrações de C abaixo da melhor qualidade cristalina, estes dois efeitos têm sentidos opostos. Por esta razão, o mínimo no $\Delta\Gamma/\Gamma$ para os dados de PLE ocorre antes daquele correspondente aos dados de XRD. A partir deste mínimo, as duas contribuições para o alargamento de

linha de PLE têm o mesmo sentido (alarga a linha porque aumenta o efeito cauda e porque agora a qualidade cristalina começa a se deteriorar). Por esta razão a curva de $\Delta\Gamma/\Gamma$ do PLE aumenta mais rapidamente depois do seu mínimo. Entendendo estas diferenças, vemos que os resultados dos dois tipos de medidas, PLE e XRD, são consistentes um com o outro e com a tendência sugerida por medidas Raman [Fernandez03b].

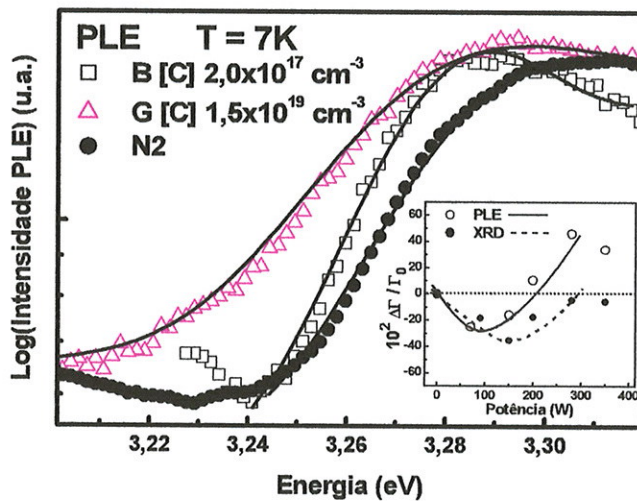


Figura 3.12 Logaritmo da energia da banda de absorção de três amostras cúbicas de GaN: Amostra de referência não dopada N2 e de duas amostras dopadas com carbono que possuem a menor (B) e a maior (G) largura de linha (ver tabela 3.1). Os símbolos abertos representam as medidas experimentais e as linhas sólidas representam o ajuste por mínimos quadrados explicados no texto. O *inset* mostra o comportamento das larguras de linha relativa de medidas por PLE e XRD, representada por círculos abertos e fechados. A linha sólida continua e a pontilhada são guias para o olho.

Os resultados de todas as nossas medidas concordam no ponto que a qualidade aumenta, quando a concentração de carbono aumenta, até um determinado valor crítico. Acima desta concentração a qualidade cristalina começa a decrescer outra vez. Este comportamento é consistente com o seguinte mecanismo para a incorporação de impurezas de carbono na rede do GaN durante o crescimento por MBE: os átomos de carbono entram preferencialmente nos sítios das vacâncias de nitrogênio até uma certa concentração crítica, melhorando a qualidade cristalina ao reduzir a quantidade de defeitos. Isto é bem razoável, visto que o C e o N têm raios

iônicos semelhantes. Cálculos autoconsistentes *ab-initio* de estrutura eletrônica mostram que a energia de formação quando o C substitui o N no GaN é muito menor que quando esta vacância é substituída pelo Ga ou quando o C é incorporado no interstício [Neugebauer95, Ramos02b, Seager02]. Mesmo assim, quando a quantidade de carbono aumenta, os átomos de carbono começam a ser incorporados em lugares diferentes à vacância de nitrogênio e formam complexos, diminuindo novamente a qualidade cristalina.

3.4 CONCLUSÕES

Como conclusão deste capítulo podemos dizer que as tentativas de dopagem do GaN com Carbono, tiveram bastante sucesso. Como vimos, a dopagem em condições de excesso de Ga produz um aumento em uma ordem de grandeza da concentração de buracos. Por outro lado, a qualidade cristalina não é tão boa quando comparado ao crescimento em condições estequiométricas. Este último procedimento não introduz tantos portadores quanto anteriormente, porém o resultado é uma amostra de melhor qualidade cristalina. Em condições estequiométricas o carbono começa a entrar nas vacâncias de N; isto ocorre até determinado ponto, depois do qual o carbono começa a ocupar sítios não substitucionais da rede formando complexos. Estes complexos atuam diminuindo a qualidade cristalina e diminuindo a quantidade de portadores.

Em resumo, o carbono se mostra como um dopante tipo-p com qualidades superiores ao Mg. Em condições estequiométricas, as amostras de GaN:C atingem densidades de portadores ligeiramente superiores às atingidas com Mg, com a vantagem de produzir uma considerável melhoria na qualidade cristalina do material. Em condições de excesso de Ga a quantidade de portadores pode ser aumentada em mais de uma ordem de grandeza, porém ao custo de uma deterioração na qualidade cristalina. Estas conclusões foram possíveis devido a informação detalhada que foi obtida, mediante uma grande variedade de técnicas experimentais. Isto é uma informação importante para a fabricação de dispositivos.

Nos próximos dois capítulos (4 e 5) estudaremos outro tipo de amostra. Discutiremos dados sobre ligas de InGaN descritas no capítulo 1. Estes filmes têm a estrutura InGaN/GaN/GaAs e InGaN/GaN/SiC, isto é, filmes de InGaN crescidos sobre uma camada *buffer* de GaN sendo que esta camada é crescida sobre dois

diferentes substratos: substrato de GaAs e substrato de SiC. A qualidade cristalina dos filmes depende fortemente dos substratos usados. O descasamento de parâmetro de rede entre o GaN e o GaAs é $\approx 20\%$ já o descasamento de parâmetro de rede entre o GaN e o SiC é $\approx 3,6\%$. Então se espera melhor qualidade no filme crescido sobre substratos de SiC. Como o parâmetro de rede da liga de InGaN é maior que o parâmetro de rede do GaN, pode ser que os filmes cresçam totalmente tensionados, parcialmente tensionados ou totalmente relaxados. A caracterização estrutural será desenvolvida no próximo capítulo, enquanto a parte de caracterização ótica será desenvolvida no capítulo 5.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE AMOSTRAS DE InGaN

Neste capítulo estudaremos, pelas técnicas de difração de raios-X e espectroscopia Raman, amostras de InGaN com diversas concentrações de In. As perguntas que estamos tentando responder são: Como avaliar a qualidade cristalina das amostras? Estão os filmes de liga tensionados ou relaxados? Há ou não segregação de fases com regiões de diferente conteúdo de In? Às vezes uma só destas técnicas é insuficiente para responder alguma destas perguntas. Porém a combinação das duas técnicas permite uma boa caracterização do material crescido.

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR RAIOS-X

As amostras de $c\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{SiC}$ e $c\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{GaAs}$ foram caracterizadas por difração de raios-X (XRD), para se poder determinar o conteúdo de In, assim como o estado de tensão no qual se encontram. As figuras 4.1 e 4.2 mostram em escala linear os espectros ω - 2θ para as reflexões no plano (002), tanto para as amostras crescidas sobre o substrato de SiC quanto para as crescidas sobre substrato de GaAs. Todos os espectros foram ajustados por funções *pseudo-Voigt*, obtendo a posição angular do c-GaN e da liga $c\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ para este plano (002). O pico com $\omega \approx 19,92$ graus vem da camada *buffer* de GaN. Os picos para ângulos menores que 19,92 graus, correspondem à liga ternária $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Quanto maior for o deslocamento entre o pico da liga e o do GaN, maior será o parâmetro de rede da liga (perpendicular ao plano) e, conseqüentemente, maior será o conteúdo de In nestas amostras. Para os espectros onde o pico da liga não pode ser visualizado facilmente na escala linear, temos colocado um *inset* em escala logarítmica. Por exemplo, para a figura 4.2, temos no *inset* as amostras A5, A1 assim como, para efeitos de comparação, o espectro de GaN. Nestes espectros o ombro correspondente ao pico da liga pode ser visto nitidamente.

Numa liga onde o parâmetro de rede depende da concentração de In, não podemos ter uma avaliação da qualidade cristalina do estudo da largura de linha de um ω - 2θ scan, como fizemos com o GaN:C no capítulo anterior. Esta largura depende tanto da qualidade cristalina quanto de possíveis não homogeneidades na concentração de In.

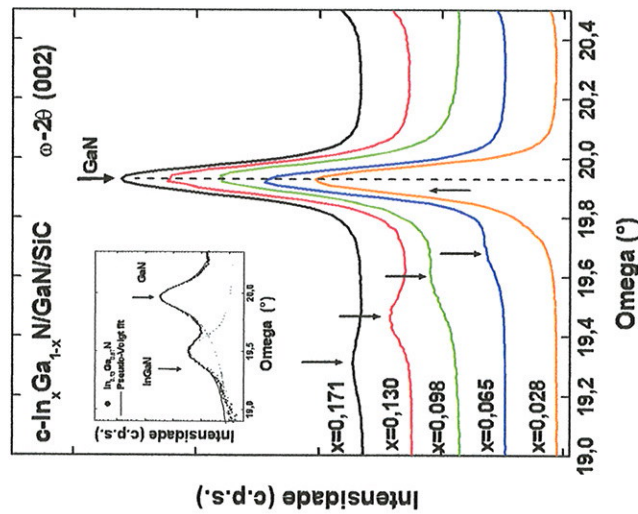
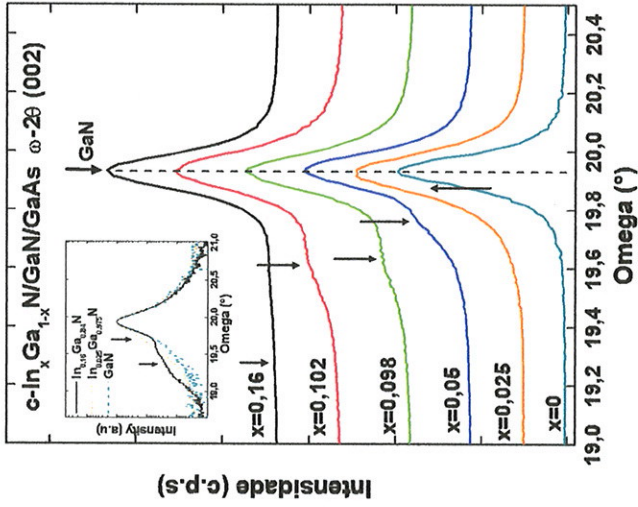


Figura 4.1 Espectros de raios-X (ω - 2θ) para as reflexões no plano (002), de amostras $c\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{SiC}$. O pico principal corresponde ao GaN. Os picos a esquerda são as contribuições da liga de InGaN. Quanto mais deslocado se encontra este segundo pico com respeito do GaN, maior será a quantidade de In incorporada. O Inset mostra em detalhe os ombros da amostra B1 e B2.

Figura 4.2 Espectros de raios-X (ω - 2θ) para as reflexões no plano (002), de amostras $c\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{GaAs}$. O pico principal corresponde ao GaN. Os picos a esquerda são as contribuições da liga de InGaN. Quanto mais deslocado se encontra este segundo pico com respeito do GaN, maior será a quantidade de In incorporada. O Inset mostra em detalhe os ombros da amostra A5, e A1 quando comparados com o GaN.

Para efeitos exclusivamente de comparação entre amostras crescidas sobre diferentes substratos usaremos a varredura- ω (ω -scan ou *rocking curve-RC*).

Esta varredura fornece idéia sobre a qualidade cristalina na superfície da amostra, isto é, sobre o paralelismo dos grãos na superfície. Ela também é usada para avaliar a qualidade cristalina de amostras (ver por exemplo, [Köhler02, Schöttker99]). Valores pequenos da largura de linha no RC são um indicativo de melhor qualidade cristalina. A tabela 4.1 mostra na última coluna, os valores de largura de linha do RC destas amostras. Para as amostras de InGaN crescidas sobre substratos de GaAs, estes valores do RC variam entre 41,8 e 62,4 arcmin enquanto que para as amostras crescidas sobre substratos de SiC estes valores variam entre 21,4 a 29,5 arcmin. Desta forma, concluímos, baseados neste tipo de medida que os filmes de InGaN crescidos sobre substratos de SiC, apresentam uma melhor qualidade cristalina.

Tabela 4.1 Fração molar de In (x) e estado de tensão da camada de InGaN determinados por Mapas do Espaço Recíproco (RSM). As qualidades cristalinas das amostras estão indicadas pelo valor do RC em arcmin. Menor valor significa melhor qualidade cristalina.

Amostra	Fração Molar de Índio (x)	Estado de Tensão	Varredura - ω FWHM (arcmin)
A5	0,160	Totalmente relaxado	41,80
A4	0,102	Parcialmente relaxado	62,40
A3	0,090	Parcialmente relaxado	57,40
A2	0,050	Parcialmente relaxado	48,90
A1	0,025	Não dá para dizer	50,00
B5	0,171	Totalmente tensionado	23,98
B4	0,130	Totalmente tensionado	29,50
B3	0,098	Totalmente tensionado	29,10
B2	0,065	Totalmente tensionado	21,40
B1	0,028	Totalmente tensionado	22,00

As varreduras ω - 2θ como indicado acima, foram ajustados por funções *pseudo-Voigt*. Este ajuste, como exemplo, é mostrado na figura 4.3, correspondendo ao espectro da amostra B4 (c-In_xGa_{1-x}N/GaN/SiC). Nesta figura se mostra todo o espectro obtido, onde está incluída a reflexão que vem do substrato ($\omega \approx 20,65$

graus). É importante salientar que estamos mostrando espectros de difração unicamente no plano (002), mas as amostras foram medidas também em outros planos cristalográficos.

O conteúdo de In pode ser estimado (vide seção 2.1), determinando primeiramente o parâmetro de rede da liga. Isto pode ser obtido através da lei de Bragg sabendo o ângulo ω do pico da liga e sabendo o comprimento de onda da radiação incidente do difractômetro (0,154 nm). Depois introduzimos este valor na lei de Vegard, que estabelece que o parâmetro de rede em equilíbrio da liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, varia linearmente com x entre os valores dos extremos (c-GaN e c-InN). Como o valor medido é o do parâmetro de rede perpendicular ao plano do filme e como este depende do estado de tensão do mesmo, para aplicar a regra de Vegard na obtenção da fração molar de In (x) é necessário saber se a liga está tensionada ou não. A lei de Vegard se aplica unicamente a estruturas relaxadas. Se for verificada a existência de tensão sobre o filme, os parâmetros de rede e o conteúdo de In devem ser calculados através do RSM usando os procedimentos descritos no capítulo 2 item 2.1.

A tensão do filme pode ser visualizada por meio do Mapa do Espaço Recíproco (RSM). A figura 4.4 mostra o RSM da amostra B4 no plano (-1-1 3). Nesta figura estamos mostrando dois picos correspondendo ao GaN ($Q_x=-1,96$, $Q_z=4,17$) e ao InGaN ($Q_x=-1,96$, $Q_z=4,074$). As linhas em vermelho fornecem informação sobre o estado do filme. Os valores de Q_x (Q_z) correspondem a recíproca do parâmetro de rede no plano (perpendicular ao plano). Assim, se o pico da liga está exatamente sobre a linha vertical em cima daquele do GaN, o filme se encontra totalmente tensionado. Se o pico cair exatamente sobre a linha inclinada da figura, o filme está totalmente relaxado. Se cair, na região intermediária, pode-se dizer que o filme está parcialmente tensionado (ou parcialmente relaxado). Para este caso específico da amostra B4, podemos ver que o filme está totalmente tensionado. Os resultados sobre o estado de tensão e o conteúdo de In para as diversas amostras estudadas estão resumidos na Tabela 4.1. As figuras de 4.4 a 4.8 correspondem ao RSM das amostras de InGaN crescidas sobre substratos de SiC e as figuras de 4.9 a 4.12 mostram os RSM das amostras de InGaN crescidas sobre GaAs. Os RSM das amostras InGaN/GaN/SiC mostram que estes filmes estão totalmente tensionados, o que pode ser devido ao fato de que estes filmes são finos (com espessuras que variam entre 40 nm e 55 nm) como mostrado na tabela 1.8. Por outro lado às

amostras InGaN/GaN/GaAs, com espessuras do filme entre 100 nm e 153 nm, apresentam diversas características. A amostra A5 está totalmente relaxada, as amostras A4, A3 e A2 estão parcialmente tensionadas e não temos informação clara sobre as amostras A1 (RSM não mostrado). Estas amostras são mais espessas comparadas com o conjunto crescido sobre substratos de SiC, apresentando grande quantidade de deslocações na estrutura da camada buffer de GaN produzido pelo descascamento no parâmetro de rede com o GaAs, o que pode facilitar a relaxação do filme de InGaN.

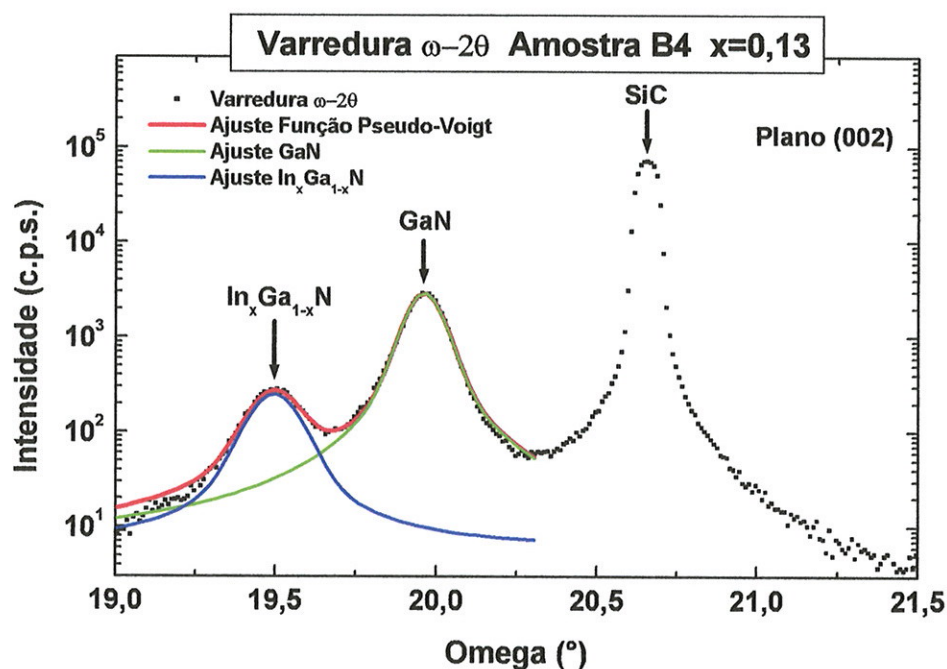


Figura 4.3 Varredura ω - 2θ para as reflexões no plano (002), para a amostra B4 (c-In_xGa_{1-x}N/GaN/SiC), mostrando o ajuste das curvas dos picos do GaN e InGaN por funções Pseudo-Voigt. Adicionalmente, está mostrado o pico do substrato(SiC).

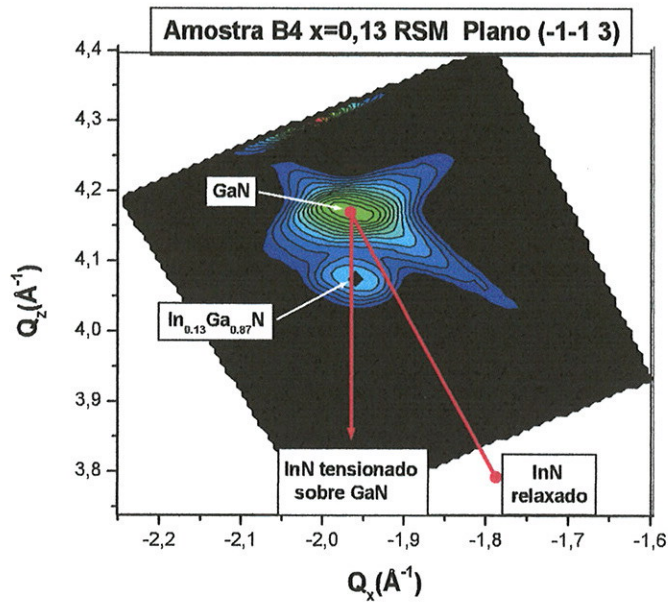


Figura 4.4 Mapa do espaço recíproco da amostra B4 no plano (-1-1 3), mostrando que o pico de InGaN está totalmente tensionado. Conteúdo de In medido $x=0,13$.

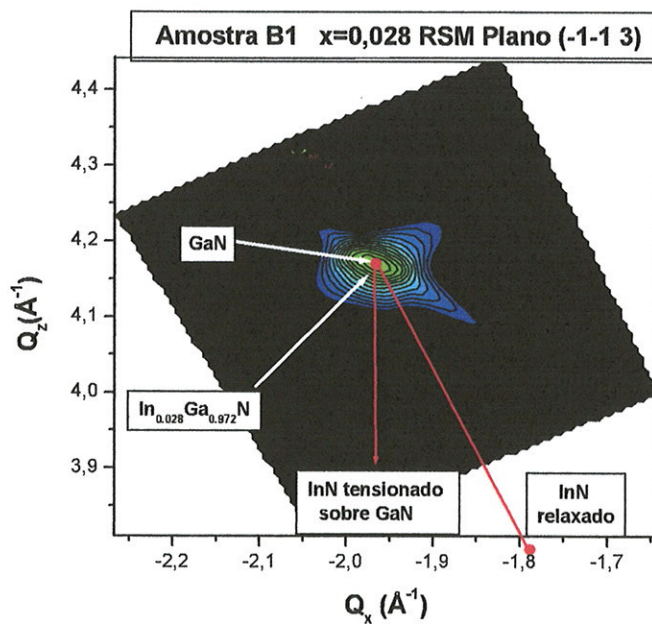


Figura 4.5 Mapa do espaço recíproco da amostra B1 no plano (-1-1 3). O pico do InGaN não é visto. Conteúdo de In medido por "linescan" $x=0,028$. Não dá para saber se está tensionado.

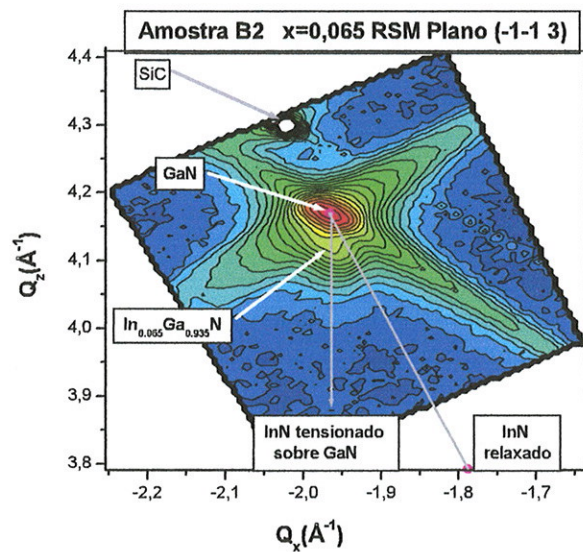


Figura 4.6 Mapa do espaço recíproco da amostra B2 no plano (-1-1 3). O pico do InGaN não é visto de forma clara. Conteúdo de In medido $x=0,065$. O pico do SiC também é visível. Filme de InGaN totalmente tensionado.

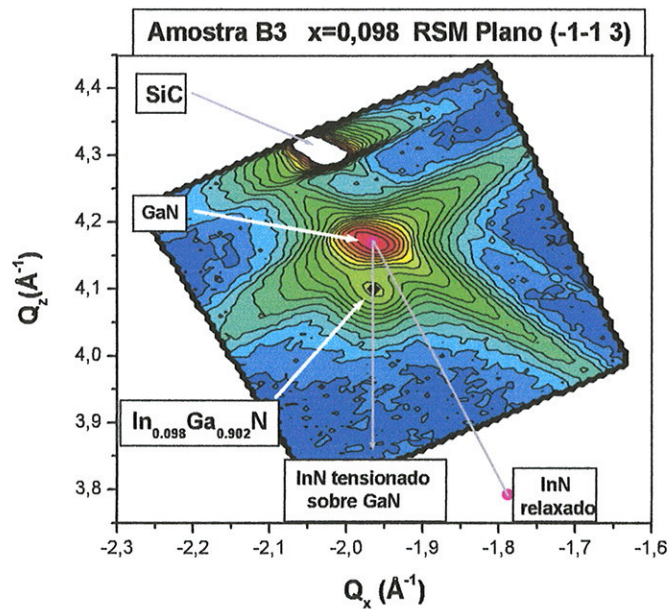


Figura 4.7 Mapa do espaço recíproco da amostra B3 no plano (-1-1 3). O pico do InGaN é visto claramente. Conteúdo de In medido $x=0,098$. O pico do SiC, também pode ser visto. Filme de InGaN totalmente tensionado.

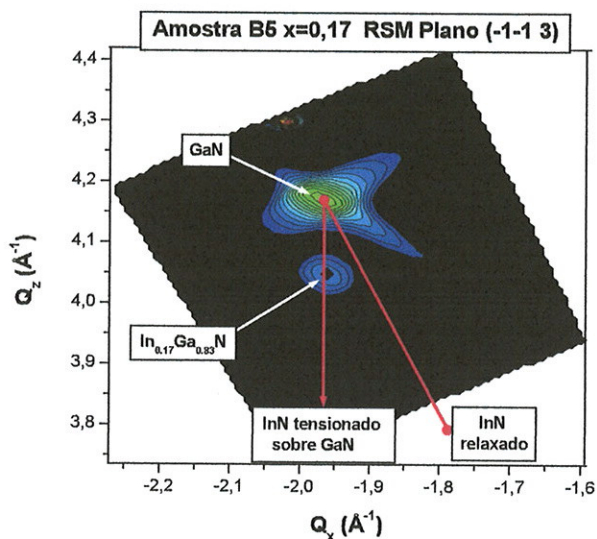


Figura 4.8 Mapa do espaço recíproco da amostra B5 no plano (-1-1 3). O pico do InGaN é visto de forma muito clara. Conteúdo de In medido $x=0,171$. O filme de InGaN está totalmente tensionado.

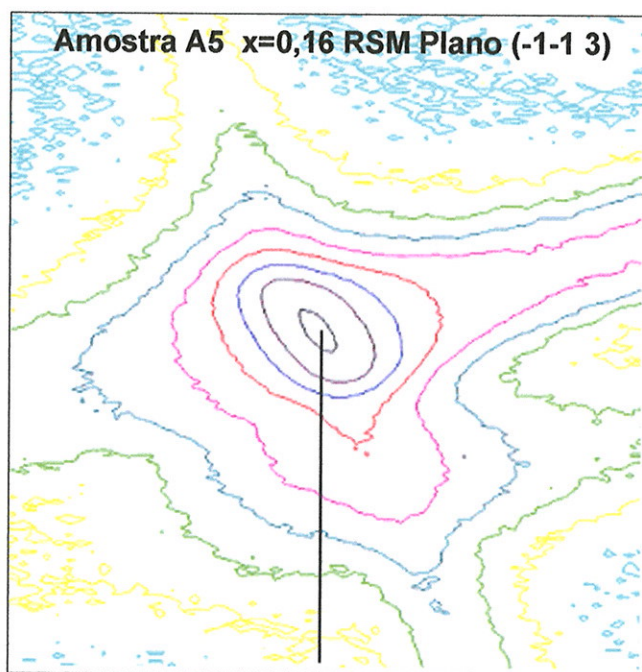


Figura 4.9 Mapa do espaço recíproco da amostra A5 no plano (-1-1 3). O pico do InGaN é visto de forma muito clara. Conteúdo de In medido $x=0,16$. O filme está totalmente relaxado

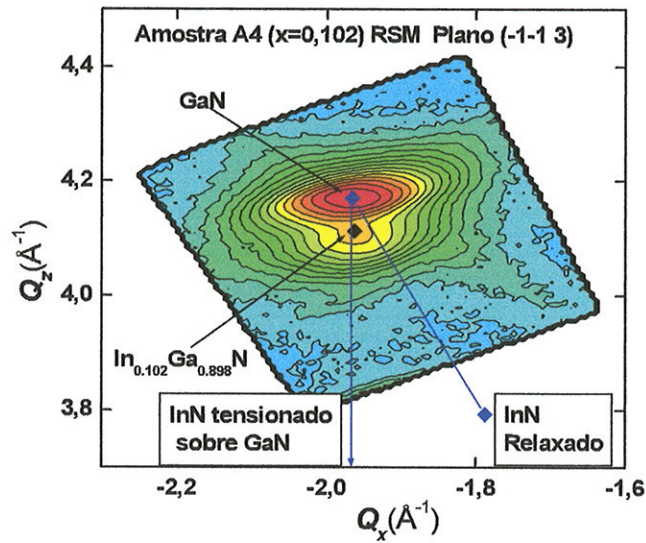


Figura 4.10 Mapa do espaço recíproco da amostra A4 no plano (-1-1 3). O pico do InGaN é visto de forma muito clara. Conteúdo de In medido $x=0,102$. O filme está parcialmente relaxado.

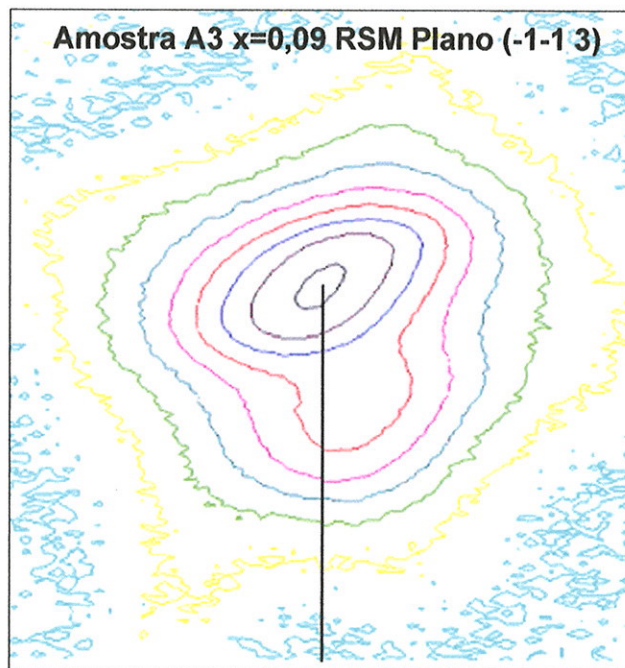


Figura 4.11 Mapa do espaço recíproco da amostra A3 no plano (-1-1 3). O pico do InGaN é visto de forma muito clara. Conteúdo de In medido $x=0,09$. O filme está parcialmente relaxado.

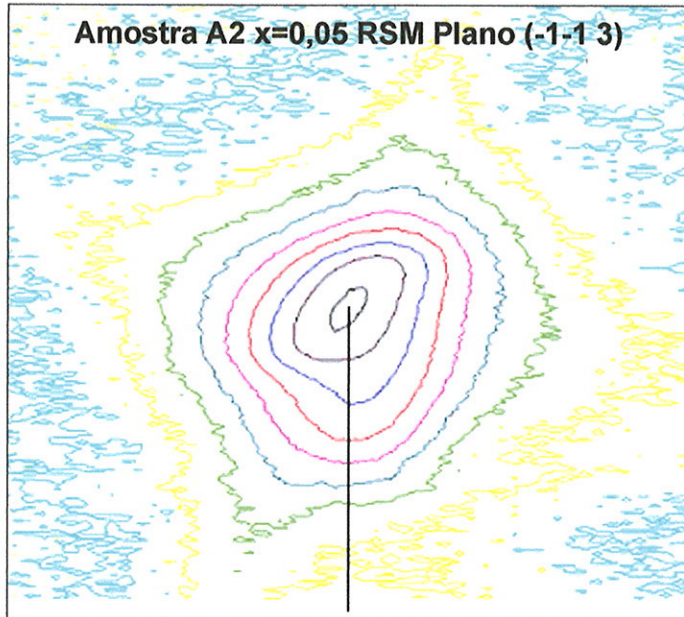


Figura 4.12 Mapa do espaço recíproco da amostra A2 no plano (-1-1 3). O pico do InGaN é ligeiramente visível. Conteúdo de In medido $x=0,05$. Não temos certeza sobre o estado de tensão do filme.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR RAMAN

Resultados experimentais de medidas Raman sobre ligas de InGaN estão mencionados principalmente em três artigos. O primeiro é o de Tabata e colaboradores [Tabata99a], onde os autores mostram resultados do estudo das propriedades vibracionais de amostras cúbicas epitaxiais de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ por espectroscopia micro-Raman. Estes autores determinaram as frequências dos fônons LO e TO das ligas com conteúdo de In $x=0,07$, $x=0,19$ e $x=0,33$. Combinando estes resultados com medidas anteriores de fônons LO e TO de amostras cúbicas dos binários GaN ($x=0$) [Tabata96] e InN ($x=1$) [Tabata99b], eles fizeram um gráfico onde se consolidam os resultados medidos para os fônons LO e TO para a liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ desde $x=0$ até $x=1$. Foi observado que a energia destes fônons depende linearmente da concentração da liga e que a intensidade das linhas Raman destes fônons independem de x . Isto indica que esta liga ternária tem comportamento “one-mode” (a explicação dos comportamentos “one-mode” ou “two-mode” em ligas é dada no parágrafo seguinte). Também foi observada a presença de um fônon adicional para a amostra com $x=0,33$ com energia por volta de 625 cm^{-1} . Este fônon foi identificado como proveniente das vibrações LO de regiões ricas em

In, o que indica que há separação de fase nestas amostras havendo uma fase majoritária com a composição nominal e outra minoritária (formada por segregação de In) mais rica em In. A interpolação deste valor na reta dos fônons LO da liga permite obter $x=0,80$. Em dois posteriores artigos [Silveira99] e [Lemos00] refinam estas conclusões utilizando Raman Ressonante, difração de raios-X e fotoluminescência. Nestes trabalhos o pico em $\sim 625\text{cm}^{-1}$, chamado de "pico S", é re-interpretado como proveniente de regiões ricas em In que formam pontos quânticos (*quantum dots*–QDs) de dimensões nanométricas. Esta interpretação se baseia na dependência da intensidade deste pico com a energia dos fótons incidentes (Raman ressonante) e nas regras de seleção para o espalhamento polarizado. Nesta interpretação são usados resultados de QDs embutidos em matrizes de vidro [Roca94]. Lemos e colaboradores identificam o pico "S" como proveniente de vibrações de um QD aproximadamente esférico com $\bar{x}\approx 0,72$ e diâmetro ≈ 3 nm.

Estes artigos sugerem que:

- a) Existe segregação de fases, com formação de QDs ricos em In.
- b) A recombinação dos portadores se dá preferencialmente nestes QDs, os quais seriam os responsáveis pelas linhas nos espectros de PL.

O comportamento deste pico "S" é um ponto fundamental para formular estas conclusões.

Outro assunto que é conveniente discutir neste momento são os conceitos "*one-mode*" e "*two-mode*", usados freqüentemente quando se estudam os fônons de uma liga ternária. Foi observado que algumas ligas $A_xB_{1-x}C$, apresentavam comportamentos atípicos nos modos de vibração. No caso específico de ligas ternárias de nitretos do grupo III, foi observado que o $Al_xGa_{1-x}N$ apresentava comportamento *two-mode*, enquanto que a liga de $In_xGa_{1-x}N$ apresentava comportamento *one-mode*. Isto significa que no caso do InGaN temos um único fônon LO e um único fônon TO para cada concentração x , cuja freqüência varia linearmente entre os extremos binários $x=0$ e $x=1$ e cuja intensidade do pico Raman correspondente é aproximadamente independente de x . Para o AlGaN temos um único fônon LO e para algumas concentrações podemos ter até dois fônons TO, denominados *GaN-like* e *AlN-like*. O nome *GaN-like* (ou *AlN-like*) significa que a freqüência destes fônons está muito próxima do TO do GaN e do TO do AlN. Estes fônons têm características especiais. O *GaN-like* (*AlN-like*) possui uma intensidade de pico que diminui quando aumenta (diminui) o x da liga. Estes picos basicamente

se localizam perto dos extremos desta liga. Várias teorias foram desenvolvidas para tentar esclarecer o motivo deste comportamento. Uma delas é o método parametrizado denominado MREI (*Modified Random Element Isodisplacement*) proposto por Chang e Mitra [Chang68]. Neste método foi considerado que os íons A e B dos átomos da liga $A_xB_{1-x}C$ estivessem aleatoriamente distribuídos na mesma sub-rede, e que os átomos da mesma espécie vibrariam em fase e com amplitudes idênticas. O mesmo aconteceria com o átomo C. Isto é verdade para os nitretos binários, logo a proposta do método para ligas ternárias é basicamente a introdução de uma aleatoriedade, indicando que cada átomo está sujeito a uma força produzida pela média estatística dos seus vizinhos. Neste método, a polarização do campo elétrico é levada em conta. Sob estas condições, foi proposto um grupo de desigualdades que relaciona as massas dos átomos e as massas reduzidas dos binários. Quando estas desigualdades são satisfeitas, o comportamento da liga será *two-mode*; mas isto nem sempre é verdade. Um método teórico mais em concordância com resultados experimentais foi desenvolvido por Santos [Santos04] usando o VFF (*Valence Force Field*), a teoria clássica do cristal harmônico e o método de soma de Ewald. Tudo isto permite gerar uma matriz dinâmica do sistema que permite a obtenção dos espectros de fônons, tanto dos binários como dos ternários no ponto Γ . Os resultados de Santos [Santos04] contradizem a hipótese proposta por Chang [Chang68], que considera um mesmo deslocamento para os átomos da mesma espécie (cátions ou ânions) no cálculo de fônons *two-mode*. Ele verificou que como consequência da diferença de massa do Ga/In em relação ao N, no InGaN os vetores de polarização tanto do Ga quanto do In apresentam aproximadamente a mesma amplitude. Este fato estaria relacionado à ausência de comportamento tipo *two-mode*. No AlGaN a diferença entre os vetores de polarização do Al e Ga, evidenciada em determinadas energias, cujas frequências estão em torno da frequência do fônon TO_{Γ} do AlN, mostram que este comportamento é responsável pelo surgimento de novos ramos ópticos TO em Γ .

Em vista destas contradições nas previsões teóricas sobre o caráter *one-mode* ou *two-mode* de uma dada liga, a verificação experimental em cada caso permanece insubstituível, e esta é uma das principais utilidades da espectroscopia Raman em ligas semicondutoras.

4.2.1 Espectro Raman de Filmes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{GaAs}$

Medidas de micro-Raman foram realizadas sobre as amostras listadas na tabela 4.1. A figura 4.13 mostra estes espectros. Os picos com maiores intensidades correspondem ao TO e LO do GaN. A razão entre estas intensidades TO/LO algumas vezes chega a ser da mesma ordem, o que significa que a qualidade estrutural destas amostras não é muito boa, pois (como já mencionamos no item 2.4) o fônon TO é proibido na configuração utilizada, tanto no GaN cúbico quanto na liga sobre ele crescida. Provavelmente muitos defeitos estruturais contribuam para o aparecimento deste fônon. Por outro lado, fônons provenientes da liga não são muito intensos quando comparados com os fônons do GaN, em contraste com os resultados publicados por Tabata e colaboradores [Tabata99a], onde os fônons TO e LO da liga eram fortes. A diferença entre estes resultados e os nossos reside na quantidade relativa de material. A razão entre as espessuras das camadas (InGaN)/buffer(GaN) é de aproximadamente 1/6 (~100nm/600nm) no nosso caso, enquanto que no caso de [Tabata99a] ela é da ordem de 3 (300nm/100nm) (ver tabela 1.8), o que explica porque a razão de intensidades entre os picos da liga e os de GaN são muito menores em nossas amostras do que aquelas observadas por Tabata e colaboradores [Tabata99a]. Apesar desta dificuldade, foi possível estimar através de ajuste com Gaussianas, a posição e intensidade relativa do fônon LO da liga. Como exemplo do ajuste realizado, apresentamos a figura 4.14, que corresponde à amostra de InGaN com conteúdo de Índio $x=0,05$. Neste ajuste aparece também uma linha Raman muito larga e muito fraca que poderia corresponder ao fônon "S", atribuído por Lemos e colaboradores [Lemos00] e Silveira e colaboradores [Silveira99] aos QDs composicionais resultantes da segregação de In. Porém esta linha é de fato fraca, e sua intensidade não guarda qualquer relação com a fração molar de In na amostra. Por este motivo não podemos dizer que nossas medidas confirmam as de Lemos e colaboradores [Lemos00] e Silveira e colaboradores [Silveira99]. Por outra parte, convém lembrar que estes outros autores utilizaram ligas com maior conteúdo de In ($x=0,33$, no caso onde este pico é inequivocamente visível) e que eles próprios afirmam que a quantidade de QDs aumenta expressivamente para $x>0,2$, sendo que em nossas amostras a fração molar de In nunca ultrapassa o valor de $x=0,171$.

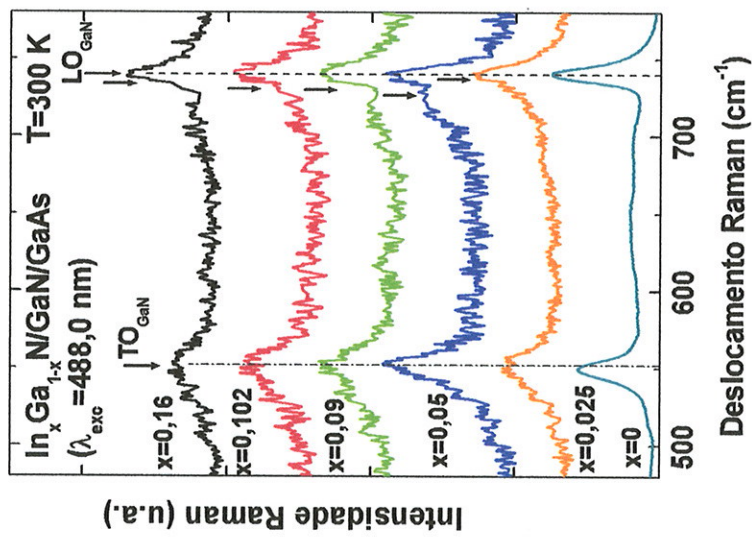


Figura 4.13 Espectros Raman de amostras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{GaAs}$. As setas em preto indicam a posição dos picos LO da liga de InGaN .

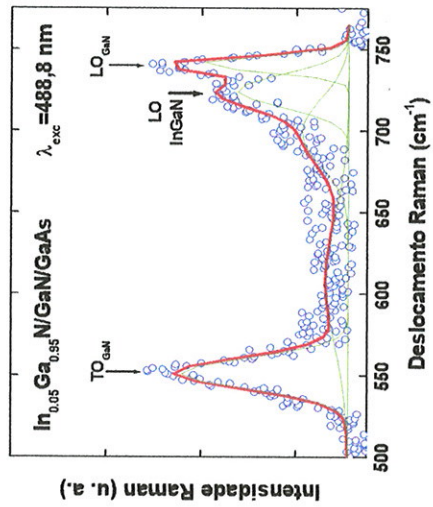


Figura 4.14 Ajuste por gaussianas da amostra A4 com $x=0,05$.

Finalmente, o valor da razão entre a intensidade do fônon TO e do fônon LO nas nossas amostras é da ordem de um (0,89 para $x=0,09$). Isto indica que existe, nas camadas (tanto GaN quanto InGaN) uma boa quantidade de defeitos que afastam a amostra da situação de uma camada cúbica sem distorções, onde esta razão deveria ser zero. A seguir discutiremos o caso de amostras crescidas sobre substratos de SiC, onde esta razão se aproxima bem do valor ideal.

4.2.2 Espectro Raman de Filmes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{SiC}$

Como foi dito anteriormente, o descasamento do parâmetro de rede entre o GaN e o SiC é de 3,7%, enquanto que o descasamento com o GaAs é da ordem de 20%. Isto significa que é de se esperar que a qualidade das camadas, tanto de GaN quanto de InGaN, sejam superiores quando crescidas sobre SiC. Isto se reflete nos espectros Raman destes filmes, como pode ser visualizado na figura 4.15, onde a linha correspondente ao fônon TO do GaN (proibido) praticamente não aparece nos espectros. A razão entre a intensidade do fônon TO e do fônon LO da amostra com $x=0,098$ neste caso foi de 0,19, evidenciando a melhor qualidade estrutural destas amostras crescidas sobre substratos de SiC.

O sinal Raman proveniente do filme de InGaN, não é muito forte, mas pode ser separado do pico LO do GaN. Outra vez por causa de pouco material da liga, com espessuras que variam de 40 a 55 nm comparadas com a camada *buffer* de GaN que varia de 390 a 540 nm. Nestes espectros, também pode ser visto uma linha Raman em 521 cm^{-1} , correspondente ao fônon do Si. O motivo do aparecimento deste pico é porque o SiC foi crescido sobre um substrato de silício. Como este pico de Si foi amplamente estudado e bem caracterizado, ele foi usado como referência para determinar a frequência dos outros fônons.

A figura 4.16 é representativa do ajuste realizado com Gaussianas para obter os fônons LO da liga de InGaN. Pode ser observado que a intensidade do fônon TO (proibido) é baixa quando comparado com a intensidade do fônon LO mas, pode ser distinguido do pico LO do GaN. A frequência do fônon LO da liga foi estimada em 721 cm^{-1} . Adicionalmente pode ser visto um outro pico por volta de 604 cm^{-1} .

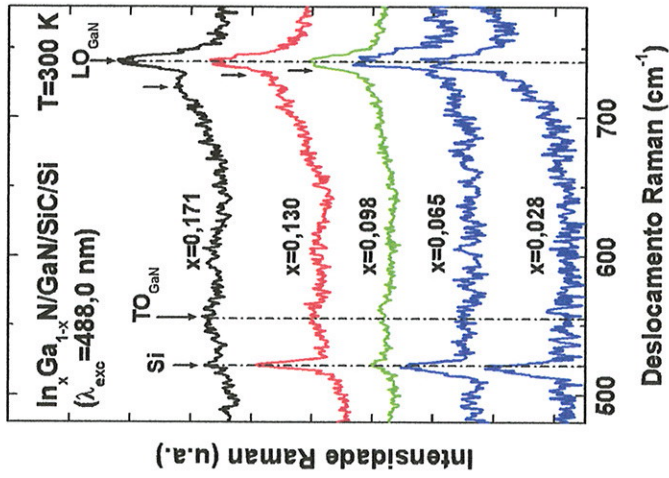


Figura 4.15 Espectros Raman de amostras $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{SiC}$. As setas em preto indicam a posição dos picos LO da liga de InGaN .

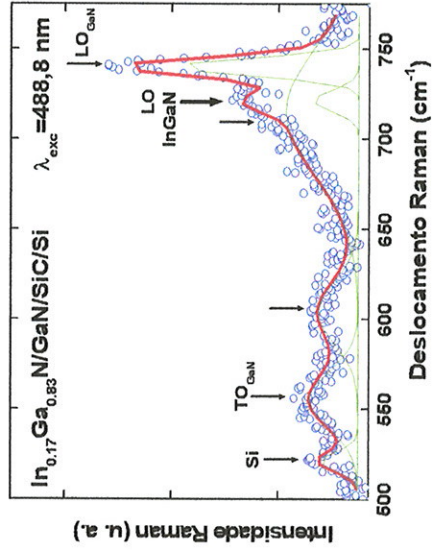


Figura 4.16 Ajuste por gaussianas da amostra B1 com $x=0,171$.

Novamente este pico poderia corresponder ao fônon "S" de Lemos e colaboradores [Lemos00] e Silveira e colaboradores [Silveira99]. Porém, as mesmas ressalvas feitas no caso das amostras crescidas sobre GaAs se aplicam a este caso.

4.3 Efeito da Tensão Sobre o Espectro Raman dos Filmes de InGaN

Como foi dito anteriormente, os valores dos fônons LO do filme de InGaN obtidos por Tabata e colaboradores [Tabata99a] e colaboradores, foram de estruturas relaxadas, fato medido experimentalmente por mapas do espaço recíproco (RSM-Reciprocal Space Map) destas amostras. Para nosso caso nem todas nossas amostras se encontram relaxadas, principalmente as que foram crescidas usando como substrato o SiC. Então, a tensão biaxial sobre o filme deve mudar os valores da frequência dos fônons. Primeiramente começaremos fazendo um gráfico dos valores dos fônons LO para o filme de InGaN obtidos por Tabata e colaboradores [Tabata99a] e por nós. Estes valores foram colocados na figura 4.17. Os quadrados cheios representam os valores obtidos por Tabata e colaboradores [Tabata99a] para amostras relaxadas. A linha reta em preto, representa o ajuste sobre estes valores experimentais, que coincide bastante bem com a reta teórica obtida por Santos [Santos04], que não mostramos aqui. Os triângulos cheios correspondem a os valores dos fônons LO das nossas amostras de InGaN crescidas sobre substratos de GaAs. Os mapas do espaço recíproco (*RSMs*) para estas amostras não mostram que elas estejam totalmente tensionadas, com exceção da amostra com $x=0,16$, dado pelo RSM como totalmente relaxada. Na média, estes valores caem sobre o ajuste experimental para amostras relaxadas. A amostra com $x=0,16$ foge deste comportamento. Os círculos cheios correspondem aos valores medidos dos fônons LO das amostras de InGaN crescidas sobre substratos de SiC. Os RSMs para estas amostras mostram que elas estão totalmente tensionadas.

Os valores das frequências dos fônons LO para amostras tensionadas aumentam quando comparadas com as amostras relaxadas, como exemplificado no comportamento de camadas de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ crescidas sobre silício [Cerdeira84], i.e., existe uma diferença $\delta\omega > 0$, no valor do fônon quando submetido à tensão biaxial compressiva com relação ao valor do fônon quando a amostra está relaxada. Este

$$\delta\omega = \frac{p}{2\omega_0} \varepsilon_{zz} + \frac{q}{2\omega_0} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (4.1)$$

onde ω_0 é a frequência do fônon na estrutura relaxada, ε_{ij} são as componentes do tensor das deformações e p e q são parâmetros fenomenológicos (potenciais de deformação dos fônons) obtidos experimentalmente e definidos nas referências [Anastassakis70] e [Cerdeira72].

Para o caso da tensão biaxial $\varepsilon_{xx}=\varepsilon_{yy}=\varepsilon_{||}=\varepsilon$ e $\varepsilon_{zz}=\varepsilon_{\perp}$. A relação entre ε_{\perp} e $\varepsilon_{||}$ está dado por : [Cerdeira84]

$$\varepsilon_{\perp} = -\alpha \varepsilon_{||} = -\alpha \varepsilon$$

onde

$$\alpha = \frac{2C_{12}}{C_{11}} = \frac{-2S_{12}}{S_{11} + S_{12}} \quad (4.2)$$

e C_{ij} (S_{ij}) são as constantes elásticas do material.

O valor de ε pode também ser escrito como $\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0}$, onde $a(a_0)$ é a constante de rede do GaN (da liga não tensionada). Então a equação 4.1 pode ser escrita como:

$$\frac{\delta\omega}{\omega_0} = \frac{2q - \alpha p}{2\omega_0^2} \varepsilon = b \varepsilon \quad \text{com} \quad b = \frac{2q - \alpha p}{2\omega_0^2} \quad (4.3)$$

A tabela 4.2 mostra os valores experimentais de p e q (divididos por ω_0^2) para diferentes materiais na estrutura *zinc-blende*. Também nesta tabela estão calculados os valores de α e b para estes materiais. Para o caso da liga de InGaN não são conhecidos os valores de p e q , mas pode ser feita uma estimativa aproximada, a partir dos valores conhecidos para outros materiais com estruturas do tipo diamante ou *zinc-blende*. Nas medições experimentais destes parâmetros mediante aplicação de tensão uniaxial em monocristais, somente os valores correspondentes aos fônons TO foram determinados [Anastassakis70, Cerdeira72], devido a que foram usados lasers na região do visível o que exigia uma configuração de retroespalhamento. Mais recentemente as medidas sobre GaAs foram repetidas [Hünemann86] com um

laser de titânio-safira para o qual o material é transparente, o que permite o uso de outras configurações de espalhamento. Nestas novas condições geométricas o fônon LO pode ser medido em função da tensão uniaxial, tanto quando ele é polarizado perpendicular à força aplicada como quando ele vibra paralelo à esta. Desta forma os parâmetros p e q puderam ser determinados para o fônon LO do GaAs. Estes valores estão listados na última fileira da tabela 4.2. Uma olhada na última coluna desta tabela mostra que o parâmetro “ b ” para todos estes materiais está no intervalo de $-1,5 \leq b \leq -1,2$. Não existem medidas para o GaN ou o InN, mas devido a semelhança entre os valores de b para os diversos materiais da tabela, usaremos em nossos cálculos o valor obtido por Hünemann e colaboradores [Hünemann86] para o fônon LO do GaAs.

Tabela 4.2 Valores dos parâmetros fenomenológicos p e q (divididos por ω_0^2) determinados experimentalmente para diferentes materiais na estrutura *zinc-blende*. O valor de α é calculado através da equação 4.2 e o valor de b através da equação 4.3.

	$\frac{p}{2\omega_0^2}$	$\frac{q}{2\omega_0^2}$	α	b
Si ⁽¹⁾	-0,693	-1,003	0,7704	-1,472
Ge ⁽²⁾ TO	-0,737	-0,967	0,7547	-1,204
GaAs ⁽²⁾ TO	-0,833	-0,933	0,9010	-1,116
GaSb ⁽²⁾ TO	-0,955	-0,967	0,9129	-1,476
InAs ⁽²⁾ TO	-0,470	-1,040	1,0873	-1,569
GaAs ⁽³⁾ LO	-0,563	-0,813	0,9010	-1,119

⁽¹⁾ [Anastassakis70]

⁽²⁾ [Cerqueira72]

⁽³⁾ [Hünemann86]

Anteriormente, usando os dados de Tabata e colaboradores [Tabata99a], foi calculada a reta que melhor ajusta os valores experimentais das amostras de InGaN que estão totalmente relaxadas. A equação desta reta tem a forma:

$$\omega_{LO}^0(x) = 741,73 - 153,29x, \quad (4.4)$$

que pode ser escrita como:

$$\omega_{LO}^0(x) = \omega_{GaN}^0 - \Gamma x. \quad (4.5)$$

Por outro lado a equação 4.4 poderia ser re-escrita da forma:

$$\frac{\omega(\varepsilon, x) - \omega_{LO}^0(x)}{\omega_{LO}^0(x)} = b\varepsilon. \quad (4.6)$$

Até primeira ordem em ε podemos escrever que $\omega(\varepsilon, x) \cong \omega_{LO}^0(x) - \omega_{GaN}^0 b\varepsilon$.

Introduzindo a equação 4.5 na equação 4.6, temos

$$\omega(\varepsilon, x) \cong \omega_{GaN}^0(x) - \Gamma x + \omega_{GaN}^0 b\varepsilon. \quad (4.7)$$

Assumindo que o valor de ε pode ser escrito em função do conteúdo de índio na liga como

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \approx \frac{a_{GaN} - a_{InN}}{\left[\frac{1}{2}(a_{GaN} + a_{InN}) \right]} x \cong \frac{4,52 - 4,97}{4,745} x = -0,009484x \quad (4.8)$$

Substituindo a expressão 4.8 na equação 4.7 obtemos

$$\omega(\varepsilon, x) \cong 741,73 - (153,29 - 70,179|b|)x \quad (4.9)$$

expresso em cm^{-1} .

Como pode ser visto na tabela 4.2, os valores de b não são muito diferentes. Porém um valor de b bem mais preciso, onde foi usada luz infravermelha que permite ver o interior do material, foi obtido para o GaAs por Hünemann e colaboradores [Hünemann86]. Por esta razão usaremos este resultado, supondo que pode corresponder ao do GaN. Neste caso a equação 4.9 pode ser escrita como:

$$\omega(\varepsilon, x) = 741,73 - 74,752x \quad (4.10)$$

Foi feito um gráfico desta reta na figura 4.17 (linha tracejada vermelha). Esta reta passa por dois valores correspondendo a $x=0,098$ e $x=0,13$ (dentro dos erros experimentais). O valor do fônon da amostra com $x=0,171$, não está sobre esta reta,

mas está acima da reta de Tabata e colaboradores [Tabata99a] (reta de filmes totalmente relaxados), o que poderia significar que a amostra poderia não estar totalmente tensionada.

Pode ser feita uma comparação relativa entre a frequência dos fônons LO das amostras A4 ($x=0,102$) e B3 ($x=0,098$). Como pode ser visto, os valores de x são aproximadamente os mesmos e as frequências dos fônons são diferentes (ver figura 4.17). A amostra A4 está na região entre as retas “totalmente tensionada” e “totalmente relaxada”, indicando que a amostra está parcialmente tensionada, enquanto que a amostra B3 está sobre a reta “totalmente tensionado” indicando que realmente o filme de InGaN está totalmente tensionado (verificado pelo RSM). Como vemos, medidas de espectroscopia Raman podem servir para estimar o estado de tensão dos filmes agindo como uma técnica complementar aos mapas do espaço recíproco (RSM).

4.4 CONCLUSÕES

Como conclusão, neste capítulo estudamos a parte estrutural dos filmes de InGaN. Estas amostras têm a estrutura InGaN/GaN/GaAs e InGaN/GaN/SiC. Medidas de espectroscopia Raman mostraram que os filmes de InGaN crescidos sobre substratos de SiC mostraram ter melhor qualidade estrutural, avaliados pela razão entre as intensidades do fônons TO e LO. Resultados similares sobre qualidade cristalina também foram obtidos por varredura- ω (RC) medida por XRD e avaliados pelo menor valor da largura a meia altura (FWHM). Todos nossos espectros Raman confirmaram que os filmes de InGaN são do tipo “*one-mode*”. Não foi possível verificar a presença do fônons “S” atribuído como proveniente de QDs, por causa do pouco conteúdo de In nas nossas amostras ($x_{\max}=0,171$) e da pequena espessura dos filmes. O estado de tensão também foi pesquisado. O RSM medido por XRD nas amostras crescidas sobre substratos de SiC mostrou que as mesmas se encontram totalmente tensionadas. A frequência do fônons aumenta quando o filme está sob tensão compressiva. Foram determinadas duas retas para a frequência do fônons em função do conteúdo de In (x). Uma delas para amostras totalmente tensionadas e a outra para amostras totalmente relaxadas. As amostras B3 e B4 caem sobre a reta “totalmente tensionada” e a amostra B5 cai abaixo desta

reta mas, acima da reta "totalmente relaxada", indicando a possibilidade desta amostra estar parcialmente tensionada. Os fônons LO das amostras crescidas sobre substratos de GaAs caem, em média, sobre a reta "totalmente relaxada" com exceção da amostra A5, que cai fora da região compreendida entre estas duas retas. Devido a melhor qualidade cristalina das amostras crescidas sobre substratos de SiC, os resultados obtidos para estas amostras oferecem maior credibilidade.

No próximo capítulo estudaremos este mesmo grupo de amostras, porém usando as técnicas de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE). Esta informação servirá para avaliarmos a existência de separação de fase nas ligas de InGaN. Medidas de difração de raios-X não mostram qualquer separação de fase, mas a técnica de PLE é mais sensível para pequenas quantidades de material.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DE AMOSTRAS DE InGaN

Um *Stokes-like shift* gigante ($\Delta E \sim 1,5 \times 10^2 \text{meV}$) tem sido observado em amostras de InGaN quando compararmos os resultados das medidas de fotoluminescência (PL) com as medidas de absorção óptica ou elipsometria [Chichibu01]. Uma explicação plausível para este deslocamento se baseia em que a segregação de In produz a formação de regiões muito pequenas dentro da liga onde a concentração de In é maior que a composição média (perto da composição nominal). Esta região com composição segregada (QDs) teria um *gap* de energia menor do que a composição média da liga. Estas regiões ricas em Índio seriam eficientes centros de recombinação, porque os pares elétron-buraco criados pela radiação incidente em todo o material (especialmente aquelas regiões que ficam perto dos QDs) migrariam para dentro destas estruturas e se recombinariam dentro delas. Como consequência uma forte absorção aconteceria no *gap* de energia da liga *bulk*, pois esta tem um volume muito maior do que as regiões segregadas, enquanto que a recombinação aconteceria preferencialmente nas regiões ricas em In. Desta forma, a absorção teria início no *gap* da liga de composição média enquanto que a emissão ocorreria na energia do *gap* das regiões ricas em Índio (com energia muito menor do que a primeira). Se a razão entre o volume ocupado pelos QDs e a liga for suficientemente pequena, a absorção dos QDs não seria detectada em experiências comuns de ótica, tal como absorção ou elipsometria. Da mesma forma, este volume pequeno de regiões ricas em In na liga contribuirá muito pouco (ou quase nada) para o espectro de difração de raios-X. Se estivermos interessados em detectar a absorção dos QDs teremos que recorrer a uma técnica diferente.

A figura 5.1 pode ajudar a entender o processo de emissão e absorção. Em uma experiência de PL, elétrons da banda de valência (BV) são promovidos para a banda de condução (BC), criando por sua vez buracos na BV. Para energia de excitação acima do *gap* do GaN, elétrons da BV do GaN e do InGaN seriam promovidos e a emissão PL corresponderia a estas duas regiões (com maior probabilidade a região com *gap* menor). No caso da energia de excitação estar

abaixo do *gap* do GaN, mas acima do *gap* do InGaN, somente elétrons da BV do InGaN serão promovidos e a emissão corresponderia exclusivamente à liga de InGaN. No entanto, se além destas duas estruturas, existisse uma terceira estrutura com um *gap* menor que as duas anteriores, por exemplo InGaN com alto conteúdo de In (regiões ricas em In), a recombinação radiativa aconteceria mas, provavelmente nesta estrutura por causa do *gap* menor. Assim, seria detectada uma emissão forte devido à recombinação nesta região e seria medido sinal de PL com alta intensidade.

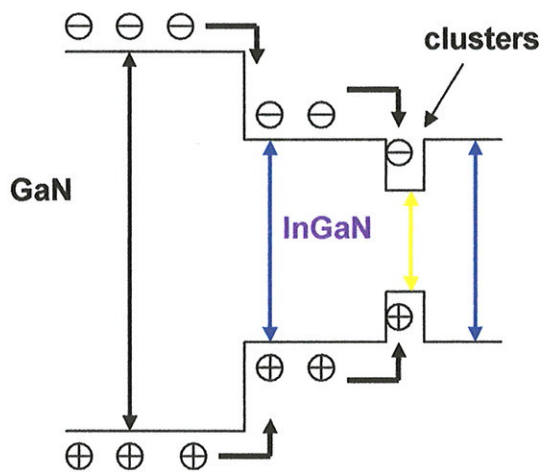


Figura 5.1 Processos de recombinação radiativa na liga de InGaN. Excitação acima do *gap* de GaN, pode produzir recombinações no GaN, InGaN (*bulk*) e no InGaN rico em Índio (*gap* menor).

Em uma experiência de PLE a excitação é seletiva e reflete a importância desta absorção sobre o pico de emissão. Isto depende da população de cada nível e da probabilidade de queda radiativa. Assim, quando fixamos nosso espectrômetro na energia de emissão PL, podemos “ver” as intensidades das absorções dos diferentes materiais que compõem a amostra. Se fixarmos o espectrômetro na linha de emissão mais forte (por exemplo na energia da linha de emissão da região rica em In) podemos “ver” a eficiência de recombinação do GaN e da liga bulk como contribuição a esta frequência de detecção. Ao excitarmos com energia maior que o

gap de GaN, os elétrons na BC “caminham” sobre a banda até cair na região de menor *gap* e se recombinam nesta região. Este é o sinal que é medido por PLE.

A característica da técnica de PLE de detectar pequenas quantidades de material, como foi mostrado por Fernandez [Fernandez03a] nos motivou a procurar, nas presentes amostras, perfis de absorção PLE que ocorrem em energias abaixo da borda de absorção principal da liga com composição média.

No que segue, descreveremos o uso do PL e do PLE para obter informações sobre estas amostras.

5.1 AMOSTRAS DE InGaN CRESCIDAS SOBRE SUBSTRATOS DE SiC

5.1.1 Medidas de Fotoluminescência (PL)

As amostras usadas em nossas experiências foram camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crescidas sobre camadas *buffer* de GaN e depositadas sobre substratos de SiC. As amostras foram designadas com nomes que vão de B1 até B5, em ordem crescente do conteúdo de In. Suas principais características são listadas na tabela 1.7.

Na Fig 5.2 mostramos os espectros de PL, medidos à $T = 2,5 \text{ K}$ (fig 5.2a) e à temperatura ambiente (fig 5.2c), das amostras de InGaN listadas na tabela 5.1. Estes espectros foram medidos, usando um laser de He-Cd com comprimento de onda de excitação de 325 nm e com uma densidade de potência de 104 W/cm^2 . As setas indicam o pico máximo da emissão PL para amostras com a fração molar de In $x \geq 0,098$. Para estas amostras, temos um forte pico de emissão em torno de 2,5 eV, que tem sido atribuído previamente à recombinação nas regiões ricas em In da amostra [Husberg01]. A mesma informação é indicada nas Figs. 5.2b e 5.2d sendo que a intensidade está em escala logarítmica. Nesta figura um segundo pico máximo a energias mais baixas, pode ser observado em algumas amostras. Isto está indicado por setas na figura. Isto significa que o pico de emissão está composto de uma superposição de dois picos centrados em diferentes energias.

Tabela 5.1 Espessuras das camadas de InGaN, da camada *buffer* de GaN e o conteúdo de Índio das amostras em estudo.

Amostra	Espessura In_xGa_{1-x}N (nm)	Espessura Buffer GaN (nm)	Fração Molar de Índio (x)
A5	132	823	0,160
A4	125	695	0,102
A3	125	725	0,090
A2	153	615	0,050
A1	100	625	0,025
B5	55	540	0,170
B4	51	538	0,130
B3	40	390	0,098
B2	40	439	0,065
B1	40	525	0,028

Nas Figs. 5.3a e 5.3b estão mostrados os espectros de PL destas amostras medidos a baixa temperatura, usando como fonte de excitação o laser ou uma lâmpada de arco de Xe filtrada. As figuras estão dispostas lado a lado com a finalidade de compará-las entre si. A forma e as intensidades destes espectros são muito similares. De fato, para energias de excitação acima do *gap* de energia do GaN, o espectro PL tomado com lâmpada não depende muito do valor do comprimento de onda escolhido para a excitação. Estes espectros mostram uma emissão muito larga para energias entre 2,5 e 2,7 eV (as quais podem aparecer como a superposição de mais de um pico para algumas amostras) e alguns picos mais agudos para energias maiores. Dentre estes últimos, alguns picos estão associados claramente com a emissão da camada *buffer* de GaN (veja por exemplo [Fernandez03a] e [Husberg01]), enquanto que outros picos (em particular a linha por volta de 2,9 eV) poderiam ser atribuídos também à camada da liga de InGaN.

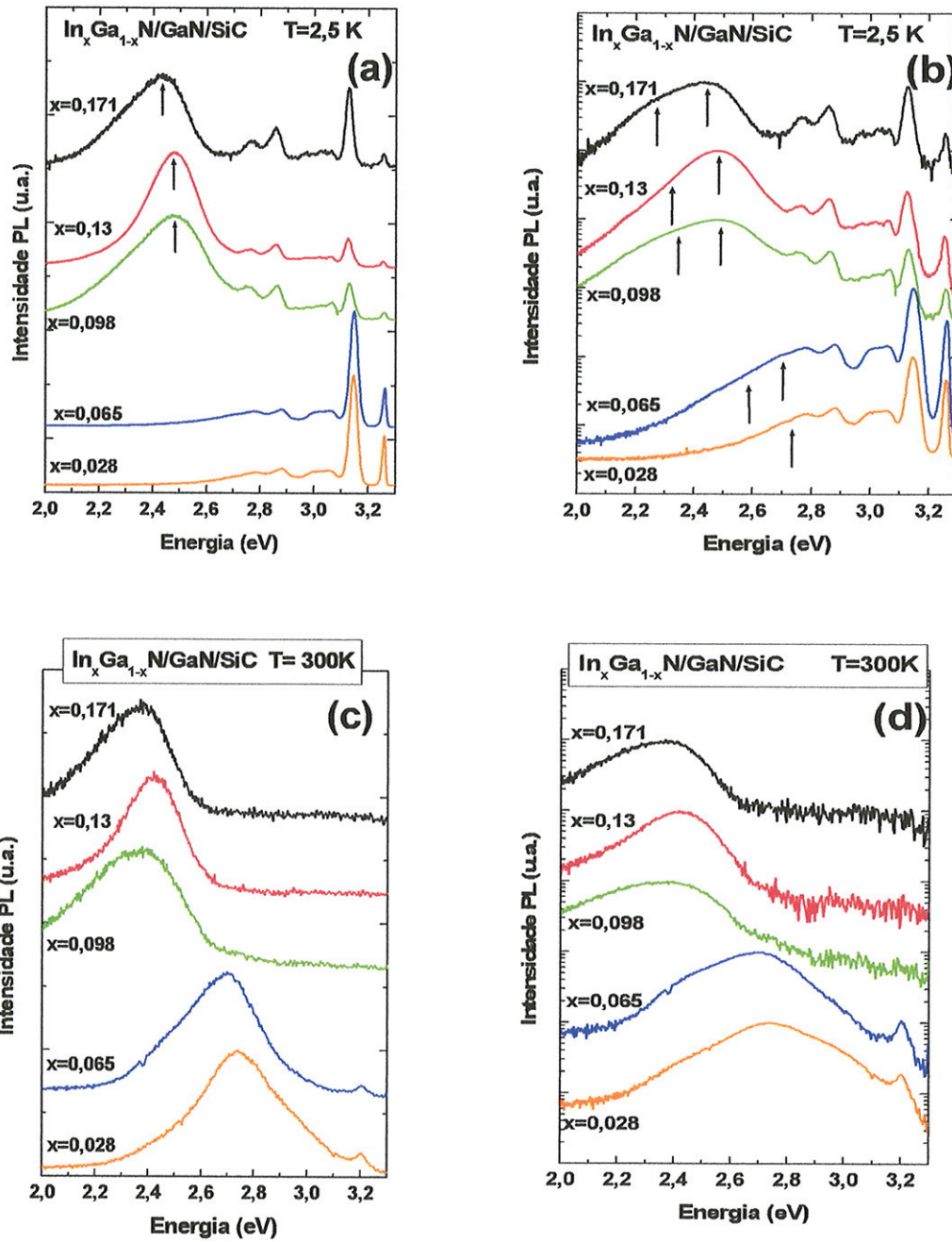


Figura 5.2 Espectros de PL obtidos excitando as amostras com a linha 325 nm de um laser de He-Cd. **(a)** Escala linear, $T=2,5\text{K}$, **(b)** Escala logarítmica $T=2,5\text{K}$, **(c)** Escala linear, $T=300\text{K}$, **(d)** Escala logarítmica $T=300\text{K}$.

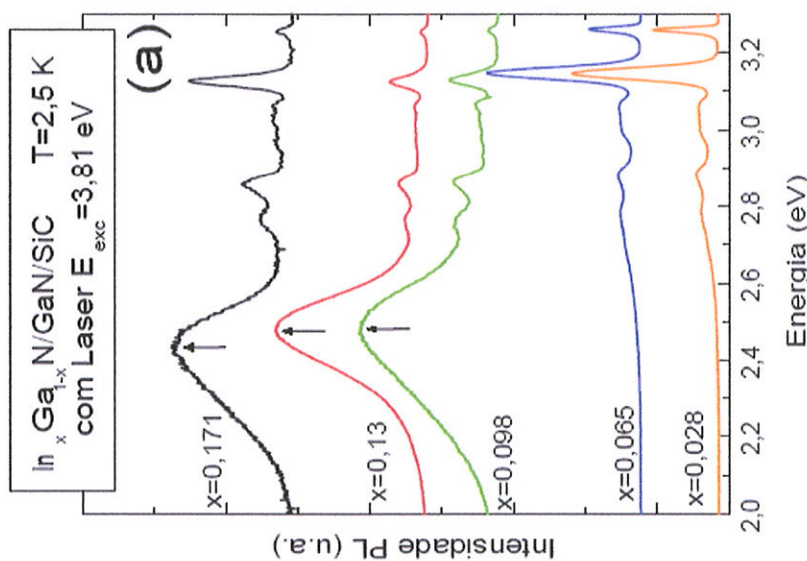
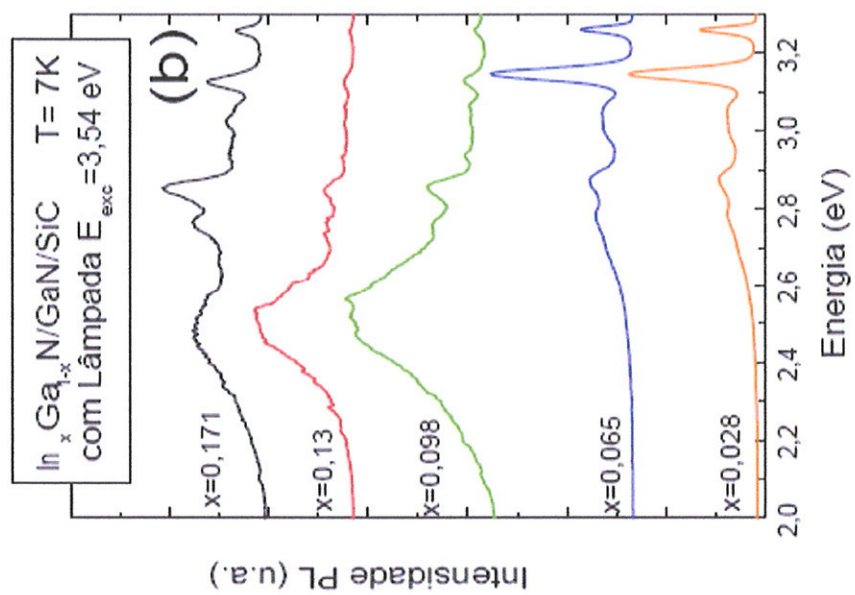


Figura 5.3 Comparação entre os espectros de PL obtidos por excitação da linha 325 nm do Laser de He-Cd (a) e a radiação de uma lâmpada de arco de Xe com comprimento de onda de 330 nm filtrada (b).

Com a finalidade de tentar identificar corretamente as linhas observadas do espectro de PL, tomamos espectros de PL à baixas temperaturas com lâmpada, usando comprimentos de onda progressivamente mais elevados (energias progressivamente mais baixas) como radiação de excitação. Os resultados destas medidas estão exemplificados nas figuras 5.4 e 5.5 para duas amostras com fração molar de In diferentes. Quando usamos energias de excitação abaixo da borda de absorção da camada *buffer* de GaN, algumas linhas desaparecem do espectro de PL, como ilustrado na fig. 5.4a para a amostra B4 ($x=0,13$). Esta figura mostra que, quando a energia de excitação está abaixo do *gap* de GaN, as linhas de PL em 2,75 eV e 2,85 eV desaparecem do espectro. Isto identifica estas linhas como sendo originadas mais provavelmente na camada *buffer* de GaN do que na camada da liga de InGaN. Também aparecem alguns outros picos agudos abaixo de 2,3 eV, os quais estão localizados logo abaixo do *gap* indireto do SiC [Harris95]. Sendo que para estas baixas frequências de excitação, a luz penetra até o substrato de SiC, nós atribuímos estas linhas novas às emissões do substrato de SiC.

Da discussão acima se pode depreender que a única característica dos espectros de PL de nossas amostras que pode ser atribuída à camada de InGaN é o pico largo de emissão que aparece por volta de 2,5 eV. Esta linha sobrevive mesmo para excitações muito perto deste máximo. Isto é ilustrado na fig 5.4b, que mostra este pico PL medido (para a amostra com $x= 0,13$) com a linha de excitação $\lambda=488\text{nm}$ de um laser do Argônio e compara este espectro com a borda de absorção da liga *bulk*, obtida por PLE (veja a discussão de PLE que segue). Observe que, embora a excitação esteja muito perto do pico da emissão, e também bem abaixo da borda de absorção da liga *bulk*, o pico da recombinação ainda se observa nitidamente. Isto indica que esta recombinação ocorre por causa da absorção de luz dentro da camada da liga, porém não pela parte *bulk* da liga de composição média, cuja borda de absorção está acima da frequência de excitação. Em outras palavras, a luz parece ser absorvida pela mesma parte da camada responsável pela emissão isto é, a fase rica em In com um *gap* de energia mais baixo. Se isto for verdadeiro, não haverá um *Stokes-like shift* gigante. O *Stokes-like shift* (SS) é definido como a diferença entre a energia de absorção e a energia de emissão [Chichibu01].

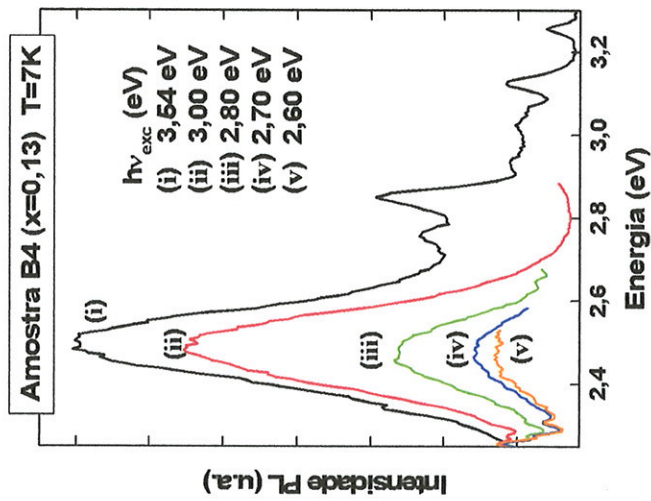


Figura 5.4a Espectros de PL à baixa temperatura ($T=7K$) tomados para a amostra B4 com diferentes comprimentos de onda de excitação.

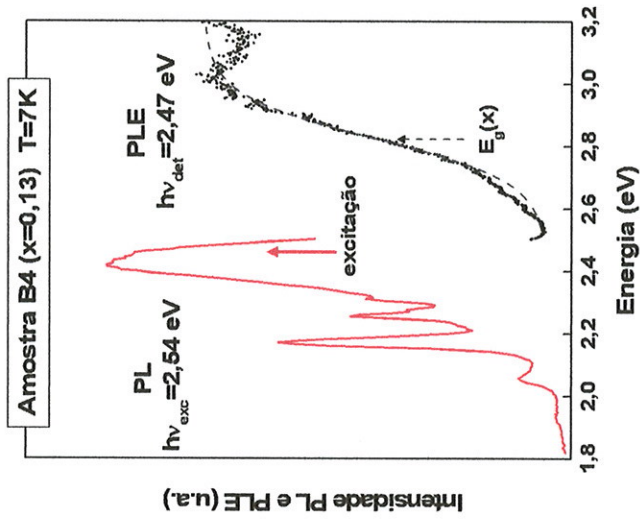


Figura 5.4b Espectro de PL (em vermelho), tomado com a linha do laser de Ar de 488 nm, comparada com a borda de absorção (cinza), obtida por PLE com energia de detecção centrada em 2,47 eV, de uma amostra com $x = 0,13$. Ambos espectros foram tomados a $T = 7K$. A seta vermelha indica a energia de excitação da PL enquanto que a seta preta assinala a borda de absorção da liga *bulk*.

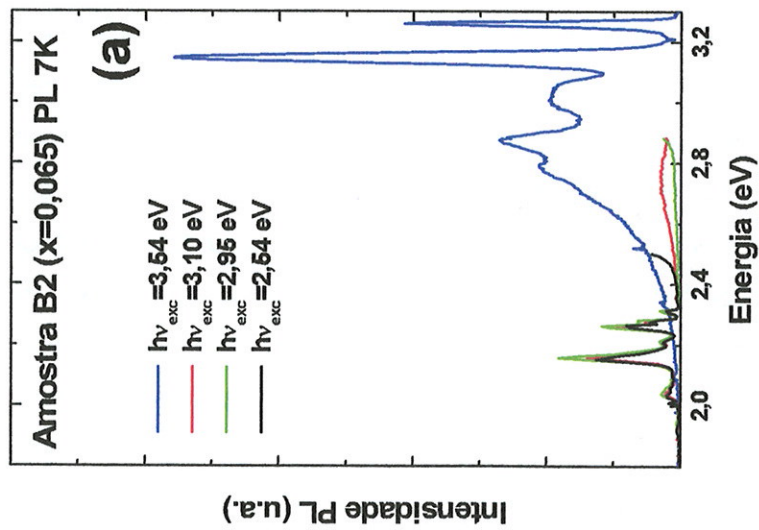
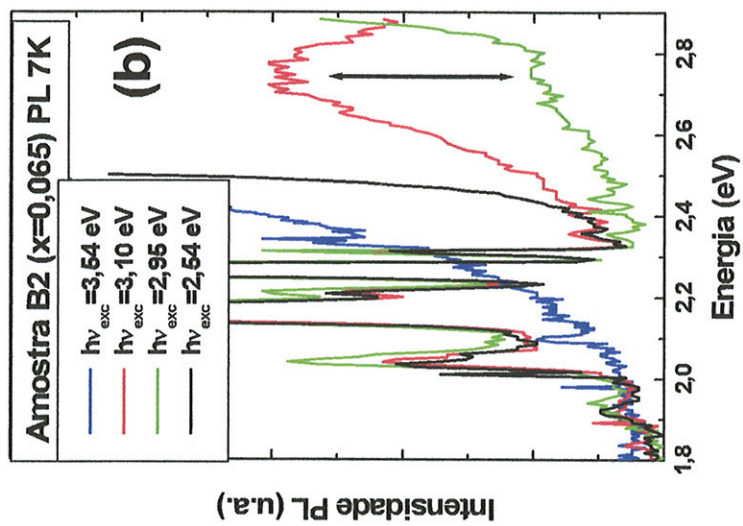


Figura 5.5a Espectros de PL à baixa temperatura (T=7K) tomada para a amostra B2 com diferentes energias de excitação.

Figura 5.5b A mesma figura que 5.5a mas com maiores detalhes em torno da emissão do InGaN.

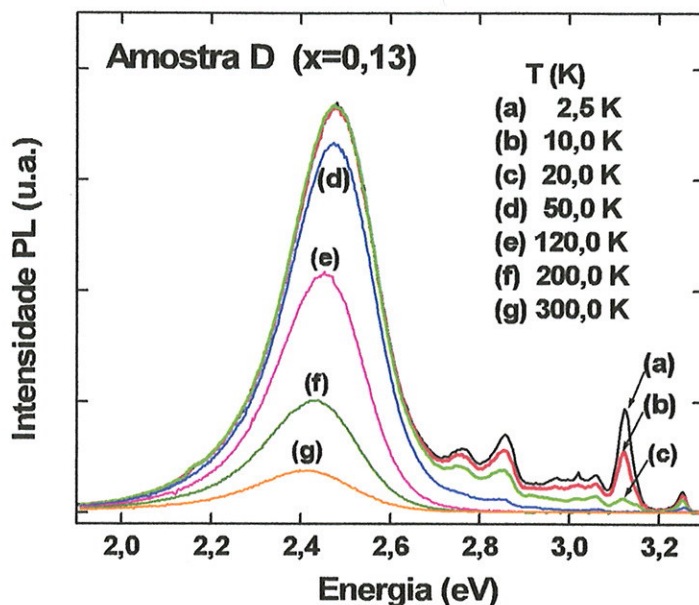


Figura 5.6 Espectros de PL da amostra B4 tomados em função da temperatura usando como fonte de excitação a linha de 325 nm do Laser de He-Cd.

Esta separação de fase concorda com aquela reportada por Lemos e colaboradores [Lemos00] em amostras com um conteúdo de In muito maior que as nossas. Recentemente, um cálculo teórico fez uma previsão da supressão da separação de fase, baseado no diagrama de fase do material. Este cálculo prevê que em amostras tensionadas a separação de fase é suprimida [Tabata02]. Nossas experiências de PL, sugerem que, mesmo em amostras tensionadas, esta separação poderia ocorrer, também, embora em proporções muito menores. Neste caso o volume relativo da fase segregada seria tão ínfimo que seria observado somente no tipo de experiência descrito acima (PLE).

Finalmente, embora a discussão inteira tenha sido baseada em resultados da amostra B4, os mesmos resultados poderiam ser estendidos para os espectros das outras amostras, como ilustrado nos Figs 5.5(a) e 5.5(b), onde os espectros de PL da amostra B2 ($x=0,068$) são mostrados com diferentes comprimentos de onda de excitação.

A fim de completar esta discussão, foram tomados espectros de PL em função da temperatura (Fig. 5.6). Os picos de PL originados por defeitos, tais como os picos relacionados ao SiC para energias abaixo de 2,3 eV (ou aqueles defeitos relacionados à camada de GaN), mostram uma típica queda exponencial de intensidade ao aumentar a temperatura e desaparecem acima de $T \approx 80$ K. Por outro lado, o pico principal de PL ($E \approx 2,5$ eV) continua a persistir até a temperatura ambiente. Este comportamento favorece a interpretação da segregação de fases com a formação de QDs composicionais.

5.1.2 Medidas de Fotoluminescência de Excitação (PLE)

O tipo de absorção descrito no espectro de PLE depende da energia na qual o espectrômetro de detecção é centrado. Isto é ilustrado em Fig. 5.7a, onde os espectros de PL e PLE da amostra B4 ($x=0,13$) são mostrados. Nesta figura, os diferentes espectros de PLE são centrados em diferentes energias. Isto é indicado por curvas de cores diferentes. Setas coloridas sobre o espectro de PL indicam a energia onde o espectrômetro foi centrado para obter o espectro de PLE. As setas têm a mesma cor do respectivo espectro PLE. Se o espectrômetro estiver centrado em torno do máximo do pico de PL com energia $\hbar\omega \approx 2,47$ eV, previamente identificado como originário da emissão da liga, duas bordas de absorção são observadas: uma que corresponde à camada *buffer* de GaN ($E_g = 3,26$ eV) e outra com energia mais baixa ($E_g = 2,8$ eV), a qual nos atribuímos à borda de absorção da liga *bulk*. Na fig. 6a isto corresponde à linha de PLE de cor laranja.

A curva azul na Fig. 5.7a foi tomada com energia centrada bem abaixo do máximo de PL ($\hbar\omega \approx 2,20$ eV) e conta uma história inteiramente diferente. Esta curva mostra um perfil de absorção com uma borda que cresce rapidamente por volta de 2,4 eV (muito mais abaixo do que a borda de absorção da liga *bulk*), com valores de absorção mais ou menos constantes até a região onde a camada *buffer* de GaN começa absorver luz. Um resultado similar é obtido quando o espectrômetro é centrado com energia 2,25 eV. Inicialmente pensamos que esta borda de absorção

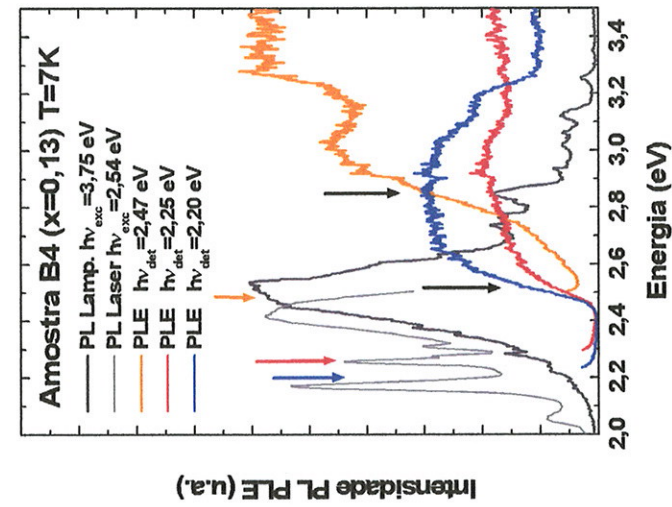
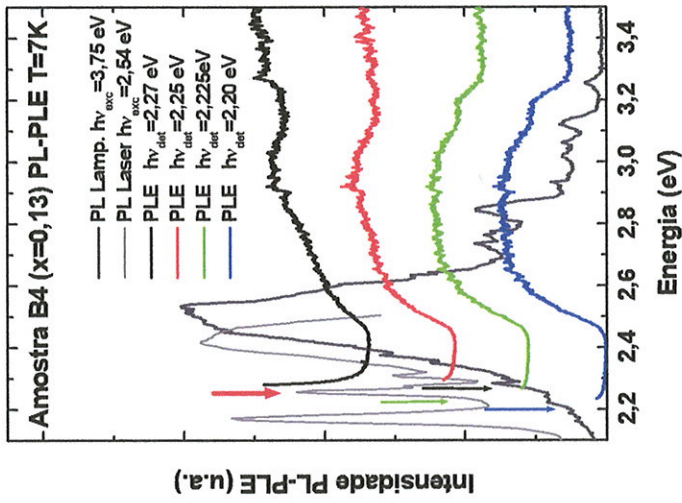


Figura 5.7a Espectros de PLE à baixa temperatura da amostra B4, com o espectrômetro fixado sobre as linhas de emissão do SiC ou do InGaN. As curvas de cor cinza mostram os espectros de PL para excitações de 330,6 nm e 488nm.

Figura 5.7b Espectros PLE obtidos para diferentes energias de detecção (setas). As curvas de cor cinza mostram os espectros de PL com duas diferentes excitações $\lambda=330,6$ nm e $\lambda=488$ nm.

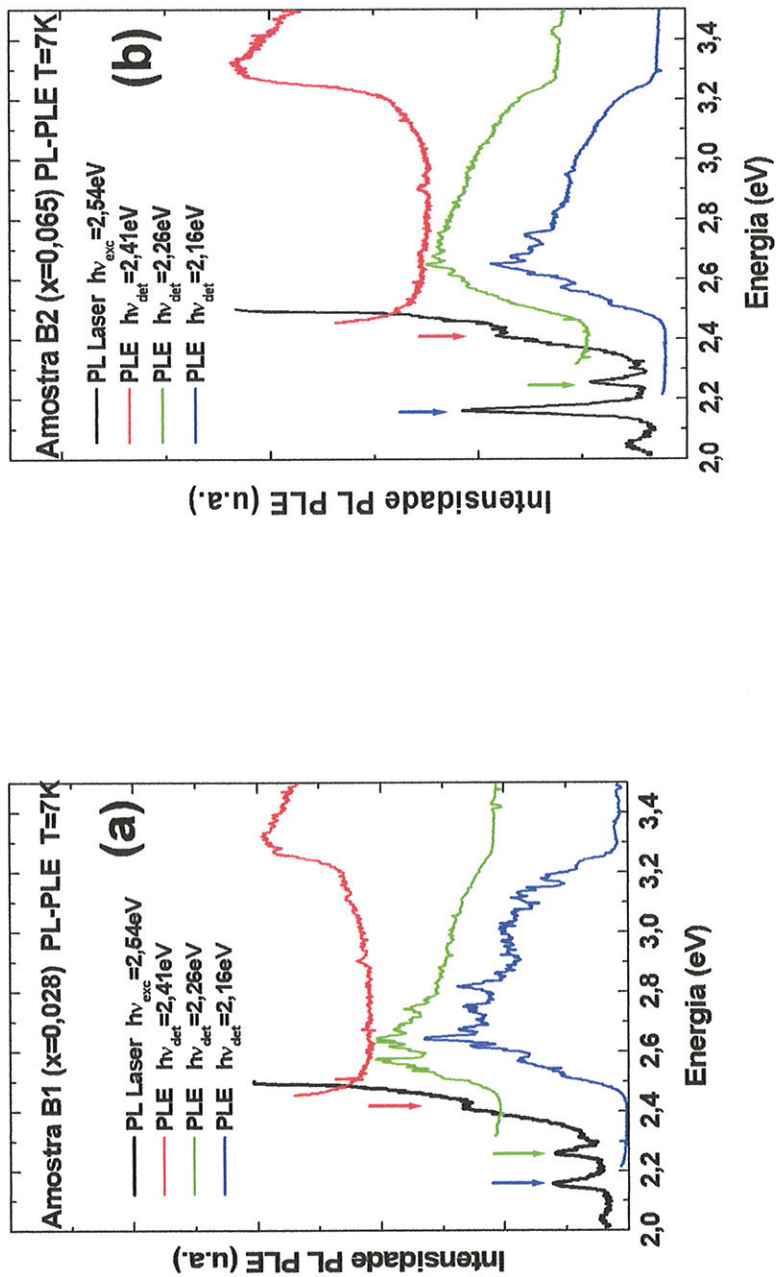


Figura 5.8 Espectros de PLE à baixa temperatura ($T=7\text{K}$) com duas energias de detecção : Com energia de detecção sobre o SiC (linhas azul e verde) ou com energia de detecção no pico de PL da liga de InGaN (linha vermelha) para as amostras B1 (a) e para a amostra B2 (b).

mais baixa poderia ser atribuída às regiões ricas em In como resultando da separação da fase. Porém, esta absorção somente é observada quando nosso espectrômetro é centrado na cauda de baixa energia do pico principal PL

coincidindo com as linhas de emissão previamente atribuídas ao SiC. Assim, é mais correto atribuir esta absorção à borda indireta do substrato de SiC.

Esta interpretação é reforçada na Fig. 5.7b, onde os perfis de PLE para esta amostra foram obtidos quando o espectrômetro de detecção estava centrado em energias que correspondem exatamente a emissões do SiC. A fim de verificar que esta não é uma característica que afeta somente uma amostra, resultados similares para as amostras B1 ($x = 0,028$) e B2 ($x = 0,065$) são mostrados nas Figs 5.8a e 5.8b, respectivamente. Estes fatos indicam que, quando a detecção é centrada sobre as linhas de emissão do SiC, uma absorção forte acontece em torno de 2,4 eV. Esta é devida ao *gap* indireto deste material (localizado aproximadamente nesta energia [Harris95]). Esta absorção, que começa $\approx 2,4$ eV, continua aumentando até atingir a borda de absorção da liga *bulk*. Neste ponto ela começa a decrescer e acaba sendo quase nula quando a borda de absorção da camada *buffer* de GaN é atingida. Isto encaixa bem com a interpretação anterior, já que a absorção de luz na camada de liga *bulk* (e depois no GaN) impede a luz de atingir o substrato de SiC, que seria a origem desta estrutura espectral. Esta estrutura está presente em todas as amostras examinadas, como mostra a fig 5.9a, e sua interpretação é a mesma em todos os casos.

Quando a frequência de detecção é centrada em torno da linha de emissão principal de InGaN, o espectro de absorção tem duas bordas: uma que corresponde ao *gap* da composição média da camada de InGaN e outra por volta de 3,25 eV, correspondendo ao *gap* da camada *buffer* de GaN. Estes espectros de PLE para todas nossas amostras são mostrados na Fig. 5.9b. As setas indicam as bordas de absorção da liga obtidas supondo que esta borda pode ser ajustada por uma função degrau alargada (*broadened step-function*), como no caso das camadas finas de c-GaN [vide seção 2.3. do capítulo 2]. A figura 5.14 mostra, como exemplo, a forma como este ajuste foi feito.

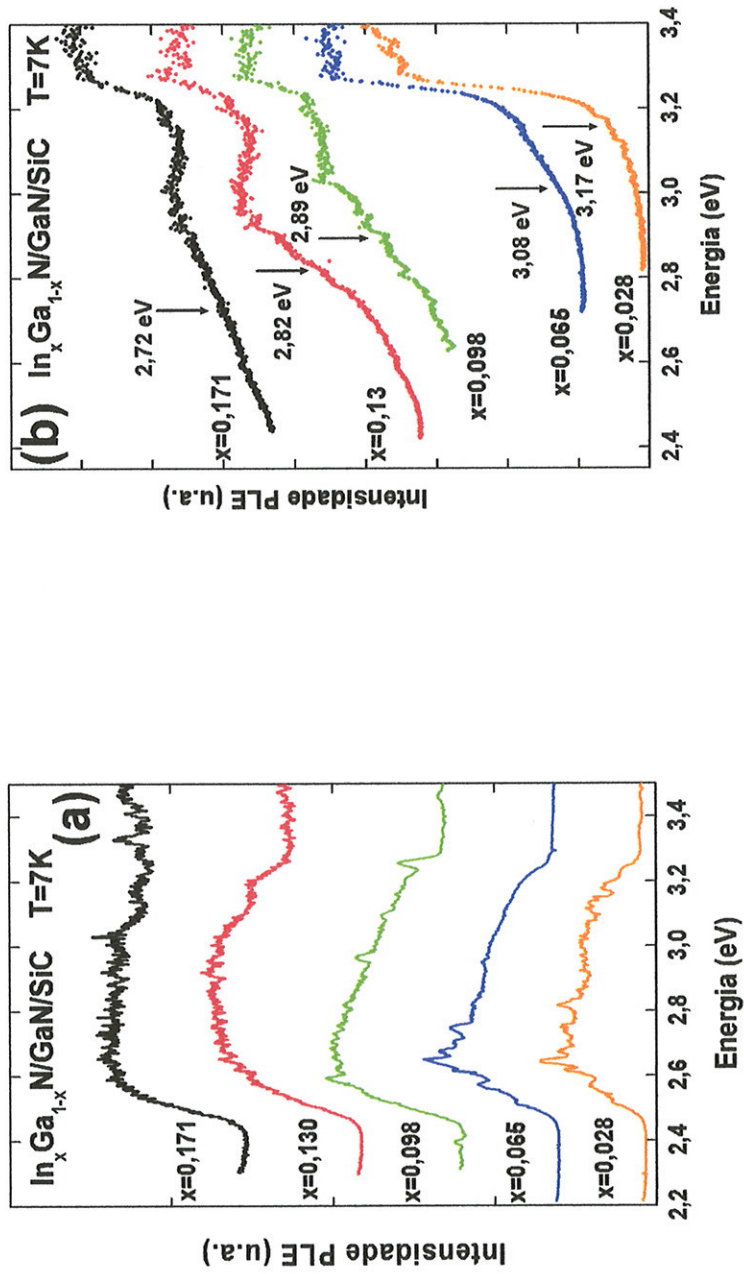


Figura 5.9 Espectros PLE de todas nossas amostras com energias de detecção (a) na linha de emissão do SiC e (b) no pico principal de emissão de PL. No último caso, as setas indicam os $E_g(x)$ obtidos como descrito no texto.

Finalmente, vamos discutir a dependência do *gap* de energia da liga *bulk* com a fração molar de In, $E_g(x)$. A energia do *gap* da liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, é normalmente

descrita por uma equação quadrática, que é comumente utilizada para ligas binárias semicondutoras, e que pode ser escrita: [Yu96]

$$E_g(x) = (1-x)E_g(\text{GaN}) + xE_g(\text{InN}) - bx(1-x),$$

onde $E_g(\text{GaN})$ { $E_g(\text{InN})$ } é a energia do *gap* do GaN {InN} e b é o “*bowing parameter*” da curva. O *bowing* pode ser descrito em função da composição de índio como $b(x) = 0,74 - 0,10x$ [Teles01]. Usando para a energia do *gap* do c-InN o valor 0,9 eV [Davydov02] e para a energia do *gap* do GaN 3,25 eV, podemos obter um bom ajuste dos dados de $E_g(x)$ obtidos por elipsometria (estrelas na fig. 5.10) por outros autores [Goldhahn00]¹. A curva obtida para estes valores dos parâmetros é a linha sólida da fig. 5.10. Colocamos também nesta figura os valores de $E_g(x)$ obtidos a partir dos espectros de PLE mostrados na fig. 5.9b (quadrados). Pode ser visto que existe uma boa concordância entre estes conjuntos de dados, apesar de se tratar de amostras depositadas sobre substratos diferentes. Nesta mesma figura, representamos também a posição dos picos de emissão PL (círculos abertos). Duas retas podem ser ajustadas aos pontos experimentais de PL. Uma linha tracejada (paralela a reta teórica, onde o SS se mantém constante) e uma outra reta quase horizontal. Falaremos primeiro sobre a primeira reta. Os resultados de PL e de PLE parecem seguir um ao outro, dentro dos erros experimentais envolvidos na sua determinação. Isto quer dizer que um deslocamento razoavelmente constante de mais ou menos 300 meV parece existir entre a absorção e a emissão para todas as nossas amostras. Este deslocamento é demasiado grande para ser considerado um *Stokes-like shift*. É mais razoável supor que, enquanto a absorção é determinada pela composição média da liga, a emissão pode ser dominada por regiões ricas em In na amostra, que ocupam um volume demasiado pequeno para ser detectado por absorção ou por difração de raios-X. Se isto for verdadeiro, nossos resultados implicam que há uma correlação estreita entre as composições de ambas as regiões das amostras, a fim de manter a diferença mais ou menos constante, de aproximadamente 0,3 eV entre seus *gaps* de energia. A segunda interpretação, baseada na linha tracejada (quase horizontal) da Fig. 5.10, é que a posição do pico de emissão fica mais ou menos constante, não dependendo da concentração média

¹ Estes autores realizaram medidas a temperatura ambiente em amostras de InGaN crescidas sobre substratos de GaAs.

de In. Isto significaria que a concentração da fase segregada independe de x, o que parece ser sugerido por resultados mais recentes obtidos em múltiplos poços quânticos e hetero-estruturas duplas de InGaN depositadas sobre substratos de SiC [Li 04]. Conseqüentemente, favorecemos esta última interpretação.

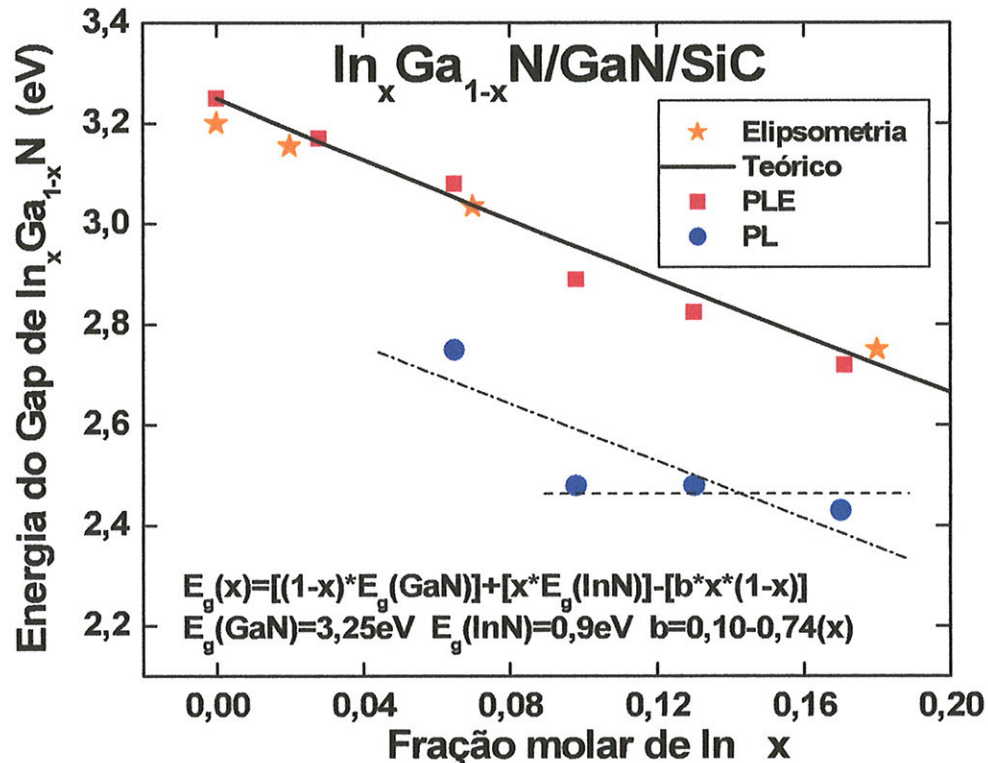


Figura 5.10 Valores de $E_g(x)$ para diferentes conteúdos de In obtidos por nossos dados de PLE (quadrados vermelhos, $T=7\text{K}$) e por dados de elipsometria (estrelas laranjas, $T=300\text{K}$) de amostras crescidas sobre substratos de GaAs [Goldhahn00]. A linha sólida representa a curva teórica como calculada por Teles e colaboradores [Teles01]. Os círculos abertos azuis correspondem ao pico principal de PL. As linhas tracejadas e pontilhadas são guias para o olho.

Apesar de que a nossas evidencias experimentais sobre esta fase segregada possam ser interpretadas de duas formas diferentes, acreditamos que a interpretação mais provável consiste em atribuir uma composição aproximadamente

constante (i.e., independente da fração molar, x , da liga *bulk*) para esta fase segregada.

5.2 AMOSTRAS DE InGaN CRESCIDAS SOBRE SUBSTRATOS DE GaAs

5.2.1 Medidas de Fotoluminescência (PL)

Nestas amostras realizamos experiências de fotoluminescência (PL) a baixa temperatura ($T=2,5K$) usando um laser de He-Cd com energia de excitação de 3,81 eV (325 nm). Os espectros obtidos estão mostrados na figura 5.11. Como pode ser visto, os espectros têm mais de um pico. Alguns deles podem ser atribuídos à camada *buffer* de GaN e outros à camada de InGaN. Picos em $\approx 3,27$ eV, $\approx 3,17$ eV e $\approx 3,07$ eV, correspondem a transições bem conhecidas do éxciton livre (X) no GaN, recombinações entre doador neutro e aceitador neutro (D°, A°) e recombinações entre doador neutro e aceitador neutro ligado à impureza de carbono (D°, A°)_C onipresente na câmara de crescimento por MBE. Um pico por volta de 2,8 eV é atribuído a defeitos do GaN [Lischka04]. Picos por baixo deste valor podem ser atribuídos a transições na liga de InGaN. Não podemos dar uma interpretação para todos os picos observados, por causa da qualidade não muito boa destas amostras, mas podemos prestar atenção a dois picos nomeados como PL1 (seta vermelha) e PL2 (seta azul), que nos parecem relevantes. Estes picos parecem vir de duas regiões com diferente conteúdo de In, sendo que o pico com maior energia provém de uma região com menor conteúdo de In, e o segundo pico, de energia menor, deve vir de uma região de InGaN com maior quantidade de In.

Para ter segurança que estes picos verdadeiramente vêm da liga, foi executado um experimento de PL onde foi variada a energia de excitação. Se excitarmos a amostra por abaixo do *gap* de GaN só poderemos ver as emissões vindas da liga. Para isto foi usada uma lâmpada de arco de Xe (descrito no capítulo 2), com energias de excitação de 3,54 eV, 3,35 eV e 2,97 eV. Estes espectros estão mostrados na figura 5.12, para uma das amostras deste estudo ($x = 0,05$). Pode ser visto que mesmo usando a energia mais baixa de excitação ainda obtemos o pico principal de emissão na mesma posição, o que significa que esta emissão vem de fato da liga.

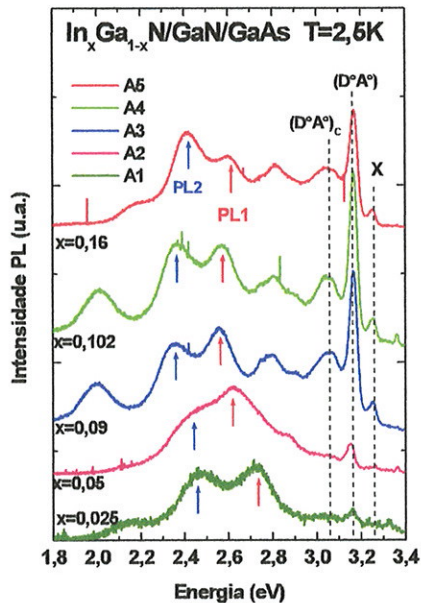


Figura 5.11 Espectros de PL tomados com Laser ($\lambda=325$ nm) a 2,5 K. Linhas tracejadas indicam picos principalmente relacionados à camada *buffer* de GaN. Picos nomeados com PL1 e PL2 são relacionados ao InGaN.

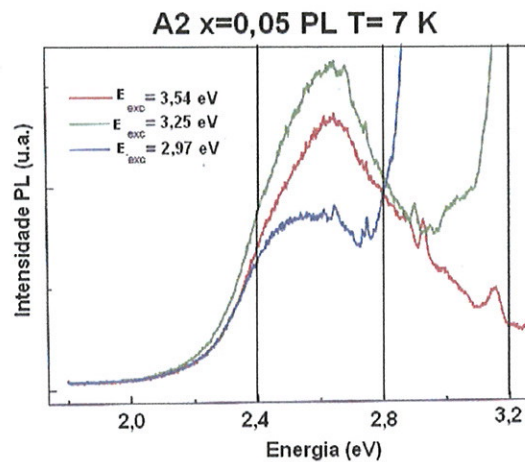


Figura 5.12 Espectros de PL tomados com Lâmpada com $E_{exc}=3,54$ eV, $E_{exc}=3,25$ eV e $E_{exc}=2,97$ eV a $T=7$ K. O pico principal de emissão permanece o mesmo para energias abaixo do *gap* de GaN.

5.2.2 Medidas de Fotoluminescência de Excitação (PLE)

Experiências de Fotoluminescência por excitação (PLE) também foram executadas sobre estas amostras. Estes espectros estão mostrados na figura 5.13 onde, para efeitos de comparação, incluímos o espectro PLE do GaN ($x=0$). Um fato importante que pode ser observado é que algumas das nossas amostras mostram, em forma nítida, duas bordas de absorção. Isto evidencia a existência de uma separação de fase na liga.

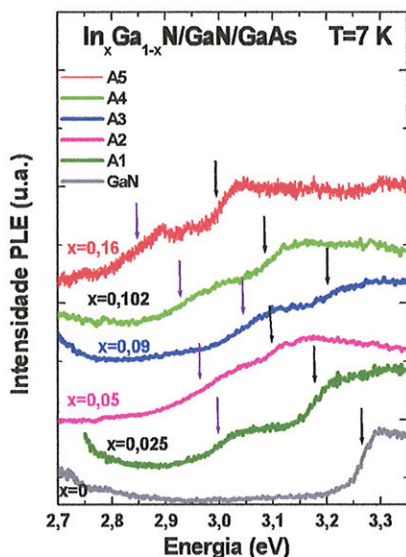


Figura 5.13 Espectros de PLE tomados com Lâmpada de arco de Xe. As energias de detecção do espectrômetro ($h\nu_{\text{det}}$) estão indicadas ao lado de cada amostra. As setas em preto e em azul indicam os umbrais de absorção.

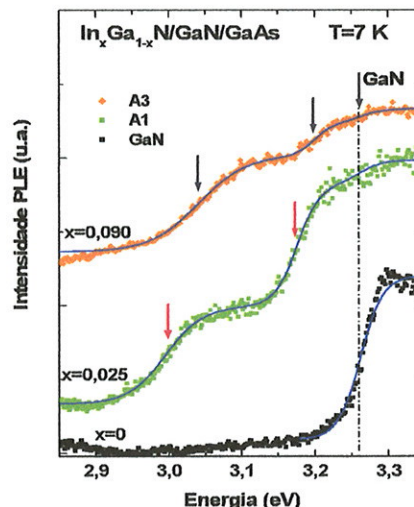


Figura 5.14 Espectros de PLE ajustados com funções “passo”, para estimar os umbrais de absorção. As setas indicam os valores das energias de absorção obtidas depois do ajuste.

Além destas duas bandas de absorção relativas à liga, também pode ser vista (não muito intensa), a banda de absorção do GaN a 3,27 eV. A separação de fase não é um fato novo em ligas de InGa_N, como foi salientado no capítulo anterior quando da discussão sobre as medidas Raman, mas nesse caso a separação de fase foi comprovada também por experiências de difração de raios-X. Neste grupo de amostras que estamos pesquisando, nenhuma separação de fase foi evidenciada por raios-X, o que poderia ser em parte, devido ao pouco conteúdo de In ($x_{\text{max}}=0,16$), e pela pequena quantidade de material do filme. Experiências de PLE são mais sensíveis às quantidades minoritárias de material como foi comprovado por Fernandez e colaboradores [Fernandez03], logo, realmente existem estas duas fases. Os valores do limiar de absorção foram determinados ajustando funções degrau alargadas (*broadened step-functions*) sobre nossos dados experimentais, como mostrados na figura 5.14.

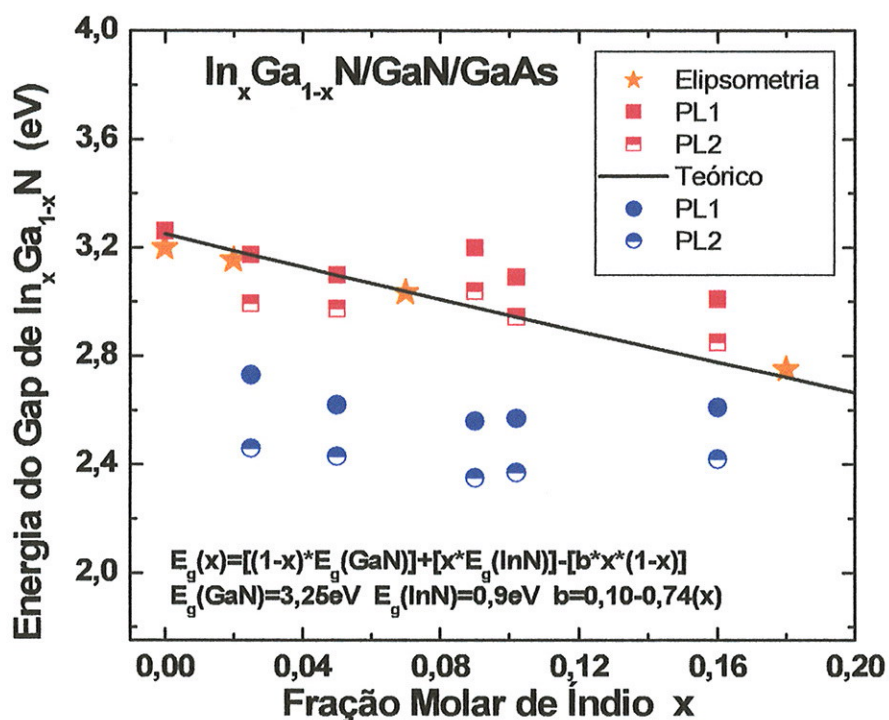


Figura 5.15 Energias de absorção e energias de emissão para as amostras de InGaN crescidas sobre substratos de GaAs. Os losangos em vermelho são as energias de absorção obtidas a partir do ajuste dos espectros PLE. Os círculos em azul correspondem às energias dos dois picos principais de PL. As estrelas são os valores do *gap* de InGaN obtidos em experiências de elipsometria [Goldhahn 00]. A linha sólida representa a curva teórica como calculada por Teles e colaboradores [Teles01].

Os valores destas absorções (PLE1 e PLE2), em conjunto com as energias dos dois picos principais de emissão (PL1 e PL2) foram colocados numa única figura (figura 5.15). Nesta figura, as duas bordas de absorção estão indicadas com losangos cheios e semicheios (em vermelho) e os picos de emissão estão indicados com círculos cheios e semicheios (em azul). As estrelas correspondem às medidas do *gap* de InGaN feitos por elipsometria [Goldhahn 00] e a linha sólida representa a curva teórica como calculada por Teles e colaboradores [Teles01]. Podemos concluir que ambos espectros mostram duas características muito importantes, que podem ser atribuídas a transições óticas na camada de InGaN. Isto pode ser usado como evidência de separação de fase provavelmente devido à segregação do In. Uma das bordas de absorção segue a energia do *gap* teórico da liga. A segunda borda de absorção, algumas vezes está por baixo ou acima dependendo do conteúdo de In.

As transições óticas responsáveis pela absorção PLE acontecem as mais altas energias que aquelas responsáveis pela emissão PL. Este *Stokes-like shift* é da ordem de $\Delta \approx 0,4$ eV para a maioria das amostras e não apresenta uma dependência sistemática com o conteúdo de In.

5.3 CONCLUSÕES

Experiências de PL e PLE têm-se mostrado extremamente eficientes para detectar fases minoritárias de material, quando comparadas com outras técnicas. Pequenos volumes destas fases minoritárias não são detectados por experiências de difração de raios-X, absorção ótica (ou técnicas a ela ligadas como refletividade e elipsometria). Nestas técnicas o sinal é proporcional ao volume relativo da fase e, quando este for muito pequeno, o sinal por ela produzido não é detectado. Em contraste, PL e PLE dependem da eficiência da recombinação e têm a capacidade de mostrar contribuições de fases que ocupam um volume relativo ínfimo da amostra. Como consequência, temos usado estas técnicas óticas para estudar a presença de pequenas regiões ricas em Índio dentro destas amostras.

Na literatura, a separação de fase em amostras totalmente relaxadas de InGaN foi reportada por Tabata e colaboradores [Tabata99a] e confirmada por cálculos teóricos termodinâmicos [Teles00]. Também foi reportada a supressão da separação de fase para amostras tensionadas [Tabata02].

Nas nossas amostras depositadas sobre substrato de SiC (totalmente tensionadas), a separação de fase pode existir, porém em quantidades muito pequenas (como medido por PL e PLE). Nestas amostras, a única indicação que haveria uma separação de fase é o *Stokes-like shift* (SS) gigante (~300 meV) e o fato que em medidas de PL, com energia de excitação abaixo da borda de absorção da liga, ainda pode ser vista o pico de recombinação. Isto é um indicativo que, embora em quantidades ínfimas, deve haver uma fase mais rica em In, que absorve luz em frequências inferiores à do *gap* da liga *bulk*. Enquanto ao valor do SS os nossos resultados das amostras depositadas em substratos de SiC admitem duas interpretações. A primeira é que o SS se mantenha constante (reta pontilhada paralela à reta sólida na fig. 5.10) e não dependa do conteúdo de In. A segunda interpretação, baseada na linha tracejada (quase horizontal) da Fig. 5.10, é que a posição do pico de emissão fica mais ou menos constante, não dependendo da

concentração média de In. Isto significaria que a concentração da fase segregada independe de x , o que parece ser sugerido por resultados mais recentes obtidos em múltiplos poços quânticos e hetero-estruturas duplas de InGaN depositadas sobre substratos de SiC [Li 04]. Conseqüentemente, favorecemos esta última interpretação

Já em amostras parcialmente relaxadas como os filmes de InGaN depositados sobre substratos de GaAs, teríamos também esta separação de fase com uma fase minoritária (rica em In) e uma outra fase correspondente à liga *bulk*. Além disto, observamos nestas amostras uma outra separação de fase, que não é detectada pelas técnicas de difração de raios-x e elipsometria. Esta separação se dá na própria liga *bulk*, que parece estar composta por duas regiões com fração molar de In próximas entre si. Estas regiões dão lugar a duas bordas de absorção distintas e próximas entre si. Isto não deve ser confundido com a possível existência de um conjunto de regiões minoritárias com um elevado conteúdo de In que seria responsável pelo *Stokes-like shift* gigante. Este último, para estas amostras, está na ordem de ~ 400 meV e não parece ter nenhuma correlação com o conteúdo médio de In na amostra. Em ambos os casos, o SS é grande para que possamos pensar que as absorções e emissões vêm da mesma região da amostra. É melhor pensar que as absorções sejam determinadas pelas composições médias da liga e as emissões venham das regiões ricas em In. Assim sendo, as técnicas de PL e PLE permitem pôr em evidência separações de fase em ligas de InGaN que não podem ser vistas por outras técnicas, assim como documentar o conteúdo de In de cada fase.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES GERAIS

Discutimos neste trabalho o crescimento e caracterização de GaN cúbico dopado com carbono e de ligas, também cúbicas, de InGaN crescidas sobre diferentes substratos. As amostras foram crescidas por Epitaxia de Feixe Molecular (*Molecular Beam Epitaxy*-MBE) assistido por plasma. Várias técnicas experimentais foram utilizadas para caracterizar as amostras assim crescidas. A aplicação destas técnicas nos permitiu obter informações detalhadas sobre diversos aspectos importantes destes materiais.

As tentativas de dopagem de GaN com Carbono tiveram bastante sucesso. Em condições de crescimento estequiométrico, conseguimos valores de concentração de buracos ligeiramente superiores ao obtidos no crescimento com Mg como dopante. A dopagem estequiométrica com C apresenta uma vantagem adicional: a de conseguir uma qualidade cristalina muito superior no GaN:C quando comparado com a dos filmes de GaN não dopados ou dopados com Mg. A dopagem com C em condições de excesso de Ga produz um aumento em uma ordem de grandeza na concentração de buracos, embora a qualidade cristalina não seja tão boa quando comparada ao crescimento em condições estequiométricas. Assim sendo, podemos concluir que o C é uma boa opção de dopagem tipo-p para GaN. Para chegar a estas conclusões foi necessária a utilização de um amplo leque de técnicas experimentais, cujos resultados conjuntos permitem uma caracterização completa do material crescido.

Medidas estruturais das amostras de InGaN (XRD e Raman) mostram que as amostras depositadas sobre substratos de SiC são de melhor qualidade cristalina do que as crescidas sobre substratos de GaAs. Os dois tipos de medida são complementares e permitem caracterizar o material tanto sob o ponto de vista da estrutura cristalina quanto em relação à determinação do estado de tensão dos filmes.

As outras técnicas óticas (PL e PLE) deram informação sobre separação de fases nas ligas de InGaN, com regiões de diferente conteúdo de In. Foram detectados dois tipos de separação de fase. Para as amostras depositadas sobre

SiC, que estão totalmente tensionadas, percebermos a existência de uma fase minoritária muito rica em In. Esta fase não é vista por outras técnicas (difração de raios X e/ou técnicas óticas que não façam uso da PL) e também não deveria existir de acordo com os cálculos teóricos termodinâmicos de Tabata e colaboradores [Tabata02], que predizem que se a liga estiver tensionada, deveria haver supressão desta separação de fase. As nossas observações, porém, indicam que esta separação provavelmente exista, embora em proporções volumétricas ínfimas. Apesar de que a nossas evidencias experimentais sobre esta fase segregada possam ser interpretadas de duas formas diferentes, acreditamos que a interpretação mais provável consiste em atribuir uma composição aproximadamente constante (i.e., independente da fração molar, x , da liga *bulk*) para esta fase segregada. Existe um segundo tipo de separação de fases em amostras totais ou parcialmente relaxadas depositadas sobre substratos de GaAs. Neste caso, a fase de composição média, que forma o material da liga (*bulk*), apresenta, em alguns casos, duas bandas de absorção próximas, no espectro de PLE. Isto indica que existem duas fases, de composição não muito diferente, constituindo a parte majoritária do volume da liga. Esta separação também não é visualizada nos espectros de difração de raios X ou de elipsometria. Novamente, as características marcantes da PL e PLE revelam fatos sobre a composição das amostras que não são revelados pelas outras técnicas.

Destes estudos concluímos que a avaliação da qualidade das amostras não pode ser realizada com um único tipo de experiência. Experiências estruturais e óticas são complementares, sendo que algumas das técnicas óticas são mais sensíveis para detectar fases minoritárias, não detectadas por outro tipo de técnica.

Referências Bibliográficas

- [Abernathy95]** C.R. Abernathy, J.D. MacKenzie, S. J. Pearton, and W.S. Hobson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1969 (1995).
- [Anastassakis70]** E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. Pollak, and M. Cardona, *Solid State Commun*, **8**, 133 (1970).
- [Armitage02]** R. Armitage, Q. Yang, H. Feick, Y. Park, and E.R. Weber, *MRS Symp. Proc.* Vol. **719**, F1.2 (2002).
- [As97]** D. J. As, F. Schmilgus, C. Wang, B. Schöttker, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1311 (1997).
- [As01a]** D. J. As and U. Köhler, *J. Phys. Condens. Matter.* **13**, 8923 (2001).
- [As01b]** D. J. As, U. Köhler, M. Lübbers, J. Minkes, and K. Lischka, *Phys. Stat. Sol. (a)* **188**, 699 (2001).
- [As02a]** D. J. As, *Defects and Diffusion in Ceramics*, **206**, 87 (2002).
- [As02b]** D. J. As, in *III-Nitrides Semiconductor Materials: Growth*, edited by M. O. Manasreh and I. T. Ferguson, Optoelectronics Properties of Semiconductors and Superlattices Vol. **19**, Gordon and Breach, New York, p. 323, (2002).
- [As03]** D.J. As, D. G. Pacheco-Salazar, S. Pottast, and K. Lischka, *Phy. stat. sol. (c)* **7**, 2537 (2003).
- [As04]** D. J. As, D. G. Pacheco-Salazar, S. Pottast, and K. Lischka, *MRS Symp. Proc.* Vol **798**, Y8.2 (2004).
- [Boguslawski97]** P. Boguslawski and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **56**, (1997) 9496
- [Brodsky90]** M. Brodsky and A. Peaker, in *“Properties of Gallium Arsenide”*, p. 530, INSPEC publication, (1990).
- [Cerdeira72]** F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **5**, 580 (1972).
- [Cerdeira84]** F. Cerdeira, A Pinczuk, J. C. Bean, B. Batlogg, and A. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1138 (1984).
- [Chang68]** I. F. Chang and S. S. Mitra, *Phys. Rev.* **172** (3), 924 (1968).
- [Chichibu01]** S. F. Chichibu, M. Sugiyama, T. Kuroda, A. Tackeuchi, T. Kitamura, H. Nakanishi, T. Sota, S. P. DenBaars, S. Nakamura, Y. Ishida, and H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 22 (2001).

- [Davydov02]** V. Yu. Davydov, A. A. Klochiknin, V. V. Emtsev, S. Y. Ivanov, V. V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Aderhold, J. Graul, and E. E. Haller, *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, R4 (2002).
- [Fernandez03a]** J. R. L. Fernandez, O. C. Noriega, J. A. N. T. Soares, F. Cerdeira, E. A. Meneses, J. R. Leite, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Sol. Stat. Comm.* **125**, 205 (2003).
- [Fernandez03b]** J. R. L. Fernandez, F. Cerdeira, E. A. Meneses, M. J. S. P. Brasil, J. A. N. T. Soares, A. M. Santos, O. C. Noriega, J. R. Leite, D. J. As, U. Köhler, S. Pottast, and D. G. Pacheco-Salazar, *Phys. Rev. B* **68**, 155204 (2003).
- [Fernandez04]** J. R. L. Fernandez, F. Cerdeira, E. A. Meneses, J. A. N. T. Soares, O. C. Noriega, J. R. Leite, D. J. As, U. Köhler, D. G. Pacheco-Salazar, D. Schikora, and K. Lischka, *Microelectronics Journal* **35**, 73 (2004).
- [Fluck92]** Fluck and Heumann, in *"Periodic Table"*, VCH Verlagsgesellschaft mbH Germany (1992).
- [Fray00]** T. Frey, *"Cubic III-Nitride Quantum Structures Grown by Molecular Beam Epitaxy"*, Ph. D. Thesis, Universität Paderborn, Germany (2000).
- [Goldhahn00]** R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Kohler, D. J. As, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 291 (2000).
- [Gubanov98]** V. A. Gubanov, A. F. Wright, J. S. Nelson, C. Y. Fong, Z. W. Lu, B. M. Klein, and D. R. Hamann, *Phys. stat. sol. (b)* **209**, 63 (1998).
- [Handbook98]** Handbook of Chemistry and Physics, CRC press, New York, USA (1997).
- [Harris95]** G. Harris, in: *"Properties of Silicon Carbide"*, INSPEC publication p.31 (1995).
- [Herman88]** M. A. Herman and H. Sitter, in *"Molecular Beam Epitaxy"* Springer, Germany, (1988).
- [Hünemann86]** M. Hünemann, W. Richter, J. Saalmüller, and E. Anastassakis, *Phys. Rev. B* **34**, 5381 (1986).
- [Husberg01]** Husberg O., A. Khartchenko, D.J. As, H. Vogelsang, T. Frey, D. Schikora, K. Lischka, O. C. Noriega, A. Tabata, and J. R. Leite, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1243 (2001).

- [Kaufmann00]** U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Köhler, and M. Maier, *Phys. Rev. B* **62**, 10867 (2000).
- [Köhler01]** U. Köhler, M. Lübbbers, J. Minkes, and D. J. As, *Physica B* **308**, 126, (2001).
- [Köhler02]** U. Köhler, "Investigation of Growth and Doping of cubic group III Nitride Structures", Ph. D. Thesis, Universität Paderborn, Germany (2002).
- [Koschnik96]** F.K. Koschnik, K. Michael, J.M. Spaeth, B. Beaumont, and P. Gibart, *Phys. Rev. B* **54**, R11042 (1996).
- [Lemos00]** V. Lemos, E. Silveira, J. R. Leite, A. Tabata, R. Trentin, L. M. R. Scolfaro, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Phy. Rev. Lett.* **84**, 3666 (2000).
- [Li04]** S. F. Li, D. J. As, K. Lischka, D. G. Pacheco-Salazar, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, F. Cerdeira, and E. A. Meneses. Submetido *MRS Symp. Proc.* (Boston-2004)
- [Lischka04]** K. Lischka, comunicação privada.
- [Look88]** D. C. Look , "Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices", Wiley, New York (1988).
- [Maruska73]** H. P. Maruska, D. A. Stevenson, and J. I. Pankove, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 303 (1973).
- [Mireles98]** F. Mireles, and S. E. Ulloa, *Phys. Rev. B* **58**, 3879 (1998).
- [Nakamura97]** S. Nakamura, G. Fasol, "The Blue Laser Diode", Springer, Berlin Germany (1997).
- [Neugebauer95]** J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Festkoerperprobleme* **35**, 25 (1995).
- [Okumura98]** H. Okumura, H. Hamaguchi, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishann, Y. Ishida, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo, and S. Yoshida, *Mater. Sci. Forum* **264-268**, 1167 (1998).
- [Pankove71]** J. I. Pankove, in "Optical Processes in Semiconductors", Dover, New York, Chap. 3 (1971).
- [Pierron67]** E. D. Pierron, D. L. Paker, and J. B. Mc' Nelly, *J. Appl. Phys.* **38**, 4669 (1967).
- [Popovic91]** R. S. Popovic, in "Hall Effect Devices", Adam Hilger, Philadelphia (1991).

- [Powell93]** R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **73**, 189 (1993).
- [Putley60]** E. H. Putley, in *"The Hall Effect and semiconductor Physics"*, Dover publications, USA, (1960).
- [Ramos02a]** L. E. Ramos, J. Furthmüller, J. R. Leite, L. M. R. Scolfaro, and F. Bechstedt, *Phys. Stat. Sol.* **234**, 864 (2002).
- [Ramos02b]** L. E. Ramos, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **66**, 075209 (2002).
- [Ramos03]** L. E. Ramos, J. Furthmüller, J. R. Leite, L. M. R. Scolfaro, and F. Bechstedt, *Phys. Rev B* **68**, 085209 (2003).
- [Roca94]** E. Roca, C. Trallero-Giner, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **49**, 13704 (1994).
- [Santos04]** Adriano Manoel dos Santos, *"Propriedades Vibracionais de Nitretos do Grupo III e de Suas Ligas"*, tese de doutorado, IFUSP, São Paulo (2004).
- [Schikora96]** D. Schikora, M. Henkeln, D. J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **54**, R8381 (1996).
- [Schöttker99]** B. Schöttker *"Molecular Beam Epitaxy and Characterization of Doped and Undoped Cubic GaN layers"* Ph. D Thesis, Universität Paderborn, Germany (1999).
- [Seager02]** C. H. Seager, A. F. Wright, J. Yu, and W. Götz, *J. Appl. Phys.* **92**, 6553 (2002).
- [Sell74]** D. D. Sell, H. C. Casey Jr., and K. W. Weckt, *J. Appl. Phys.* **45**, 2650 (1974).
- [Sherwin91]** M. E. Sherwin and T. J. Drummond, *J. Appl. Phys.* **45**, 2650 (1974).
- [Siegle95]** H. Siegle, L. Eckey, A. Hoffmann, B. K. Meyer, D. Schikora, M. Hankeln, and K. Lischka, *Solid State Comm.* **96**, 943 (1995).
- [Silveira99]** E. Silveira, A. Tabata, J. R. Leite, R. Trentin, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3602 (1999).
- [Sperandio98]** A. L. Sperandio, *"Crescimento Epitaxial por Feixe Molecular de Camadas para Aplicação em Dispositivos"*, Dissertação de mestrado, IFUSP, (1998).
- [Tabata96]** A. Tabata, R. Enderlein, J. R. Leite, S. W. da Silva, J. C. Galzerani, D. Schikora, M. Kloidt, and K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **79**, 4137 (1996).
- [Tabata99a]** A. Tabata, J. R. Leite, A. P. Lima, E. Silveira, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1095 (1999).

- [Tabata99b]** A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
- [Tabata02]** A. Tabata, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, A. Kharchenko, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Appl Phys. Lett.* **80**, 1 (2002).
- [Teles00]** L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **62**, 2475 (2000).
- [Teles01]** L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **63**, 85204 (2001).
- [Teles03]** L. K. Teles, L. G. Ferreira, J. R. Leite, L. M. R. Scolfaro, A. Kharchenko, O. Husberg, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4274 (2003).
- [Teles04]** L. K. Teles, L. G. Ferreira, L. M. R. Scolfaro, and J. R. Leite, *Phys. Rev. B* **69**, 245317 (2004).
- [Vegard21]** L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
- [Wright02]** A. F. Wright, *J. Appl. Phys.* **92**, 2575 (2002).
- [Yi96]** G. C. Yi and B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3769 (1996).
- [Yu96]** Peter Yu and Manuel Cardona, in “*Fundamental of Semiconductor: Physics and Materials Properties*”, Springer, Germany (1996).
- [Zapol97]** P. Zapol, R. Pandrey, and J. D. Gale, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 9517 (1997).

Lista de Artigos Publicados

J. R. L. Fernandez, F. Cerdeira, E. A. Meneses, M. J. S. P. Brasil, J. A. N. T. Soares, A. M. Santos, O. C. Noriega, J. R. Leite, D. J. As, U. Köhler, S. Potthast, and **D. G. Pacheco Salazar**.

"Optical and x-ray studies on the incorporation of carbon as a dopant in cubic GaN"
Phys. Rev. B **68**, 155204 (2003).

D. J. As, **D. G. Pacheco-Salazar**, S. Potthast, and K. Lischka.
"Carbon doping of cubic GaN under gallium-rich growth conditions".
phys. stat. sol. (c) **0**, no. **7**, 2537-2540 (2003).

D. J. As, **D. G. Pacheco-Salazar**, S. Potthast, and K. Lischka.
"Electrical and optical properties of carbon doped cubic GaN epilayers grown under extreme Ga excess".
MRS Symp. Proc. Vol. **798**, Y8.2 (2004).

J. R. L. Fernandez, F. Cerdeira, E. A. Meneses, J. A. N. T. Soares, O. C. Noriega, J. R. Leite, D. J. As, U. Köhler, **D. G. P. Salazar**, D. Schikora, and K. Lischka.
"Near band-edge optical properties of cubic GaN with and without carbon doping".
Microelectronics Journal **35**, 73 (2004).

D. G. Pacheco-Salazar, F. Cerdeira, E. A. Meneses, J. R. Leite, S. F. Li, D. J. As, and K. Lischka.
"Optical measurements on c-InGaN layer deposited on SiC substrates"
Submetido ao *Journal of Applied Physics* (2004).

S. F. Li, D. J. As, K. Lischka, **D. G. Pacheco-Salazar**, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, F. Cerdeira, and E. A. Meneses.
"Strong room temperature 510 nm emission from cubic InGaN/GaN multiple quantum well"
Submetido *MRS Symp. Proc.* (Boston-2004).

Optical and x-ray diffraction studies on the incorporation of carbon as a dopant in cubic GaN

J. R. L. Fernandez, F. Cerdeira, E. A. Meneses, and M. J. S. P. Brasil

Instituto de Física "Gleb Wataghin," Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

D. J. As, U. Köhler, S. Potthast, and D. G. Pacheco-Salazar

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, São Paulo, São Paulo, Brazil

D. J. As, U. Köhler, S. Potthast, and D. G. Pacheco-Salazar

Universität Paderborn, FB-6 Physik, D-33095 Paderborn, Germany

(Received 28 February 2003; revised manuscript received 26 June 2003; published 17 October 2003)

We performed optical and x-ray diffraction experiments on carbon doped cubic-GaN samples, deposited by plasma-assisted molecular beam epitaxy on (001) GaAs substrates, for various carbon concentrations. The samples were studied by Raman, photoluminescence, and photoluminescence excitation spectroscopies. These techniques give some insight into the mechanism of carbon incorporation in the material. Detailed analysis of these spectra leads to a picture in which carbon initially enters into N vacancies producing a marked improvement in the crystalline properties of the material. At higher concentrations it also begins to enter interstitially and form C complexes, with a consequent decrease of crystalline quality. This increase and later decrease of crystalline quality of our samples with the addition of C were also detectable in x-ray diffraction scans. A model calculation of the localized vibrations of the C atom in the GaN lattice allows for the interpretation of a feature in the Raman spectrum of some samples, which reinforces this view.

DOI: 10.1103/PhysRevB.68.155204

PACS number(s): 78.20.-e, 78.30.Fs, 78.55.Cr

I. INTRODUCTION

The metastable cubic modification of GaN has attracted a lot of attention for its potential optoelectronic applications, especially since the successful fabrication of light-emitting diodes based on structures constructed with this material.¹⁻⁶ In contrast to the stable wurtzite variety, no spontaneous polarization or strain-induced piezoelectric field exists in the cubic polytype grown on (001) planes. Hence, there is no piezoelectric-field-induced spatial separation between electron and hole wave functions, which should lead to a greater optical recombination efficiency in quantum wells based on cubic GaN. For the fabrication of devices with this material, it is essential to be able to introduce *p*- and *n*-type dopings in a controlled manner. This involves introducing dopant impurities, which produce shallow acceptor or donor levels. Understanding how these impurities enter into the GaN lattice is of fundamental importance for achieving useful doping. Among the possible acceptor impurities, carbon has been regarded as an interesting candidate due to its similarity with nitrogen, both in atomic radius and electronegativity. Limited success in using this dopant was reported earlier on by Abernathy *et al.*⁷ However these authors used CCl₄, which limited the hole concentration to a maximum of $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. More recently As reported *p*-type doping with carbon by *e*-beam evaporation of a carbon rod during the molecular beam epitaxy (MBE) growth of cubic-GaN.^{8,9} Here carbon concentrations reached levels of the order of $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. In order to understand how this concentration translates itself into a high concentration of mobile holes, the details of the incorporation of C in the GaN lattice must be understood.

In the present paper we report optical and x-ray diffraction studies of cubic-GaN samples, deposited by plasma-

assisted MBE on (001) GaAs substrates, doped with different carbon concentrations. The samples were studied by Raman, photoluminescence (PL), and photoluminescence excitation (PLE) spectroscopies. The evolution of these spectra is consistent with a picture in which carbon enters into N vacancies at low concentrations, thus producing a marked improvement in the crystalline properties of the material. At higher concentrations it also begins to incorporate at non-substitutional sites and form carbon complexes, with a consequent decrease of crystalline quality. This view is reinforced by the observation of a line (at 584 cm^{-1}) in the Raman spectra of the samples with relatively large amounts of carbon and best crystalline quality. Based on a valence force field calculation, we attribute this line to a resonance vibration of C atoms occupying N sites in the cubic GaN lattice.

II. EXPERIMENT

Cubic GaN films were grown by rf-plasma assisted MBE on semi-insulating (001) GaAs substrates at a temperature of 720°C .^{10,11} The growth rate was of $0.07 \mu\text{m/h}$ and the total thickness of each film was $\approx 1 \mu\text{m}$. Carbon doping was achieved, as explained in detail in Ref. 8, by electron-beam evaporation of a graphite rod, with the *e*-beam power maintained constant between 0 and 400 W during the growth. The C flux was calibrated by growing C-doped GaAs in the same manner and assuming the same sticking coefficient for C on GaAs and GaN. Secondary ion mass spectroscopy was used in some samples to confirm this calibration (see Ref. 8). This procedure shows that C content increases monotonically with *e*-beam power. The samples used in our experiment are labeled *A* through *G* in order of increasing carbon content and listed with their estimated C concentration in Table I. All samples were found to be *p*-type by Hall measurements.⁸

TABLE I. List of samples used in our experiments with their thickness and ordered according to their carbon content. The amount of carbon incorporated ($[C]$) is estimated from the evaporating e -beam power used during growth.

Sample	Thickness (nm)	e -beam power (W)	$[C]$ (cm^{-3})	$E_{\text{exc}}(\Gamma_{\text{exc}})$ (eV) (meV)	$E_g(\Gamma_g)$ (eV) (meV)	$2\theta(\Gamma)$ (deg)
A1	185	0	Undoped		3.26 (50)	39.758 (0.961)
A2	659	0	Undoped	3.299 (56.5)	3.325 (39.5)	39.924 (0.338)
A3	631	0	Undoped	3.294 (60.3)	3.325 (36.0)	39.921 (0.383)
B	1030	70	2×10^{17}	3.288 (49.2)	3.314 (21.2)	
C	1035	90	2.5×10^{17}			39.921 (0.276)
D	1121	150	4×10^{17}	3.295 (54.9)	3.321 (33.1)	39.922 (0.219)
E	728	200	8×10^{17}	3.292 (60.0)	3.318 (43.7)	39.922 (0.280)
F	676	280	3×10^{18}	3.285 (60.8)	3.311 (57.8)	(0.323)
G	677	350	1.5×10^{19}	3.285 (65)	3.311 (52.9)	39.921 (0.319)

The crystalline quality of the samples was evaluated by high-resolution x-ray diffraction (HR-XRD). The measurements were carried out using the Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.540597 \text{ \AA}$) in a Philips X'pert four-circle Materials Research Diffractometer in triple axis configuration yielding a resolution better than 20 arcsec. We measured ω - 2θ scans of the symmetric (002) reflection of the layers (ω is the angle of incidence and θ is the Bragg diffraction angle).

Both PL and PLE spectra were excited with an air-cooled 1000-W Xe lamp filtered with a 1.0-m SPEX monochromator with a 1200 groove/mm grating. The monochromatic light was focused onto the sample, contained in an Air Products cold finger cryostat at $T=10 \text{ K}$. Emitted light was focused onto a double monochromator with a Ga-In-As photomultiplier tube. Quartz lenses were used both for excitation and for collection of emitted radiation. The excitation wavelength used for the PL experiments was 329 nm.

Unpolarized micro-Raman measurements were made (at $T=10 \text{ K}$) in the backscattering configuration, using $\sim 1.5 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$ of the 514.5-nm line of an argon-ion laser as exciting radiation. Scattered light was analyzed with a triple Jobin-Yvon T-4000 XY spectrometer equipped with a multi-channel charge-coupled device. An optical microscope with a $\times 50$ objective was used to focus the laser beam on the sample and collect the scattered light. The laser spot on the sample was between 1 and 2 μm in diameter. The spectral resolution was between 1 and 2 cm^{-1} .

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 displays the Raman spectra of some of the intentionally doped samples. The spectra are characterized by sharp two peaks originating in the TO (555 cm^{-1}) and LO (741 cm^{-1}) phonons of c -GaN (Ref. 12) and a broad continuum between these lines. A discrete line at 568 cm^{-1} (designated as E_2 in this figure) appears in some spectra and is due to one-phonon scattering by inclusions of the hexagonal phase of the material. The broad continuum is also observed in the Raman spectra of related compounds, such as AlGaIn alloys, and is attributed to scattering by phonon density of states activated by disorder (defects, dislocations, and other crystalline imperfections), which destroys the

k -conservation rule.¹³ The spectra in Fig. 1 clearly show a marked decrease in the relative intensity of this broad continuum as more carbon is incorporated in the sample (higher e -beam power). This indicates that disorder decreases with increasing carbon concentration. This can only be explained as an increase in crystalline quality, since the presence of an extraneous atom (C) in the GaN network would, in principle, increase disorder and not the other way around. To understand this effect, let us first notice that all of our samples were grown on Ga-rich conditions in order to stabilize the cubic metastable phase.¹⁰ Under this condition the very high nitrogen equilibrium pressure at growth temperatures favors the appearance of nitrogen vacancies. Our undoped samples (A1, A2, and A3) display a hole concentration p of about 10^{16} cm^{-3} and, therefore, have the Fermi level at the lower half of the GaN band gap. This, in turn, strongly favors the formation of N vacancies, as shown in Refs. 14 and 15, making them the dominant type of defect on these samples. These vacancies produce lattice distortions around them, which could be largely responsible for the break in periodicity originating the broad continuum in the Raman spectrum. If the carbon atoms occupy the sites of these vacancies, the

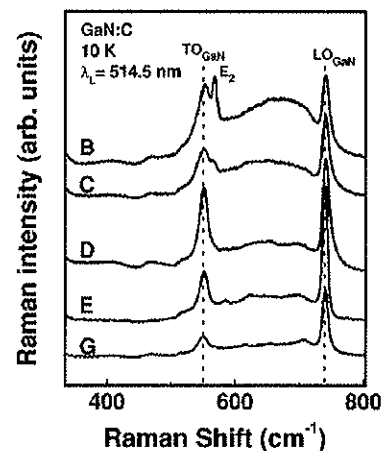


FIG. 1. Raman spectra of C-doped cubic GaN for different e -beam powers used during growth. Higher power corresponds to a higher C concentration.

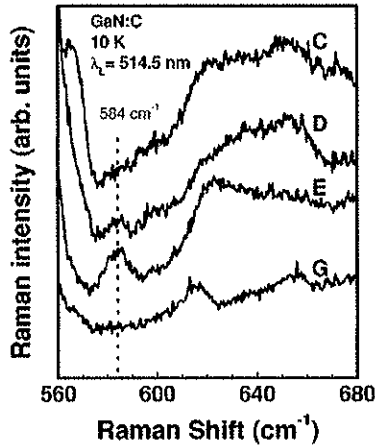


FIG. 2. Raman spectra of C-doped cubic GaN for different C concentrations, showing the structure at 584 cm^{-1} present in the spectra of samples *D* and *E*.

crystalline distortions disappear due to the similarities in the atomic radii of N and C. Therefore, at concentrations where the random substitution of N by C atoms does not constitute a serious source of disorder (less than 1% or so) the inclusion of C results in an improvement of the crystalline quality of the material which, in turn, causes the defect-related structure in the Raman spectrum to be quenched. Thus, the evidence in Fig. 1 gives a strong indication about the sites occupied by the C dopants.

The Raman spectrum of the material would give additional insights in to the carbon incorporation in GaN if a given spectral feature could be attributed to a localized vibration of the carbon atom. An impurity with a much smaller mass than either of the host atoms would give rise to a truly localized vibration, i.e., one with a frequency in the forbidden region of the host lattice vibrations and whose amplitude is large at the impurity-site and decreases rapidly with increasing distance to it. If, as in this case, the impurity atom has a mass similar to one of the host atoms, the vibrational mode introduced by the impurity is a resonance mode, with a frequency contained in the range of the allowed modes of the perfect crystal and an amplitude that falls off slowly as we move away from the site of the impurity atom.¹⁶ These modes are difficult to observe, unless their frequency happens to lie at a point where the density of states of the vibrations of the pure crystal is small. To the best of our knowledge, all previous attempts to find direct evidence of such C-related modes in the Raman spectrum of GaN:C have yielded no positive results.^{17,18} However, we believe that the Raman spectra of some of our GaN:C samples show evidence of the existence of this type of mode. In Fig. 1 a structure at 584 cm^{-1} appears in the spectra from the two samples (*D* and *E*) with the best crystalline quality, which are reproduced in Fig. 2 in a more convenient scale. Here we observe that the weak line at 584 cm^{-1} starts to be visible for sample *D*, and gains strength as C concentration increases up to the point where the C complexes begin to form. In the most doped samples, where the C complex related emission at 2.1 eV dominates the PL spectra (see Fig. 5, sample *G*),

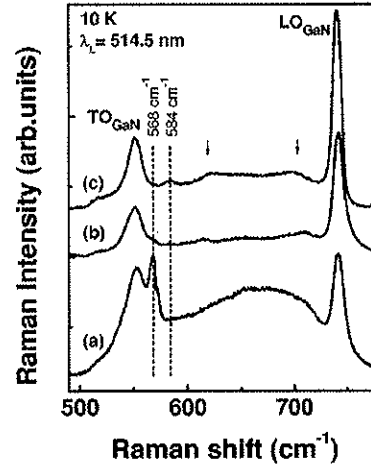


FIG. 3. Raman spectra from three cubic GaN samples: C doped grown with an *e*-beam power of 70 W (a) (sample *B*); As-doped (b) (not in Table I); and C doped grown with an *e*-beam power of 200 W (c) (sample *E*). The vertical dotted lines mark the peaks arising from hexagonal inclusions in (a) and from the resonance vibration of a C atom in the GaN lattice in (c). The arrows point to structures arising from defects common to C- and As-doped samples.

this line is completely quenched.

Finally, in Fig. 3 we show the Raman spectra of two carbon-doped samples grown with an *e*-beam power of 70 W (a) and 200 W (c) and that of an As-doped one (b), in the spectral region between the TO and LO modes of the GaN. In this region, the spectrum of the C-doped sample grown with a low *e*-beam power (a) exhibits a peak at 568 cm^{-1} due to hexagonal inclusions and a very broad continuum which results, as previously discussed, from the poorer crystalline quality of these samples. This broad continuum is replaced by a more structured one in both, the As-doped sample (b) and the C-doped sample (c). When comparing these curves, we notice a series of common features (between 620 and 700 cm^{-1}) as well as a peak at 584 cm^{-1} , which appears only in the carbon-doped sample. This cannot be attributed to hexagonal inclusions seen in curve (a), nor to non-C-related defect-induced features, since it does not appear in the spectrum of the As-doped sample (b), but seems to be directly related to the presence of carbon. Also, this feature disappears when carbon content becomes high enough to begin the formation of complexes. Thus, it seems reasonable to assume that this peak arises from a vibration of the C atom in a Ga cage, as a result of C entering the host lattice by substituting the N-atoms. A feature similar to this one is seen in the Raman spectrum of C-doped GaAs, and can be unambiguously attributed to a localized vibration of C atoms occupying As sites in the host GaAs lattice.¹⁹⁻²¹ In this case the mode is a true localized vibration appearing at a frequency (582 cm^{-1}) well above the highest possible value for allowed vibrations of the host lattice (296 cm^{-1}). In our case, the identification is not quite as straightforward because the peak appears in the region of allowed GaN vibrations. However, knowing that the nearest-neighbor forces are the most important ones in determining the lattice vibrations, it is reasonable to expect that the peak should appear in about

the same frequency region in both materials, since in both cases it would result from C vibrations in a Ga cage. In order to justify this assignment a theoretical calculation using a valence force field (VFF) model was performed.

In order to determine the vibrational mode frequencies of carbon replacing N in cubic GaN we proceed as follows. First, the VFF method and the effective charge approximation for the long-range Coulomb interaction are used to carry out calculations of the phonon dispersion curves and phonon density of states of GaN. Bond-stretching and bond-bending force constants and nearest- and next-nearest-neighbors interactions are taken into account in the VFF phonon Hamiltonian.²² Second, the Green's function technique is used to handle the perturbation introduced by the impurity. The relevant local density of states introduced by carbon is computed from the portion of the Green's function matrix, which covers the space of the defect, comprising the central carbon atom, its four nearest-neighbors (Ga) and 12 next-nearest-neighbors (N), in T_d symmetry.^{23,24} The eigenvectors and eigenvalues of the Green's function matrix of the perturbed crystal are computed as a function of the force constants connecting carbon to its first neighbors. For suitable values of the force constants,²⁵ the calculation produces a resonance mode with T_2 symmetry, which would originate the line at 584 cm^{-1} in the Raman spectrum of our C-doped samples. The frequency of this mode is contained in the gap between the zone-center TO and LO modes and occurs at a point where the density of vibrational states is low. Thus, the results of the calculation strengthen the assignment of this Raman line as being the signature of the resonance vibration of a C atom occupying a N site in the GaN lattice.

HR-XRD ω - 2θ scans of the (002) Bragg reflection of the GaN layers were taken in order to evaluate crystalline quality of the samples. Typical results from the undoped (A1 through A3), and two doped (D and G) samples are shown in Fig. 4 and its inset. The peak position (2θ) and the full width at half maximum (Γ) for each sample were obtained by fitting the experimental data by the least-squares method using pseudo-Voigt functions (shown by the solid lines in Fig. 4). The values of peak positions and linewidths obtained from this fit are listed in Table I. The peak positions are very similar in samples of comparable thicknesses and therefore, its value does not provide an indicator of differences in crystalline quality among them. On the other hand, linewidths vary considerably from one sample to the other and this can be used as a criterion to compare crystalline quality. Larger linewidths indicate a wider distribution of interplanar distances, resulting from poorer crystalline quality. In the inset of Fig. 4 we display data for undoped samples of different thicknesses. The linewidth of the thinnest sample (sample A1 with $d=185\text{ nm}$) is much larger than those of the thicker ones (samples A2 and A3 with $d>600\text{ nm}$), as can be seen by direct inspection of the figure or from the values of their linewidths listed in Table I. We believe that this is a consequence of stress relaxation and a reduction of stacking faults, which occurs as the GaN layer grows away from the substrate.¹¹ Sample A2 exhibits the smallest linewidth among the undoped samples and will be used as a reference sample when comparisons are made between doped and un-

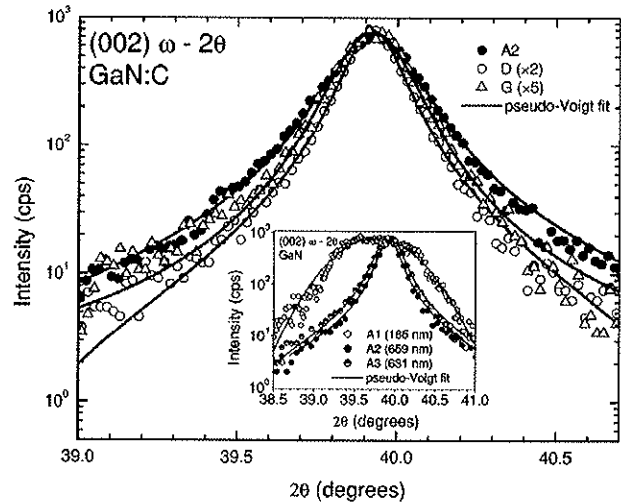


FIG. 4. High-resolution ω - 2θ x-ray diffraction scans of the symmetric (002) reflex of cubic GaN for different C doping concentrations, as shown in Table I. Solid lines are fits to the experimental data using pseudo-Voigt functions. The main figure compares the reference undoped sample with two carbon-doped ones. The inset compares three undoped samples of different thicknesses.

doped samples. In the main part of the figure this reference sample is compared to two doped samples (D and G), chosen because they have, respectively, the smallest and largest linewidths of the samples under study (see Table I). Here we see that both C-doped samples have thinner lines and, therefore, better crystalline quality than the undoped reference sample. This evidence reinforces the picture of carbon incorporation suggested by the Raman data. Other optical measurements show significant evidence in the same direction. We shall discuss this evidence in what follows and postpone a quantitative discussion of linewidths vs carbon concentration until PLE data have been discussed.

The PL spectra of samples with different C content (including samples A1 and A2, with no intentional C doping) are shown in Fig. 5. No qualitative difference is found be-

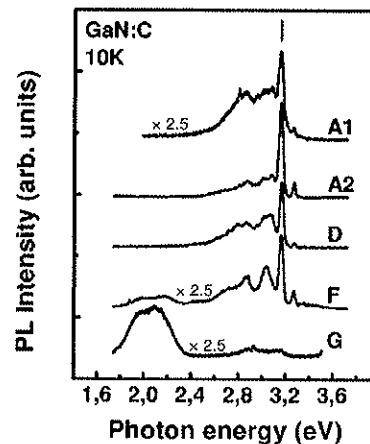


FIG. 5. PL spectra of representative undoped and C-doped cubic GaN with different carbon concentrations.

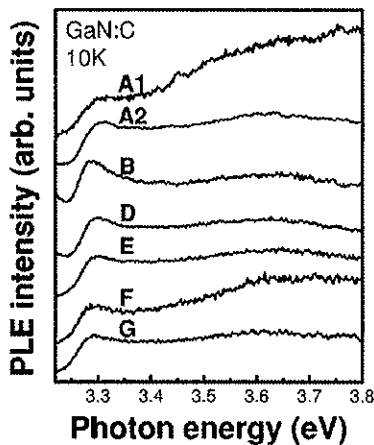


FIG. 6. PLE spectra of representative samples of cubic GaN films with and without carbon doping.

tween the spectra of the two undoped samples, just an improvement in the PL intensity when going from sample *A1* to sample *A2*, in consonance with the results on crystalline quality shown by the XRD data. A detailed discussion on the relationship between carbon content and the PL spectra from carbon doped *c*-GaN samples can be found in Ref. 8. Here we shall concentrate our discussion around two features of these spectra. The first is the sharp peak at 3.15 eV, marked by the arrow in Fig. 5. This peak is attributed to donor-acceptor (D_0-A_0) transitions, occurring as well in all samples of cubic GaN not intentionally doped²⁶ or *n* doped.⁸ In these samples there is always a residual acceptor concentration, attributed to the large dislocation density ($\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) present in the films, which are involved in the D_0-A_0 transition at 3.15 eV.^{8,26} The second feature appears as carbon concentration increases and is composed of a broad structure around 2.1 eV. This structure grows in intensity as the C content increases and eventually dominates the spectrum for the most heavily doped samples. This feature is attributed by the author of Ref. 8 to the formation of a compensating dicarbon split-interstitial center, i.e., a complex formed by a carbon atom occupying a N site and a second C atom in an interstitial position. We want to highlight one particular aspect of the trends illustrated in Fig. 5; namely, the fact that in the C-doped samples, upon increasing the C concentration, the intensity of the original D_0-A_0 transition decreases and all but disappears for the most highly doped sample (Compare curves *D*, *F*, and *G* in Fig. 5). In principle, this can be caused by the disappearance of the donor levels resulting from heavy *p*-type doping. On the other hand, this is also consistent with the reduction of the lattice distortions provoked by the N vacancies. Since these distortions are thought to be responsible for the donor levels involved in the 3.15 eV transition, the reduction in their number would result in the observed decrease in intensity of this line. The latter interpretation is in agreement with the XRD and Raman results discussed in the previous paragraphs.

PLE spectra of representative samples, around the absorption edge region, are shown in Fig. 6. These spectra were obtained by centering the analyzing spectrometer at PL peaks

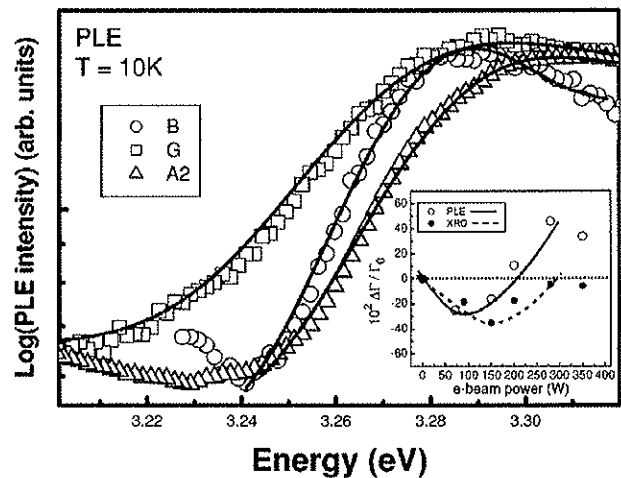


FIG. 7. Log plot of the absorption edges of three cubic GaN samples: The reference undoped sample *A2* and the two C-doped samples with the smallest (*B*) and largest (*G*) linewidths (see Table I). The open symbols represent experimental data and the solid lines are least-square fits performed as explained in the text. The inset shows the behavior of the relative linewidth of PLE and XRD lines, represented by open and close circles, respectively. The solid and dotted lines are guides to the eye.

well below the absorption edge of cubic GaN. For undoped and lightly doped samples, the best results were obtained when this centering was done at the PL peak of 2.86 eV. For the more heavily doped samples this centering was done around the C-complex band at 2.1 eV. The resulting PLE spectrum mimics the absorption spectra. For sample *A1*, it closely resembles a broadened step function, a line-shape characteristic of an M_0 singularity with an exciton that is broad enough to merge with the continuum.²⁷ Fitting this spectrum with a broadened step function, we obtain for the photon energy of the absorption edge and broadening parameter (full width at half maximum) the values: $E_g = 3.26 \text{ eV}$ and $\Gamma = 50 \text{ meV}$, respectively.²⁷ The absorption edge profile of the other samples has the exciton well resolved from the continuum, as a result of their improved crystalline quality. This profile is well fitted with the combination of a Gaussian (exciton absorption) and broadened step function (continuum). The result of this procedure yields values for the excitonic and absorption edge critical energies (E_{exc} and E_g , respectively) and full widths at half maxima (Γ_{exc} and Γ_g). The parameters resulting from fitting the PLE spectra of all our samples are listed in Table I. The clear separation between exciton and continuum begins to blur as carbon concentration increases beyond a certain point, as a consequence of the increased broadening of the absorption edge. This is made explicit in Fig. 7, where the log of the absorption coefficient is plotted as a function of photon energy for the reference sample (*A2*, undoped) and for the doped samples having largest (sample *G*) and smallest (sample *B*) linewidths. In this figure, open symbols represent experimental data while continuous lines are least-squares fits to the data using the line shapes previously described. Visual inspection of this figure shows that for low carbon concentrations, the

absorption edge becomes sharper than in the undoped reference sample (compare curves for samples *B* and *A2*). For high carbon concentrations the opposite happens, as can be seen by comparing the curves of sample *G* with the other two. The evolution of the linewidth with carbon concentration can be followed systematically by examining the behavior of the function:

$$\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma_0} = (\Gamma - \Gamma_0),$$

where Γ is the linewidth derived from the spectrum of a given sample and Γ_0 is the Γ obtained for the reference undoped sample *A2*. This definition allows the results from fitting the PLE and XRD spectra to be plotted in the same graph. In the inset of Fig. 7 we plot this relative variation in linewidth against *e*-beam power, which is a measure of carbon concentration (see Table I). Open (closed) dots are results obtained from the PLE (XRD) spectra of our samples. The solid (dotted) lines are meant to guide the eye and illustrate the overall trend. The data for both types of experiments follow the same general trend: $\Delta\Gamma/\Gamma_0$ initially decreases as carbon begins to be incorporated, passes through a minimum and then increases again as the carbon concentration continues to increase beyond this point. The PLE curve has a minimum at lower concentrations, and rises in a steeper manner after that, than the one corresponding to XRD data. The XRD curve correlates with the distribution of interplane distances and is, therefore, an indicator of the quality and regularity of the lattice. Hence, its minimum corresponds to the carbon concentration which produces the best crystalline quality. The broadening of the absorption coefficient, however, contains two distinct contributions: (i) a reduction in broadening resulting from improved crystalline quality and (ii) an increase in the broadening resulting from the formation of band tails associated with increasing concentrations of the doping impurity. The latter effect has been extensively discussed in the literature²⁸ and is more easily observed when plotting the log of the absorption coefficient versus photon energy (Fig. 7). The curve representing the relative difference in linewidth of the PLE data has its minimum before the carbon concentration reaches that corresponding to best crystallinity (minimum of the corresponding line for XRD data) because both contributions to the linewidth have opposite directions as carbon concentration increases. Beyond this point, the PLE curve rises more steeply than the XRD one because both contributions (band tails and decrease in crystalline quality) now combine to increase the linewidth. So the results from both types of measurements,

PLE and XRD, are consistent with one another and with the picture suggested by the other optical measurements.

The results from all our measurements agree on the point that crystalline quality increases as carbon concentration increases, up to a certain critical value. Above this concentration crystalline quality begins to deteriorate again. This behavior is consistent with the picture of the way in which carbon impurities are incorporated in the GaN lattice during growth by rf-plasma assisted MBE, in which C atoms enter preferentially into the sites of N vacancies. This is not surprising in view of the similarity in size between C and N. Also, *ab initio* self-consistent electronic structure calculations show that the formation energy for carbon replacing N in GaN is much lower than when it replaces Ga or when it is incorporated interstitially.²⁹⁻³¹ However, as carbon concentration increases, C atoms begin to incorporate nonsubstitutionally and form complexes, degrading the crystalline quality once more.

IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

We have presented experimental HR-XRD and optical data that give a strong indication of the lattice sites occupied by carbon during growth of carbon doped cubic-GaN by rf-plasma assisted MBE on semi-insulating (001) GaAs. Although each result by itself gives merely a suggestive evidence, the agreement between the results of the four distinct types of measurements, supported by a model calculation in the case of the Raman results, form a compelling body of evidence in favor of the proposed picture. These results lead us to the following picture for the carbon incorporation into the *c*-GaN lattice: the C atoms initially enter the sites of N vacancies in the native material, thus improving its crystalline quality. The higher the *e*-beam power used during growth, and therefore the C concentration, the better the crystallinity of the sample, up to a critical power (~ 200 W in our system). At higher powers, C atoms begin to incorporate nonsubstitutionally and form complexes, degrading the crystalline quality once more.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* (FAPESP) (Grants No. 01/01067-4 and 98/12779-0) is gratefully acknowledged. The support from the *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico* (CNPq) and *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG) is also acknowledged. The authors would like to thank Professor J. C. Galzerani from *Universidade Federal de São Carlos* for the use of his laboratory and Dr. M. T. O. Silva for his help with the Raman experiments.

*Electronic address: jtsoures@if.usp.br

¹S.F. Chichibu, A.C. Abare, M.P. Mack, M.S. Minsky, T. Deguchi, D. Cohen, P. Kozodoy, S.B. Fleischer, S. Keller, J.S. Speck, J.E. Bowers, and E. Hu, *Mater. Sci. Eng.*, B **59**, 298 (1999).

²L.M.R. Scolfaro, *Phys. Status Solidi A* **15**, 190 (2002).

³H. Yang, L.X. Zheng, J.B. Li, X.J. Wang, D.P. Xu, Y.T. Wang, X.W. Hu, and P.D. Han, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2498 (1999).

⁴D.J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbers, J. Minikes, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 13 (2000).

⁵H. Gomez-Cuatzin, J. Tardy, P. Rojo-Romeo, A. Philippe, C. Bru

- Chevalier, A. Souifi, G. Guillot, E. Martinez-Guerrero, G. Feuillet, B. Daudin, P. Aboughé-Nzé, and Y. Monteil, *Phys. Status Solidi A* **131**, 176 (1999).
- ⁶Y. Taniyasu, K. Suzuki, D.H. Lim, A.W. Jia, M. Shimotomai, Y. Kato, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, and K. Takahashi, *Phys. Status Solidi A* **241**, 180 (2000).
- ⁷C.R. Abernathy, J.D. MacKenzie, S.J. Pearton, and W.S. Hobson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1969 (1996).
- ⁸D.J. As, *Defect Diffus. Forum* **206–207**, 87 (2002).
- ⁹D.J. As and U. Köhler, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8923 (2001).
- ¹⁰D. Schikora, M. Hankeln, D.J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **54**, R8381 (1996).
- ¹¹D. J. As, in *III-Nitride Semiconductor Materials: Growth*, edited by M. O. Manasreh and I. T. Ferguson, *Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices Vol. 19* (Gordon and Breach, New York, 2002), p. 323.
- ¹²A. Tabata, A.P. Lima, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
- ¹³Y.A. Pusep, M.T.O. Silva, J.R.L. Fernandez, V.A. Chitta, J.R. Leite, T. Frey, D.J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **91**, 6197 (2002).
- ¹⁴L.E. Ramos, J. Furthmüller, F. Bechstedt, L.M.R. Scolfaro, and J.R. Leite, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2577 (2002).
- ¹⁵P. Boguslawski, E.L. Briggs, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **51**, 17255 (1995).
- ¹⁶For a more detailed discussion, see M.D. McCluskey, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 3593 (2000); A.S. Barker, Jr. and A.J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.* **47** (S2), FS1 (1975).
- ¹⁷H. Siegle, A. Kaschner, A. Hoffmann, I. Broser, C. Thomsen, S. Einfeldt, and D. Hommel, *Phys. Rev. B* **58**, 13 619 (1998).
- ¹⁸G. Kaczmarezyk, A. Kaschner, A. Hoffmann, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **61**, 5353 (2000).
- ¹⁹R.C. Newman, F. Thompson, M. Hyliands, and R.F. Peast, *Solid State Commun.* **10**, 505 (1972).
- ²⁰W.M. Theis, K.K. Bajaj, C.W. Litton, and W.G. Spitzer, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 70 (1982).
- ²¹L.M.R. Scolfaro, R. Pintanel, V.M.S. Gomes, J.R. Leite, and A.S. Chaves, *Phys. Rev. B* **34**, 7135 (1986).
- ²²A.M. Santos, E.C.F. da Silva, O.C. Noriega, H.W.L. Alves, J.L.A. Alves, and J.R. Leite, *Phys. Status Solidi B* **232**, 182 (2002).
- ²³R.M. Feenstra, R.J. Hauenstein, and T.C. McGill, *Phys. Rev. B* **28**, 5793 (1983).
- ²⁴J.R. Leite, E.C.F. da Silva, and A. Dal Pino, Jr., *Mater. Sci. Forum* **38–41**, 263 (1989).
- ²⁵A detailed description of the steps undertaken to obtain such values will be given in a future publication by A. M. Santos *et al.*
- ²⁶D.J. As, F. Schmilgus, C. Wang, B. Schotter, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1311 (1997).
- ²⁷J.R.L. Fernandez, O.C. Noriega, J.A.N.T. Soares, F. Cerdeira, E.A. Meneses, J.R. Leite, D.J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Solid State Commun.* **125**, 205 (2003).
- ²⁸See, for example, J. I. Pankove, in *Optical Processes in Semiconductors* (Dover, New York, 1971), Chap. 3.
- ²⁹J. Neugebauer and C.G. Van de Walle, *Festkoerperprobleme* **35**, 25 (1995).
- ³⁰L.E. Ramos, J. Furthmueller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **66**, 075209 (2002).
- ³¹C.H. Seager, A.F. Wright, J. Yu, and W. Götz, *J. Appl. Phys.* **92**, 6553 (2002).

Carbon doping of cubic GaN under gallium-rich growth conditions

D. J. As^o, D. G. Pacheco-Salazar^{oo}, S. Potthast, and K. Lischka

Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Paderborn, Warburger Strasse 100, 33095 Paderborn, Germany

Received 7 April 2003, revised 6 June 2003, accepted 16 September 2003

Published online 18 November 2003

PACS 68.55.Ln, 71.55.Eq, 73.61.Ey, 78.55.Cr, 81.15.Hi

Successful p-type doping of cubic GaN by carbon grown under Ga-rich conditions is reported with maximum hole concentration of $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and hole mobility of $19 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at room temperature, respectively. Cubic GaN:C was grown by rf-plasma assisted molecular beam epitaxy (MBE) on a semiinsulating GaAs (001) substrate (3 inches wafer). C-doping of the c-GaN was achieved by c-beam evaporation of a graphite rod with an C-flux of $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Optical microscopy, Hall-effect measurements and room temperature photoluminescence were used for the investigation of the morphological, electrical and optical properties of cubic GaN:C. Under Ga-rich growth conditions most part of the carbon atoms were incorporated substitutionally on N-site giving p-type conductivity. Our results verify that effective p-type doping of c-GaN can be achieved under Ga-rich growth conditions.

© 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction For the development of electronic and optoelectronic devices, based on the group III–V nitrides, techniques to control the doping process are crucial. The most common impurity to achieve p-type doping in cubic gallium nitride (c-GaN) is magnesium (Mg), with a maximum concentration of holes of about $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. The high acceptor ionization energy and compensation effects however avoid a considerable increase of this value [1]. Therefore, alternative dopant impurities are intensively looked for and carbon (C) is heavily discussed as an very attractive alternative acceptor due to its similarity to nitrogen (N) in both atomic radius and electronegativity [2].

Previous experiments by Abernathy et al. [3] showed p-type doping of GaN by carbon grown by metal organic molecular beam epitaxy (MOMBE) on GaAs substrates. However, due to the use of CCl_4 a pronounced reduction in growth rate prohibited the incorporation of higher C concentrations and the maximum hole concentration reached was $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Armitage et al. [4] demonstrated that the reduced growth rate could be compensated by supplying high Ga fluxes, however no higher hole concentrations was reported.

In a previous work we successfully doped c-GaN by carbon and reached a hole concentration and a hole mobilities of $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at room temperature, respectively [2]. These samples were grown under stoichiometric conditions by molecular beam epitaxy (MBE). Unfortunately due to self-compensation effects the hole concentration saturated and then decreased with increasing C-flux. Wright [5] proposed that a $\text{C}_\Gamma\text{-C}_\text{N}$ complex is most likely responsible for the observed compensation in our samples. However under Ga-rich growth conditions C shall preferably be incorporated at the N substitutional site, acting as an acceptor. This idea was supported by the results of Seager et al. [6], who

^o Corresponding author: e-mail: d.as@uni-paderborn.de, Phone: +49 5251 60 3567, Fax: ++49 5251 60 3490

^{oo} Permanent address: Universidade de Sao Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970 Sao Paulo, SP, Brazil.

found in intentionally Si-doped hexagonal GaN samples, containing various concentrations of carbon, that most of the carbon sat in N site. Therefore, in this contribution we extend our previous study and investigate the incorporation of C under Ga-rich growth conditions.

2 Experimental Carbon doped cubic GaN epilayers were grown by rf-plasma-assisted MBE on semi-insulated GaAs (001) wafers (3 inches). Carbon doping was achieved by electron beam (e-beam) evaporation of a graphite rod, with the e-beam power maintained at 230 W during growth. The C-flux was calibrated externally by growing C-doped GaAs epilayers and measuring the hole concentration and hole mobilities at room temperature (RT). These values and the compensation factor in GaAs [7], let us determine the C-flux assuming the same sticking coefficient for both GaAs and c-GaN. For the used e-beam power of 230 W a C-flux of $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ was estimated. At selected positions of the C-doped cubic GaN wafer $4 \times 4 \text{ mm}^2$ squares were cleaved out for electrical characterization in Van der Pauw geometry with a magnetic field of 0.8 T at RT. Photoluminescence (PL) measurements were performed in a standard system at RT. Optical measurements of the surface were carried out by an optical microscope and a scanning electron microscope (SEM). The thickness of the c-GaN:C epilayer was 750 nm.

3 Results and discussion

3.1 Optical investigations of the surface Optical microscopy of the surface showed two different regions. In the central area of the 3-inch wafer with an radius of about 14 mm the number of Ga droplets was below our detection limit of about $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. The rest of the wafer was covered with a lot of Ga droplets and the density of Ga droplets increased by more than two orders of magnitude with increasing distance from the center. In Fig. 1 the number of Ga droplets is plotted versus the distance from the center of the wafer (full squares and left scale). The solid curve is a guide for the eye. It indicates that the Ga excess at the surface is increasing at the outer edge of the wafer and that in this area Ga-rich growth conditions were predominating [8]. Two reasons are responsible for this Ga gradient at the wafer surface. First the Ga flux itself has a radial distribution across the wafer and second a temperature gradient exists with the hottest spot at the center. At the edge of the wafer the lower temperature prevents Ga desorption and the Ga excess forms the Ga droplets during the cool down process. For that reason at different radial positions on the wafer c-GaN growth was performed under varying growth conditions from N-rich to stoichiometric and finally to Ga-rich growth conditions. Therefore by measuring the spatial variation of the electrical properties the incorporation of C in cubic GaN can be studied under varying Ga-excess conditions. The exact stoichiometric growth conditions were adjusted by reflection high energy electron diffraction (RHEED) at a distance of about 15 mm from the wafer center.

3.2 Electrical measurements Hall effect measurements were carried out at RT on small $4 \times 4 \text{ mm}^2$ pieces selected from the two different regions of the wafer. As can be seen in Fig. 1 (full circles) pieces from the outer area with excess of gallium showed p-type behavior whereas samples from the inner part

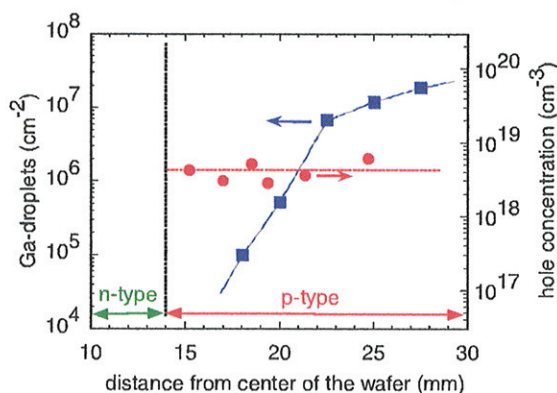


Fig. 1 (online colour at: www.interscience.wiley.com) Density of Ga droplets (squares) and hole concentration (circles) at room temperature versus the distance from the center of the wafer of a C-doped cubic GaN epilayer (C-flux: $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). (Left vertical axis: Ga-droplet density, right vertical axis: hole concentration) The full and dotted curves are guides for the eye. At a distance of about 14 mm the conductivity changes from n-type to p-type.

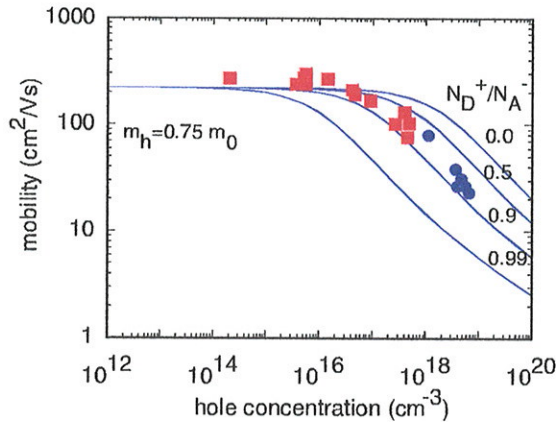


Fig. 2 (online colour at: www.interscience.wiley.com) Mobility versus hole concentration of C-doped c-GaN epilayers. Full circles and full squares represent samples grown under Ga-rich and stoichiometric conditions, respectively. Full curves represent calculated RT mobility values as a function of hole concentration for varying compensations $\theta = N_D^+/N_A^-$.

of the wafer were n-type. This behavior clearly indicates that Ga-rich conditions were advantageous for improved p-type doping. The maximum hole concentration measured was $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ with a hole mobility of $19 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectively. This is the highest hole concentration reported for C-doped GaN epilayers and is one order of magnitude higher than the value reported from similar epilayers grown under stoichiometric conditions [2].

In Fig. 1 the hole concentration measured for the different samples (full circles) is plotted versus the relative position of these pieces on the wafer. One clearly sees that the hole concentration is nearly independent of the Ga-droplet density and shows only a slight increase with increasing Ga-excess (dotted line in Fig. 1). Considering the amount of carbon incorporated in the GaN the ratio between the Ga-flux and the C-flux during growth was about 0.014. Therefore, the maximum number of carbon atoms incorporated in the structure is in the order of $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Taking into account that at RT only 1% of this amount is thermally activated a value of $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ is estimated for the free hole concentration which is in excellent agreement with the experimental data ($p_{\text{max}} = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). It signifies that the quantity of hole concentration is limited by the flux of our carbon source. These results further indicate, that for the part of the wafer grown with excess of Ga most of the carbon is incorporated at the N site resulting in p-type conductivity. The central area of the wafer was also electrically characterized. All pieces showed n-type behavior.

In Fig. 2 the RT hole mobility of all our C-doped c-GaN epilayers is plotted versus hole concentration (full symbols). Full circles represent the samples grown under Ga-rich growth conditions whereas full squares represent samples grown under stoichiometric conditions. The full curves are calculated RT mobility values as a function of hole concentration for varying compensations $\theta = N_D^+/N_A^-$. In this calculation contributions of polar optical phonon scattering, acoustic phonon scattering and ionized impurity scattering have been taken into account. The best agreement between the experimental data and the theoretical calculations indicates that the compensation ratio is about 0.6 and is almost the same for both kinds of samples. However, for the samples with the highest hole concentration a small increase of the compensation ratio is observed indicating the beginning of the incorporation of additional compensating defects. The start off of the incorporation of the additional compensating deep centers under Ga rich growth conditions occurs however at a C-flux which is about three orders of magnitude higher than that under stoichiometric growth conditions. Probably the excess of Ga during growth forces the C to be incorporated at N sites in agreement with the suggestion made by Seager et al. [6]. Therefore, Ga-rich growth conditions enable the achievement of the high hole concentration.

3.3 Photoluminescence measurements Photoluminescence (PL) measurements carried out at RT showed a clear band edge luminescence at 3.2 eV and a red band at about 2.1 eV (see Fig. 3). This kind of spectra were observed in GaN:C samples with high C-flux and is shown in Fig. 3 [9, 10]. However, whereas under stoichiometric growth conditions the near band edge luminescence was totally suppressed

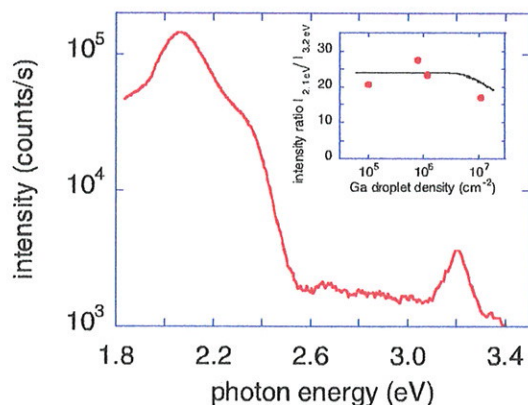


Fig. 3 (online colour at: www.interscience.wiley.com) PL spectrum at RT from a GaN:C sample grown under Ga-rich conditions. In the inset the intensity ratio of the red band (2.1 eV) to near band edge luminescence (3.2 eV) is plotted versus Ga droplet density.

this band reappeared under Ga-rich growth conditions [11]. The red luminescence was attributed to a superposition of the recombination between a deep C-related donor center, located at 1.185 eV below the conduction band, and the shallow C-acceptor and the valence band [11]. Wright proposed a C_T-C_N complex [5], which acts as compensating recombination center and by-passes the near band edge recombination. As indicated in the inset of Fig. 3 the intensity ratio of the red luminescence to the band edge related luminescence decreases slightly with increasing Ga droplet density. This supports the idea that at higher Ga droplet densities, more C is incorporated at N-sites.

4 Conclusions We report successful p-type doping by Carbon of cubic GaN epilayers grown by MBE under Ga-rich growth conditions. A maximum hole concentration of $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and hole mobility of $19 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ is measured at room temperature. This high hole concentration indicates that most of the carbon is indeed incorporated on N sites and acts as shallow acceptor. The measured RT hole concentration is further in excellent agreement with the value estimated by thermal activation of the C acceptor. Our results verifies that effective p-type doping of c-GaN can be achieved under Ga-rich growth conditions.

Acknowledgments The authors gratefully acknowledge Hall effect measurements by M. Lübbbers and J. Minkes. This paper was financially supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) and FAPESP- Brazil.

References

- [1] U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Köhler, and M. Maier: *Phys. Rev. B* **62**, 10867 (2000).
- [2] D. J. As and U. Köhler, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8923 (2001).
- [3] C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, S. J. Pearton, and W. S. Hobson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1969 (1995).
- [4] R. Armitage, Q. Yang, H. Feick, Y. Park, and E. R. Weber, *MRS Symp. Proc.* **719**, F1.2 (2002).
- [5] A. F. Wright, *J. Appl. Phys.* **92**, 2575 (2002).
- [6] C. H. Seager, A. F. Wright, J. Yu, and W. Götz, *J. Appl. Phys.* **92**, 6553 (2002).
- [7] D. C. Look, *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices* (Wiley, New York, 1988).
- [8] B. Schöttker, J. Kühler, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Mater. Sci. Forum* **264–268**, 1173 (1998).
- [9] U. Köhler, M. Lübbbers, J. Minkes, and D. J. As, *Physica B* **308**, 126 (2001).
- [10] D. J. As, U. Köhler, M. Lübbbers, J. Minkes, and K. Lishka, *phys. stat. sol. (a)* **188**, 699 (2001).
- [11] D. J. As, *Def. Diff. Forum* **206**, 87 (2002).

Electrical and Optical Properties of Carbon Doped Cubic GaN Epilayers Grown Under Extreme Ga Excess

D. J. As, D.G. Pacheco-Salazar*, S. Potthast, and K. Lischka,
University of Paderborn, Faculty of Science, Department of Physics, Warburger Strasse 100,
D-33095 Paderborn, Germany, d.as@uni-paderborn.de

ABSTRACT

P-type doping of cubic GaN by carbon is reported with maximum hole concentration of $6.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and hole mobility of $23.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at room temperature, respectively. The cubic GaN:C was grown by rf-plasma assisted molecular beam epitaxy (MBE) under Ga-rich growth conditions on a semiinsulating GaAs (001) substrate (3 inches wafer). E-beam evaporation of a graphite rode with an C-flux of $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ was used for C-doping of the c-GaN. Optical microscopy, Hall-effect measurements and photoluminescence were performed to investigate the morphological, electrical and optical properties of cubic GaN:C. Under Ga-rich growth conditions most part of the carbon atoms were incorporated substitutionally on N-site giving p-type conductivity. Our results verify that effective p-type doping of c-GaN can be achieved under extrem Ga excess.

INTRODUCTION

Among possible alternative acceptor dopants in GaN especially carbon has received considerable interest due to its similarity to nitrogen in atomic radius and electronegativity [1-3]. Previous experiments by Abernathy et al. [1] showed p-type doping of GaN by carbon grown by metal organic molecular beam epitaxy (MOMBE) on GaAs substrates. However, due to the use of CCl_4 a pronounced reduction in growth rate prohibited the incorporation of higher C concentrations and the maximum hole concentration reached was $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Armitage et al. [4] demonstrated that the reduced growth rate could be compensated by suppling high Ga fluxes, however no higher hole concentrations was achieved.

Recently, we have shown that C is indeed the most shallow acceptor in cubic GaN with a binding energy of about 215 meV [5]. Unfortunately due to self-compensation effects the hole concentration saturated and then decreased with increasing C-flux under stoichiometrical growth conditions. A $\text{C}_\text{T}\text{-C}_\text{N}$ complex is most likely responsible for the observed compensation [6]. To avoid the formation of this complex Ga-rich growth conditions are proposed to increase the incorporation of C at the N substitutional site [7].

In this contribution we report in detail on the incorporation of C in cubic GaN under extrem Ga-rich growth conditions. Optical microscopy, Hall-effect measurements and temperature dependent photoluminescence (PL) are used for characterization. A record hole concentration and hole mobility as high as $6.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $23.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively is measured. This behavior clearly indicates that Ga-rich conditions are advantageous for improved p-type doping.

* On leave from Universidade de Sao Paulo, Sao Paulo, Brazil

EXPERIMENTAL

Carbon doped cubic GaN epilayers were grown by rf-plasma-assisted MBE on semi-insulated GaAs (001) wafers (3 inch) at 720°C. Carbon doping was accomplished by electron beam (e-beam) evaporation of a graphite rod and adjusting the applied e-beam power. The carbon flux was calibrated by means of growing C-doped Gallium Arsenide, assuming a similar sticking coefficient of C on GaAs and GaN. Comparison of the Hall values of hole concentration and mobility of the GaAs:C samples with literature allowed an estimate of carbon concentration and compensation in our GaAs:C layers [8]. As a result of this calculation, a carbon incorporation of $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ should possibly be achieved in GaN. This was confirmed with Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS), where indeed a carbon concentration of $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ was measured [2].

$4 \times 4 \text{ mm}^2$ square shaped samples were cleaved out at selected positions of the C-doped cubic GaN wafer for electrical characterization. Hall Effect measurements were performed at room temperature (RT) using Van der Pauw geometry and a magnetic field of 0.8 T. Photoluminescence (PL) measurements were performed in a standard system at RT. Optical measurements of the surface were carried out by an optical microscope and a scanning electron microscope (SEM). The thickness of the c-GaN:C epilayer was 750 nm.

RESULTS AND DISCUSSION

The surface of the 3-inch wafer was checked by optical microscopy showing two different regions. In the central part with an radius of about 14 mm the density of Ga droplets was below our detection limit of about $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Outside this central part a lot of Ga droplets were observed with the density of Ga droplets increasing with increasing distance from the center. Figure 1 shows the density of Ga droplets versus the distance from the center of the wafer (full blue squares and left scale). This clearly indicates that Ga-rich growth conditions were predominating at the outer area and that the Ga excess at the surface is increasing with the distance from the wafer center [9]. For the Ga-gradient at the wafer surface two reasons are responsible. The first effect may be due to a variation of the Ga flux, which is however radially symmetric and is maximized at the center of the wafer. The second effect is the variation of the surface temperature over the wafer with the hottest spot at the center (temperature difference about 3°C in the central region of a diameter of 60 mm). The higher temperature at the center of the wafer results in an enhanced Ga desorption at the center area. At the edge of the wafer the lower temperature prevents Ga desorption and the Ga excess forms the Ga droplets during the cool down process. For that reason at different radial positions on the wafer c-GaN growth was performed under varying growth conditions from N-rich to stoichiometric and finally to Ga-rich growth conditions. In this way the incorporation of C in cubic GaN under varying Ga-excess can simply be studied by measuring the spatial variation of the electrical properties. The exact stoichiometric growth conditions were adjusted by reflection high energy electron diffraction (RHEED) at a distance of about 15 mm from the wafer center.

On small $4 \times 4 \text{ mm}^2$ pieces selected from the two different regions of the wafer Hall effect measurements were carried out at RT. Samples taken from the inner part of the wafer were n-type with a carrier concentration of about $1-2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ whereas all samples taken from the outer Ga-rich area, showed p-type conductivity. The hole concentration measured for the different samples (full circles) is plotted versus the relative position of the pieces on the wafer in Fig. 1. This behavior clearly indicates that Ga-rich conditions were advantageous for improved p-type

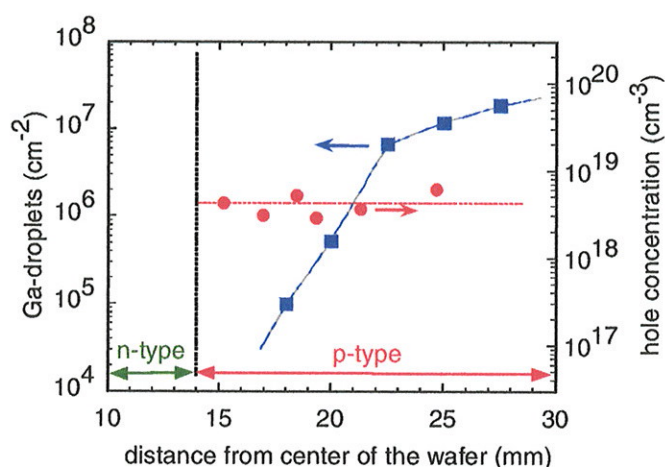


Figure 1. Density of Ga droplets (squares) and hole concentration (circles) at room temperature versus the distance from the center of the wafer of a C-doped cubic GaN epilayer (C-flux: $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). (Left vertical axis: Ga-droplets density, right vertical axis: hole concentration) The full and dotted curves are guides for the eye. At a distance of about 14 mm the conductivity changes from n-type to p-type.

doping. The hole concentration measured is the highest hole concentration ever reported for C-doped GaN epilayers and is one order of magnitude higher than the value reported on samples grown under stoichiometric conditions [2]. In addition the hole concentration is nearly independent of the Ga flux at very high Ga fluxes (dotted line in Fig.1), indicating that the C-flux is the limiting quantity for the hole concentration as discussed later.

In Figure 2 the hole concentration measured by Hall effect is plotted versus carbon flux for both the stoichiometric growth conditions and for our wafer grown under Ga-excess. At a C-flux of about $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ an increase of the hole concentration by more than 3 orders of magnitude

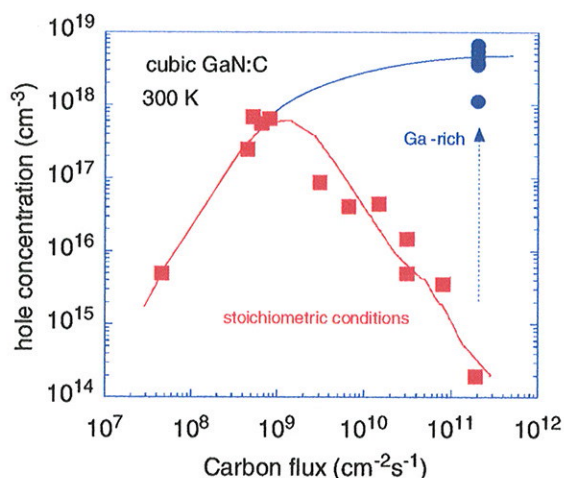


Figure 2. Hole concentration at room temperature versus carbon flux for stoichiometric growth conditions (full red squares) and for growth under extrem Ga excess (full blue dots).

is measured. To determine the degree of compensation in our C-doped cubic GaN the hole mobility is plotted versus hole concentration in Fig. 3. Full circles represent the samples grown under Ga-rich growth conditions whereas full squares represent samples grown under stoichiometric conditions. The full curves are calculated RT mobility values as a function of hole concentration for varying compensations $\Theta = N_D^+/N_A^-$. In this calculation contributions of polar optical phonon scattering, acoustic phonon scattering and ionized impurity scattering have been taken into account. The best agreement between the experimental data and the theoretical calculations indicate that the compensation ratio is about 0.6 and is almost the same for both kinds of samples. However, for the samples with the highest hole concentration a small increase of the compensation ratio is observed indicating the begin of the incorporation of additional compensating defects. The start off of the incorporation of the additional compensating deep centers under Ga-rich growth conditions occurs however at a C-flux which is about two orders of magnitude higher than that under stoichiometrical growth conditions. Probably the excess of Ga during growth forces the C to be incorporated at N sites in agreement with the suggestion made by Seager et al. [7]. Therefore, Ga-rich growth conditions enables the achievement of the high hole concentration.

Considering the amount of carbon incorporated in the GaN the ratio between the Ga-flux and the C-flux during growth was about 0.014. Therefore, the maximum number of carbon atoms incorporated in the structure is in the order of $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. As mentioned before, in a stoichiometrically grown c-GaN sample doped with a similar C-flux SIMS measurements showed indeed a Carbon concentration of about $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [2]. Taking into account that at RT only a few percent of the incorporated C is thermally activated and that the compensation ratio is about 0.6 a value of $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ is estimated for the free hole concentration. This value is in excellent agreement with the experimental data ($p_{\text{max}} = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) and signifies that the quantity of hole concentration is limited by the flux of our carbon source.

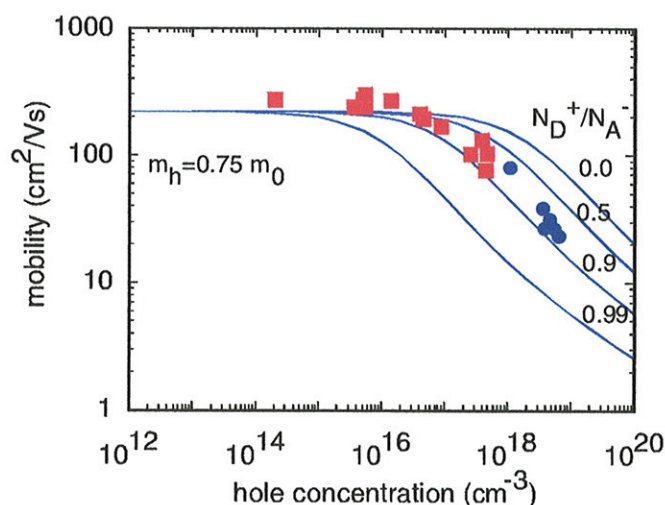


Figure 3. Mobility versus hole concentration of C-doped c-GaN epilayers. Full blue circles and full red squares represent samples grown under Ga-rich and stoichiometric conditions, respectively. Full curves are calculated RT mobility values as a function of hole concentration for varying compensations $\Theta = N_D^+/N_A^-$.

Figure 4 depicts a room temperature photoluminescence (PL) spectrum of the C-doped cubic GaN grown under Ga-rich conditions. The spectrum consists of two clearly separated emission bands at 3.2 eV and a red band at about 2.1 eV. The appearance of the red band is typical of highly C-doped c-GaN samples and is attributed to a superposition of the recombination between a deep C-related defect level, located at 1.185 eV below the conduction band, and the shallow C-acceptor and the valence band [5, 10]. Wright proposed a C_I-C_N complex [6] for the deep donor like defect, which acts as compensating recombination center and by-passes the near band edge recombination. The 3.2 eV peak is attributed to the near band edge emission [11]. One may expect that the shallow C-related acceptor transition shall affect the edge emission, however at 300 K the acceptor luminescence is thermalized and only the band edge emission is seen [2].

As indicated in the inset of Fig.4 the intensity ratio of the red luminescence to the band edge related luminescence decreases only slightly with increasing Ga droplet density. This supports the idea that at higher Ga droplet densities, more C is incorporated at N-sites, although the compensation due to the deep complex is still severe.

In carbon doped c-GaN grown under stoichiometric growth conditions the integral luminescence intensity measured was totally quenched at very high C-concentration [12]. For Ga-rich growth conditions, however, the quenching of the luminescence was neutralized and a clear spectrum was observed as seen in Fig. 4. The restoration of the PL intensity at RT indicates that excess Ga flux does improve C incorporation, but it improves it with respect to all forms. In fact, the compensation ratio increases for the high C samples indicating that carbon is incorporated also on other sites such as carbon interstitials, C on Ga site or C_I-C_N complexes. The improvements of the crystal quality leads to a reduction of the incorporation of non-radiative defects. The suppression of the non-radiative defects may also be responsible for the increase of the measured hole concentration. In stoichiometrically grown c-GaN a detailed optical and x-ray diffraction studies on the C incorporation showed a clear correlation between crystalline quality of the epilayer and C incorporated on N-site [3]. Detailed investigations also on Ga-rich samples are under way.

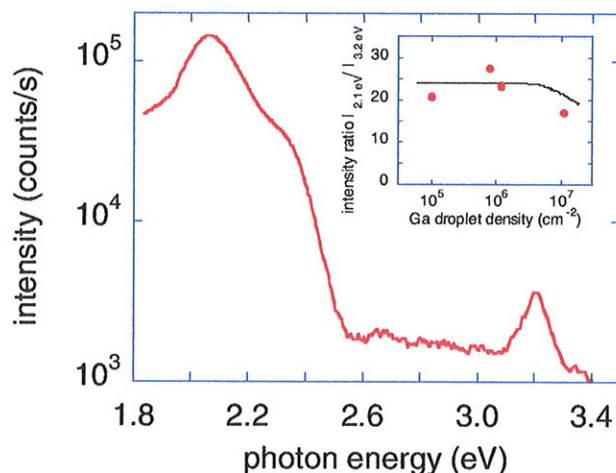


Figure 4. Room temperature PL spectrum of a GaN:C samples grown under Ga-rich conditions. The inset shows the intensity ratio of the red band (2.1 eV) to near band edge luminescence (3.2 eV) as a function of the Ga droplet density.

CONCLUSION

Successful p-type doping by carbon of cubic GaN epilayers grown by MBE under extrem Ga excess is reported. A record hole concentration and hole mobility as high as $6.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $23.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively is measured by Hall effect at room temperature. This high hole concentration indicates that more carbon atoms are indeed incorporated on N sites and act as shallow acceptor. The measured RT hole concentration is further in excellent agreement with the value estimated by thermal activation of the C acceptor. By plotting the room temperature mobility values as a function of hole concentration a compensation ratio of about 0.6 is determined. PL-measurements showed a clear enhancement of the integral luminescence of cubic GaN:C grown under Ga excess in comparison to that grown under stoichiometrical conditions. Both the near band edge luminescence and the red band are clearly measurable at room temperature. This behavior unambiguously indicates the improved crystal quality due to the increased incorporation of C on substitutional N-sites. Our results verifies that Ga-rich conditions are advantageous for the incorporation of C on N-sites, which enables effective p-type doping of c-GaN.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledges financial supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) under project number As 107/1-3 and FAPESP- Brazil.

REFERENCES

1. C.R. Abernathy, J.D. MacKenzie, S.J. Pearton and W.S. Hobson, *Appl. Phys. Lett.* **66** (15), 1969 (1995).
2. D.J. As and U. Köhler, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (40), 8923 (2001).
3. J.R.L. Fernandez, F. Cerdeira, E.A. Meneses, M.J.S.P. Brasil, J.A.N.T. Soares, A.M. Santos, O.C. Noriega, J.R. Leite, D.J. As, U. Köhler, S. Potthast and D.G. Pacheo-Salazar, *Phys. Rev. B* **68**, 155204 (2003).
4. R. Armitage, Q. Yang, H. Feick, Y.Park and E.R. Weber, *MRS Symp. Proc.* **719**, F1.2 (2002).
5. D.J. As, *Defect and Diffusion Forum* **206-207**, 87 (2002).
6. A.F. Wright, *J. Appl. Phys.* **92** (5), 2575 (2002).
7. C.H. Seager, A.F. Wright, J. Yu and W. Götz, *J. Appl. Phys.* **92** (11), 6553 (2002).
8. D.C. Look, in *"Electronic characterization of GaAs materials and devices"*, Wiley, Chichester (1989)
9. B. Schöttker, J. Kühler, D.J. As, D. Schikora and K. Lischka, *Materials Science Forum* **264-268**, 1173 (1998).
10. U. Köhler, M. Lübbers, J. Mimkes and D.J. As, *Physica B* **308-310**, 126 (2002).
11. D.J. As, F. Schmilgus, C. Wang, B. Schöttker, D. Schikora and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **70** (10), 1311 (1997).
12. D.J. As, T. Frey, A. Khartchenko, D. Schikora, K. Lischka, R. Goldhahn and S. Shokhovets, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **639**, G5.9 (2001).

Near band-edge optical properties of cubic GaN with and without carbon doping

J.R.L. Fernandez^{a,*}, F. Cerdeira^a, E.A. Meneses^a, J.A.N.T. Soares^b, O.C. Noriega^b,
J.R. Leite^b, D.J. As^c, U. Köhler^c, D.G.P. Salazar^c, D. Schikora^c, K. Lischka^c

^aInstituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6165, Campinas, SP 13.083-970, Brazil

^bInstituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, São Paulo, SP, Brazil

^cUniversität Paderborn, FB-6 Physik, D-33095 Paderborn, Germany

Abstract

We report the results of studying the optical properties of cubic GaN thin films with photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopies. The films are deposited by plasma-assisted molecular beam epitaxy on GaAs (001) substrates, with and without intentional doping with carbon atoms (p-type doping). The evolution of the optical spectra of the C-doped samples is consistent with a picture in which carbon enters into N-vacancies at low concentrations, producing a marked improvement in the crystalline properties of the material. At higher concentrations it begins to form complexes, possibly due to interstitial occupation. The temperature dependence on the absorption edge of the doped material is also measured and is analyzed with standard theoretical models.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Carbon doping; Photoluminescence; Photoluminescence excitation

1. Introduction

The fabrication of the first c-InGaN/GaN double-heterostructure LED grown by MOCVD has been recently reported [1]. Contrary to their hexagonal counterparts, the cubic structures can be grown free from modulation due to spontaneous polarization and strain-induced piezoelectric fields. Thus, the spatial separation of the carriers wave function, induced by the quantum-confined Stark effect in the hexagonal phase, is avoided in the cubic phase. For this reason the cubic polytype nitride-based quantum wells are expected to have increased optical recombination efficiency. Hence, the growth and characterization of high-quality c-GaN epitaxial layers are essential first step on the road to high-performance devices fabricated with this material. In addition, for the fabrication of devices with this material, it is essential to be able to introduce p- and n-type doping in a controlled manner. This involves introducing dopant impurities, which produce shallow acceptor or donor levels. Understanding how these

impurities enter into the GaN lattice is of fundamental importance for achieving useful doping.

In the present work, we report the results of a study of the optical properties of cubic GaN thin films, deposited by plasma-assisted molecular beam epitaxy on GaAs (001) substrates, with and without intentional doping with carbon atoms (p-type doping). We used photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation spectroscopy (PLE) to study the spectral region near the fundamental absorption edge of these samples. We observe a clear step-like absorption edge, resulting from the merging of the free exciton with the continuum. Quantitative values for the absorption edge energy and lifetime broadening are obtained. The temperature dependence on the absorption edge of the doped material is also measured and is analyzed with standard theoretical models. The evolution of the optical spectra of C-doped samples as the concentration of the dopant increases is consistent with a picture in which carbon enters into N-vacancies at low concentrations, producing a marked improvement in the crystalline properties of the material. At higher concentrations, it begins to form complexes, possibly due to interstitial occupation.

* Corresponding author.

2. Experimental

Cubic GaN films were grown by rf-plasma assisted MBE on semi-insulating (001) GaAs substrates at a temperature of 720 °C. The growth rate was of 0.07 $\mu\text{m/h}$ and the total thickness of each film was approximately 1 μm . Carbon doping was achieved, as explained in detail in Ref. [2], by electron beam evaporation of a graphite rod, with the e-beam power maintained constant between 0 and 400 W during the growth. The C-flux was calibrated by growing C-doped GaAs in the same manner and assuming the same sticking coefficient for C on GaAs and GaN. Secondary ion mass spectroscopy was used in some samples to determine the carbon concentration [2]. The samples used in our experiment are labeled A through H in order of increasing carbon content as listed in Table 1.

Both PL and PLE spectra were excited with an air-cooled 1000 W Xe lamp filtered by a 1.0 m SPEX monochromator with a 1200 groove/mm grating. The monochromatic light was focused onto the sample, contained in an Air Products cold finger cryostat in which temperature can be varied continuously from $T = 10$ K to room temperature. Emitted light was focused into a double monochromator with a Ga–In–As photomultiplier tube. Quartz lenses were used both for excitation and collection of emitted radiation.

3. Results and discussion

PL and PLE spectra of the undoped sample (sample A in Table 1) are displayed in Fig. 1. The PL spectrum obtained here by low power density excitation with a filtered Xe-arc is entirely similar to the spectra obtained by excitation with laser sources reported by the authors of Ref. [3]. Two clear narrow structures characterize this spectrum, attributed to acceptor–donor transitions (3.15 eV) and bound exciton (3.26 eV), respectively. In the PLE experiment, best results are obtained when centering the analyzing spectrometer at the PL peak at 2.86 eV. The resulting PLE spectrum mimics

Table 1

List of samples used in our experiments with their thickness and ordered according to their carbon content

Sample	Thickness (nm)	e-Beam power (W)	[C]
A	185	0	0
B	1030	70	2×10^{17}
C	1035	90	2.5×10^{17}
D	1121	150	4×10^{17}
E	728	200	8×10^{17}
F	676	280	3×10^{18}
G	677	350	1.5×10^{19}
H	647	400	2×10^{20}

The amount of carbon incorporated ([C]) is estimated from the evaporating e-beam power used during growth.

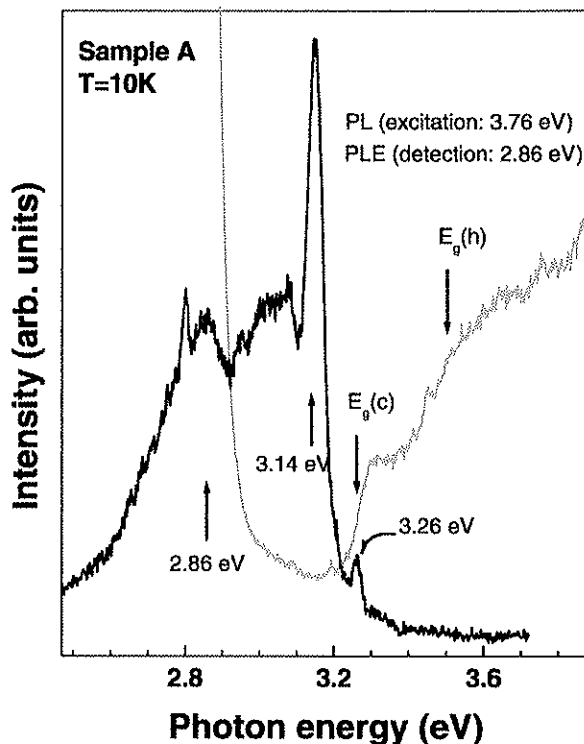


Fig. 1. Low temperature PL and PLE spectra of sample A (Table 1). Arrows indicate structures in both spectra.

the absorption spectra and closely resembles two broadened step functions located at different photon energies. This lineshape is characteristic of a M_0 singularity with an exciton, which is broad enough to merge with the continuum [4]. Fitting this spectrum with two broadened step functions, we obtain values for the photon energy of the two absorption edges (E_g), as well as for their broadening parameters, Γ (full width at half maximum, FWHM). Arrows in Fig. 1 indicate the location of these two critical points in the absorption, designated as $E_g(c)$ and $E_g(h)$, respectively, in order of increasing photon energy. We attribute the first critical point ($E_g(c) = 3.26$ eV, $\Gamma = 50$ meV) to the absorption edge of cubic GaN and the second one ($E_g(h) = 3.5$ eV, $\Gamma = 0.2$ eV) to the absorption edge of hexagonal inclusions present in the material. The very large width ($\Gamma = 50$ meV) in the absorption edge of the cubic material is attributable to strain due to sample imperfections. This interpretation is reinforced by the fact that this width changes very little from 10 K to room temperature [5].

The low temperature PL spectra of two samples with different C content (samples F and G, listed in Table 1), as well as that of sample A (undoped), are shown in Fig. 2. A detailed discussion on the relationship between carbon content and the PL spectra from carbon-doped c-GaN samples can be found in Ref. [2]. Here, we shall

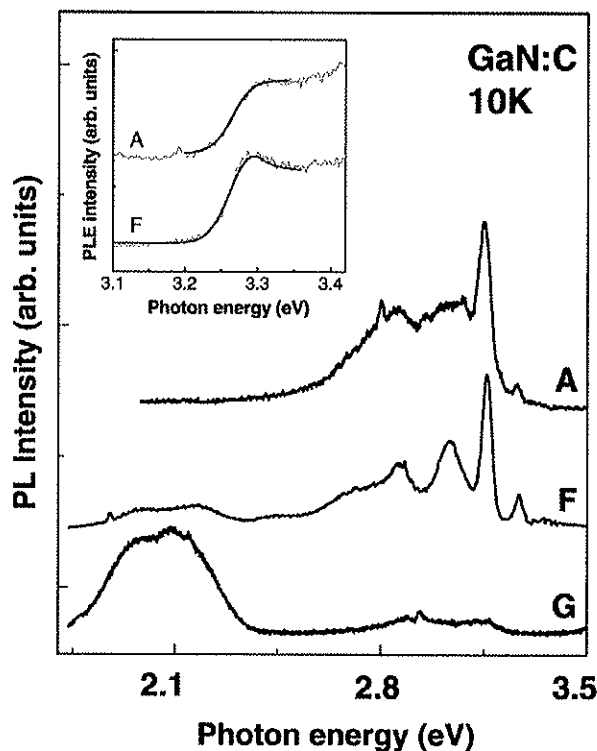


Fig. 2. PL spectra of cubic GaN samples with and without carbon-doping (Table 1). Inset shows PLE spectra of samples A (undoped) and F (carbon-doped).

concentrate our discussion around two features of these spectra. The first is composed of two sharp peaks around 3.15 and 3.26 eV, respectively. The first peak is attributed to donor–acceptor (D^0-A^0) transitions and the second to recombination from the bound exciton. These peaks also appear in the PL spectra of samples of cubic GaN not intentionally doped [6] or n-doped [2]. In these samples there is always a residual acceptor concentration, attributed to the large dislocation density ($\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) present in the films, which are involved in the D^0-A^0 transition at 3.15 eV [2,6]. The second feature appears only in the PL spectra of samples with higher carbon concentration (samples F–H in Table 1). This feature is a complex band around 2.1 eV, which grows in intensity as the C content increases and eventually dominates the spectrum for the most heavily doped samples (bottom curve in Fig. 2). This line is attributed by the author of Ref. [2] to the formation of a compensating dicarbon split-interstitial center, i.e. a complex formed by a carbon atom occupying a N-site and a second C-atom in an interstitial position. The increase in the intensity of this band coincides with a decrease in the intensities of the bands at 3.15 and 3.26 eV. In fact, upon increasing the C-concentration, the intensity of the original D^0-A^0 transition decreases and all but disappears for the most highly doped sample

(compare the curves for samples F and G in Fig. 2). In principle, this can be caused by the disappearance of the donor levels resulting from heavy p-type doping. On the other hand, this is also consistent with the reduction of the lattice distortions provoked by the N-vacancies. Since these distortions are thought to be responsible for the donor levels involved in the 3.15 eV transition, the reduction in their number would result in the observed decrease in intensity of this line.

PLE spectra of samples A and F, around the absorption edge region, are shown in the inset of Fig. 2. These spectra were obtained by centering the analyzing spectrometer at PL peaks at 2.86 eV for sample A and around the C-complex band at 2.1 eV for the carbon-doped samples. As previously discussed, for sample A the absorption edge resembles a broadened step function, a lineshape characteristic of a M_0 singularity with an exciton that is broad enough to merge with the continuum. Fitting this spectrum with a broadened step function (see the inset in Fig. 2), we obtain for the photon energy of the absorption edge and broadening parameter (FWHM) the values: $E_g = 3.26$ and $\Gamma = 50$ meV, respectively [5]. The absorption edge profile of sample F, however, has the exciton well resolved from the continuum. This profile is well fitted with the combination of a Gaussian (exciton absorption) and a broadened step function (continuum). The result of this procedure is an excitonic line ($E_{\text{exc}} = 3.289$ eV, $\Gamma = 23$ meV) separated from the absorption edge by 32 meV. The same is true for all carbon-doped samples, with the exciton resolution improving as carbon concentration increases up to sample F and then becoming broader as carbon concentration increases further (not shown). The above discussion shows that carbon incorporation clearly improves the crystalline quality, allowing for a better resolution of the exciton from the continuum, up to the point when carbon begins to incorporate at non-substitutional sites and crystalline quality again begins to deteriorate. However, the crystalline quality of C-doped samples remains better than that of the undoped ones, even for the samples grown with the highest carbon concentration, as evidenced by the sharpness of their absorption edges.

Finally, PL and PLE experiments were performed on the carbon-doped sample exhibiting the best crystalline quality (sample F) as a function of temperature in the range from 10 to 300 K. Results for the absorption edge of the cubic material are displayed in Fig. 3. Here, we can observe qualitatively a decrease of E_g and an increase in Γ as temperature increases. By fitting these spectra in the manner previously explained, we can obtain these parameters as a function of temperature. The values of E_g vs T are displayed in Fig. 4 as open squares. The peak energy of the main exciton, obtained from the PL spectrum, as a function of temperature is shown in this figure as open circles. Continuous lines represent fittings of E_g vs T using

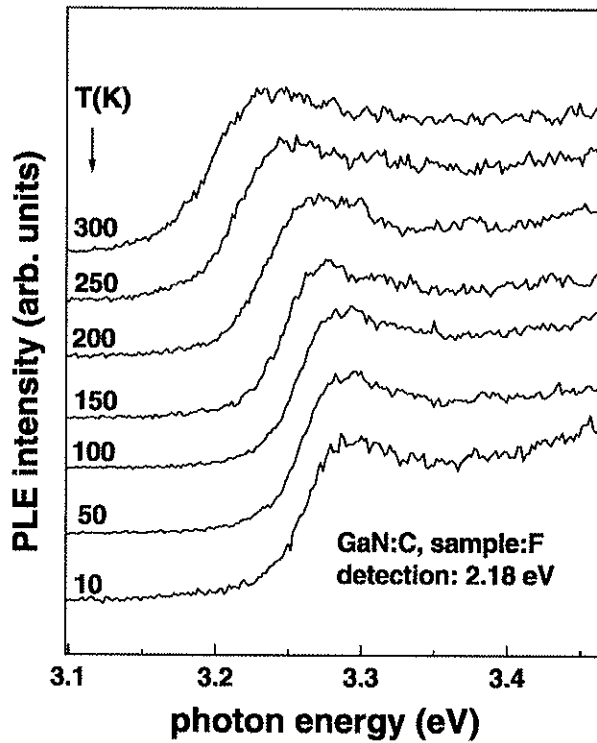


Fig. 3. Absorption edge of sample F (Table 1) determined from PLE measurements performed at different temperatures.

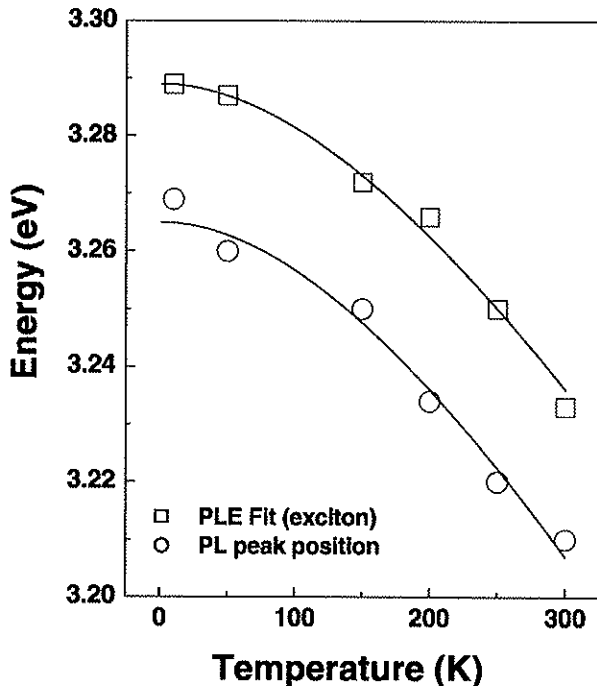


Fig. 4. Temperature dependence of the critical (Table 1). Dots (squares) are experimental data and solid lines are fitted to Eq. (1).

Varshni's formula [7]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (\beta + T) \quad (1)$$

For the exciton energy obtained from fitting the PLE spectra, we obtain $E_g(0) = 3.289 \pm 0.001$ eV and $\alpha = (5.5 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ eV/K for $\beta = 600$ K. These values are consonant with those obtained for c-GaN deposited on MgO substrates [8] and results for our undoped c-GaN samples deposited on GaAs (100) substrates [9]. The PL peak position is fitted with a very similar value of α ($\alpha = 5.8 \times 10^{-4}$ eV/K) and a value of $E_g(0)$ downshifted from the previous one by 24 meV. Finally, the linewidth of the exciton line in the absorption edge varies from 13 meV at 10 K to 16 meV at room temperature. This variation of about 20% is too small, when compared to other III–V materials of good crystalline quality. This points to the presence of residual strain due to sample imperfections, which is present even in our best quality samples.

4. Summary and conclusions

We have presented experimental optical data that give a strong indication of the lattice sites occupied by carbon during growth of carbon-doped GaN by rf-plasma assisted MBE on semi-insulating (001) GaAs. The resulting picture for the carbon incorporation into the c-GaN lattice is the C-atoms initially enter the sites of N-vacancies in the native material, thus improving its crystalline quality. The higher the C concentration, the better the crystallinity of the sample, up to a critical power (200 W in our system). At higher powers, C-atoms begin to incorporate non-substitutionally and form complexes, degrading the crystalline quality once more. Although increasing the e-beam power above 200 W degraded the crystalline structure of the samples, all C-doped samples, even those grown with the maximum e-beam power (400 W), have a better crystalline quality than undoped samples. The temperature dependence of the absorption edge, measured in the sample with best crystalline quality (sample F), is comparable to the one obtained for undoped samples by ourselves and other authors. The temperature dependence of the linewidth, however, indicates the presence of residual strain even in this sample.

Acknowledgements

Financial support from the *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* (FAPESP), both in the form of research grants (01/01067-4 and 98/12779-0) and of postdoctoral fellowships for some of the authors (J.R.L.F. and J.A.N.T.S.) is gratefully acknowledged.

Funding from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is also acknowledged.

References

- [1] Y. Taniyasu, K. Suzuki, D.H. Lim, A.W. Jia, M. Shimotomai, Y. Kato, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, K. Takahashi, *Phys. Status Solidi A* 180 (2000) 241.
- [2] D.J. As, *Defect Diffusion Forum* 206/207 (2002) 87.
- [3] D.J. As, F. Schmilgus, C. Wang, B. Schotter, D. Schikora, K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1311.
- [4] D.E. Aspnes, in: T.S. Moss (Ed.), *Handbook on Semiconductors*, North Holland, Amsterdam, 1980, p. 109.
- [5] J.R.L. Fernandez, O.C. Noriega, J.A.N.T. Soares, F. Cerdeira, E.A. Meneses, J.R. Leite, D.J. As, D. Schikora, K. Lischka, *Solid State Commun.* 125 (2003) 205.
- [6] D.J. As, F. Schmilgus, C. Wang, B. Schotter, D. Schikora, K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1311.
- [7] Y.P. Vashni, *Physica (Utrecht)* 34 (1967) 14.
- [8] G. Ramirez-Flores, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Martínez, R.C. Powel, J.E. Greene, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 433.
- [9] O.C. Noriega, A. Tabata, J.A.N.T. Soares, S.C.P. Rodrigues, J.R. Leite, E. Ribeiro, J.R.L. Fernandez, E.A. Meneses, F. Cerdeira, D.J. As, D. Schikora, K. Lischka, *J. Cryst. Growth* 252 (2003) 208.

OPTICAL MEASUREMENTS ON c-InGaN layers DEPOSITED ON SiC

SUBSTRATES

D. G. Pacheco-Salazar, J.R. Leite

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, São Paulo, SP, Brasil

F. Cerdeira, E. A. Meneses

Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6165, 13.083-970 Campinas, SP, Brasil

S.F. Li, D.J. As, and K. Lischka.

University of Paderborn, Department of Physics, Warburger Str. 100, D-33098 Paderborn, Germany

PACS No.: 81.15.Hi, 81.05.Ea, 78.55.Cr, 78.55.Cr, 78.66.Fd, 78.67.Hc

In this work we report optical experiments on pseudomorphic c-In_xGa_{1-x}N epilayers grown on cubic GaN/3C-SiC templates. We make a detailed study of photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation spectroscopy (PLE) on these samples, with spectra taken at various temperatures (between 2 K and 300 K) and using variable wavelength sources to excite the PL spectra. The combined use of these techniques infer the existence of Indium rich clusters, constituting a negligibly small fraction of the volume of the total layer, which behave as

compositional quantum dots. The detection of such minority phases would not be possible using ordinary optical experiments, such as absorption and ellipsometry or even in X-ray diffraction spectra. In our techniques, however, the intensities of the different features do not represent actual absorption strengths. Rather, they reflect the effect that such absorption has on the recombination efficiency of the PL feature on which the analyzing spectrometer is centered. Thus, absorption in regions where recombination is very efficient can produce features in the PL or PLE spectra that have a considerable intensity, even in cases where the volume fraction occupied by these regions is so small as to render them undetectable by other techniques. Our results reinforce the notion that the large Stokes-like shift (a difference of approximately 300 meV between emission and absorption) observed in these samples is due to the fact that light absorption occurs in the bulk alloy of average composition while recombination occurs within the Indium rich clusters.

I. INTRODUCTION

The growth and device applications of III-V nitride semiconductors experienced a fast development after the first successful growth of p-type GaN and the realization of the first blue light emitting diode (LED) in the early 1990s¹. These LEDs are based on wurtzite (hexagonal) group III nitrides and contained InGaN quantum wells (QW) in the active area. Although these devices are commercially available, the mechanism of light generation is still a subject of ongoing discussion. The fact that InGaN emission is observed at energies far below the energy gap of the alloy which is measured by absorption or ellipsometry and that the high efficiency carrier recombination is insensitive to defects led to the assumption that the photoluminescence (PL) results from excitons localized in In-rich regions^{2,3}. However, in hexagonal group III nitrides piezo-electric and spontaneous polarization fields give rise to a quantum confined Stark effect (QCSE) if the samples are grown in (0001) direction (c-axis)⁴. This QCSE introduces an additional strong PL red-shift and decorates the phenomena due to localization effects⁵.

Alternatively, In segregation may result in the formation of very small $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ quantum dot-like structures, where the In composition is much larger than the overall average composition⁶. This segregated compositional quantum dots (QDs) would have a smaller energy gap than the bulk alloy and would provide efficient recombination centers, because electron-hole pairs created by incoming radiation close to the QDs would migrate into them and recombine from them. Hence, strong absorption would occur at the energy gap of the bulk alloy (because this occupies

the overwhelmingly larger fraction of the volume of the sample), whereas recombination would occur preferentially in the In-rich regions having a smaller energy gap.

In cubic InGaN (c-InGaN) epilayers, grown along the (001) direction, strain induced piezo-electric fields do not exist and there is no associated spontaneous polarization. Therefore several groups have investigated the emission mechanisms in c-InGaN on GaAs substrates⁷ and on 7 μm thick 3C-SiC/Si(001) substrates⁸ giving evidence that optical processes in InGaN are affected by the localization effects. Micro-Raman and X-ray diffraction of c-InGaN layers grown on GaAs substrates gave first evidences of In-rich inclusions⁹ and resonant Raman spectroscopy revealed that the PL from these layers is associated with In-rich quantum dot structures of nanometer size^{10,11}. It has been argued that, due to the large lattice mismatch between GaN and InGaN, a solid phase miscibility gap in the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys exist⁶ and spinodal decomposition may take place at the growth temperature leading to the formation of an In-rich phase within the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy. However the formation and the size of these In-rich clusters may be influenced by the strain status of the growing $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epilayer and a recent paper proposed that strain would even suppress the formation of such phase separated QDs¹².

If the ratio between the total volume occupied by dots to that of the bulk alloy is sufficiently small, the absorption by these dots should be undetectable in ordinary optical experiments, such as absorption or ellipsometry and even in X-ray diffraction spectra. If we want to reveal the direct absorption of the QDs we have to resort different techniques such as photoluminescence (PL) or photoluminescence

excitation spectroscopy (PLE)¹³. PLE is a technique combining the properties of both PL and optical absorption. Although the shape of the PLE spectrum mimics the shape of absorption spectrum, the intensities of the different features do not represent actual absorption strengths. Rather, they reflect the effect that such an absorption has on the recombination efficiency of the PL feature on which the analyzing spectrometer is centered. Thus, absorption in regions where recombination is very efficient could, in principle, produce features in the PLE spectrum that have considerable intensity, even in cases where the volume fraction occupied by these regions is so small as to render them undetectable by other techniques. This property of the PLE technique was already explored recently in c-GaN samples, where the PLE spectrum shows strong absorption by trace hexagonal inclusions that could not be detected by other techniques¹⁴.

In this work we report optical experiments on pseudomorphic c-InGaN epilayers grown on cubic GaN/3C-SiC templates. We make a detailed study of photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation spectroscopy (PLE) on these samples, with spectra taken at various temperatures (between 2 K and 300 K) and using variable wavelength sources to excite the PL emission. The samples varied in Indium molar fraction from 2.8% to 17.1%. The PL spectra of these samples show a main, broad, feature and several sharper structures. By exciting the PL with radiation of progressively lower photon energies (some of which are below the absorption edge of the buffer GaN layer), we identify this main feature of the PL spectrum as being the only one that originates in the alloy layer. Centering the detection on or around this PL feature we take PLE spectra, which reveal the absorption edges of the InGaN layers. These lay consistently some 300 meV

above the PL maximum. Reducing the photon energy of the exciting radiation even further, so that now it lies below the absorption edge of the InGaN layer, this main feature in the main PL spectrum still survives. This indicates that this recombination occurs because of absorption occurring within the alloy layer, but not by the “bulk” part of the layer having average composition. This, and the temperature dependence of this PL feature, strongly supports the idea that In segregates into small QD-like clusters. These clusters constitute a negligible fraction of the volume of the InGaN layer, and remain undetected by x-ray diffraction or optical absorption. It is by the combined use of PL and PLE techniques that the presence of this phase is revealed.

II. EXPERIMENTAL

Cubic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epilayers were grown by plasma assisted molecular beam epitaxy (MBE) on about 200 μm thick 3C-SiC (001) substrates. A commercial Riber 32 MBE system equipped with an Oxford Applied Research HD 25 radio frequency N-plasma source was used. Conventional Knudsen cells were used for the evaporation of In and Ga. Prior to the growth the 3C-SiC were chemically cleaned and annealed in vacuum at 500°C for 10 hours. Then, a thick cubic GaN buffer layer (about 500 nm) was grown on the SiC substrate at 720°C¹⁵. After a growth interruption for reducing the substrate temperature, about 50 nm thick $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epilayers were grown at 620°C. By adjusting the In to Ga flux ratio the In content was varied between $x = 0.028$ and $x = 0.171$. The characteristics of the samples used in our experiments are summarized in Table I. The In-content and the strain

status were measured by high resolution x-ray diffraction. Reciprocal space maps of the asymmetric (-1-13) reflection revealed that the thick GaN buffer layers were totally relaxed to the 3C-SiC substrate, whereas all $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epilayers were fully strained to the underlying GaN buffer. Full details of the characterization of these, and other, InGaN layers are to be found elsewhere¹⁶.

PL measurements were performed both with laser and arc-lamp excitation. For the former we used the $\lambda = 325$ nm the samples were placed in a JANIS (model SVT-200-5) cold finger cryostat, where the temperature could be varied continuously from approximately 3K to 300K. The measurements with arc lamp excitation, both PL and PLE, were performed with an air-cooled 1000 W Xe lamp filtered with a 1.0m SPEX monochromator with a 1200 groove/mm grating. The monochromatic light was focused onto the sample, contained in an Air Products cold finger cryostat at $T = 7\text{K}$. Emitted light was focused into a double monochromator with a Ga-In-As photo multiplier tube. Quartz lenses were used both for excitation and collection of emitted radiation.

II. RESULTS

In Fig1a we show the PL spectra of the InGaN samples listed in table I. These spectra were taken at 2.5 K using the $\lambda = 325$ nm line of a He-Cd laser as a source of excitation. Arrows indicate the maximum of the PL emission for samples with indium molar fraction $x \geq 0.098$. For these samples a strong emission peak around 2.5 eV occurs, which has been previously attributed to recombination at In-rich sites of the sample⁷. The same information is displayed in Figs. 1b in a

logarithmic intensity scale. In this figure a secondary maximum at lower photon energies can be observed in some samples, also indicated by arrows in the figure. This signifies that the emission peak is composed of a superposition of peaks centered at different photon energies. In addition, the low temperature PL spectra of these samples was taken using the filtered radiation from Xe arc as excitation. The spectra obtained in this way (not shown) are entirely similar to those of Fig 1, albeit with a lesser signal-to-noise ratio. All these spectra show a very broad emission at photon energies between 2.5 and 2.7 eV (which may appear as the superposition of more than one peak for some samples) and a number of sharper structures at higher photon energies. Of the latter, some are clearly associated with the emission of the GaN buffer layer (see for instance refs. 7 and 14), while others (in particular sharp lines around 2.9 eV) could be, in principle, also attributed to the InGaN alloy layer.

In order to try to assign correctly the observed PL lines, we proceeded to take low temperature PL spectra with lamp using progressively higher wavelengths (lower photon energies) as exciting radiation. As the photon energy of the exciting radiation decreases below the absorption edge of the GaN buffer, some lines drop away from the PL spectrum, as illustrated in Fig. 2a for sample D ($x = 0.13$). This figure shows that when the excitation photon energy falls below the GaN energy gap ($h\nu_{exc} \leq 3.2eV$), the PL features at 2.75 and 2.85 eV disappear from the spectrum. This identifies these lines as originating in the GaN buffer layer rather than in the InGaN alloy layer. Also some new sharp features appear below 2.3 eV, which lies just below the indirect gap of the SiC¹⁷. Since at this low excitation

frequencies the light penetrates all the way into the SiC substrate, we attribute these new lines to emissions from SiC (bound impurities associated with the indirect gap and their phonon replicas)¹⁸. Thus, the only feature in the PL spectra of our samples which can be unequivocally attributed to the InGaN layer is the rather broad emission appearing around 2.5 eV for most of our samples. This line survives even for excitations very close to this maximum. This is illustrated in fig 2b, which shows this PL peak taken with the $\lambda=488\text{nm}$ ($\hbar\omega = 2.54\text{eV}$) line of an Argon-ion laser and the PLE absorption profile of the InGaN layer obtained by PLE (see PLE discussion that follows). Notice that, although the excitation is very close to the emission peak and well below the absorption edge of the alloy layer (indicated by a vertical arrow in Fig. 2b), the recombination peak is still clearly observed. This indicates that this recombination occurs because of absorption occurring within the alloy layer, but not by the part of the layer having average composition (henceforward referred to as bulk layer), which has an absorption edge above that of the exciting radiation. Rather, the light appears to be absorbed by the same part of the layer responsible for the emission i.e., the In-rich phase with a lower gap. If this were true, no giant Stokes-shift needs to be invoked. Finally, although the whole discussion was based on results from sample D, the same could be argued from the spectra of all the other samples (not shown), which all display the same type of behavior.

The type of absorption depicted in a PLE spectrum depends on the photon energy at which the analyzing spectrometer is centered. This is illustrated in Fig.3a, where the PL and PLE spectra of sample D ($x=0.13$) are displayed. In this

figure, the different PLE spectra are centered at different photon energies. This is indicated by solid or dashed curves. Arrows indicate the centering of the photon energy PL detection for each PLE curve of the same type (dashed or solid). If centering is made around the energy of the PL maximum ($\hbar\omega \cong 2.47\text{eV}$, solid arrow), previously identified as originating in emission from the alloy layer, two clear absorption edges are observed (solid curve): one corresponding to the GaN buffer layer ($E_g = 3.26\text{ eV}$) and another at lower photon energy ($E_g = 2.8\text{ eV}$, solid arrow), which we attribute to the main absorption edge of the alloy layer. The dashed PLE curve in Fig. 3a was taken with centering well below the PL maximum ($\hbar\omega \cong 2.25\text{eV}$, dashed arrow) and tells an entirely different story. This curve shows an absorption profile which starts to rise steeply at $E \approx 2.4\text{eV}$ (much lower than the absorption edge of the bulk alloy), then saturates, showing a more or less constant absorption, and finally drops again around the photon energy region where the GaN buffer layer starts to absorb light (see Fig 3a and 4a). One may suggest that this lower onset of the absorption is attributed to In-rich regions resulting from phase separation. However, we notice that this absorption is only observed when centering is made at the low energy tail of the PL main peak and on top of PLE lines attributed to SiC emission (see dashed PL curve in Fig. 3a). Hence, it makes more sense to attribute this absorption-like feature of the PLE to the SiC substrate. This interpretation is reinforced by the fact that similar PLE profiles (not shown) are obtained when detection is centered at any of the different SiC emission maxima in the PL spectra. These facts indicate that, when detection is centered on SiC emission lines, the sharp rise in absorption around 2.5 eV is due to the indirect gap

of this material (located at approximately this energy¹⁷). This absorption should rise continuously, in a parabolic fashion, for energies above the indirect gap (with the modulation expected from a phonon-assisted process) [see for instance the classic work of Macfarlane et al.¹⁹ on the absorption by the indirect gap of Ge]. Instead the absorption profile saturates and ultimately declines. This occurs because, at first, the profile follows the increase of absorption by the SiC. This happens until the absorption of the alloy layer (and later the GaN buffer layer) cuts off the light reaching the SiC substrate. From this point on the increased absorption is compensated by the decreasing amount of light that reaches the SiC. Finally, light ceases to reach the substrate at all once its photon energy exceeds the absorption edge of the thick GaN buffer layer, so the PLE profile drops abruptly beyond this point. The preceding discussion was based on the results for only one sample (sample D, with $x = 0.13$). Similar results for this lower absorption feature are obtained for all our samples as illustrated in Fig 4a, where the PLE spectra of all our samples (for detection centering around the SiC emission lines) are displayed.

As we said before, when the detection frequency is centered around the main InGaN emission line, the absorption-like features in the spectra have two edges: one corresponding to the gap of the InGaN layer of average composition and another, around 3.25 eV, corresponding to the gap of the GaN buffer layer. These PLE spectra for all our samples are displayed in Fig. 4b. The arrows indicate the alloy absorption edges obtained by assuming that this edge can be fitted by a broadened step function, as is the case in c-GaN thin films¹⁴. This fitting is illustrated in Fig. 3b for the case of sample D ($x = 0.13$).

In order to complete the discussion on the lower photon energy absorption, we display in Fig 5 PL spectra of sample D ($x = 0.13$) taken as a function of T up to room temperature. The intensities of PL peaks known to originate in defects, such as the SiC-related peaks at photon energies at or below 2.3 eV or those related to defects in the GaN layers at energies above 2.6 eV, show the typical exponential decay and become unobservable above $T \approx 80$ K. In contrast, the main PL feature at $E \approx 2.5$ eV persists all the way to room temperature. This behavior favors the interpretation of phase segregation in the form of compositional QDs, as we argue further on.

Finally let us return to the absorption edge of the bulk InGaN layers obtained from Fig. 4b. A plot of $E_g(x)$ vs x is shown in Fig 6, where values obtained by ellipsometry²⁰ in c-InGaN layers deposited on GaAs are also plotted for comparison purposes. A good agreement exists between our PLE data and the ellipsometric data obtained by other authors on cubic InGaN samples grown on GaAs substrates. The slight energy difference between both sets of data (~ 72 meV) is due to the fact that our PLE data is taken at 7K while the ellipsometry data was taken at room temperature. In this figure we also plot the results of $E_g(x)$ obtained by the commonly used expression:

$$E_g(x) = (1-x)E_g(\text{GaN}) + xE_g(\text{InN}) - bx(1-x) \quad (1)$$

where b is the bowing parameter. This solid curve was obtained using the bowing parameter from ref²¹ and the well accepted value of the $E_g(\text{InN})=0.9 \text{ eV}$ ²². How does this gap $E_g(x)$ relate to the emission line for each of these samples? The position of these emission peaks are also plotted in Fig. 6 as open circles on an energy axis downshifted by 0.3 eV (right hand vertical axis). The experimental data indicate that a shift of more than 300 meV seems to exist between absorption and emission for all our samples. This shift is too large to be considered a Stokes shift. It is more reasonable to assume that, while the absorption is determined by the average composition of the alloy the emission might be dominated by In-rich regions of the sample that occupy too small a volume to be detected by either absorption or X-ray diffraction.

II. DISCUSSION

The optical data discussed in the previous section has definite information as to the structure and composition of the InGaN layers. First, the PL spectrum reveals a broad structure (Fig 1) which is the only feature of the observed spectrum that can unequivocally be attributed to recombination processes taking place within the alloy layer of our samples (Fig 2). This feature is not only broad, but in some cases shows secondary maxima (Fig 1b). Also, this feature lies way below that of the absorption edge of the layer (Fig. 2b), and can be excited by radiation of photon energies lying well below this absorption edge. In fact, a look at Fig. 2b shows that even when this photon energy is located at points where the absorption of the InGaN layer is zero (dashed line in this figure), this feature still appears in the spectrum. This behavior clearly indicates that light is being absorbed within the

InGaN layer, but it is not the bulk layer of average composition that is responsible for this absorption. Rather, the light appears to be absorbed by the same part of the layer responsible for the emission. This could, in principle, be identified as an Indium rich phase (with a lower gap) occupying a negligible fraction of the layer's volume. The smallness of this fraction would be the reason why the existence of this phase goes undetected by ordinary absorption (or absorption-related techniques such as ellipsometry) and x-ray diffraction. In this case, the energies for both emission and absorption of light would be quite close and no giant Stokes-shift needs to be invoked. In order to distinguish between this explanation and a competing one of excitons localized in In-rich regions^{2,3}, we studied the temperature behavior of the PL intensity (Fig.5). Any exciton-like feature would show an exponentially decaying intensity as temperature increases, as indeed features in the PL spectra of our samples known to have this origin show. The latter disappear from the PL spectrum for temperatures above $T \approx 80$ K. In contrast, the main PL feature under discussion persists all the way to room temperature. This behavior clearly favors the interpretation of phase segregation in the form of compositional QDs. Also, the fact that the PL peak is broad and appears to have more than one maximum can be attributed to the existence of QDs of different sizes (with consequently different confining energies). But, if our interpretation is correct, why cannot we observe an absorption profile in our PL spectra that corresponds to the absorption of these QD-like structures? The reason is that this absorption coincides with the photon energy region where the SiC substrate also absorbs and is masked by the absorption of this overwhelmingly larger part of the

complete sample (see the discussion associated with figures 3a and 4a). The existence of a segregated phase in fully strained samples seems to indicate that the formation process is not due to a bulk spinodal decomposition, which was assumed in the calculations of¹².

Finally, the PLE spectra of our samples allow the determination of the energy gap, $E_g(x)$, of the bulk alloy of average composition. The dependence of $E_g(x)$ on x agrees with that obtained by other authors on cubic InGaN samples grown on GaAs substrates²⁰, and is well fitted with a quadratic function for $E_g(x)$ that uses values for the bowing parameter and the InN gap in good agreement with current estimates for these parameters. The position of this energy gap is consistently higher than that of the emission peak in the PL spectrum. Recent calculations¹² showed that strain can suppress the formation of QD by spinodal decomposition in the bulk of InGaN. Since all c-InGaN layer in the present work were fully strained the experimental results indicate that the formation process of the In-rich phase seems to differ to bulk spinodal decomposition.

III. CONCLUSIONS

We make a detailed study of PL and PLE on pseudomorphic c-InGaN epilayers grown on cubic GaN/3C-SiC templates. PL spectra were taken both as a function of temperature ($2.5 \text{ K} \leq T \leq 300\text{K}$) and the wavelength of the exciting radiation. From these data we infer the existence of In-rich clusters which behave as compositional quantum dots (QDs). This In-rich segregated phase constitutes a negligible fraction of the volume of the total layer and is, therefore, not detected by

other optical techniques or even by x-ray diffraction. Nevertheless, because the recombination efficiency within the QDs is so large, this In-rich phase dominates the PL spectrum. In contrast, absorption is dominated by the majority phase, of average composition and consequently larger energy gap. Thus, the rather large energy difference between the PL maximum and the absorption edge in a given sample is due to the difference between the energy gaps of the two phases.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are thankful to Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Brazil) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq- Brazil) for funding in the forms of research grants and fellowships. Financial support is gratefully acknowledged to Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG-Germany) and the german-brazilian academic exchange program of DAAD-PROBRAL.

References

- ¹ S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1075 (1991).
- ² S.F. Chichibu, K. Wada, J. Muellhaeuser, O. Brandt, K.H. Ploog, T. Mizutani, A. Setoguchi, R. Naki, M. Sugiyama, H. Nakanishi, K. Korii, T. Deguchi, T. Sota, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1671 (2000).
- ³ L. Bellaiche, T. Mattila, L.W. Wang, S.H. Wei, and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1842 (1999).
- ⁴ F. Bernardi and V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **57**, R9427 (1998).

- ⁵ C. Wetzel, T. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, *J. Appl. Phys.* **85**, 3786 (1999).
- ⁶ L.K. Teles, J. Furtmueller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **62**, 2475 (2000).
- ⁷ O. Husberg, A. Khartchenko, D.J. As, H. Vogelsang, T. Frey, D. Schikora, K. Lischka, O.C. Noriega, A. Tabata, and J.R. Leite, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1243 (2001).
- ⁸ S.F. Chichibu, M. Sugiyama, T. Kuroda, A. Tackeuchi, T. Kitamura, H. Nakanishi, T. Sota, S.P. DenBaars, S. Nakamura, Y. Ishida, and H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3600 (2001).
- ⁹ E. Silveira, A. Tabata, J.R. Leite, R. Trentin, V. Lemos, T. Frey, D.J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3602 (1999)
- ¹⁰ V. Lemos, E. Silveira, J.R. Leite, A. Tabata, R. Trentin, L.M.R. Scolfaro, T. Frey, D.J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3666 (2000)
- ¹¹ O. Husberg, A. Khartchenko, H. Vogelsang, D.J. As, K. Lischka, O.C. Noriega, A. Tabata, L.M.R. Scolfaro, and J.R. Leite, *Physica E* **13**, 1090 (2002).
- ¹² A. Tabata, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, A. Kharchenko, T. Frey, D.J. As, D. Schikora, and K. Lischka *Appl. Phys. Lett.* **80**, 769 (2002)
- ¹⁴ J.R.L. Fernandez, O.C. Noriega, J.A.N.T. Soares, F. Cerdeira, E.A. Meneses, J.R. Leite, D.J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Sol. Stat. Comm.* **125**, 205 (2003).
- ¹⁵ D. Schikora, M. Hankeln, D.J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **54**, R8381 (1996).

- ¹⁶ D.G. Pacheco-Salazar, F. Cerdeira, E.A. Meneses, J.R. Leite, S.F. Li, D.J. As and K. Lischka (to be published).
- ¹⁷ Harris G in: Properties of Silicon Carbide, INSPEC publication p.31 (1995).
- ¹⁸ T. Yamada and K.M. Itoh Mat. Sci. Forum **389-393**, 675 (2002).
- ¹⁹ G.C. Macfarlane, T.P. McLean, J. E. Quarrington, and V. Roberts *Phys. Rev.* **108**, 1377 (1957).
- ²⁰ R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Kohler, D. J. As, and K. Lischka *Appl. Phys. Lett.* **76** 291 (2000).
- ²¹ L.K. Teles, J. Furthmueller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **63**, 85204 (2001).
- ²² V.Yu.Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.Y. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmueller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, *phys. stat. sol. (b)* **229**, R1 (2002) and V.Yu.Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, S.Y. Ivanov, V.V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmueller, H. Harima, A.V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Aderhold, J. Graul, and E.E. Haller, *phys. stat. sol. (b)* **229**, R4 (2002).

Table 1. Description of the cubic In_xGa_{1-x}N epilayers

Samples	In Molar Fraction (x)	Layer Thickness (nm)	
		Alloy	GaN Buffer
A	0.028	55	540
B	0.065	51	538
C	0.098	40	390
D	0.130	40	439
E	0.171	40	525

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. PL spectra taken at 2.5K, using the 325 nm line of a HeCd laser in (a) linear and (b) logarithmic intensity scales. In both cases curves have been shifted vertically for the sake of display clarity.

Fig. 2. (a) Low temperature (7 K) PL spectra of sample D obtained by using exciting radiation of progressively lower photon energy and (b) PL spectrum of sample D excited by the 488 nm (2.54 eV) line of an Argon laser (solid line) compared to the PLE spectrum of the same sample, centering detection at the maximum of the PL peak (circles), and the fitted absorption profile (dashed line) of the alloy layer obtained as explained in the text.

Fig. 3. (a) Comparison between PL (obtained by exciting the sample with radiation with two different photon frequencies) and PLE spectra (centered at different emission peaks) for sample D and (b) example of the fitting of the PLE spectrum of the same sample with a broadened step function (see text) in order to obtain the absorption profile of the alloy layer.

Fig. 4. Low temperature (7 K) PLE profiles for detection centered at (a) one of the emission peaks of SiC line and (b) the main emission peak of the alloy layer.

Fig. 5. PL spectra of sample D, excited with the 325 nm line of a He-Cd laser, taken at different temperatures.

Fig. 6. Plot of the dependence of the alloy energy gap versus the In molar fraction (x). Stars represent the ellipsometric data of ref.²⁰, squares represent our own PLE data and the solid line is a fit of this data to the experimental points using eq. (1) in the text. The energy axis for these data is the one on the left.

Open circles represent the maximal in the PL spectra plotted against a vertical axis (right hand scale) downshifted from the other scale by 0.3 eV.

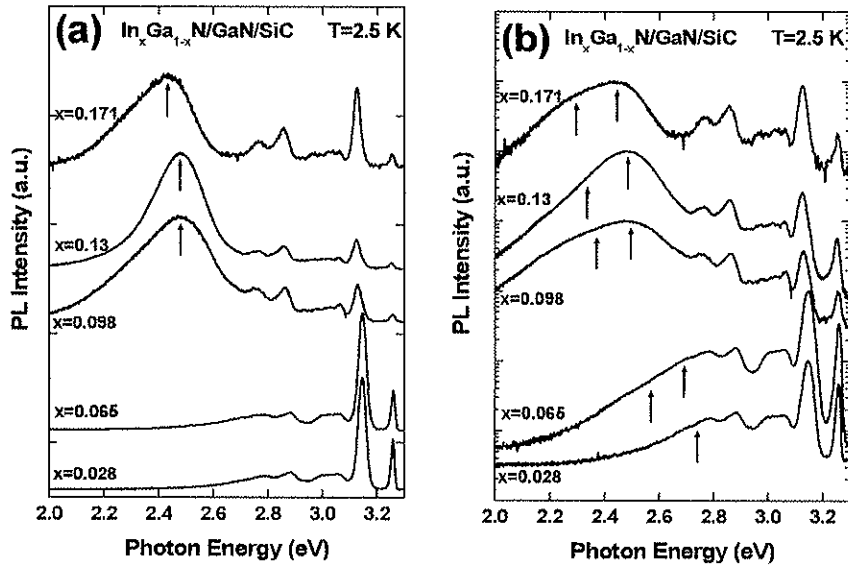


Fig. 1 D. G. Pacheco-Salazar *et al.*

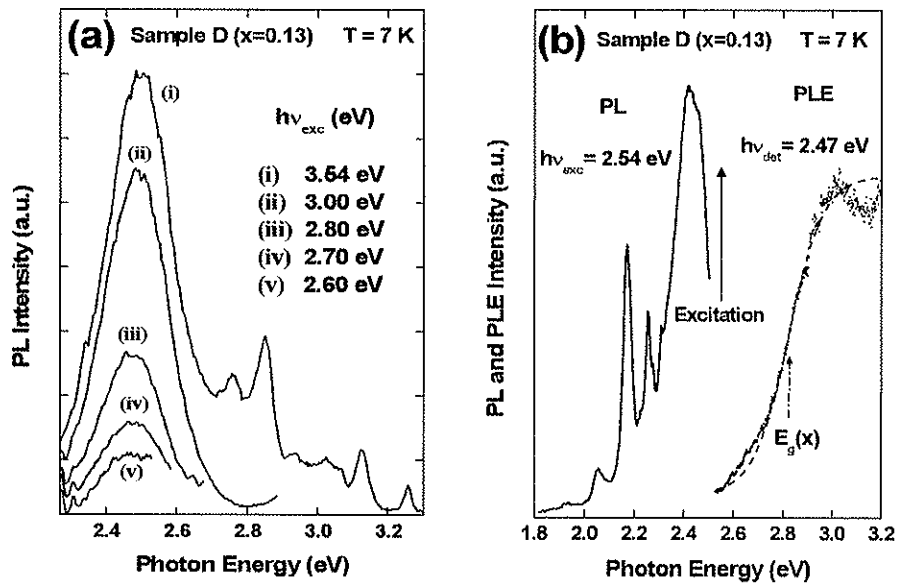


Fig. 2 D. G. Pacheco-Salazar *et al.*

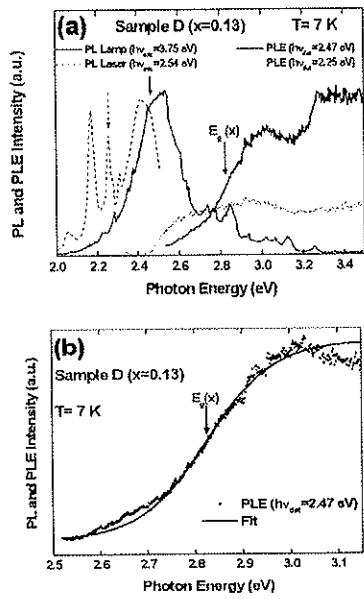


Fig. 3 D. G. Pacheco-Salazar *et al.*

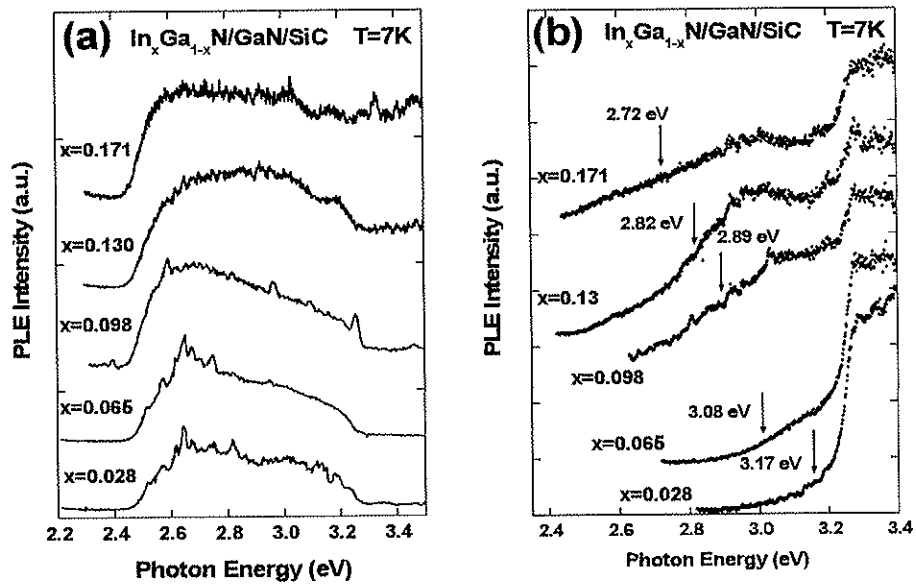


Fig. 4 D. G. Pacheco-Salazar *et al.*

Strong room temperature 510 nm emission from cubic InGaN/GaN multiple quantum wells

S.F. Li¹, D.J. As¹, K. Lischka¹, D.G. Pacheco-Salazar², L.M.R. Scolfaro², J.R. Leite^{2,*}, F. Cerdeira³, E.A. Meneses³;

¹University of Paderborn, Department of Physics, Warburger Str. 100, D-33098 Paderborn, Germany;

²Institute of Physics, University of Sao Paulo, P.O. Box 66318, Sao Paulo-SP, Brazil;

³Institute of Physics Gleb Wataghin, University of Campinas, P.O. Box 6165, Campinas-SP, Brazil

ABSTRACT

Cubic InGaN/GaN double heterostructures and multi-quantum-wells have been grown by Molecular Beam Epitaxy on cubic 3C-SiC. We find that the room temperature photoluminescence spectra of our samples has two emission peaks at 2.4 eV and 2.6 eV, respectively. The intensity of the 2.6 eV decreases and that of the 2.4 eV peak increases when the In mol ratio is varied between $x = 0.04$ and 0.16. However, for all samples the peak energy is far below the bandgap energy measured by photoluminescence excitation spectra, revealing a large Stokes-like shift of the InGaN emission. The temperature variation of the photoluminescence intensity yields an activation energy of 21 meV of the 2.6 eV emission and 67 meV of the 2.4 eV emission, respectively. The room temperature photoluminescence of fully strained multi quantum wells ($x = 0.16$) is a single line with a peak wavelength at about 510 nm.

INTRODUCTION

Low cost short-haul communications systems using polymethyl methacrylate (PMMA) plastic optical fibers (POFs) require inexpensive light sources emitting around the PMMA absorption minimum at 510 nm (around 70 dB/km). For the realization of these devices group III-nitride wide-band-gap semiconductors are the material of choice. Due to their large direct band gap they are well suited for a wide range of applications, e.g. as light emitter in the green to ultraviolet range or as detectors [1].

Group III-nitrides can be produced in the thermodynamic stable configuration with hexagonal (wurtzite) crystal structure and in a metastable modification with cubic (zincblende) structure. The main difference between these two modifications is the absence of piezoelectric and spontaneous polarization fields in the cubic modification. Today high-efficiency LEDs which have InGaN/GaN quantum wells in the active zones are produced in large quantities. However, these quantum wells, which are mainly grown in a (0001) growth direction, have

* deceased

strong built-in electric fields due to the piezoelectric effect and spontaneous polarization. For that reason only nm-wide quantum wells yield large radiative recombination efficiency. Due to the higher symmetries polarization fields are absent in cubic III-nitrides [2]. Furthermore, due to the slightly smaller energy gap of the cubic nitrides (200meV lower than the hexagonal counterpart), smaller mol fractions of In in the well of InGaN/GaN quantum wells are necessary to reach emission wavelengths beyond 510 nm. Therefore, group III-nitrides seem to be the material choice for the realization of resonant cavity light emitting diode (RC-LED) for the 500–570 nm spectral range [3].

In this work, we report on the optical properties of cubic InGaN double heterostructures (DH) and multi quantum well (MQW) structures for room temperature 510nm emission which were grown by RF plasma-assisted molecular beam epitaxy (MBE). We show that cubic InGaN DHs emit at two distinct emission energies which vary with increasing In molar fraction between 2.6 and 2.4eV. In contrast to hexagonal InGaN the photoluminescence (PL) intensity of the InGaN/GaN quantum well increases with increasing well thickness, which enables high efficient green emission of cubic InGaN/GaN quantum wells in the green spectral region.

EXPERIMENTS

All samples were grown on 3C-SiC substrates. Our Riber 32 MBE system is equipped with an RF plasma source for activated N atoms. The In and Ga atoms were evaporated from conventional Knudsen cells and the metal fluxes were adjusted by changing the source temperatures. Prior to growth, the 3C-SiC substrates were chemically etched and annealed for 10 hours at 500°C. First a 700 nm thick cubic GaN buffer layer was grown on the 3C-SiC substrate at 720°C under stoichiometric growth conditions. On top of this c-GaN buffer layers $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ double heterostructure (DH) and multi quantum wells (MQW) have been grown. For the DH structure the substrate temperature (T_{sub}) has been reduced to 620°C first and 30 to 40 nm thick $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ were grown with an In-content varying between $x = 0.045$ and 0.19. Then these layers were capped with 50 nm GaN grown at $T_{\text{sub}} = 720^\circ\text{C}$.

The MQW consists of 6 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ QWs with a barrier and well thickness of 10 nm and 5 nm, respectively. The $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers were deposited under In-rich conditions at a growth temperature of 610°C with an In content of 0.16.

Photoluminescence (PL) was excited by a 325 nm He-Cd laser and measured with a standard PL set-up at temperatures between 4K and 300K. High resolution X-ray diffraction (HRXRD) and reciprocal space mapping have been performed to determine the In molar fraction and the strain in the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers.

RESULTS AND DISCUSSION

Room temperature PL spectra of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ DH samples with different In content and a InGaN layer thickness of 60nm are shown in Fig.1. The $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ emission dominates the spectra and only a weak 3.2eV c-GaN emission is observed, indicating a high recombination

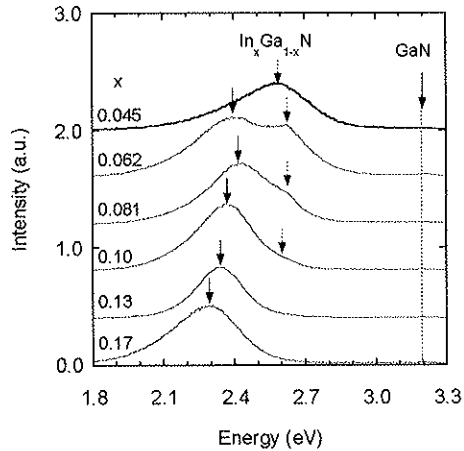


Figure 1. Room temperature PL spectra of InGaN DH samples with different In composition, the full and dashed arrows mark the peak position.

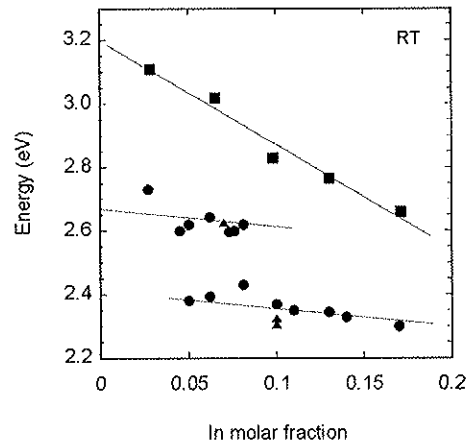


Figure 2. PL peak energy (full circles) and band gap energy (squares) versus In composition. Triangles are data from literature [2, 5].

efficiency of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers. The PL-spectra those structures which according to X-diffraction results contain $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epilayers with “low” In-concentration ($x=0.045$) or “high” In-concentration ($x > 0.13$) consist of one single Gaussian-like peak at 2.6 eV and 2.4 eV, respectively. However for intermediate In-concentrations ($0.062 < x < 0.13$) these two, spectrally well separated peaks exists simultaneously and the intensity ratio of the 2.4 eV peak to the 2.6 eV peak increases with increasing of the In composition. Both peaks are indicated in Fig. 1 by arrows and show a weak red-shift with increasing x -value.

Figure 2 shows the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ related peak energy of our DH structures plotted versus In composition (full circles). Also included in this diagram are the PL peak energies of cubic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers grown on 3C-SiC substrates and results from other groups (black triangles) [2, 4]. These data reveal clearly that the PL emission of c-InGaN does not shift monotonically with increasing In content, but seems to be dominated by two well defined emission bands. The full squares are the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ band gap energies measured by photoluminescence excitation (PLE) spectroscopy [5]. These data are in excellent agreement with spectral ellipsometry measurements performed on c-In $_x$ Ga $_{1-x}$ N grown on GaAs substrates [6]. The black line shows the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ band gap versus In composition. The PL peak energy is about 300 meV lower than the band gap and does not exactly follow the band gap energy dependence of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. This large stokes shift suggests that localized structure in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ may be responsible for the PL emission [2] and the existence of two peaks in the PL spectra indicate that at least two different $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ phases are formed which coexist simultaneously in the intermediate In-molar fraction range.

The temperature dependence of the peak energies of the 2.4 eV and 2.6 eV lines show an “S” shape behaviour, a features which is also found with hexagonal InGaN [7], indicating that the emission is due to localized structures. Figure 3 shows an Arrhenius plot of the peak intensities, giving activation energies of 67 meV for the 2.4 eV peak and 21 meV for 2.6 eV peak,

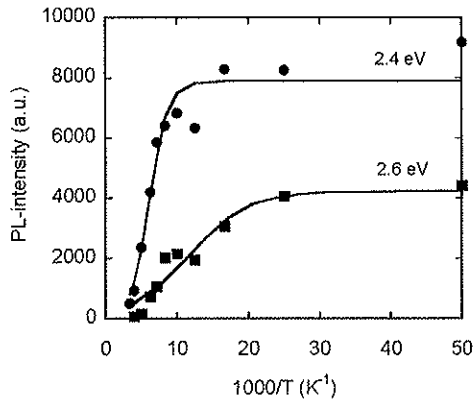


Figure 3. Arrhenius plot of the InGaN PL intensities for the 2.4 and 2.6 eV emission.

observed luminescence may be due to recombination of electron hole pairs in clusters of this phases since the 2.4 eV emission is close to the band gap of c-In_{0.25}Ga_{0.75}N, the [InN]₁[GaN]₃ ordered phase. The 2.6 eV emission may be due to clusters in the unordered phase.

Cubic InGaN/GaN quantum wells

Spontaneous and piezoelectric polarization field in hexagonal III nitride can effectively separate electrons and holes in QWs and result in low PL intensity and red shift of the emission energy with increasing well thickness, which is called quantum confined stark effect (QCSE). For that reason, the optimal thickness of h-InGaN well is around 2-3 nm in the h-InGaN/GaN system. In

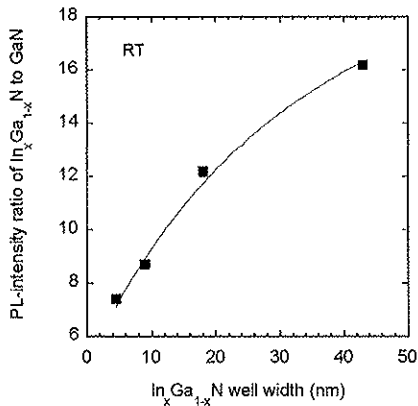


Figure 4. Intensity ratio of InGaN peak to GaN peak versus well thickness in the InGaN/GaN single quantum well samples.

respectively. We suppose that in our c-InGaN there are localized structures with two preferential In compositions, which emit light in energy close to 2.4 eV and 2.6 eV in the In composition range of 0-18%. The localized structures which emit at 2.6 eV are dominant in c-InGaN with low In content ($x < 0.05$) and localized structures with 2.4eV emission are dominant in c-In_xGa_{1-x}N with $x > 0.1$.

Teles et al. [8] have calculated the energetic and thermodynamic properties of cubic In_xGa_{1-x}N using first principle total energy calculation and Monte Carlo simulations. They found that the formation of ordered phases is energetically favourable in cubic InGaN under biaxial strain. We suppose that the

cubic InGaN, due to the high crystal symmetry, no polarization field exists and therefore high PL intensity will be expected also with thick InGaN wells.

We have grown InGaN/GaN single QWs with varying thickness of the InGaN layer. Room temperature PL spectra are measured under the same laser power. Figure 4 shows the ratio of the InGaN and GaN emission as a function of well width. We find an increase of the well luminescence with increasing well width. This behavior is in contrast to what is known from h-InGaN/GaN QWs [9], where the PL intensity decreases with well thickness due to the separation of electrons and holes by spontaneous and piezoelectric polarization field. Our results reveal that the thickness of c-InGaN/GaN QW can be varied in a wide range in

order to yield an optimum recombination efficiency.

We have shown that c-InGaN/GaN DHs have a strong emission at about 2.4eV. The emission wavelength depends only weakly on the In content and is close to the absorption minimum at 510 nm of POFs revealing the potential of cubic InGaN for the green spectral region. Therefore, we have grown a 6-fold c-In_xGa_{1-x}N/GaN MQW with optimized green emission. Figure 5 shows a typical XRD reciprocal space map around the (-1-13) reflex on c-In_xGa_{1-x}N/GaN MQW. The superlattice peaks are clearly resolved up to 5th order. The In_xGa_{1-x}N wells are pseudomorphically grown on GaN barrier layers. The InGaN well thickness is 5.6 nm, and the GaN barrier thickness is 12.1 nm as obtained from the X-ray diffraction data. The In mole fraction is about 0.16. The strong and dominant room temperature 2.4 eV (510nm) MQW emission is shown in Fig.6. The GaN emission can not be detected, revealing a high radiative recombination efficiency of the InGaN quantum wells.

Our results demonstrate that we can grow high quality c-InGaN/GaN MQWs with room temperature PL emission of 2.4 eV, which is suitable to be the active region of the green light resonant cavity LED.

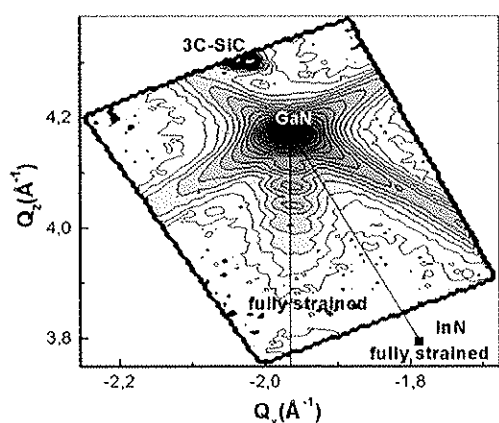


Figure 5. High resolution XRD reciprocal space map near (-1-13) reflex of a 6 folds cubic In_{0.16}Ga_{0.84}N/GaN MQWs.

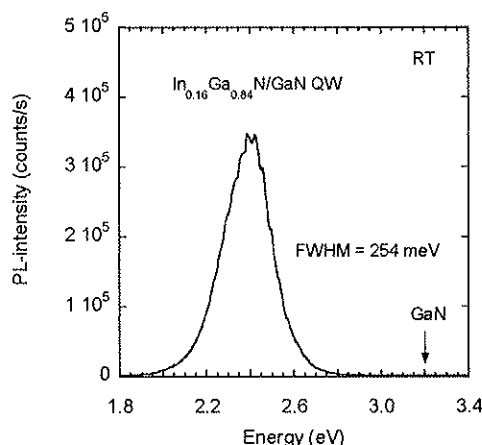


Figure 6. Room temperature PL spectrum of a 6 folds cubic In_{0.16}Ga_{0.84}N/GaN MQWs.

CONCLUSIONS

The investigation of the PL from cubic InGaN/GaN double heterojunctions and quantum wells which were grown by MBE on 3C-SiC substrates reveals that two distinct emission lines at about 2.6 eV and 2.4 eV dominate the room temperature spectra of structures with different In content. The 2.6 eV line is found with samples with an In mol ratio of $x = 0.04-0.08$, the 2.4 eV emission dominates the PL of structure with an higher In content ($x = 0.1-0.18$). The PL of all structures is

significantly red shifted relative to the InGaN gap energy which was measured by photoluminescence excitation spectroscopy, indicating that the PL stems from localized structures within the InGaN layers, most likely In rich clusters. The temperature variation of the PL intensity yields the thermal activation energy of electron-hole pairs in these clusters which is 60 meV for the 2.4 eV emission and 21 meV for the 2.6eV emission, respectively. In order to demonstrate that cubic InGaN/GaN quantum wells may be used in the active region of resonant cavity LEDs for green (510nm) light we have demonstrated strong room temperature PL at about this wavelength from a strained 6-fold cubic InGaN/GaN MQW.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledges financial supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), the German-brazilian exchange program DAAD-PROBRAL and FAPESP- Brazil. We would like to thank Dr H. Nagasawa and Dr. M. Abe for supplying the 3C-SiC substrates.

REFERENCES

1. F.B. Naranjo, S. Fernandez, M.A. Sanchez-Garcia, F. Calle and E. Calleja, *Appl. Phys. Lett.* **80** (12), 2198 (2002).
2. S.F. Chichibu, M. Sugiyama, T. Onuma, T. Kitamura, H. Nakanishi, T. Kuroda, A. Tackeuchi, T. Sota, Y. Ishida and H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.* **79** (26), 4319 (2001).
3. F. Calle, F.B. Naranjo, S. Fernandez, M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja and E. Munoz, *phys. stat. sol. (a)* **192** (2), 277 (2002).
4. T. Kitamura, S.H. Cho, Y. Ishida, T. Ide, X.Q. Shen, H. Nakanishi, S. Chichibu and H. Okumura, *J. Crystal Growth* **227-228**, 471 (2001).
5. D.G. Pacheo-Salazar, F. Cerdeira, E.A. Meneses, J.R. Leite, S.F. Li, D.J. As and K. Lischka, *J. Appl. Phys.*, (submitted) (2004).
6. R. Goldhahn, J. Schreiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Köhler, D.J. As and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 291 (2000).
7. Y.T. Moon, D.J. Kim, J.S. Park, J.T. Oh, J.M. Lee, Y.W. Ok, H. Kim and S.J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **79** (5), 599 (2001).
8. L.K. Teles, L.G. Ferreira, J.R. Leite and L.M.R. Scolfaro, *Appl. Phys. Lett.* **82** (24), 4274 (2003).
9. J. Bai, T. Wang and S. Sakai, *J. Appl. Phys.* **88** (8), 4729 (2000).